Ch. O1

Interconversion de fonctions mettant en jeu des dérivés éthyléniques / acétyléniques

INTRODUCTION

I. PRESENTATION GENERALE
- I.1. PROPRIETES SPECTROSCOPIQUES
- I.2. NOMENCLATURE ELEMENTAIRE
- I.3. DESCRIPTION DE LA LIAISON DOUBLE C=C
- I.4. REACTIVITE GENERALE DES DERIVES ETHYLENIQUES
- I.5. STABILITE RELATIVE DES ALCENES (RAPPEL)

II. INTERCONVERSION ENTRE DERIVES ETHYLENIQUES ET ALCOOLS
- II.1. DES ALCOOLS AUX ALCENES : DESHYDRATATION
- II.2. LA REACTION D'HYDRATATION ACIDO-CATALYSEE DES ALCENES
- II.3. PROBLEMATIQUE DE REGIOSELECTIVITE POUR L'HYDRATATION DES ALCENES
- II.4. LA REACTION D'HYDROBORATION-OXYDATION : HYDRATATION ANTI-MARKOVNIKOV

III. REDUCTION DES DERIVES ETHYLENIQUES ET ACETYLENIQUES
- III.1. DES ALCYNES AUX ALCENES AUX ALCANES
- III.2. L'HYDROGENATION DES ALCENES : UNE REACTION CINETIQUEMENT BLOQUEE
- III.3. HYDROGENATION CATALYTIQUE DES LIAISONS DOUBLES C=C
- III.4. CHIMIOSELECTIVITE DE L'HYDROGENATION CATALYTIQUE

IV. OXYDATION DES DERIVES ETHYLENIQUES
- IV.1. FORMATION ET OUVERTURE D'EPOXYDES
- IV.2. DIHYDROXYLATION : ENJEU STEREOCHIMIQUE
- IV.3. CLIVAGE OXYDANT : REACTION DE LEMIEUX-JOHNSON (RAPPEL)

CONCEPTS-CLES

Addition électrophile (Ad_E), hydratation d'alcène, hydroboration, régiosélectivité (anti-)Markovnikov, carbocation, transposition, stéréosélectivité, chimiosélectivité, catalyse hétérogène, époxyde, peracide, dihydroxylation

CAPACITES EXIGIBLES

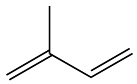
- O10 : Discuter de la régiosélectivité d'une hydratation acido-catalysée d'alcène en prenant en compte la stabilité relative des ions carbénium intermédiaires [II]
- O11 : Expliquer la formation de produits d'hydratation acido-catalysée d'alcène par des transpositions de carbocations [II]
- O12 : Interpréter la régiosélectivité de l'hydroboration d'un alcène en prenant en compte les effets stériques [II]
- O13 : Analyser ou proposer des conditions réactionnelles pour une réaction d'hydratation régiosélective et/ou stéréosélective d'un alcène [II]
- O14 : Identifier les différents types d'interactions entre le catalyseur hétérogène et les réactants d'une hydrogénation catalytique d'alcène ou d'alcyne [III]
- O15 : Interpréter la stéréospécificité *syn* de l'addition de H_2 sur un alcène/alcyne, à l'aide du mécanisme catalytique [III]
- O16 : Analyser ou proposer des conditions réactionnelles pour l'hydrogénation chimiosélective d'un alcyne [III]
- O17 : Analyser ou proposer des conditions réactionnelles pour l'élaboration d'un époxyde à partir d'un alcène, dont l'usage d'une base comme HCO_3^- [IV]
- O18 : Discuter de la régiosélectivité de l'époxydation sur un polyène [IV]
- O19 : Justifier la régiosélectivité et la stéréosélectivité de l'ouverture nucléophile d'un époxyde en milieu basique aqueux [IV]

INTRODUCTION

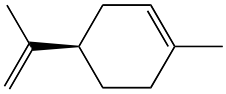
On appelle **dérivé éthylénique** une **molécule présentant au moins une double liaison C=C**, à l'exclusion des dérivés aromatiques ; de même, on appelle **dérivé acétylénique** une **molécule présentant au moins une liaison triple C≡C**.

Ces composés sont très fréquents à l'état naturel :

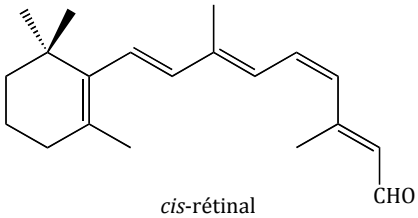
- famille des **composés terpéniques**, construits à partir du squelette de l'isoprène (2-méthylbuta-1,3-diène) : arômes (linalol, limonène, α-pinène…), molécules à rôle biologique (rétinal), pigments (β-carotène)…



isoprène

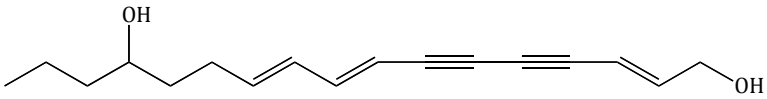


(-)-limonène
(*huile essentielle de citron*)



cis-rétinal
(*impliquée dans le mécanisme de la vision*)

- **phéromones** (substances chimiques secrétées par les animaux et servant à la communication) ou **poisons**…



enanthotoxine
(*cigüe aquatique*)

On notera la grande **importance de la configuration des liaisons C=C en biologie moléculaire**. Par exemple, le *cis*-rétinal seul est « sensible » à la lumière visible et permet indirectement la vision, contrairement au *trans*-rétinal.

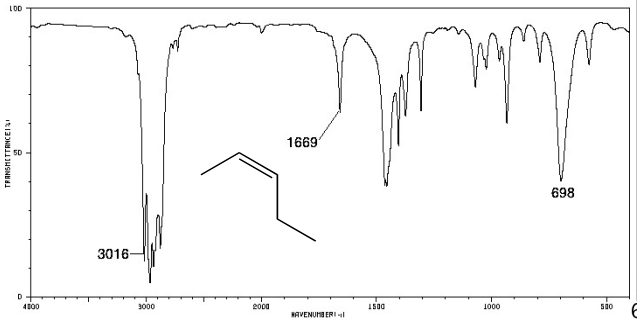
L'étude est ici limitée aux composés possédant des ***liaisons doubles ou triples carbone-carbone NON CONJUGUEES****.*
On mettra une emphase particulière sur les dérivés éthyléniques.

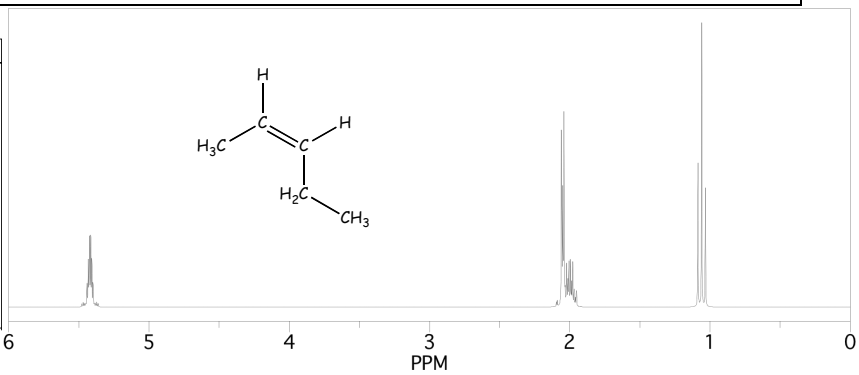
I. PRESENTATION GENERALE

I.1. PROPRIETES SPECTROSCOPIQUES

a- SPECTROSCOPIE IR

- On pourra repérer les bandes d'absorption relative aux vibrations d'élongation **ν(C=C)** entre 1620 et 1690 cm^{-1}.
- **Effet bathochrome** : dans le cas où le C=C appartient à un système π conjugué, le nombre d'onde est abaissé d'autant plus que le système conjugué est étendu.



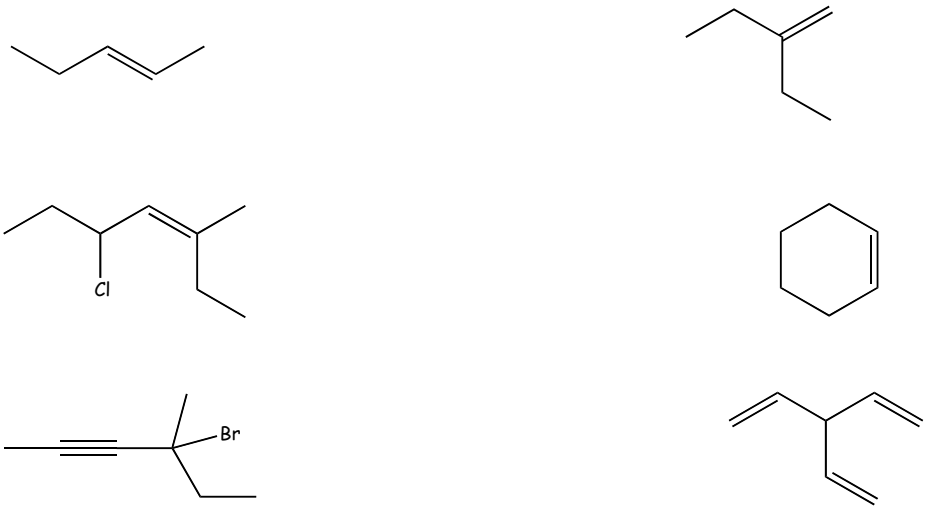


b- SPECTROSCOPIE DE RMN ^1H

- **Les H portés par la double liaison C=C (H éthyléniques) sont fortement déblindés : δ = 4,5 à 6,5 ppm**.
- La liaison C=C induit sur les H des groupements voisins (**H vinyliques**) un léger déblindage de 1 à 2,5 ppm.

I.2. NOMENCLATURE ELEMENTAIRE

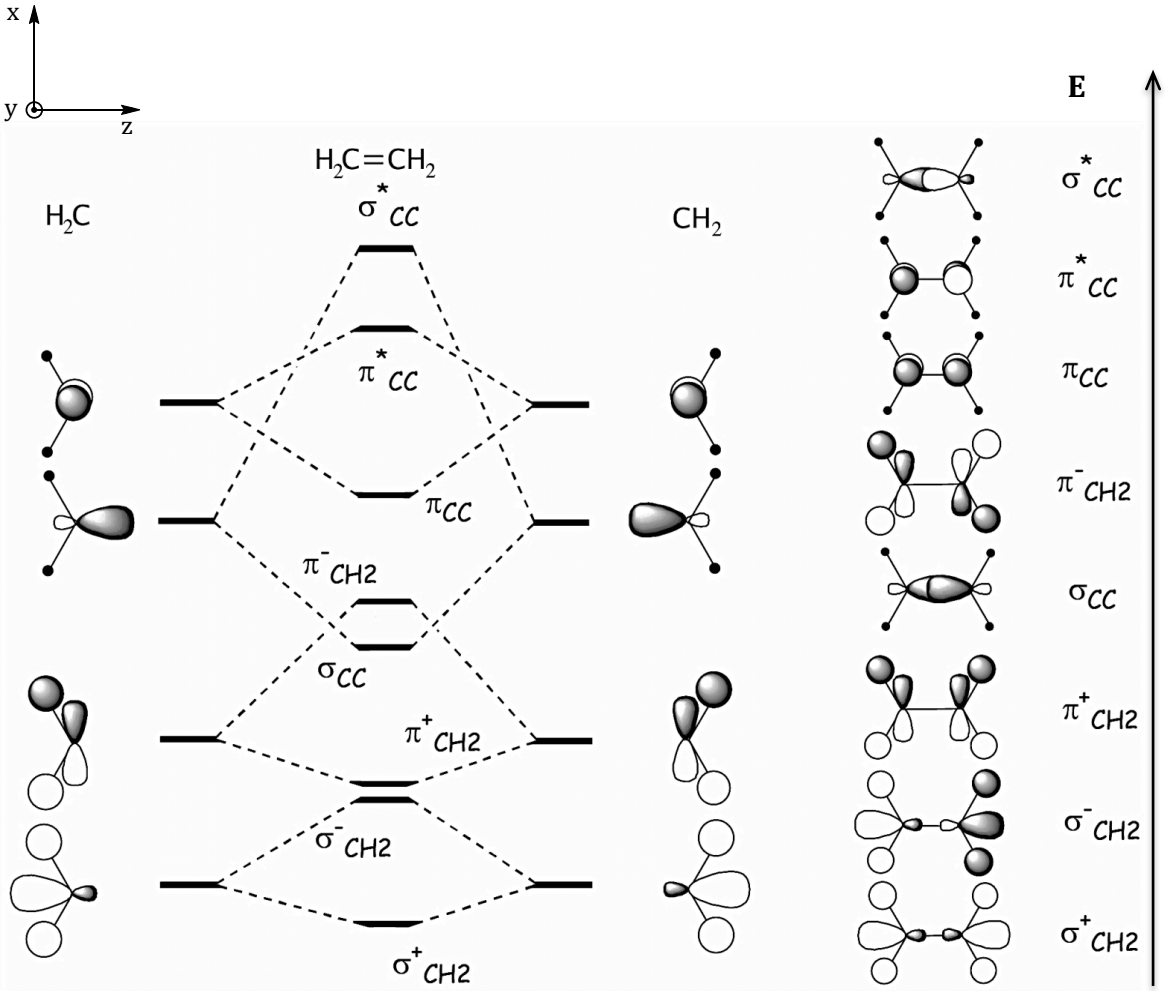
+ Exercice maison :



+ Le substituant $H_2C{=}CH$- est nommé substituant éthényl ou vinyl.

I.3. DESCRIPTION DE LA LIAISON DOUBLE C=C

+ Diagramme d'OM de valence de l'éthylène (*cf.* cours Q2) :



	Liaison C—C	Liaisons C—H
σ^*_{CC}	AL (π)	NL
π^*_{CC}	AL (π)	NL
π_{CC}	L (π)	NL
π^-_{CH2}	AL (π)	L
σ_{CC}	L (σ)	NL
π^+_{CH2}	L (π)	L
σ^-_{CH2}	NL	L
σ^+_{CH2}	NL	L

Orbitales frontalières de l'éthylène :

Les orbitales frontalières de l'éthylène sont :

- la HO :

- la BV :

+ La liaison C=C est la combinaison d'une liaison ……, et d'une **liaison …… et ……** (extension spatiale plus importante des électrons de la liaison π).

On retrouve ce résultat en considérant le point de vue thermodynamique :

$$\Delta_{diss}H^\circ(\text{C—C}) = 347 \text{ kJ mol}^{-1} << \Delta_{diss}H^\circ(\text{C=C}) = 615 \text{ kJ mol}^{-1} < 2 \cdot \Delta_{diss}H^\circ(\text{C—C}) = 694 \text{ kJ mol}^{-1}$$

+ L'existence d'une liaison π empêche la libre rotation autour de la liaison carbone-carbone, et explique l'existence d'un stéréocentre : **diastéréoisomérie (Z)/(E)**.

I.4. REACTIVITE GENERALE DES DERIVES ETHYLENIQUES

a- REACTIONS D'ADDITION ELECTROPHILE

+ La double liaison C=C est un site à forte densité électronique caractérisé par la présence d'un doublet d'électrons π polarisable.

➔ La liaison double C=C est un **site basique de Lewis et nucléophile**, plutôt faible. Il donne lieu à des **réactions d'addition électrophile (Ad_E)** avec de bons électrophiles :

+ Réactivité relative en Ad_E :

- **Des substituants électrodonneurs (+M, +I) renforcent la réactivité nucléophile** d'un dérivé éthylénique ;
- *A contrario*, **des substituants électroattracteurs (-M, -I) diminuent la réactivité nucléophile** d'un dérivé éthylénique.

L'analyse des énergies de HO de dérivés éthyléniques permet d'interpréter ces tendances :

Substrat H_2C=CHR : R=	-COOH	-CN	-CH(=O)	-H	-Cl	-Me	-OMe	-Ph	$-NH_2$
Energie de la HO (eV)	– 11,2	– 10,9	– 10,7	– 10,55	– 10,2	– 10,0	– 9,4	– 9,0	– 8,8
Effets électroniques									

b- AUTRES REACTIONS

Les dérivés éthyléniques peuvent également subir des réactions :

- (les alcènes sont « riches » en électrons) ;
- (la coordination à un métal, acide de Lewis, change la réactivité d'un alcène qui est une base de Lewis).

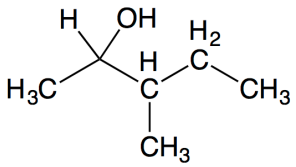
I.5. STABILITE RELATIVE DES ALCENES (RAPPEL, ♥)

- **La conjugaison de la liaison double C=C stabilise considérablement un alcène** ;
- **Plus la liaison C=C est substituée, plus l'alcène est stable** (admis, établi par des expériences thermodynamiques) ;
- **Un alcène de configuration (*E*) est plus stable qu'un alcène de configuration (*Z*)** (effet stérique).

II. INTERCONVERSION ENTRE DERIVES ETHYLENIQUES ET ALCOOLS

II.1. DES ALCOOLS AUX ALCENES : DESHYDRATATION

+ Exemple :



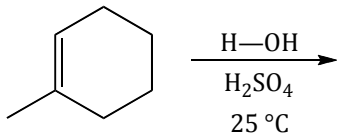
+ Caractéristiques de la déshydratation des alcools (rappel) :

- réaction (catalyseurs classiques :) ;
- réaction favorisée à ;
- réaction sous contrôle ;
- sélectivité régie par la : obtention majoritaire de l'alcène le plus stable (cf. I.5)
- mécanismes : (alcools II^{aires}/III^{aires}) ou (alcools I^{aires}, rare)

II.2. LA REACTION D'HYDRATATION ACIDO-CATALYSEE DES ALCENES

a- BILAN ET CONDITIONS OPERATOIRES

Exemple :



O13

Hydratation acido-catalysée des alcènes :

En présence d'un catalyseur acide fort (H_2SO_4, H_3PO_4) moyennement ou très concentré, et à basse température, H_2O s'additionne sur les dérivés éthyléniques. La réaction est renversable à plus haute température.

b- Le mecanisme d'addition electrophile (Ad_E)

1/ **Formation d'un carbocation (ion carbénium) par Ad_E sur H^+ (catalyseur acide)**

2/ **Attaque du nucléophile H_2O sur le carbocation**

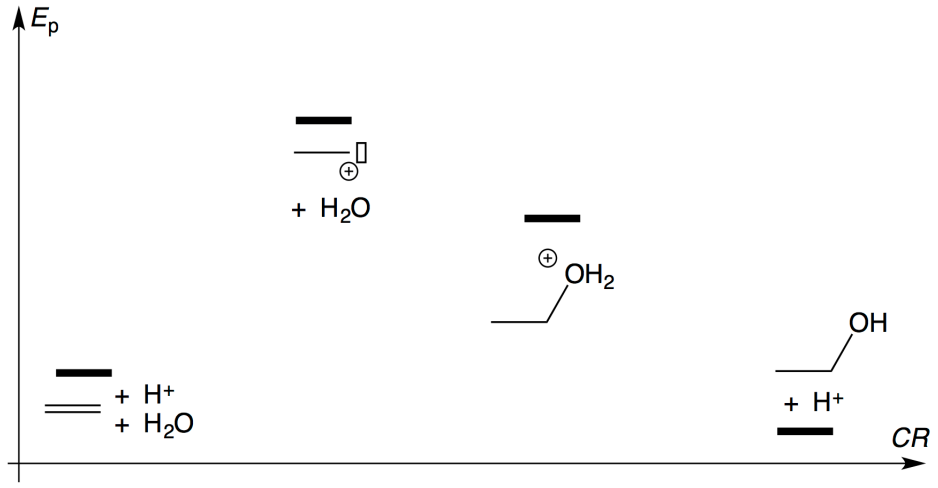
3/ **Déprotonation / régénération de H^+ (catalyseur)**

♠ Nécessité absolue d'un catalyseur acide : H_2O n'est pas suffisamment électrophile pour provoquer directement une Ad_E.

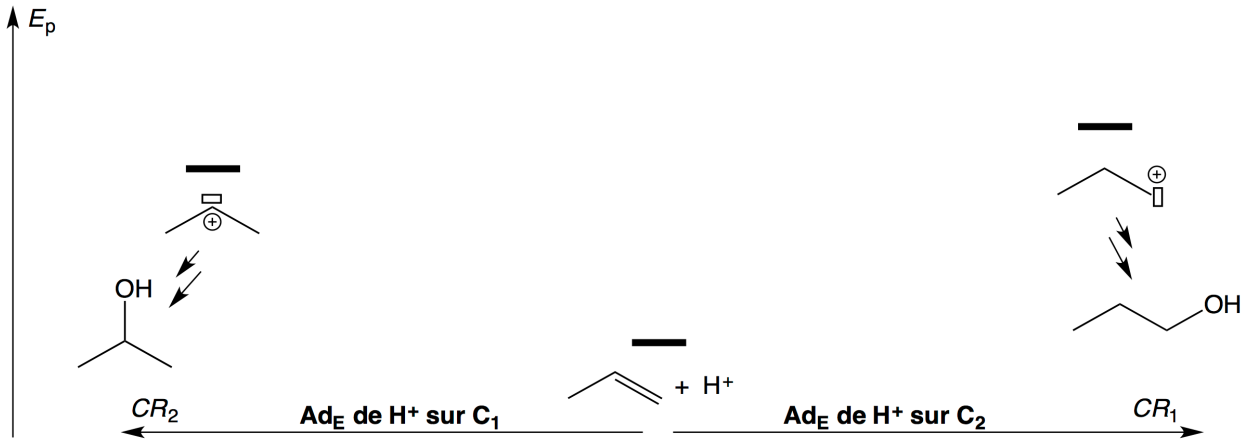
NB : Ce mécanisme est transposable à l'addition de tout dérivé $^{\delta-}A—H^{\delta+}$ sur une liaison double C=C en milieu acide : Br—H, I—H, RO—H (alcools)… Seul le nucléophile attaquant le carbocation est modifié. (Br^-, I^-, ROH)

c- Regioselectivite Markovnikov

+ Profil réactionnel :



+ **Focus sur l'ECD : formation du carbocation**



Règle de Markovnikov :

Une addition électrophile (A_E) d'un réactif polarisé $^{\delta-}A—H^{\delta+}$ (comme H_2O : HO—H) sur une liaison double dissymétrique est régiosélective : le régioisomère majoritaire est issu du carbocation le plus stable formé lors de l'étape cinétiquement déterminante d'addition de H^+.

On dit donc que **l'hydratation acido-catalysée d'un dérivé éthylénique est régiosélective Markovnikov**.

♠ On ne peut pas raisonner sur les interactions frontalières des réactants pour cette réaction, comme le font allégrement quelques manuels de CPGE… car pour l'ECD, l'état de transition est tardif !!!

+ Exercice maison : Quel est le régiosiomère majoritaire issu de l'hydratation des substrats suivants :

O10

i/ 2-méthylpropène

ii/ 2-bromo-but-1-ène

iii/ (*E*)-1-phénylprop-1-ène

iv/ (*Z*)-1,1,1-trichlorobut-2-ène

d- ABSENCE DE STEREOSELECTIVITE

L'hydratation acido-catalysée d'un dérivé éthylénique n'est pas stéréosélective :

e- REACTIVITE RELATIVE DES ALCENES

+ Constatation expérimentale (hydratation catalysée par H_2SO_4(aq)) :

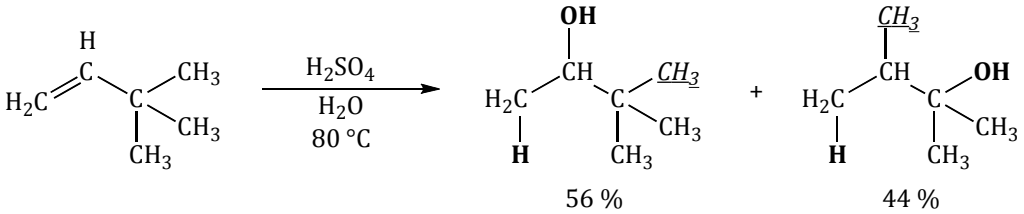
Substrat	$H_2C = CH_2$	$MeHC = CH_2$	$PhHC = CH_2$	$Me_2C = CH_2$
Vitesse relative d'hydratation	1	$1{,}6\times10^{7}$	$1{,}6\times10^{9}$	$2{,}5\times10^{12}$

f- TRANSPOSITION DE CARBOCATIONS

Il arrive parfois que la passage par un carbocation peu stable (primaire ou secondaire) soit suivi, avant l'attaque de H_2O, d'un **réarrangement structural du carbocation**.

Exemple :

O11



Le carbocation se transpose en un carbocation plus stable par migration d'un groupement voisin (souvent un carbanion alkylure R^- ou un ion hydrure H^-) : on parle de *transposition de WAGNER-MEERWEIN*.

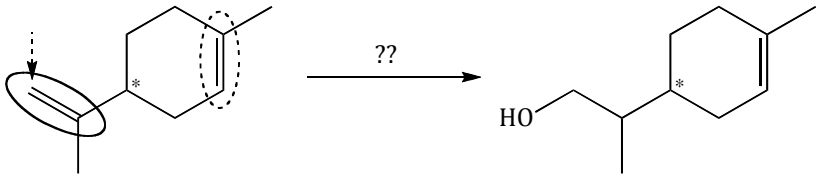
O11 Exercice maison : Quels sont les deux produits majoritaires issus de l'hydratation du 3-méthylbut-1-ène (le 3-méthylbutan-1-ol n'en fait pas partie) ?

II.3. PROBLEMATIQUE DE REGIOSELECTIVITE POUR L'HYDRATATION DES ALCENES

+ Exemple de la première étape de la synthèse de la Juvabione

La Juvabione est une hormone à l'origine de la morphogénèse chez certains insectes ; elle peut être synthétisée à partir du limonène. La 1ère étape correspond à une **hydratation anti-Markovnikov** d'une des deux liaisons doubles du limonène :

Limonène
(mélange de 2 énantiomères)



+ Objectif : **Addition de H—OH** avec **régiosélectivité *anti-Markovnikov***, et **chimio-sélectivité en faveur des liaisons doubles peu substituées**.

Cette étape présente un cahier des charges très complexe dans l'état actuel de vos connaissances en chimie organique.

+ La solution ?

Il faut employer un réactif dont le centre électrophile :

1°)

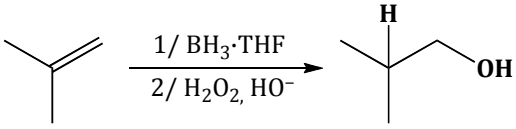
2°)

3°)

II.4. LA REACTION D'HYDROBORATION-OXYDATION : HYDRATATION ANTI-MARKOVNIKOV

a- BILAN ET CONDITIONS OPERATOIRES

+ En laboratoire, la fabrication des alcools *anti-Markovnikov* à partir des alcènes peut faire appel à la réaction d'hydroboration/oxydation, effectuée en deux étapes « one pot », c'est-à-dire sans isolement de l'intermédiaire formé :



O13

Réaction d'hydroboration-oxydation des alcènes :

+ **Par hydroboration-oxydation, on peut hydrater les dérivés éthyléniques en alcools *anti*-Markovnikov** :

1ère étape (hydroboration) : **addition du diborane B_2H_6 dans le THF, d'un adduit borane/base de Lewis BH_3·THF ou BH_3·SMe_2, ou encore d'un dialkylborane encombré $(R')_2B$-H) et formation d'un organoborane R_3B.**

2ème étape (oxydation) : **oxydation de l'organoborane par le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) en milieu basique.**

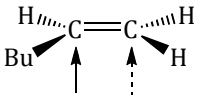
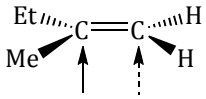
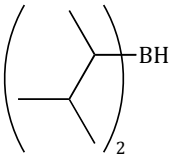
b- SCHEMA MECANISTIQUE ET SELECTIVITE DE L'HYDROBORATION

NB : Le schéma mécanistique suivant est au programme, mais il est réfuté par l'expérience (BH_3 ne s'additionne notablement sur une double-liaison que sous la forme d'un adduit de Lewis…).

+ **Schéma mécanistique simplifié** :

BH_3 est un acide de Lewis qui est susceptible de former un adduit de Lewis avec le dérivé éthylénique, base de Lewis. Dès lors, l'atome de bore se fixe à un des atomes de carbone et la liaison B—H s'additionne sur la double liaison :

O12 + **Interprétation de la régiosélectivité *anti*-Markovnikov** :

Substrat / Réactif		
$BH_3 \cdot THF$ (1/3 eq)	6% : 94%	1% : 99%
 (1 eq)	1% : 99%	<0,5% : >99,5%

La réaction d'hydroboration est sous contrôle

L'atome de bore se fixe sur le carbone le moins encombré, d'autant plus sélectivement que le borane réactif est lui-même encombré (dialkylboranes).

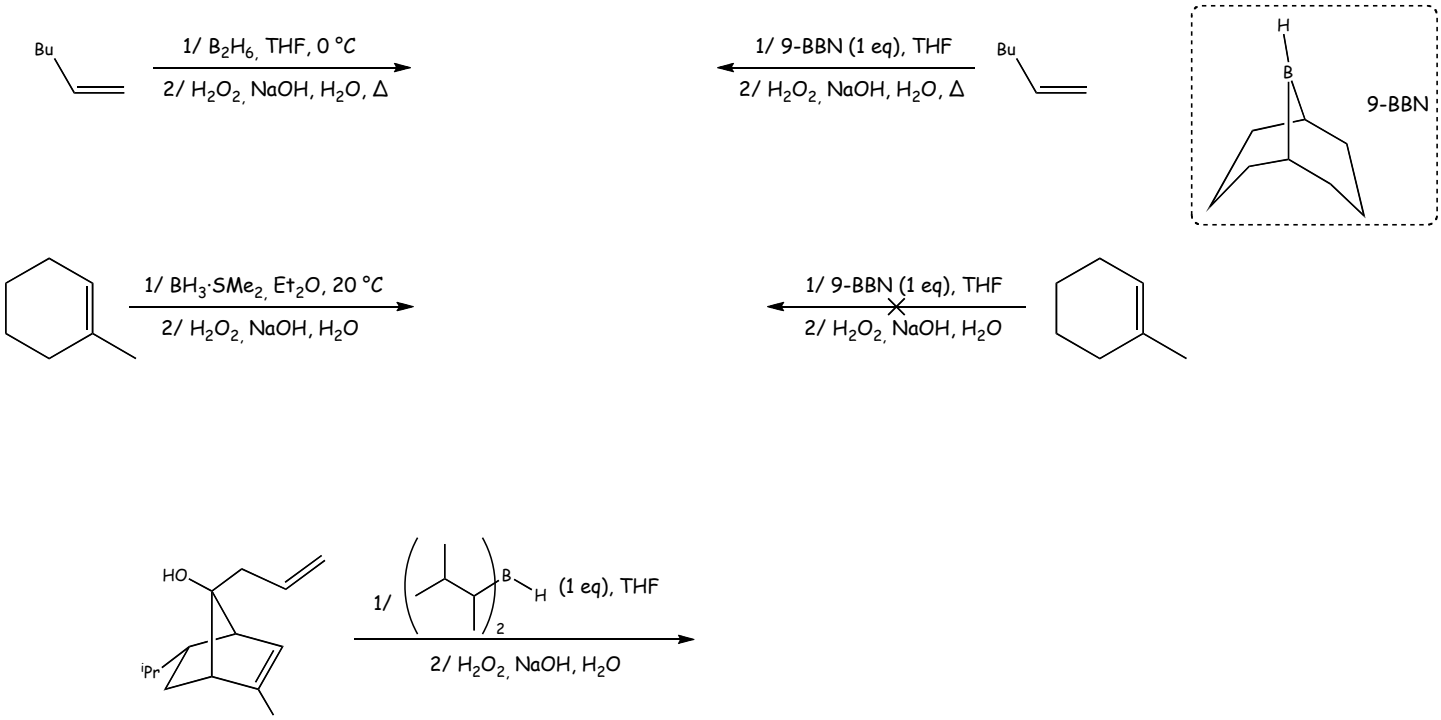
NB : BH_3 n'est pas encombré → sa première addition n'est que très peu régiosélective. En revanche, dès la seconde addition de l'organoborane ainsi formé à la première étape, la régiosélectivité devient élevée. En moyenne sur l'ensemble des trois additions, la régiosélectivité reste élevée.

O13 + ***Syn*-stéréosélectivité** :

La réaction d'hydroboration-oxydation est, comme l'étape d'hydroboration, stéréospécifique *syn* :

Exercice maison : Expliquer en quoi la réaction d'hydroboration-oxydation permet de mener à bien l'hydratation régio-sélective anti-Markovnikov de la première étape de la synthèse de la Juvabione à partir du limonène (double régiosélectivité).

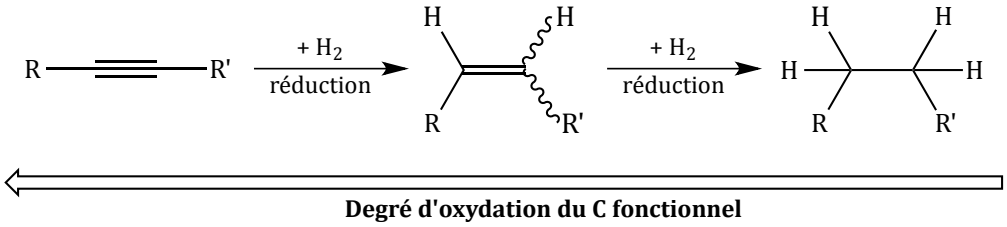
Exemples :



III. REDUCTION DES DERIVES ETHYLENIQUES ET ACETYLENIQUES

III.1. DES ALCYNES AUX ALCENES AUX ALCANES

a- OXYDO-REDUCTION DES HYDROCARBURES

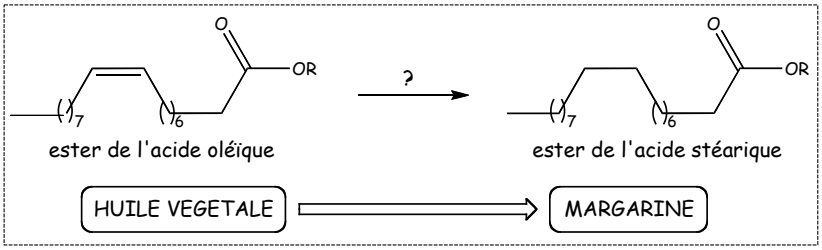


La réaction de réduction d'un alcyne en alcène, puis d'un alcène en alcane, correspond formellement à l'**addition de H_2 (réducteur) sur la liaison multiple C≡C ou C=C**.

b- EXEMPLE INDUSTRIEL

Des espèces végétales comme le soja, le tournesol… sont des sources importantes d'huile végétale, composées d'esters d'acides gras insaturés comme l'acide oléïque. Les graisses animales sont quant à elles sources d'esters d'acides gras saturés comme l'acide stéarique ; ils font partie des constituants de la crème, du beurre…

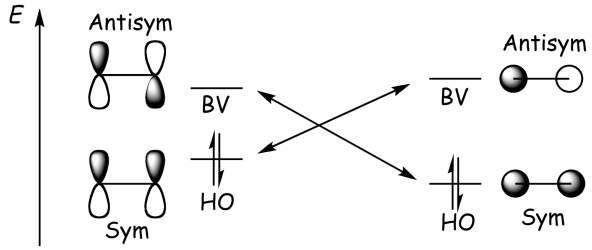
Des substituts de beurre, les margarines, peuvent être obtenus industriellement par réduction des insaturations (liaisons doubles C=C, plus rarement liaisons triples C≡C) de ces esters d'acides gras insaturés :



III.2. L'HYDROGENATION DES ALCENES : UNE REACTION CINETIQUEMENT BLOQUEE

+ Interactions frontalières lors de l'addition de H_2 sur une liaison double C=C :

On modélise le composé éthylénique par l'éthène, dont on connait les orbitales frontières, de symétrie π, transposables à tout composé éthylénique. L'approche réactionnelle est la suivante :



+ Conclusion : Les interactions frontalières sont nulles, de sorte que **la réaction n'est pas cinétiquement favorable**, même si elle est extrêmement favorable thermodynamiquement ($K^\circ > 10^{20}$!!). Le chemin réactionnel doit donc être modifié : c'est l'enjeu de la **catalyse**.

III.3. HYDROGENATION CATALYTIQUE DES LIAISONS DOUBLES C=C

a- BILAN ET CONDITIONS

Réaction d'hydrogénation catalytique des alcènes :

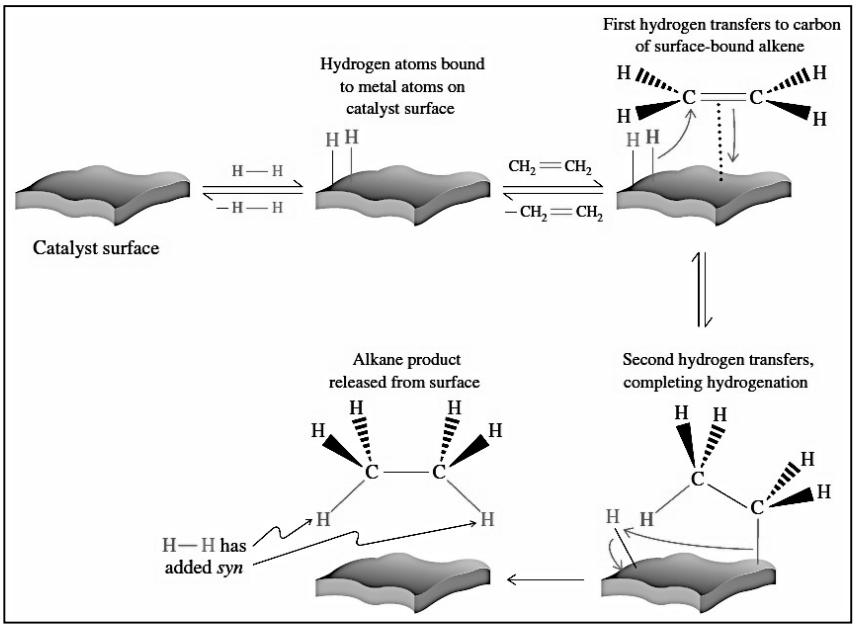
Le dihydrogène H_2 réduit les liaisons doubles C=C de façon quantitative, **en présence d'un catalyseur métal de transition** : **palladium** déposé **sur** du **charbon** (**Pd/C**), **platine** généré par hydrogénation de PtO_2 *in situ* (**catalyseur d'Adams**), nickel spongieux (**nickel de Raney**) :

Remarque : Il s'agit de **catalyse hétérogène**, car **le catalyseur se trouve dans une phase distincte de celle de l'alcène**. La catalyse homogène d'hydrogénation sera étudiée en fin d'année, mais n'est appliquée dans l'industrie que pour des hydrogénations très sélectives à petits tonnages (industrie pharmaceutique typiquement).

b- MECANISME SCHEMATIQUE ET STEREOSPECIFICITE *SYN*

+ La réaction d'hydrogénation n'a pas directement lieu entre les deux réactants, mais entre les **réactants adsorbés** (liés par liaison covalente ou de Van der Waals) à la surface du catalyseur.

O14 On distingue différentes phases mécanistiques :



1/

2/

3/

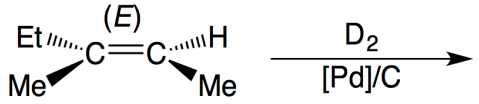
4/

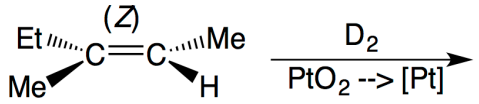
O15

Stéréospécificité de l'hydrogénation catalytique des alcènes :

L'hydrogénation catalytique des dérivés éthyléniques est une **réaction …… : les deux atomes de H s'additionnent du même côté de la liaison C=C**.

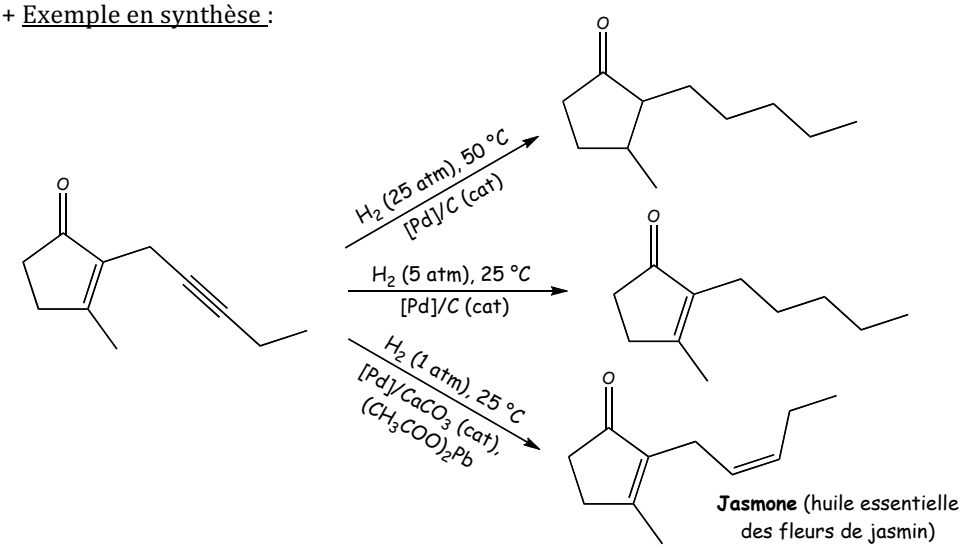
Exemples :





III.4. CHIMIOSELECTIVITE

+ Exemple en synthèse :



+ **Contrôle stérique et chimiosélectivité** :

La réaction d'hydrogénation est sous contrôle stérique : sous pression modérée de H_2, **les liaisons multiples peu encombrées subissent plus facilement une hydrogénation**. En pratique, l'ordre de réactivité est le suivant :

+ En présence d'un catalyseur métal de transition ([Pd]/C, [Ni] de Raney, [Pt]…), **les liaisons triples C≡C sont totalement réduites par le biais de deux réactions d'hydrogénation successives en liaisons simples C—C**, dans des conditions douces :

O16 + **Chimiosélectivité de réduction d'une liaison triple C≡C** :

En présence de **palladium désactivé** (empoisonné à l'acétate de plomb), appelé palladium de Lindlar (**[Pd] de Lindlar**), on assiste à une **mono-hydrogénation des alcynes** (obtention d'un dérivé éthylénique). Les liaisons doubles C=C ne sont pas réduites dans ces conditions :

La réaction est **stéréosélective syn** : on obtient l'**alcène *cis*, de configuration** (**Z**).

IV. OXYDATION DES DERIVES ETHYLENIQUES

IV.1. FORMATION ET OUVERTURE D'EPOXYDES

a- *SYN*-EPOXYDATION

+ Les **peracides** (ou acides peroxycarboxyliques) sont des acides carboxyliques *per*-oxygénés :

Le peracide le plus employé est l'**acide *méta*-chloroperbenzoïque ou *m*CPBA**, qui est un solide :

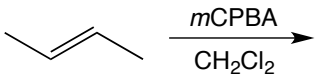
Syn-époxydation des alcènes :

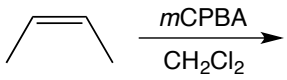
L'action d'un peracide sur un dérivé éthylénique conduit à la formation d'un époxyde par *syn*-addition :

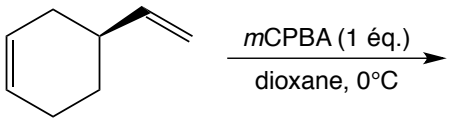
La réaction est ; en revanche, les deux faces peuvent subir l'addition de façon équiprobable.

O18 + Régiosélectivité : **la *syn*-époxydation est d'autant plus rapide que la liaison C=C est riche en électrons**, donc d'autant plus rapide qu'elle est substituée par des groupements électrodonneurs.

+ Exemples :

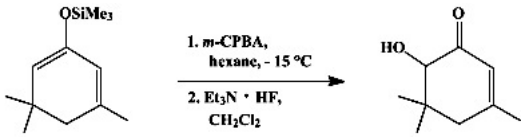






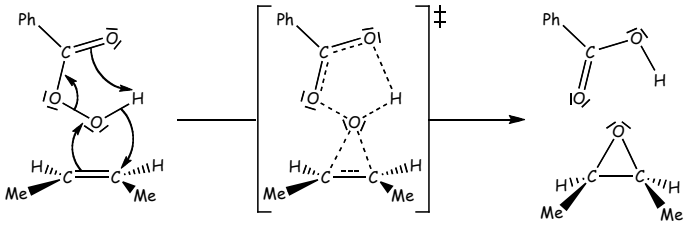
+ Analyse documentaire : mise en œuvre expérimentale de la *syn*-époxydation

O17 *Dans le protocole suivant issu de la littérature, identifier les produits formés à l'issue de la première étape ; quel est le rôle du sulfite de sodium (réducteur modéré) puis de l'hydrogénocarbonate de sodium introduits lors du traitement du brut réactionnel ?*



Dans un ballon tricol de 500 mL, placé sous atmosphère de diazote, introduire 300 mL d'hexane séché sur chlorure de calcium, puis 10,0 g (47,5 mmol) de 4,6,6-triméthyl-2-triméthylsilyloxycyclohexa-1,3-diène (alcène de départ). Refroidir le mélange dans un bain méthanol-glace à – 15 °C. Sous agitation magnétique, introduire un mélange de 10,6 g (52,3 mmol) d'acide meta-chloro-perbenzoïque (mCPBA) dans 50 mL d'hexane sec, en 2 minutes. Agiter la suspension à – 15 °C pendant 20 minutes, puis pendant deux heures à 30 °C. Filtrer la suspension, puis traiter le filtrat avec successivement 30 mL d'eau froide, 30 mL de solution de sulfite de sodium à 10 %, 30 mL de solution d'hydrogénocarbonate de sodium à 10 %, puis 30 mL de solution saturée de chlorure de sodium. Evaporer le solvant sous pression réduite en utilisant un évaporateur rotatif. Le produit brut est directement utilisé pour l'étape suivante permettant d'obtenir le produit final.

+ Mécanisme : Ce mécanisme, hors-programme, explique la stéréospécificité SYN de la réaction. Deux énantiomères de l'époxyde sont obtenus, selon la face d'attaque de l'alcène par le peracide.



b- OUVERTURE DES EPOXYDES EN MILIEU BASIQUE

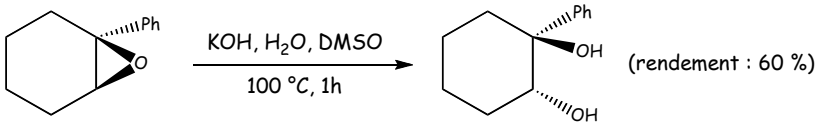
+ Electrophilie des époxydes :

Les époxydes sont des **électrophiles ambidents** : les deux atomes de carbone du cycle sont des sites électrophiles, **susceptibles de subir une réaction de S_N**.

+ Ouverture des époxydes en milieu basique aqueux : **les ions HO^- sont de bons nucléophiles → S_N2**

Exemple :

O19



Ouverture des époxydes en milieu basique aqueux :

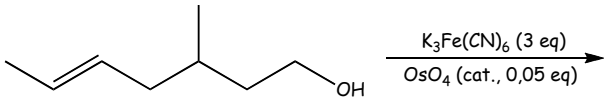
En milieu basique aqueux, **l'hydrolyse des époxydes conduit à un 1,2-diol** (diol vicinal), selon une réaction de **S_N2** :

L'attaque nucléophile a préférentiellement lieu sur le carbone fonctionnel de l'époxyde le moins encombré (**régiosélectivité partielle**), et est **stéréospécifique *anti***.

IV.2. DIHYDROXYLATION : ENJEU STEREOCHIMIQUE

a- *SYN*-DIHYDROXYLATION : OBTENTION D'UN *CIS*-1,2-DIOL (RAPPEL)

Exemple :



(88%)

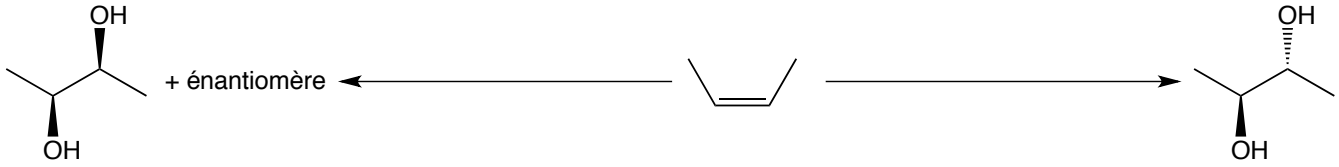
<u>*Syn*-dihydroxylation des alcènes</u> :

Un dérivé éthylénique peut être oxydé en diol vicinal par action d'un oxydant stoechiométrique (peroxydes : ^tBuOOH, H_2O_2 ; oxydants à base de Fe^{III}…), **en présence catalytique de tétroxyde d'osmium OsO_4** :

Cette réaction est *syn*-stéréospécifique : elle conduit exclusivement au diol *cis*.

b- BILAN : SYNTHESE STEREOCONTROLEE D'UN DIOL VICINAL A PARTIR D'UN DERIVE ETHYLENIQUE

Exemple :

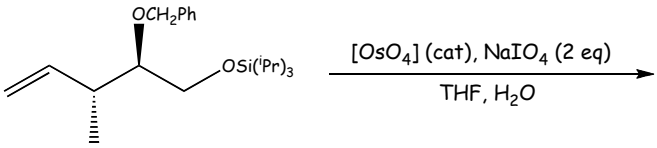


IV.3. CLIVAGE OXYDANT : REACTION DE LEMIEUX-JOHNSON (RAPPEL)

Le clivage d'une liaison double C=C procède par oxydation d'un diol vicinal intermédiaire (non isolé) **par action du periodate de sodium (Na^+, IO_4^-) en présence de OsO_4. Les conditions d'oxydation sont telles qu'on obtient** en général **deux dérivés carbonylés (aldéhyde(s) et/ou cétone(s))**.

<u>NB</u> : On parle d'**oxydation non-ménagée**, car le squelette carboné du substrat n'est pas conservé.

<u>Exemple</u> (pris dans la synthèse de la Spongistatine 1 (antitumoral) par Y. Kishi) :



<u>NB</u> : OsO_4 est en quantité catalytique car IO_4^- joue le rôle de co-oxydant stœchiométrique dans l'étape de *syn*-dihydroxylation, avant d'être l'oxydant responsable du clivage du diol vicinal formé.

L'ESSENTIEL EN DIX QUESTIONS…

1. Quelles sont les conditions réactionnelles relatives aux transformations suivantes sur les alcènes : hydratation Markovnikov, hydratation anti-Markovnikov, réduction en alcane, époxydation, syn-dihydroxylation, anti-dihydroxylation, réaction de Lemieux-Johnson ?
2. Savez-vous illustrer et expliquer la notion de réaction régiosélective sur l'exemple de l'hydratation acido-catalysée et de l'hydroboration-oxydation d'un alcène dissymétrique, à l'aide d'outils propres au contrôle cinétique (postulat de Hammond, effets stériques) ?
3. Quel est l'énoncé de la règle de Markovnikov ?
4. Savez-vous expliquer que l'hydratation acido-catalysée du 3,3-diméthylbut-1-ène conduise majoritairement au 2,3-diméthylbutan-2-ol ?
5. Savez-vous illustrer et expliquer la notion de réaction stéréosélective sur des exemples divers de réactions d'addition sur les alcènes : hydrogénation catalytique, hydroboration, époxydation, *syn*- et *anti*-dihydroxylation ?
6. Savez-vous illustrer le concept de chimiosélectivité sur la réaction d'hydrogénation d'un alcyne ?
7. Savez-vous schématiser le mécanisme d'hydratation acido-catalysée d'un alcène ?
8. Savez-vous schématiser le mécanisme d'hydroboration d'un alcène par BH_3 ?
9. Savez-vous schématiser et décrire le mécanisme d'hydrogénation d'un alcène en catalyse hétérogène ?
10. Savez-vous schématiser le mécanisme d'ouverture d'un époxyde en milieu basique aqueux ?