

## Chapitre 9 (version complétée)

# Réactivité des alcènes

### PROGRAMME OFFICIEL (CHIMIE PC) :

Notions et contenus	Capacités exigibles
<b>Additions électrophiles sur les doubles liaisons carbone-carbone</b> Hydratation en milieu acide : conditions expérimentales, régiosélectivité, réactivité comparée des alcènes, mécanisme limite. Hydroboration d'une double liaison carbone-carbone terminale par le borane : régiosélectivité, mécanisme limite de l'addition du borane sur l'alcène ; hydrolyse oxydante.	Prévoir ou justifier la régiosélectivité de l'hydratation à l'aide de la stabilité des carbocations intermédiaires.  Prévoir ou justifier la régiosélectivité de l'hydroboration à l'aide des effets stériques.
<b>Conversion de groupes caractéristiques par des réactions d'oxydoréduction</b> Hydrogénation des doubles et triples liaisons carbone-carbone en catalyse hétérogène, aspects stéréochimiques. Époxydation directe par un peroxyacide ; réactivité comparée des alcènes. Ouverture des époxydes en milieu basique : mécanisme, élaboration de diols par addition anti.	Identifier les différents types d'interactions entre le catalyseur hétérogène et les réactifs.  Discuter de la régiosélectivité de l'époxydation sur un polyène. Justifier la régiosélectivité et la stéréosélectivité de l'ouverture d'un époxyde par un nucléophile, en l'absence d'activation par un acide de LEWIS ou de BRONSTED.

### PROGRAMME OFFICIEL (PHYSIQUE-CHIMIE BCPST1) :

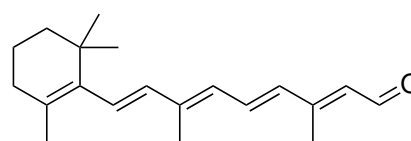
Notions et contenus	Capacités exigibles
<b>Addition électrophile sur une double liaison carbone-carbone</b> Conversion d'un dérivé éthylénique en halogénoalcane (hydrohalogénéation par voie ionique) ou en alcool (hydratation), mécanisme, régiosélectivité. Stabilisation d'un carbocation par effets électroniques.	Expliciter la réactivité des dérivés éthyléniques. Tracer le profil énergétique de l'hydrohalogénéation pour identifier l'étape cinétiquement déterminante et proposer une loi de vitesse. Comparer la stabilité de deux carbocations. Prévoir ou justifier la régiosélectivité de l'addition électrophile sur un dérivé éthylénique.

# Plan du cours

<b>I. Présentation</b>	<b>3</b>
I.1 Définition et nomenclature	3
I.2 Propriétés	4
I.3 Les alcènes en spectroscopie	4
I.4 Généralités sur la réactivité des alcènes	5
<b>II. Réaction d'additions électrophiles sur les dérivés éthyléniques</b>	<b>5</b>
II.1 Hydratation	5
II.1.a Observations expérimentales	5
II.1.b Bilan et mécanisme réactionnel	5
II.1.c Régiosélectivité	6
II.2 Hydrohalogénéation	7
II.2.a Observations expérimentales	7
II.2.b Bilan et mécanisme réactionnel	8
II.2.c Régiosélectivité	8
<b>III. Réactions d'oxydoréduction sur les dérivés éthyléniques</b>	<b>9</b>
III.1 Réaction d'hydroboration-oxydation	9
III.1.a Observations expérimentales	9
III.1.b Étape d'hydroboration	9
III.1.c Régiosélectivité et stéréospécificité	10
III.1.d Étape d'oxydation	11
III.2 Époxydation des alcènes	12
III.2.a Présentation des époxydes	12
III.2.b Époxydation directe par un peroxyacide	12
III.2.c Stéréospécificité	13
III.2.d Ouverture des époxydes en milieu basique	13
III.3 Dihydroxylation des alcènes	14
III.4 Réduction des alcènes par hydrogénation	15
III.4.a Hydrogénation des alcènes en catalyse hétérogène	16
III.4.b Hydrogénation des alcènes en catalyse homogène	18
<b>Synthèse</b>	<b>19</b>

## Introduction

La double liaison carbone-carbone,  $C=C$ , se rencontre notamment au sein des alcènes et plus généralement des dérivés éthyléniques. La réactivité de ce type de composés est primordiale, que ce soit en synthèse ou directement dans la nature. En biologie par



rétinal

exemple, l'isomérisation Z/E est essentielle à la vision dans la mesure ou la rétine, sous l'effet de la lumière, s'isomérisent en induisant un signal nerveux.

## I. Présentation

### I.1 Définition et nomenclature

#### Définitions : alcènes et dérivés éthyléniques

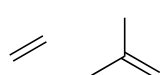
Les **alcènes** sont des hydrocarbures non cycliques insaturés possédant une double liaison C=C. Leur formule brute est  $C_nH_{2n}$ .

Les composés dont la structure possède au moins une double liaison C=C sont appelés **dérivés éthyléniques**.

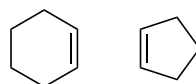
Lorsqu'un hydrocarbure cyclique possède une double liaison, on parle de **cyclène**.

Contrairement aux alcanes, ils ne sont pas issus du pétrole. Ils sont synthétisés par **vapocraquage** à 700 °C et basse pression en présence d'eau à partir des alcanes.

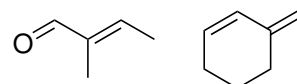
#### Exemples :



alcènes



cyclènes



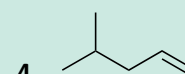
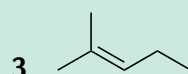
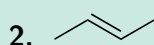
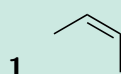
dérivés éthyléniques

La nomenclature des alcènes dérive de celle des alcanes mais en employant le suffixe « ène ». La chaîne la plus longue est numérotée de façon à attribuer le plus petit chiffre à un des carbones de la double liaison. S'il n'y a pas d'ambiguïté dans la position de la double liaison ou si celle-ci se trouve en début de chaîne, ce chiffre peut être omis.

En fonction de la nature et de la position de ces substituants, il existe deux configurations spatiales appelées **isomères de configuration**. Pour déterminer le stéréodescripteur (Z ou E) d'un alcène, il faut appliquer les règles de CAHN, INGOLD et PRELOG afin de déterminer l'ordre de priorité des substituants. Si les deux substituants prioritaires sont du même côté de la double liaison, l'isomère est le **Z** (*Zusammen, ensemble* en allemand). Si les deux substituants prioritaires sont de part et d'autre de la double liaison, l'isomère est le **E** (*Entgegen, opposé* en allemand).

#### Application 1 : nomenclature des alcènes

Nommer les alcènes suivants :



### Réponse :

1. (Z)-but-2-ène
2. (E)-but-2-ène
3. 2-méthylpent-2-ène
4. 4-méthylpent-1-ène

## I.2 Propriétés

### Important

La double liaison est localement **plane**.

La différence d'électronégativité entre le C et le H est faible : les alcènes sont donc essentiellement apolaires et interagissent peu entre eux.

La double liaison des alcènes est plus courte qu'une liaison simple. Elle est constituée de **deux liaisons C–C non équivalentes**. En effet une liaison double est constituée :

- d'une liaison de type  $\sigma$ , suivant l'axe entre les deux atomes de carbone. Celle-ci les lie fortement l'un à l'autre. Cette liaison est donc **peu réactive**.
- d'une liaison de type  $\pi$ , perpendiculaire à la liaison  $\sigma$ . Les deux électrons se situent de part et d'autre de la liaison  $\sigma$  sous forme de nuage électronique. Ces électrons sont très accessibles et sont donc facilement disponibles pour former de nouvelles liaisons. Cette liaison est donc **réactive**.

liaison	$\sigma$	$\pi$
énergie de liaison / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	280	450

À température ambiante, les alcènes sont à l'état gazeux jusqu'à quatre atomes de carbone (butène  $\text{C}_4\text{H}_8$ ). Au-delà de quatre carbones, ils sont à l'état liquides.

Les températures d'ébullition des alcènes sont quasiment similaires aux températures d'ébullition des alcanes correspondants. Cependant, les températures de fusion de l'isomère Z et de l'isomère E ne sont pas les mêmes, car ce sont des diastéréoisomères.

## I.3 Les alcènes en spectroscopie

- Spectroscopie infrarouge :

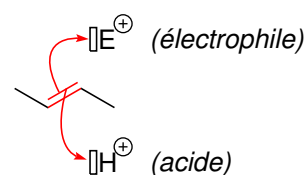
vibration d'élongation de la liaison	C–H éthylénique	C=C
$\sigma / \text{cm}^{-1}$	> 3000	1500-1600

- Spectroscopie RMN du proton

Les protons éthyléniques ont un déplacement chimique compris entre 4,5 et 6,5 ppm.

## I.4 Généralités sur la réactivité des alcènes

La double liaison est réactive grâce à la liaison  $\pi$ , particulièrement haute en énergie. Ce site est à la fois **basique** (au sens de LEWIS) et **nucléophile**. Ce composé peut donc subir des attaques de la part de partenaires acide et électrophiles.



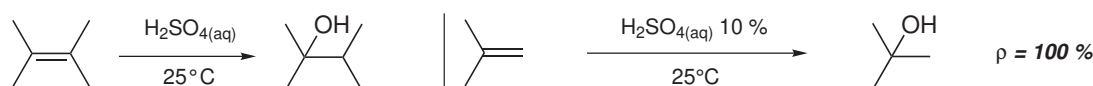
## II. Réaction d'additions électrophiles sur les dérivés éthyléniques

Les additions électrophiles impliquent l'action d'un réactif électrophile pauvre en électrons. Elles permettent de réduire la double liaison en liaison simple tout en ajoutant un ou plusieurs substituants sur la chaîne carbonée.

### II.1 Hydratation

#### II.1.a Observations expérimentales

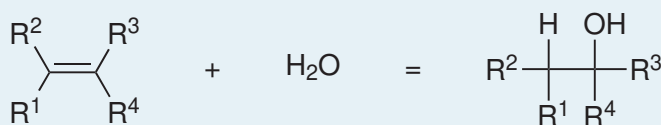
L'addition d'eau sur un dérivé éthylénique en milieu acide permet d'obtenir un alcool : on parle de réaction d'**hydratation**.



#### II.1.b Bilan et mécanisme réactionnel

##### Bilan de réaction : hydratation d'un alcène

L'eau s'additionne à **froid** sur un alcène, en présence d'un acide fort (**acide sulfurique**  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou **acide phosphorique**  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) qui **catalyse** la réaction. Un **alcool** est obtenu.

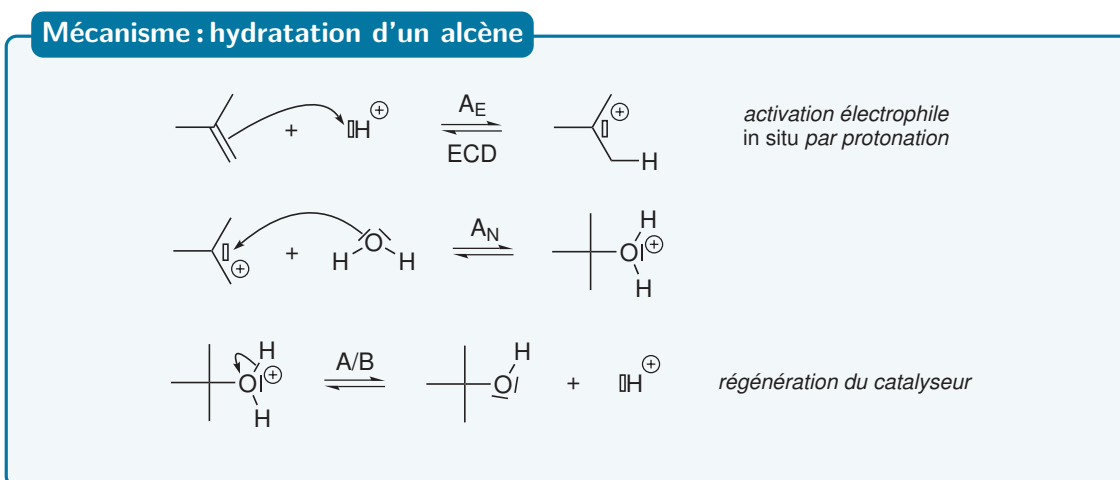


Catalyse :  $\text{H}^+$

L'hydratation d'un alcène est la réaction **inverse** de la **déshydratation intramoléculaire** d'un alcool.

hydratation d'un alcène	déshydratation d'un alcool
<p><b>contrôle cinétique</b> basse température; excès d'eau</p>	<p><b>contrôle thermodynamique</b> haute température; retrait d'eau (appareil de DEAN-STARK)</p>

L'acide fort fournit des protons  $H^+$  permettant l'activation électrophile de l'alcène.



● **Remarque** : l'acide fort ne doit pas être HCl ou HBr car leurs bases conjuguées  $Br^-$  ou  $Cl^-$  sont nucléophiles et pourraient concurrencer l'eau lors de l'addition nucléophile.  $HSO_4^-$  et  $H_2PO_4^-$  sont peu nucléophiles.

### II.1.c Régiosélectivité

L'hydratation d'un alcène est **régiosélective**. Elle suit la règle de MARKOVNIKOV.

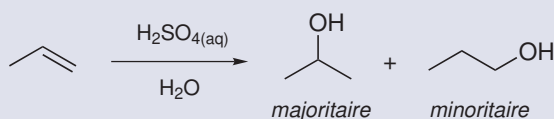
#### Propriété : règle de Markovnikov

Lors de l'**hydratation d'un alcène**, il se forme **majoritairement** l'alcool résultant du passage par le **carbocation le plus stable**, en général le plus substitué par des groupements alkyles.

#### Application 2 : régiosélectivité

À température ambiante, du propène est mis à réagir avec de l'eau en présence d'une quantité catalytique d'acide sulfurique. Identifier les produits possiblement formés et indiquer le produit majoritaire.

Réponse :



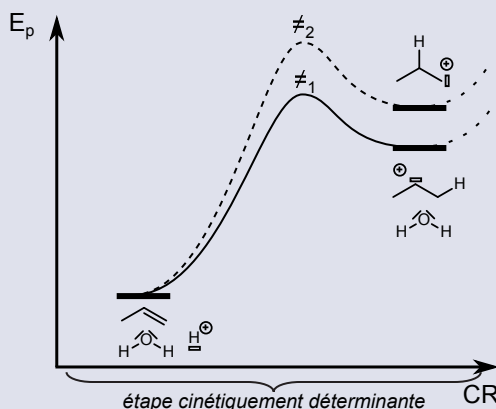
*Justification* : le carbocation qui possède deux effets inductifs donneurs (des groupements alkyles) est plus stabilisé que celui qui n'en possède qu'un. Sous contrôle cinétique, il se forme donc plus rapidement d'où la régiosélectivité, d'après la règle de MARKOVNIKOV.

Plus le **carbocation est stable**, plus l'état de transition de la première étape, endothermique est bas en énergie (**postulat de HAMMOND**). Ainsi, la réaction est d'autant **plus facile** que le substrat conduit à un carbocation stable.

### Application 3 : profil de la réaction d'hydratation

Justifier la régiosélectivité de la réaction de l'application précédente à l'aide d'un profil réactionnel.

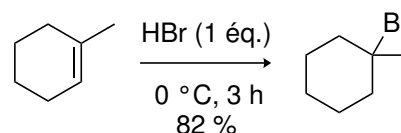
Réponse :



## II.2 Hydrohalogénéation

### II.2.a Observations expérimentales

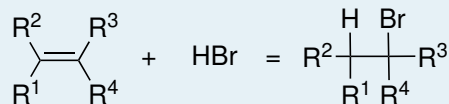
L'addition d'un halogénure d'hydrogène (souvent abrégé HX, X étant un atome de la famille des halogène) sur un dérivé éthylénique permet d'obtenir un halogénoalcane : on parle alors d'hydrohalogénéation.



## II.2.b Bilan et mécanisme réactionnel

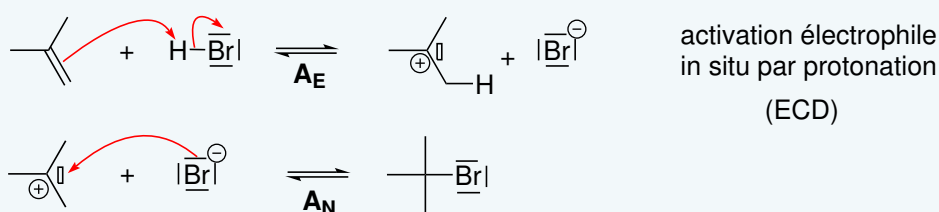
### Bilan de réaction : hydroalogénéation d'un alcène

Un halogénure d'hydrogène s'additionne à **froid** sur un alcène. Un **halogénoalcane** est obtenu.



L'halogénure d'hydrogène étant un acide fort, il fournit des protons  $\text{H}^+$  permettant l'activation électrophile de l'alcène.

### Mécanisme : hydroalogénéation d'un alcène

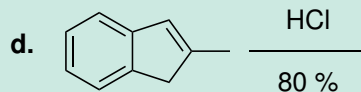
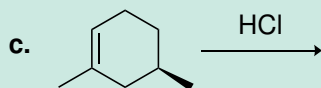
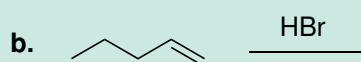
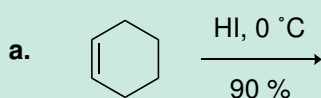


## II.2.c Régiosélectivité

De même que pour l'hydratation, l'hydroalogénéation des alcènes suit la **règle de MARKOVNIKOV**.

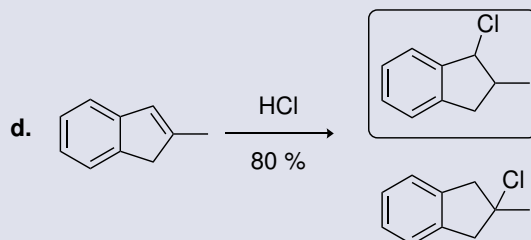
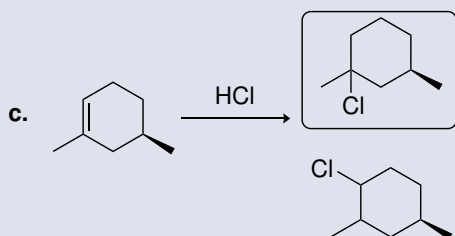
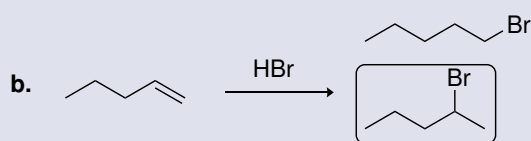
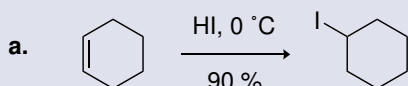
### Application 4 : hydroalogénéation

➤ Représenter les produits possibles lors des réactions d'hydroalogénéation et identifier le produit majoritaire.





Réponse :

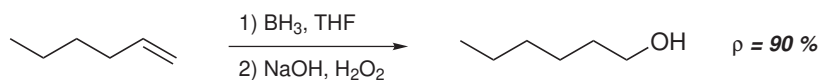


### III. Réactions d'oxydoréduction sur les dérivés éthyléniques

#### III.1 Réaction d'hydroboration-oxydation

##### III.1.a Observations expérimentales

Comme il a été vu précédemment, il est possible d'introduire un groupement hydroxyle  $-OH$  sur la position la plus substituée de l'alcène. À l'inverse, l'**hydroboration** permet d'introduire un groupement hydroxyle sur la **position la moins substituée** de l'alcène.



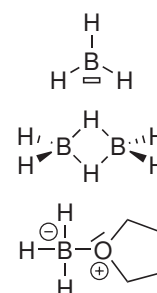
Si une réaction d'hydratation en milieu acide est menée sur ce même substrat, ce serait le produit suivant qui serait obtenu :

##### III.1.b Étape d'hydroboration

L'**hydroboration** est l'addition électrophile du **borane**  $BH_3$  sur un alcène. Le borane  $BH_3$  est un **électrophile** et un **acide de Lewis** du fait de la **lacune** électronique présente sur le bore.

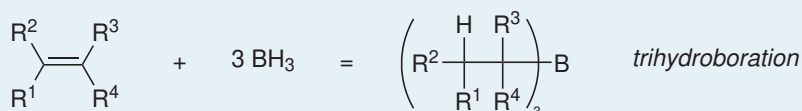
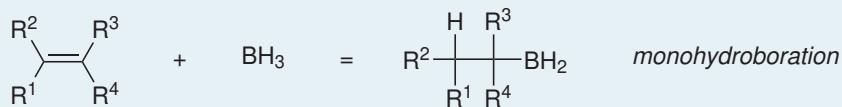
Pur, le borane existe sous forme du dimère de **diborane**  $B_2H_6$  dont la structure ne peut pas être décrite correctement par le formalisme de LEWIS.

Le diborane est un **gaz** qui peut être mis en solution dans un solvant étheré ( $Et_2O$  ou THF) sous forme de complexe acide-base de LEWIS.

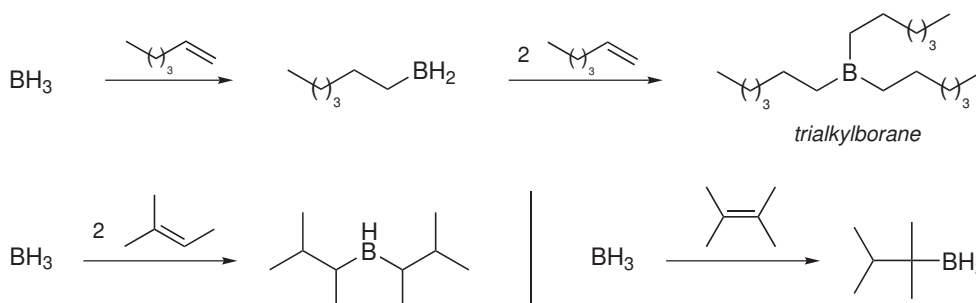


### Bilan de réaction : hydroboration d'un alcène

Un **alcène** peut subir une **addition électrophile** du borane conduisant à un alkylborane. Si l'alcène n'est pas trop encombré, la réaction peut **recommencer deux fois** pour conduire à un **trialkylborane**.

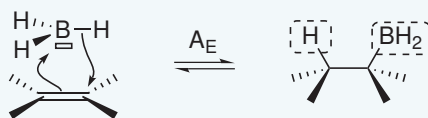


### Exemples :



### Mécanisme : hydroboration d'un alcène

Le mécanisme est **concerté**. Le bore et l'hydrure se fixent du **même côté du plan de l'alcène (syn addition)**.

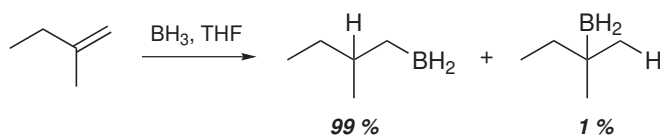


### III.1.c Régiosélectivité et stéréospécificité

#### Propriété : régiosélectivité de l'étape d'hydroboration

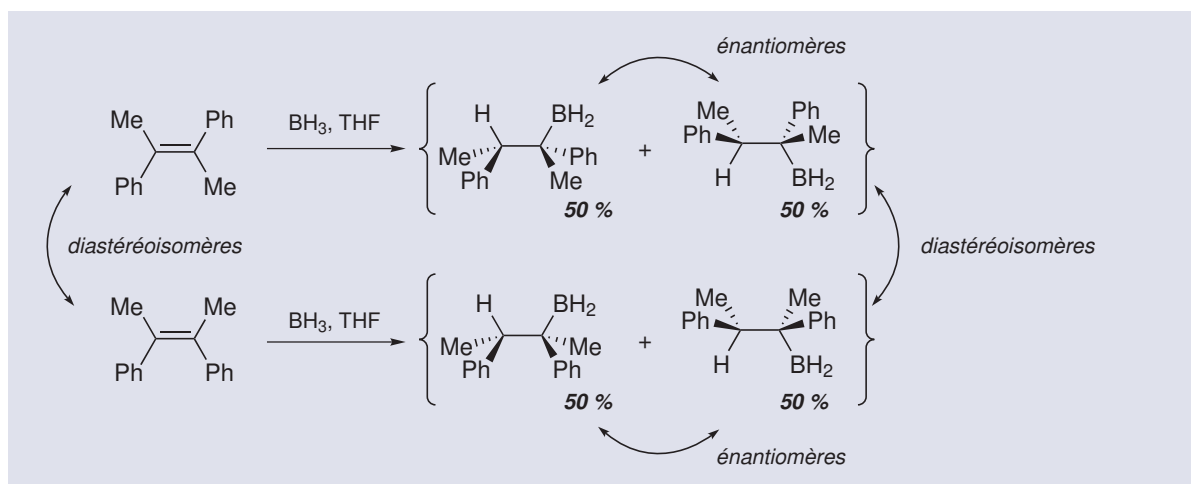
L'addition du borane sur une liaison  $\text{C}=\text{C}$  est **régiosélective**. Le bore se fixe sur le **carbone le moins substitué**.

**Exemple :**

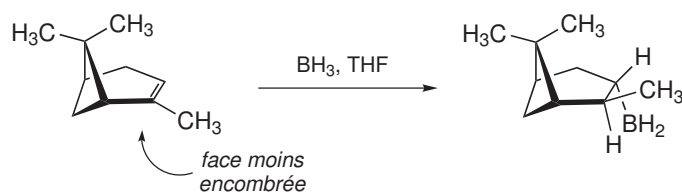


**Propriété : stéréospécificité de l'étape d'hydroboration**

L'addition du borane sur une liaison C=C est **stéréospécifique syn**.



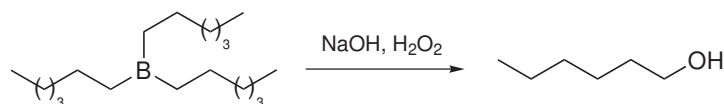
S'ajoute à la **stéréospécificité syn**, une possible **stéréosélectivité faciale** si les deux faces de l'alcène ne sont pas identiquement encombrées. Dans ce cas, l'hydroboration a lieu préférentiellement sur la face **la plus dégagée stériquement**.



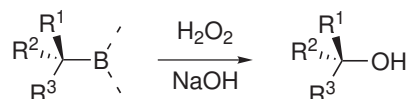
☛ **Remarque :** oui, oui, c'est bien la face la moins encombrée !

### III.1.d Étape d'oxydation

Le trialkylborane n'est généralement pas isolé. Il est converti *in situ* en **alcool** par action du **peroxyde d'hydrogène**  $\text{H}_2\text{O}_2$  en milieu **basique** (soude  $\text{Na}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ).



L'oxydation se fait avec **réttention de configuration** de telle sorte que la stéréochimie de l'alkylborane est **conservée dans l'alcool formé ROH**.



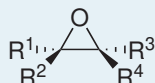
## III.2 Époxydation des alcènes

### III.2.a Présentation des époxydes

Les époxydes sont des hétérocycles oxygénés à trois membres formés à partir des alcènes et des dérivés éthyléniques : particulièrement électrophiles, ils sont des intermédiaires réactifs permettant de fonctionnaliser les dérivés éthyléniques tout en contrôlant les sélectivités de l'ouverture du cycle.

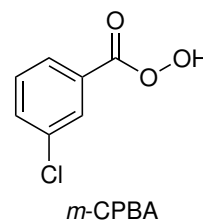
#### Définition : époxyde

Un époxyde est un **étheroxyde cyclique** à trois atomes.



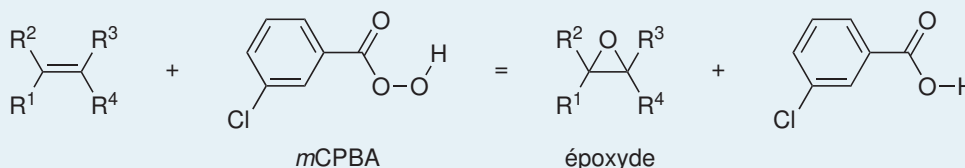
### III.2.b Époxydation directe par un peroxyacide

Les acides peroxy-carboxyliques permettent de transformer un dérivé éthylénique en un époxyde au cours d'une réaction d'oxydation : en effet, les peracides sont des oxydants puissants. L'acide métachloroperbenzoïque, noté *m*-CPBA, est le peracide le plus couramment utilisé.

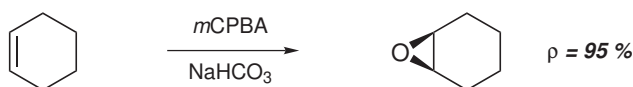


#### Bilan de réaction : époxydation des alcènes

Les alcènes peuvent réagir par **addition électrophile** avec les **peroxyacides** comme l'acide métachloroperbenzoïque (***m*-CPBA**) pour conduire à des **époxydes**.

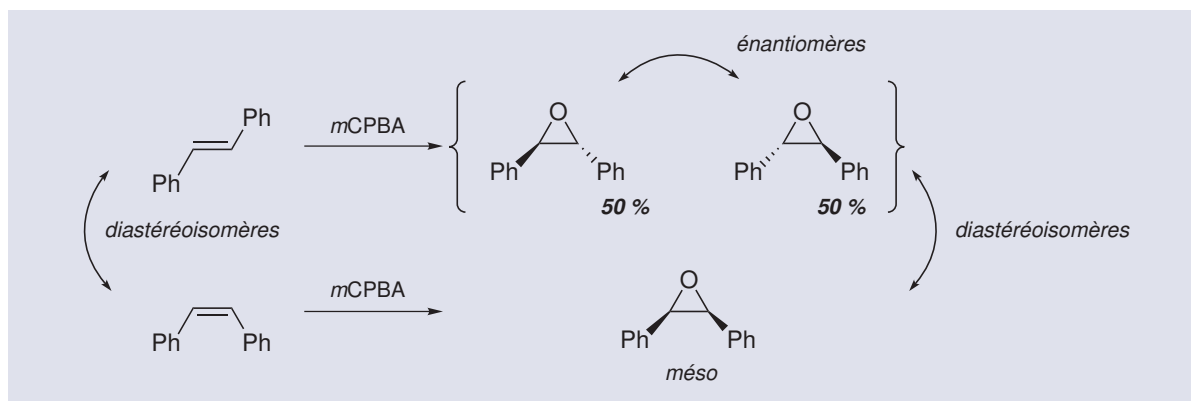


#### Exemple :



### III.2.c Stéréospécificité

La réaction d'époxydation des alcènes est **stéréospécifique syn**. Les deux liaisons C–O sont créées du **même côté du plan** de l'alcène.

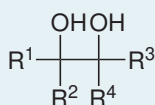


### III.2.d Ouverture des époxydes en milieu basique

En milieu basique, l'**ouverture** d'un époxyde conduit à un **diol 1,2**.

#### Définition : diol 1,2 ou diol vicinal

Un **diol 1,2** ou **diol vicinal** est un di-alcool dont les groupes hydroxydes sont fixés sur deux **carbones adjacents**.

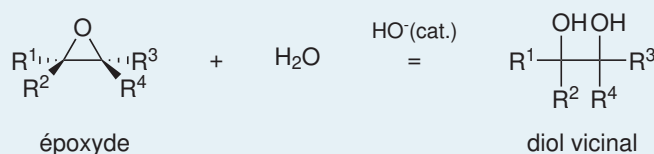


#### Exemple :

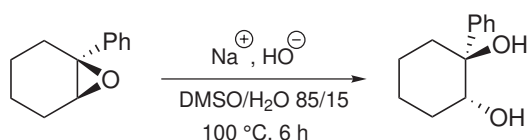


#### Bilan de réaction : hydrolyse basique des époxydes

L'hydrolyse des **époxydes** permet de former un **diol vicinal**. Cette réaction est **catalysée** par les ions **hydroxyde HO<sup>-</sup>**.

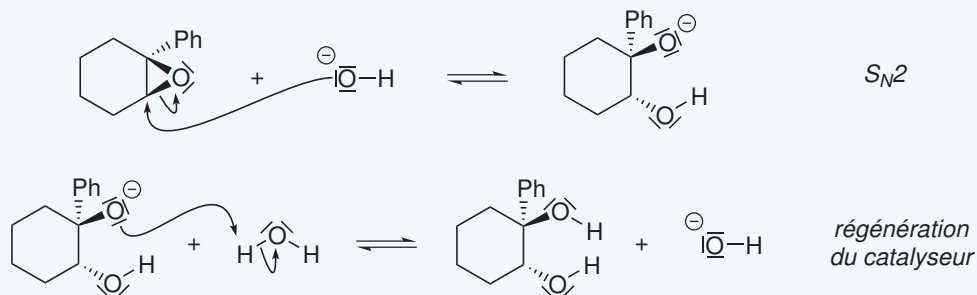


**Exemple :**



Le mécanisme est une **substitution nucléophile bimoléculaire** ( $S_N2$ ) suivie d'une re-protonation.

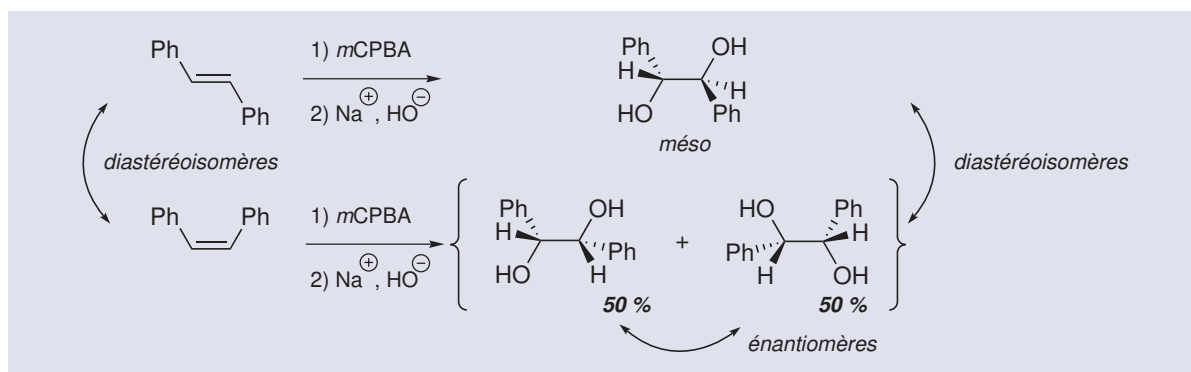
#### Mécanisme : hydrolyse basique des époxydes



● **Remarque :** il est aussi possible de réaliser l'hydrolyse d'un époxyde en catalyse acide (avec un acide de BRØNSTED  $H^+$  ou de LEWIS comme  $BF_3$ ).

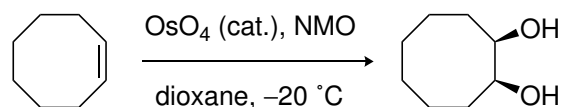
L'ion hydroxyde réagit sur le **carbone le moins encombré** de l'époxyde et en anti selon une **inversion de WALDEN**, ce qui explique la régio- et la stéréosélectivité observées.

La séquence époxydation d'alcène / ouverture basique de l'époxyde est **stéréospécifique anti**. Les deux groupes  $-OH$  sont formellement ajoutés **de part et d'autre du plan de l'alcène**.



### III.3 Dihydroxylation des alcènes

Lorsque les alcènes sont traités par une quantité catalytique de tétraoxyde d'osmium  $OsO_4$ , un diol vicinal (syn) est obtenu.

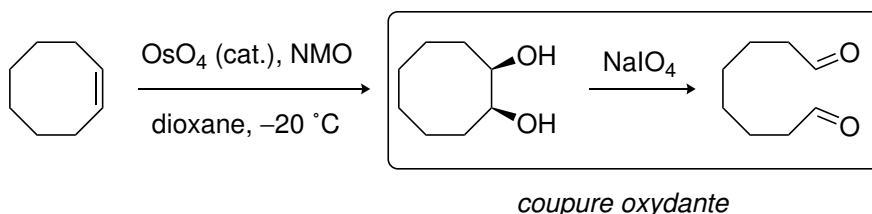


La toxicité et le coût du réactif ( $OsO_4$ ) impose son recours en quantité catalytique en présence d'un co-oxydant en quantité stœchiométrique, qu'il s'agisse du peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  ou de la N-méthylmorpholine-N-oxyle, notée NMO.

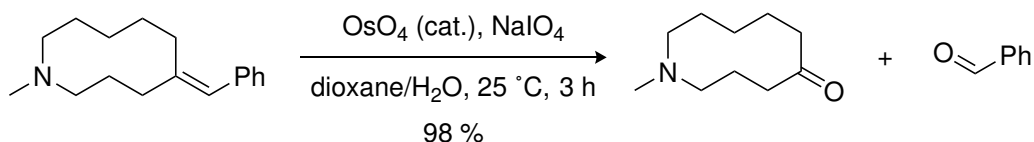
### III.4 Réduction des alcènes par hydrogénation

Le dihydrogène gazeux peut s'additionner sur les doubles et triples liaisons carbone-carbone. Les réactions sont **thermodynamiquement favorisées** mais **cinétiquement bloquées** à cause de la liaison H-H très stable. Il est donc nécessaire d'introduire dans le milieu un **catalyseur**.

L'**acide périodique**  $\text{HIO}_4$  (ou l'ion périodate  $\text{IO}_4^-$  sous forme basique), au pouvoir oxydant plus marqué que le tétraoxyde d'osmium  $\text{OsO}_4$ , peut **couper sélectivement** la liaison simple C-C des diols vicinaux *syn*, obtenus à partir des alcènes, pour former des composés carbonylés :



Ainsi, l'enchaînement du traitement d'un alcène par le tétraoxyde d'osmium  $\text{OsO}_4$  et de périodate de sodium  $\text{NaIO}_4$  conduit à la *coupure oxydante* de la double liaison C=C. On parle de **coupure oxydante de LEMIEUX-JOHNSON**.

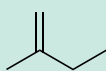


#### Application 5 : coupure oxydante de Lemieux-Johnson

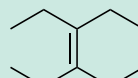
➤ Déterminer les produits obtenus par coupure oxydante de LEMIEUX-JOHNSON sur les composés suivants ( $\text{OsO}_4$  (cat.) suivi de  $\text{NaIO}_4$ ).



a.



b.

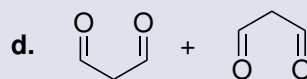
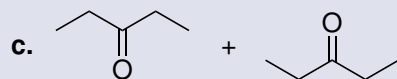
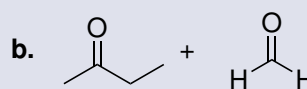
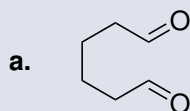


c.



d.

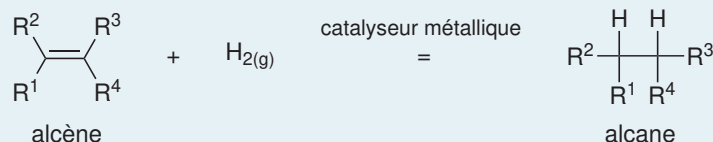
Réponse :



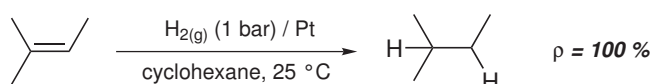
### III.4.a Hydrogénation des alcènes en catalyse hétérogène

#### Bilan de réaction : hydrogénation des alcènes en catalyse hétérogène

En présence de **dihydrogène gazeux**  $H_2(g)$  et d'un **catalyseur métallique** (nickel de RANEY, palladium sur charbon Pd/C, noir de platine,...), un alcène est réduit en alcane.



**Exemple :**

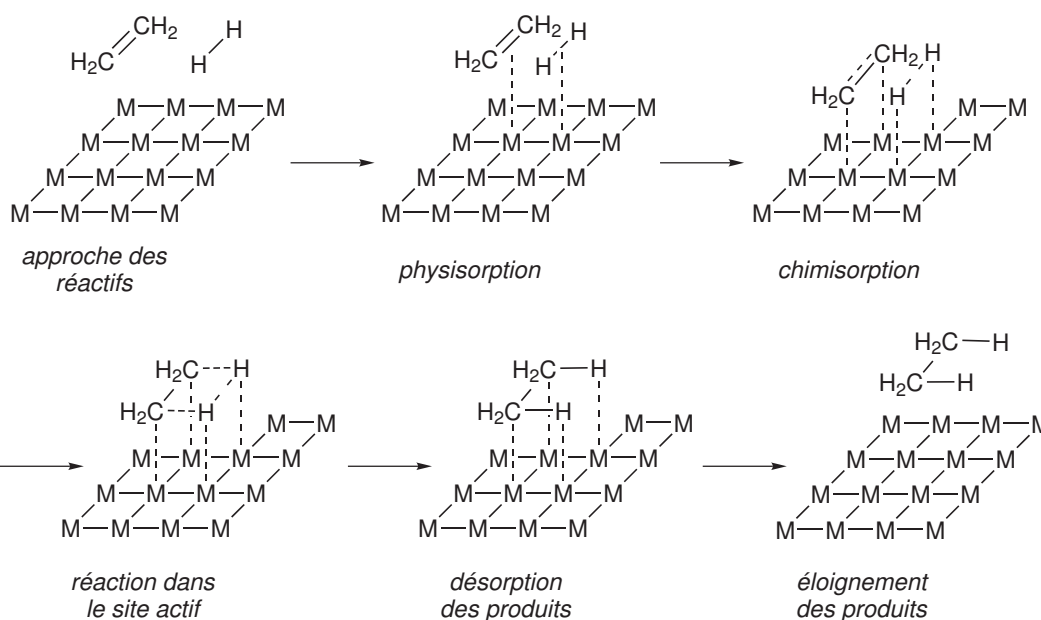


#### Mécanisme

Pour que la catalyse puisse avoir lieu, il faut que les réactifs se fixent à la **surface** du catalyseur : on parle d'**adsorption**. Il existe deux modes d'adsorption :

- **physiorption** : formation de liaisons **faibles** type VAN DER WAALS ou **liaisons hydrogène** ( $E \approx 1 - 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ );
- **chimisorption** : liaisons **covalentes** avec les atomes de métal ( $E \approx 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

Le mécanisme de la réaction met en jeu six étapes caractéristiques :



L'efficacité de la catalyse est très fortement liée à l'**état de surface** du catalyseur solide : plus la surface de métal en contact avec les réactifs est grande et plus la catalyse est efficace (il y a d'autant plus de sites d'adsorption sur le métal).

Les catalyseurs hétérogènes, **finement divisés** ou **poreux**, possèdent une surface très importante (on parle de **surface spécifique**).

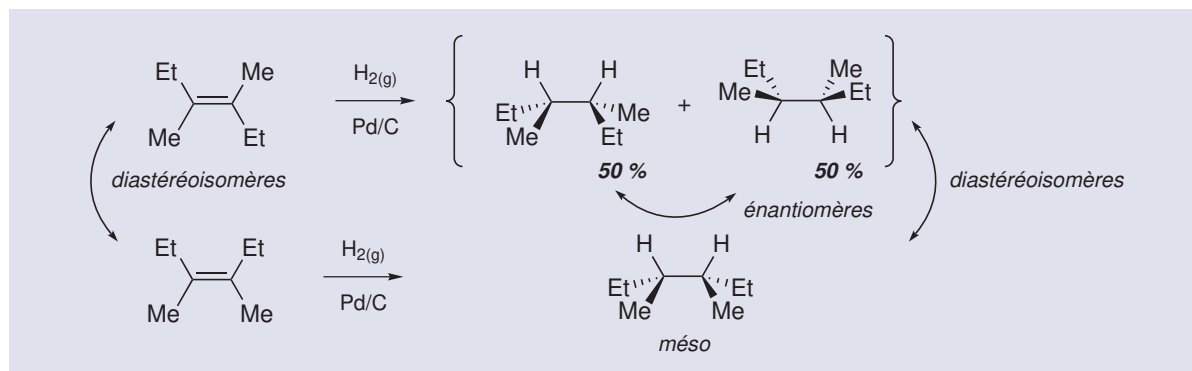


**Exemple :**

catalyseur hétérogène	surface spécifique
noir de platine	$\approx 50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
nickel de RANEY	$\approx 100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

*Stéreo*spécificité *syn*

Les deux hydrogènes se fixent **du même côté du plan de l'alcène**, comme le montre le mécanisme. La réaction d'hydrogénation des alcènes est ainsi **stéréospécifique syn**.

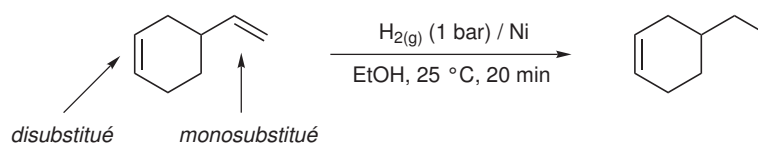


**Propriété : stéréospécificité de l'hydrogénation catalytique**

L'addition du dihydrogène est **stéréospécifique syn** : les deux atomes d'hydrogène se fixent du **même côté du plan** contenant la double liaison  $\text{C}=\text{C}$ .

*Réactivité comparée des alcènes*

La réaction d'hydrogénation est d'autant plus rapide que l'alcène est peu encombré.



En effet, la vitesse de la réaction est limitée par la facilité avec laquelle l'alcène peut approcher de la surface du métal : plus il est **encombré stériquement** et plus la **vitesse de la réaction d'hydrogénation est faible**.

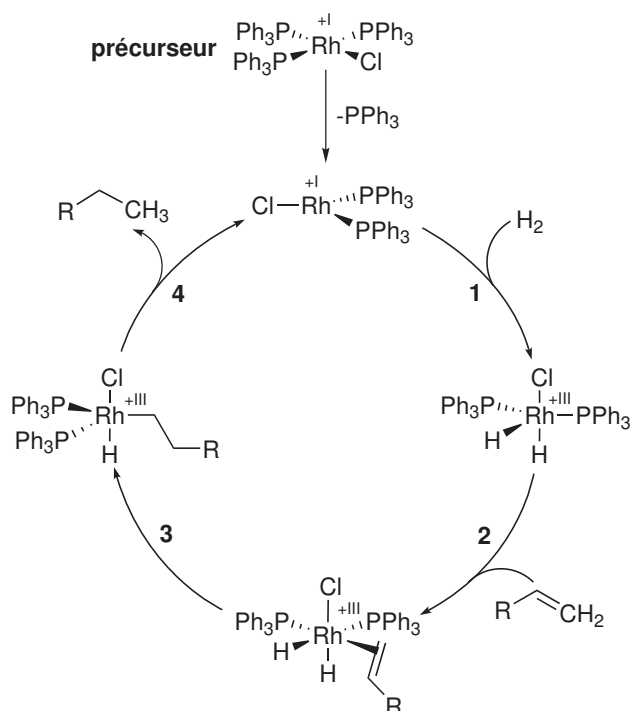
**Propriété : chimiosélectivité de l'hydrogénation catalytique**

La liaison double la **moins encombrée stériquement** est réduite préférentiellement.

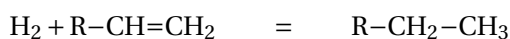
### III.4.b Hydrogénation des alcènes en catalyse homogène

L'**hydrogénation des alcènes** est un procédé utilisé notamment en pétrochimie pour transformer des **alcènes en alcanes** (composés moins volatils). Le procédé a été mis au point à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle par SABATIER (prix NOBEL de chimie 1912). Ce procédé utilise un catalyseur hétérogène : le nickel.

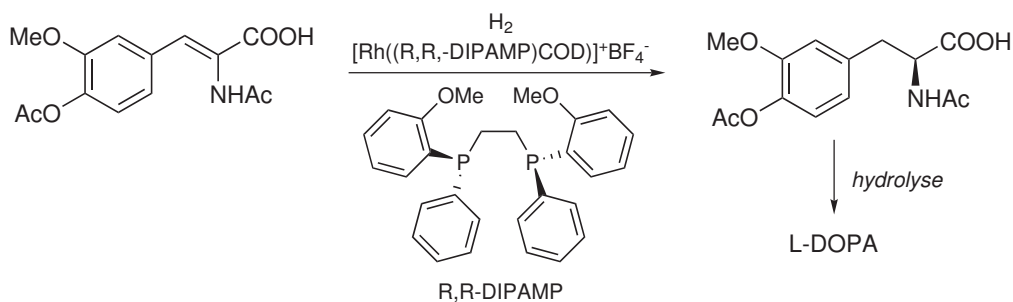
Le développement de l'hydrogénation des alcènes par **catalyse homogène** a été réalisé dans les années 1960 par WILKINSON (prix NOBEL de chimie 1973) à l'aide d'un **catalyseur au rhodium** dont le précurseur est appelé « **catalyseur de WILKINSON** ».



Le bilan de l'hydrogénation des alcènes est :



En 1968, KNOWLES développe l'**hydrogénation catalytique asymétrique** qui a permis la synthèse de la L-DOPA, un médicament contre la maladie de PARKINSON.



# SYNTHÈSE

## Les « savoirs »

- ☞ Définir un alcène et un dérivé éthylénique.
- ☞ Indiquer la géométrie autour d'une double liaison  $C=C$ .
- ☞ Expliquer la différence entre les deux liaisons d'une double liaison  $C=C$ .
- ☞ Donner le bilan, les conditions opératoires et le mécanisme de l'hydratation d'un alcène.
- ☞ Énoncer la règle de MARKOVNIKOV.
- ☞ Donner le bilan, les conditions opératoires et le mécanisme de l'hydroalogénéation d'un alcène.
- ☞ Donner le bilan, les conditions opératoires et le mécanisme de l'hydroboration d'un alcène.
- ☞ Discuter de la régiosélectivité de l'hydroboration d'un alcène.
- ☞ Discuter de la stéréospécificité de l'hydroboration d'un alcène.
- ☞ Représenter un époxyde.
- ☞ Donner le bilan de l'époxydation d'un alcène. Citer le nom du réactif à utiliser.
- ☞ Donner le bilan, les conditions opératoires et le mécanisme de l'ouverture d'un alcène en milieu basique.
- ☞ Donner le bilan et les conditions opératoires de l'hydrogénation catalytique d'un alcène.
- ☞ Discuter des sélectivités de l'hydrogénation catalytique d'un alcène.

## Les « savoir-faire »

- ☞ Nommer des alcènes en nomenclature officielle.
- ☞ Reconnaître des alcènes grâce à leur marque en spectroscopie.
- ☞ Donner le mécanisme pour l'hydratation d'un alcène.
- ☞ Justifier la régiosélectivité de l'hydratation d'un alcène.
- ☞ Donner le mécanisme pour l'hydroalogénéation d'un alcène.
- ☞ Justifier la régiosélectivité de l'hydroalogénéation d'un alcène.
- ☞ Donner le mécanisme pour l'hydroboration d'un alcène.
- ☞ Justifier la régiosélectivité de l'hydroboration d'un alcène.
- ☞ Donner le mécanisme de l'ouverture d'un alcène en milieu basique.
- ☞ Énoncer les étapes du mécanisme de l'hydrogénation en catalyse hétérogène d'un alcène.