

Chapitre ORGA1

ADDITIONS SUR LES HYDROCARBURES INSATURÉS

Programme officiel

Notions et contenus	Capacités exigibles
Additions électrophiles sur les doubles liaisons carbone-carbone 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.
Conversion de groupes caractéristiques par des réactions d'oxydo-réduction Hydrogénation des doubles et triples liaisons carbone-carbone en catalyse hétérogène, aspects stéréochimiques.	Identifier les différents types d'interactions entre le catalyseur hétérogène et les réactifs.
Époxydation directe par un peroxyacide ; réactivité comparée des alcènes. Ouverture des époxydes en milieu basique : mécanisme, élaboration de diols par addition anti.	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 Brønsted.

Pré-requis :

- ▷ Déshydratation des alcools (PCSI).

Aux concours ces dernières années :

 À l'écrit : Parfois.

- * 2024 : ENS Chimie B (Ulm)
- * 2023 : Centrale-Supélec et e3a.
- * 2021 : Mines-Ponts.

 À l'oral : Parfois. Exercices propices aux discussions sur les sélectivités.

Plan du cours

Introduction	3
I. Présentation générale des hydrocarbures insaturés	3
I.1 Alcènes et alcynes	3
I.2 Propriétés spectroscopiques	4
I.3 Propriétés de l'insaturation	5
I.4 Stabilité thermodynamique et réactivité cinétique des alcènes et alcynes	7
II. Hydratation des alcènes	8
II.1 Caractérisation de la réaction	8
II.2 Sélectivité	11
III. Hydroboration-oxydation	13
III.1 Hydroboration	13
III.2 Oxydation	15
IV. Oxydation des alcènes et réactions connexes	16
IV.1 Époxydation par le m-CPBA	16
IV.2 Ouverture des époxydes	19
V. Réduction des alcènes : hydrogénation catalytique hétérogène	21
V.1 Hydrogénation en catalyse hétérogène	22
V.2 Hydrogénation en catalyse homogène	25
Synthèse	26

Introduction

Les **doubles** (et plus marginalement **triples**) **liaisons** sont rencontrées dans les squelettes carbonés de nombreuses molécules naturelles. À l'échelle industrielle, les **hydrocarbures insaturés** sont principalement utilisés comme matière première de la chimie des polymères (polyéthylène, polyacétylène). En chimie fine, ce sont des précurseurs particulièrement réactifs, utilisés comme réactifs ou intermédiaires réactionnels dans de nombreuses synthèses.

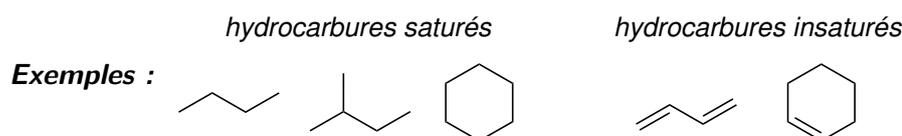
I. Présentation générale des hydrocarbures insaturés

I.1 Alcènes et alcynes

I.1.a Définition

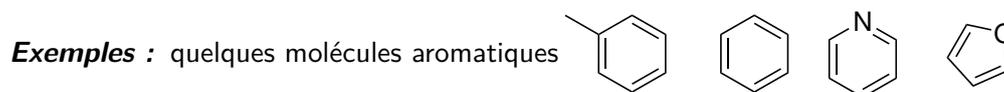
Définition : hydrocarbure insaturé

Un **hydrocarbure** est une molécule qui ne possède **que** des **hydrogènes** et des **carbones** . Il est dit **insaturé** s'il ne présente pas le nombre maximal d'hydrogènes que permet la valence de tous ses atomes.



Un **alcène** (ou **dérivé éthylénique**) est une molécule qui possède une **double** liaison C=C. C'est un **alcyne** (ou **dérivé acétylénique**) si il s'agit d'une **triple** liaison C≡C.

Une molécule qui possède plusieurs doubles liaisons C=C est un **polyène** (diène, triène, ...). Ces doubles liaisons peuvent être conjuguées, ou non. Certaines molécules, dites **aromatiques** , sont particulièrement stables : les règles énoncées pour des alcènes ou des alcynes ne s'appliquent pas à ces molécules.

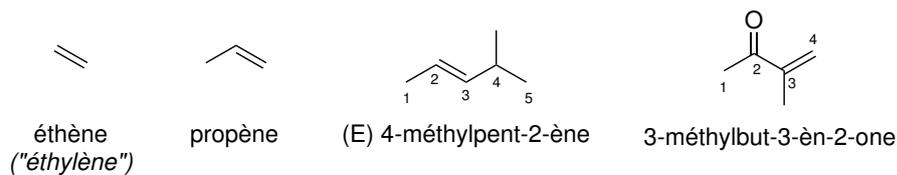


● **Remarque** : le concept d'aromaticité est hors-programme.

I.1.b Nomenclature

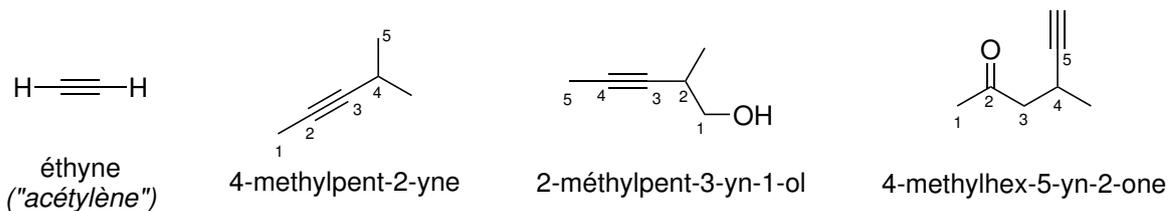
- **Pour les alcènes** : on remplace le suffixe « ane » de l'alcane correspondant par le suffixe « **ène** » en précisant la position de l'insaturation. Pour la numérotation, on place le plus d'insaturations dans la chaîne principale et on numérote de sorte à ce que la position de l'insaturation corresponde au numéro le plus petit (sauf s'il y a des fonctions davantage oxydées dans la chaîne).

Exemples :



- Pour les alcynes : idem avec le suffixe « yne ».

Exemples :



I.1.c Propriétés physico-chimiques

état physique

danger

solubilité

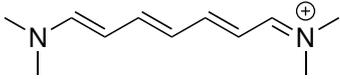
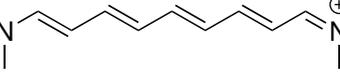
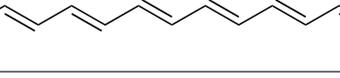
I.2 Propriétés spectroscopiques

I.2.a UV-visible

Propriété : effet bathochrome (rappel)

Plus une molécule est **conjuguée** et plus la longueur d'onde de son maximum d'absorption est rapprochée du **visible**.

Exemples :

molécule	$\lambda_{\max} / \text{nm}$	couleur
	519	rouge
	625	violet
	735	vert

I.2.b Infrarouge

La bande d'élongation de la liaison C=C sort aux alentours de 1600 cm^{-1} . Souvent peu intense, elle est peu utile pour la détermination de structures...

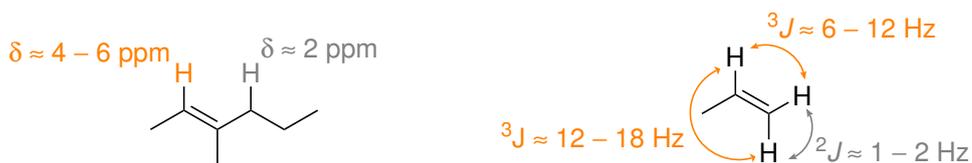
liaison	σ / cm^{-1}
C-H vinylique	> 3000
C=C	1500-1600

I.2.c Résonance magnétique nucléaire

Les électrons π induisent un **fort déblindage** chez les alcènes. Les protons alcéniques sortent entre 4 et 6 ppm selon les structures.

Quand elle n'est pas symétriquement substituée, une double liaison C=C peut générer des **mas-sifs** complexes car deux nombreux couplages sont possibles.

(a) protons **vinylique** et allylique (b) constantes de couplage entre protons vinyliques



I.3 Propriétés de l'insaturation

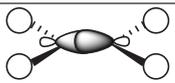
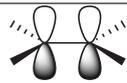
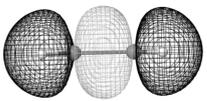
Commençons par observer les énergies de liaison :

liaison	énergie de liaison / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	ℓ / pm
C-C	347	154
C=C	615	134
C \equiv C	835	130

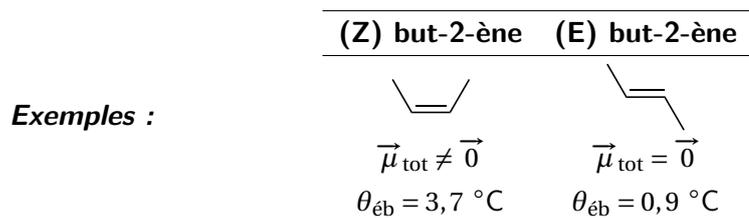
Chaque carbone est AX₃ dans le formalisme VSEPR : il est **trigonal plan** avec des angles proches 120° (sachant qu'une liaison double prend plus de « place » qu'une simple).

Le diagramme d'OM fait apparaître deux liaisons CC :

- une **liaison σ** particulièrement forte qui se développe le long de l'axe internucléaire.
- un **liaison π** plus faible et qui se développe de part et d'autre de l'axe.

orbitale	OM σ (responsable de la liaison σ)	OM π (responsable de la liaison π)
représentation conventionnelle		
surface d'isodensité		

Le recouvrement latéral de la liaison π empêche la libre rotation autour de la liaison $C=C$. Ainsi, si elle est stéréogène, la double liaison implique l'existence de **deux stéréoisomères de configuration** qui sont **diastéréoisomères** (propriétés chimiques et physiques différentes).

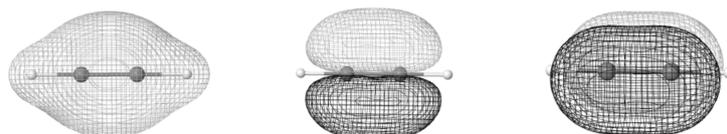


Dans le cas de la liaison triple $C\equiv C$, chaque carbone est AX_2 dans le formalisme VSEPR.

Important

Chaque carbone d'une liaison $C\equiv C$ est **linéaire**!

La liaison est majoritairement assurée par les électrons de trois OM : une σ et deux π qui sont **orthogonales** entre elles.

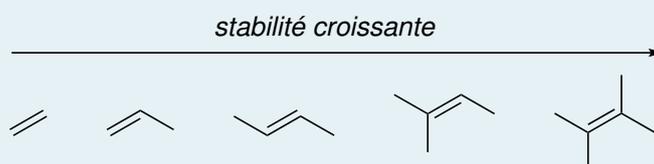


I.4 Stabilité thermodynamique et réactivité cinétique des alcènes et alcynes

I.4.a Stabilité comparée des alcènes

Propriété : stabilité des alcènes

Un alcène est stabilisé par les **effets mésomères** et par les effets inductifs donneurs des **substituants alkyles**^a. Un alcène est donc **d'autant plus stable qu'il est substitué**.



a. phénomène d'hyperconjugaison.

🗨 **Remarque** : les effets stériques s'ajoutent aux effets électroniques, ce qui justifie qu'un diastéréoisomère E est plus stable qu'un Z.

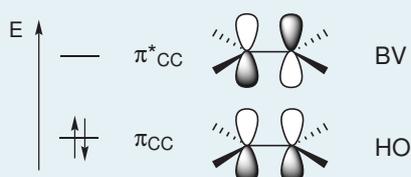
📝 Application 1 : isomérisation

Le 2,3-diméthylbut-1-ène s'isomérisise en milieu acide en 2,3-diméthylbut-2-ène.

🔗 Expliquer.

Propriété : orbitales frontalières d'un alcène

Les orbitales frontalières d'un alcène sont l'OM π (HO) et l'OM π^* (BV).



La liaison C=C possède une **forte densité électronique**, c'est donc un **site nucléophile**. Sous contrôle orbitalaire, l'OM π_{CC} étant la HO, elle est responsable de la nucléophilie de la molécule.

I.4.b Réactivité des alcynes

La liaison C \equiv C possède une réactivité similaire aux alcènes. Par ailleurs la liaison \equiv C-H est plutôt polarisée, ce qui explique la relative acidité des alcynes vrais (alcynes terminaux).

Propriété : acidité des alcynes

Les alcynes vrais (R-C \equiv C-H) sont relativement acides.

$$pK_a(\equiv\text{C-H}/\equiv\text{C}|\text{ }^-) \approx 25$$

I.4.c Résumé

Conclusion : réactivités des alcènes

Un dérivé éthylénique présente des électrons π localisés hors du plan de la molécule et disponible énergétiquement. Cela en fait :

- une **base** de LEWIS et de BRØNSTED ;
- un **nucléophile** ;
- un **électrophile** en cas d'activation par un acide ;
- une **espèce riche en électron**, facile à oxyder.

II. Hydratation des alcènes

II.1 Caractérisation de la réaction

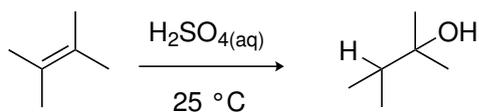
II.1.a Bilan et mécanisme

Il s'agit formellement de l'**addition d'une molécule d'eau** sur un alcène. L'eau étant peu nucléophile et l'alcène peu électrophile, la réaction doit être menée en milieu acide.

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

L'**eau** s'additionne à **froid** sur un alcène, en présence d'un acide fort, qui catalyse la réaction. Un alcool est obtenu.

Exemple :

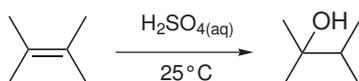
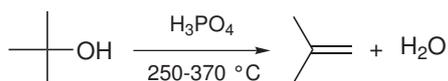


Mécanisme : réaction d'hydratation d'un alcène

🗨 **Remarque** : un proton est régénéré en fin de réaction, il joue donc bien le rôle de **catalyseur**.

Pour catalyser la réaction, il faut utiliser un catalyseur dont le contre-ion est **non nucléophile**. Sinon, le contre-ion peut s'ajouter à la place de l'eau. Par exemple, l'acide sulfurique dilué, car l'ion HSO_4^- est un mauvais nucléophile :

L'hydratation d'un alcène n'est autre que la réaction **inverse** de la déshydratation intramoléculaire d'un alcool qui a été vu en PCSI.

hydratation d'un alcène**déshydratation d'un alcool****contrôle cinétique**

basse température; excès d'eau

contrôle thermodynamique

haute température; retrait d'eau (appareil de DEAN-STARK)

Application 2 : choix de la température pour l'hydratation

➤ Grâce aux données thermodynamiques, justifier le choix de la température dans le cas de l'hydratation de l'alcène de l'exemple précédent.

Données : énergies de dissociation.

liaison	C-O	O-H	C=C	C-C	C-H
$\Delta_{\text{diss}} H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	350	464	602	345	451

II.1.b Profil réactionnel

II.2 Sélectivité

II.2.a Régiosélectivité

Lorsque l'alcène est dissymétrique, deux régioisomères peuvent se former.

Exemples :

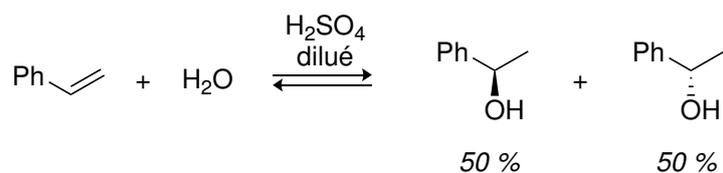
Propriété : règle de Markovnikov

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.

Il est possible de justifier cette affirmation en étudiant les états de transition :

II.2.b Stéréosélectivité

La réaction d'hydratation n'est pas stéréosélective *a priori*.



Justification mécanistique : l'addition nucléophile est **équiprobable** sur l'une ou l'autre des faces du carbocation.

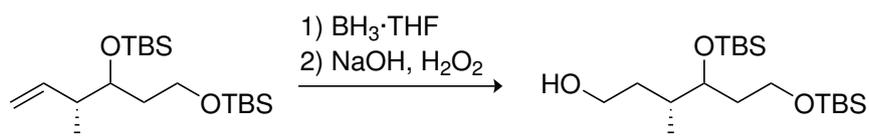
Justification théorique : le système de départ est **optiquement inactif** donc celui d'arrivée aussi car la chiralité n'arrive pas comme par magie.

La réaction peut néanmoins devenir stéréosélective si le carbocation possède deux faces dont l'approche n'est pas équiprobable. On parle alors de **stéréosélectivité faciale**.

Exemple :

III. Hydroboration-oxydation

L'hydratation acido-catalysée des alcènes conduit à un alcool dont la **régiosélectivité suit la règle de MARKOVNIKOV**. La séquence hydroboration-oxydation permet de réaliser une hydratation d'alcène mais avec une régiosélectivité **anti-MARKOVNIKOV**.



III.1 Hydroboration

III.1.a Réactif et bilan

L'**hydroboration** est l'addition électrophile du borane BH_3 sur un alcène.

Le borane est un **électrophile** et acide de LEWIS du fait de la présence d'une lacune électronique sur le bore. Pur, le borane existe sous forme de dimère, le diborane B_2H_6 dont la structure ne peut être décrite correctement par le formalisme de LEWIS...

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

Bilan de réaction : hydroboration

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.

III.1.b Mécanisme (hors programme mais utile)

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

Mécanisme : réaction d'hydroboration (hors programme)

III.1.c Sélectivités

L'addition du borane sur une double liaison est **régiosélective** et **stéréospécifique**.

Propriété : régiosélectivité de l'hydroboration

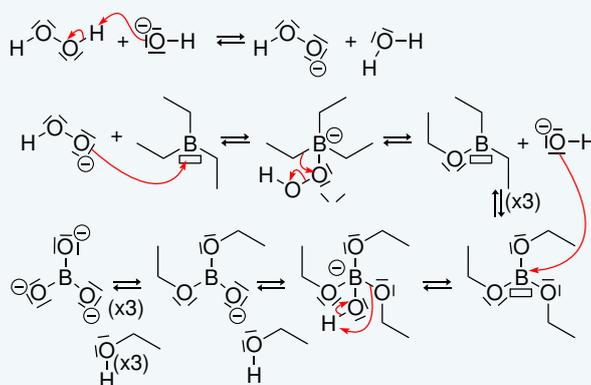
Le bore vient se fixer sur **le carbone le moins encombré** : c'est la raison pour laquelle la réaction d'hydroboration est **régiosélective**.

III.2 Oxydation

Le trialkylborane n'est généralement pas isolé. Il est converti *in situ* en alcool par action du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 en milieu basique.

Bilan de réaction : oxydation d'un alkylborane

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

Mécanisme : oxydation d'un alkylborane (très très hors-programme)

Exemples :

✍ Application 3 : rétrosynthèse

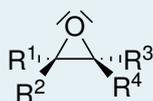
🚩 Proposer une série de réactions pour passer de la propanone au propanal.

IV. Oxydation des alcènes et réactions connexes

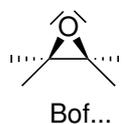
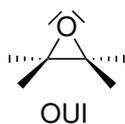
IV.1 Époxydation par le m-CPBA

Définition : fonction époxyde

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



🗨 **Remarque** : lorsqu'on représente un époxyde en projection de CRAM, il faut s'arranger pour mettre les trois atomes du cycle dans le même plan.



IV.1.a Bilan de la réaction

Pour former un époxyde à partir d'un alcène, on utilise un **peracide carboxylique** ou **acide peroxy-carboxylique**. Comme le carboxylate est un bon groupe partant, un peracide carboxylique est un équivalent d'oxygène électrophile.

Le peracide carboxylique le plus utilisé (et le seul au programme de PC) est le m-CPBA : l'**acide métachloroperbenzoïque**.

Bilan de réaction : époxydation par un peroxyacide (ou acide percarboxylique)

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

Exemples :

IV.1.b Mécanisme (hors programme)

Le mécanisme (encore une fois, très hors-programme) s'écrit en une seule étape et repose sur la nucléofugacité du carboxylate $R-(C=O)-O^-$:



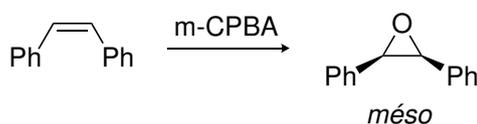
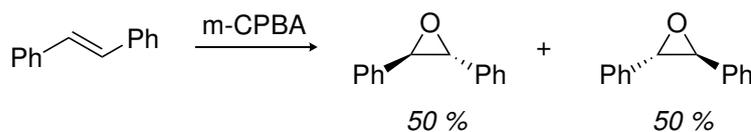
Une fois la réaction terminée, un réducteur est ajouté au milieu pour détruire l'excès de peracide puis une base ($NaHCO_3$) est introduite pour déprotoner l'acide métachlorobenzoïque et l'éliminer par lavage de la phase organique.

IV.1.c Stéréosélectivité

Le mécanisme concerté présenté ci-avant impose que l'oxygène fourni par le peracide se lie en une étape aux deux carbones de l'alcène. La réaction est donc **stéréospécifique**.

Les deux liaisons C-O sont créées du même côté du plan de l'alcène.

Exemple :

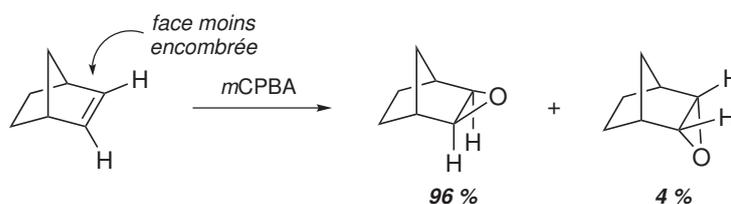


Conclusion : stéréospécificité de l'époxydation

L'époxydation par le m-CPBA est **stéréospécifique syn**.

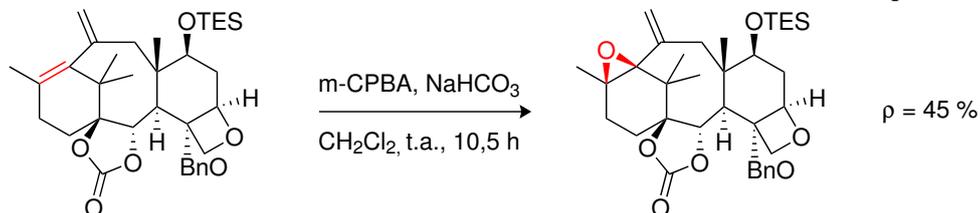
S'ajoute à la stéréospécificité syn, une possible stéréosélectivité faciale si les deux faces de l'alcène ne sont pas identiquement encombrées. Dans ce cas, la face la plus dégagée stériquement est époxydée préférentiellement.

Exemple :



IV.1.d Régiosélectivité

La réaction d'époxydation est une addition électrophile de l'oxygène (électrophile) du peracide carboxylique sur l'alcène (nucléophile). Ainsi, si une molécule contient plusieurs alcènes, c'est le plus nucléophile (généralement le plus substitué par des alkyles) qui est époxydé en premier. Dit autrement, la réaction est sous contrôle orbitalaire avant d'être sous contrôle stérique.



IV.2 Ouverture des époxydes

Un époxyde est un intermédiaire de synthèse très couramment rencontré car il peut subir des substitutions nucléophiles et conduire à un produit qui est toujours fonctionnalisé par au moins une fonction hydroxyle OH (qui peut être utilisée dans la suite de la synthèse).

IV.2.a Hydrolyse basique des époxydes

Les époxydes sont hydrolysés en milieu basique selon une réaction de S_N2.

Bilan de réaction : ouverture des époxydes en milieu basique

L'hydrolyse basique des époxydes permet de former un **diol vicinal**. Cette réaction est **catalysée** par les ions hydroxydes HO⁻.

Mécanisme : ouverture des époxydes en milieu basique

L'ion HO⁻ arrive sur le **côté le moins encombré** de l'époxyde et respecte l'inversion de WALDEN.

● **Remarques :**

- l'ion hydroxyde est régénéré en fin de réaction, il joue donc bien le rôle de **catalyseur**.
- Il est également possible de procéder à l'ouverture des époxyde en **milieu acide**, que ce soit par un acide de BRØNSTED ou de LEWIS.

IV.2.b Ouverture des époxydes par d'autres nucléophiles

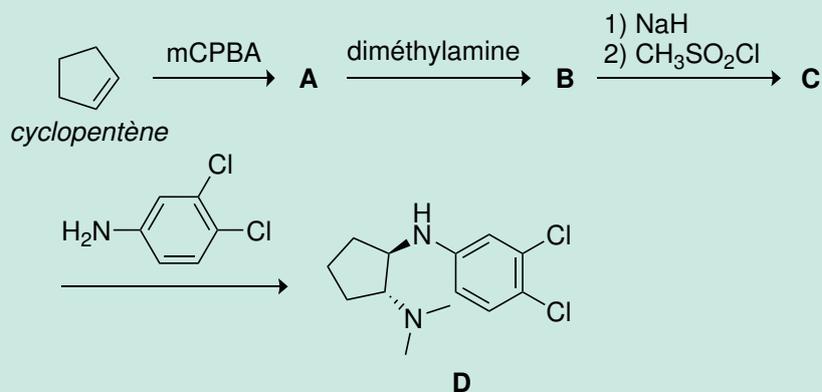
Tout nucléophile, relativement puissant, peut ouvrir un époxyde en respectant les règles évoquées précédemment :

- mécanisme de type S_N2 ;
- inversion de WALDEN;
- régiosélectivité sous contrôle stérique.



✍ Application 4 : séquence

On étudie la séquence réactionnelle suivante.



⚡ Donner la structure de **A**, **B** et **C**.

⚡ Donner les mécanismes associés aux transformations **A** \rightarrow **B** et **C** \rightarrow **D**.

V. Réduction des alcènes : hydrogénation catalytique hétérogène

Le dihydrogène gazeux peut s'additionner sur une double liaison C=C pour conduire à un alcane. La réaction est **thermodynamiquement favorisée** mais **cinétiquement bloquée** (état métastable). Il est donc nécessaire d'introduire dans le milieu un **catalyseur**.

Bilan de réaction : réaction d'hydrogénation d'un alcène

En présence de dihydrogène gazeux et d'un catalyseur, un **alcène** est réduit en **alcane**.

✍ Application 5 : réduction ?

➤ Montrer qu'il s'agit bien d'une réduction.

.....

.....

.....

.....

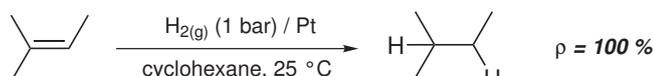
V.1 Hydrogénation en catalyse hétérogène

La méthode la plus classique d'hydrogénation des alcènes utilise un catalyseur métallique en catalyse hétérogène. Elle est particulièrement utilisée dans l'industrie par exemple pour la synthèse de la margarine par hydrogénation d'huile végétale.

Important

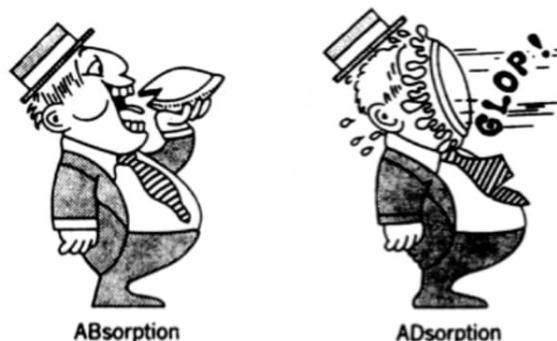
Les catalyseurs classiques pour l'hydrogénation des alcènes sont le **platine** (Pt), le **palladium** (Pd) et le **nickel** (Ni)

Exemple :



V.1.a Mécanisme

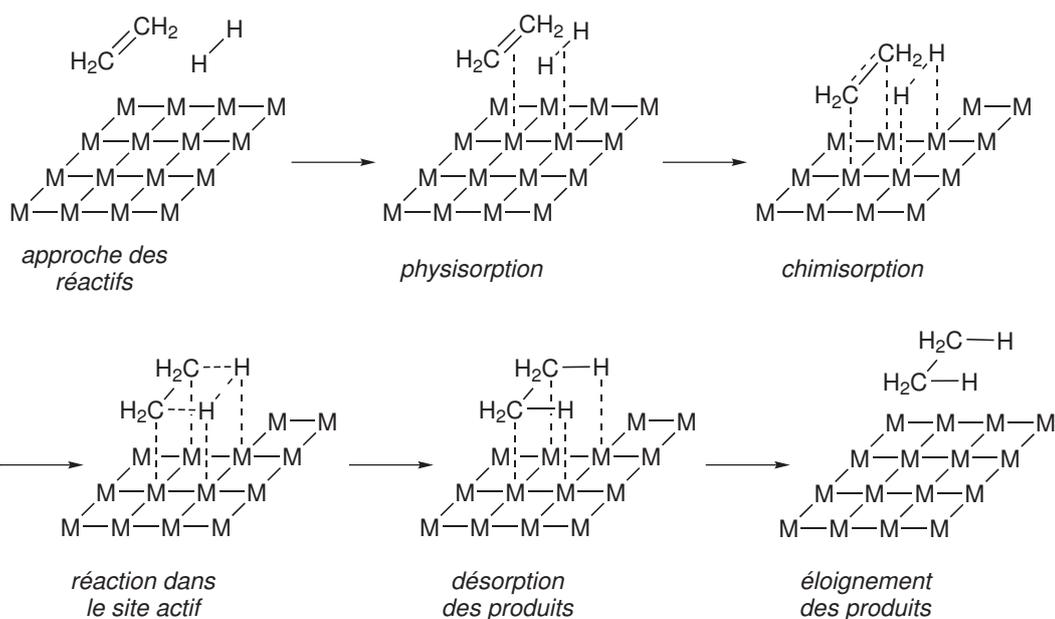
Pour que la catalyse puisse avoir lieu, il faut que les réactifs se fixent à la surface du catalyseur : on parle d'adsorption. Il existe deux modes d'adsorption : physisorption et chimisorption.



🗨 **Remarque** : les catalyseurs métalliques hétérogènes sont souvent déposés sur divers matériaux. Par exemple, la notation Pd/C veut dire palladium déposé sur du carbone.

Le mécanisme de cette catalyse consiste en plusieurs étapes :

- **Étape n° 1** :
- **Étape n° 2** :
- **Étape n° 3** :
- **Étape n° 4** :
- **Étape n° 5** :



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**).

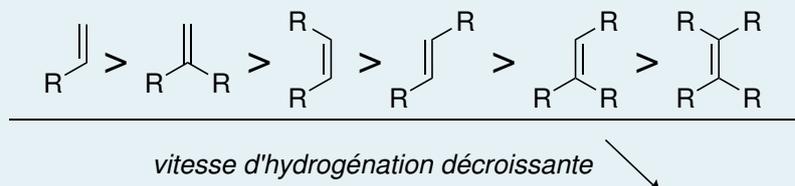
catalyseur hétérogène	surface spécifique
noir de platine	$\approx 50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
nickel de Raney	$\approx 100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

V.1.b Régiosélectivité

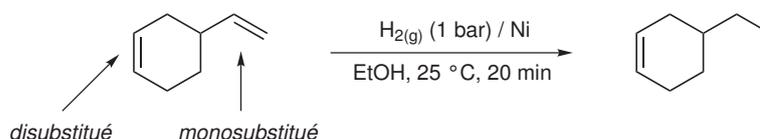
Si une molécule possède plusieurs doubles liaisons C=C, il est parfois possible d'hydrogéner l'une sans affecter l'autre.

Propriété : vitesse de l'hydrogénation d'alcènes

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



Exemple :

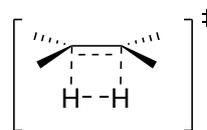


V.1.c Stéréosélectivité

Les hydrogènes se fixent **du même côté** du plan de l'alcène, comme le montre le mécanisme présenté plus haut.

Conclusion : stéréospécificité

La réaction d'hydrogénation des alcènes est **stéréospécifique syn**.



V.1.d Cas des alcynes

Les alcynes aussi sont concernés par l'hydrogénation en catalyse hétérogène, selon la même méthode que les alcènes.

Bilan de réaction : réaction d'hydrogénation des alcynes

En présence de **dihydrogène gazeux** et d'un **catalyseur métallique**, un alcyne est réduit en alcène ou en alcane :

Propriété

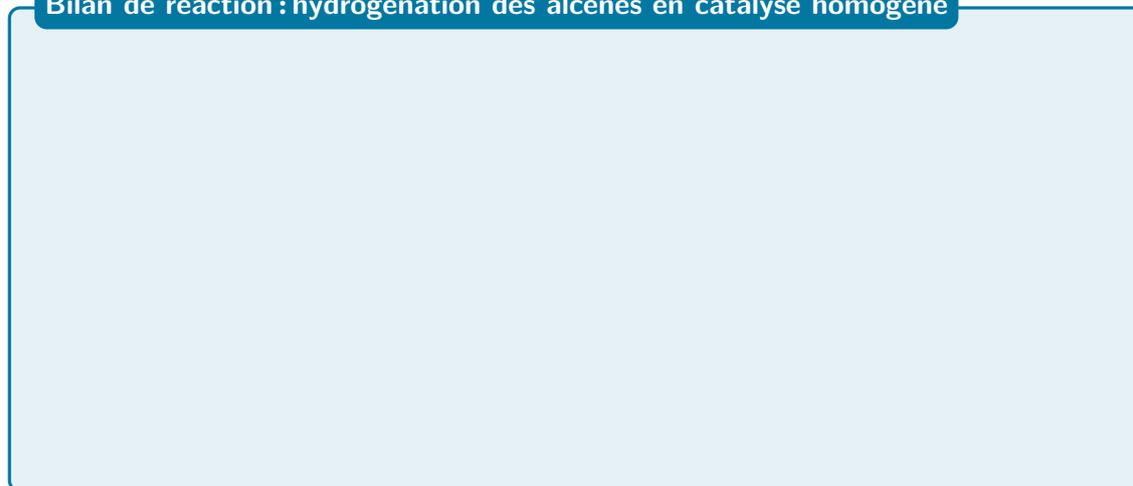
Pour s'**arrêter à l'alcène**, il faut utiliser un **catalyseur désactivé**. On parle également de **catalyseur empoisonné**.

Le **palladium de LINDLAR** est un bon exemple de catalyseur désactivé. Il s'agit d'un palladium Pd empoisonné à l'acétate de plomb $\text{Pb}(\text{OAc})_2$. Les zones du catalyseur recouvertes ne sont plus accessibles pour l'alcène alors que l'alcyne (**moins encombrant** vu sa forme linéaire) peut s'y adsorber.

V.2 Hydrogénation en catalyse homogène

Il est possible de réaliser une hydrogénation en catalyse homogène qui permet un meilleur contrôle de la sélectivité. De nombreuses méthodes existent. Seul le catalyseur de WILKINSON est au programme.

Bilan de réaction : hydrogénation des alcènes en catalyse homogène



● **Remarque** : cette catalyse est étudiée plus précisément dans le chapitre sur l'utilisation des complexes en synthèse.

SYNTHÈSE

Les « savoirs »

- ☞ Définir un hydrocarbure. Quand dit-on qu'il est insaturé?
- ☞ Définir l'effet bathochrome.
- ☞ Décrire la géométrie des carbones autour d'une triple liaison $C\equiv C$.
- ☞ Énoncer les critères de stabilité d'un alcène?
- ☞ Représenter les orbitales frontalières d'un alcène.
- ☞ Donner l'ordre de grandeur du pK_a du couple $R-C\equiv C-H/R-C\equiv C^-$.
- ☞ Lister les différentes réactivités des alcènes.
- ☞ Donner le bilan de la réaction d'hydratation d'un alcène.
- ☞ Donner le mécanisme de la réaction d'hydratation d'un alcène.
- ☞ Sous quel contrôle est la réaction d'hydratation d'un alcène? la déshydratation d'un alcène?
- ☞ Énoncer la règle de MARKOVNIKOV.
- ☞ Donner le bilan de la réaction d'hydroboration d'un alcène.
- ☞ Expliquer la régiosélectivité de l'hydroboration.
- ☞ Donner le bilan de la réaction d'oxydation d'un alkylborane.
- ☞ Définir et représenter une fonction époxyde.
- ☞ Donner le bilan de l'époxydation d'un alcène par un acide percarboxylique (m-CPBA).
- ☞ Décrire la stéréosélectivité/stéréospécificité de l'époxydation.
- ☞ Donner le bilan de l'ouverture d'un époxyde en milieu basique.
- ☞ Donner le mécanisme de l'ouverture d'un époxyde en milieu basique.
- ☞ Donner le bilan de la réaction d'hydrogénation d'un alcène (de façon générale).
- ☞ Citer 3 métaux utilisés pour la catalyse hétérogène de l'hydrogénation des alcènes.
- ☞ Énoncer les cinq étapes mécanistiques de la catalyse hétérogène de l'hydrogénation des alcènes.
- ☞ Énoncer le lien entre la vitesse d'hydrogénation et l'encombrement d'un alcène.
- ☞ Décrire la stéréosélectivité/stéréospécificité de l'hydrogénation d'un alcène.
- ☞ Donner le bilan de la réaction d'hydrogénation d'un alcyne (de façon générale).
- ☞ Comment réduire un alcyne en alcène (et non en alcane)?
- ☞ Donner le bilan de la catalyse de WILKINSON (catalyse homogène).

Les « savoir-faire »

- ⚡ Présentation des propriétés structurales des hydrocarbures insaturés : définition, nomenclature propriétés physico-chimiques et propriétés spectroscopiques.
- ⚡ Présentation des propriétés de réactivité des hydrocarbures : ordres de grandeurs des énergies de liaisons, présentation orbitalaire précise, stabilité comparée des alcènes, différentes réactivité en découlant.
- ⚡ Hydratation des alcènes : bilan, mécanisme, profil réactionnel, sélectivités.
- ⚡ Sélectivités de l'hydratation des alcènes : régiosélectivité, règle suivie, stéréosélectivité.
- ⚡ Hydroboration suivie d'oxydation : bilan, présentation structurale du réactif, sélectivités (mécanismes hors-programme).
- ⚡ Époxydation des alcènes : présentation de la fonction époxyde, bilan et réactifs utilisés, sélectivités.
- ⚡ Ouverture des époxydes : réactifs utilisés, sélectivités, mécanisme.
- ⚡ Hydrogénation des alcènes en catalyse hétérogène : bilan, étapes du mécanisme, métaux utilisés, sélectivités, cas des alcynes.