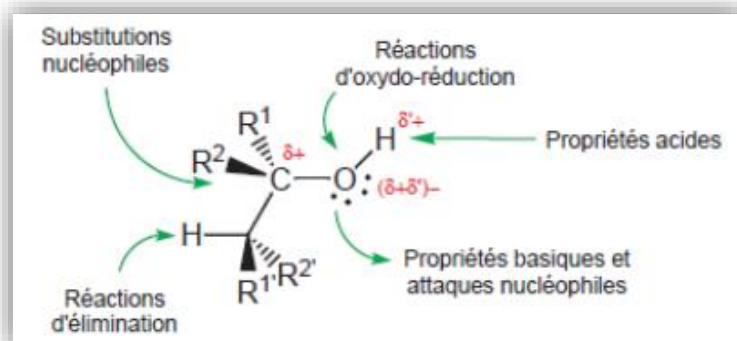


## I. LES ALCOOLS

### A. Caractéristiques

- ✓ C'est une fonction chimique, portée par un carbone de géométrie tétraédrique ( $sp^3$ ). On les note **R-OH**.  
Il existe des alcools particuliers : les phénols. Ce sont des alcools liés à un carbone trigonal  $sp^2$  (alcools liés à un benzène).
- ✓ Au niveau de l'électronégativité, l'oxygène étant plus électronégatif que le carbone, on a une **polarisation de la liaison C-O**.
- ✓ Globalement les alcools ont une **géométrie tétraédrique de type  $sp^3$**  (en effet l'oxygène de l'alcool fait 2 liaison et possède deux doublets non liants, donc la VSEPR sera AX2E2,  $n+m-1=3$  donc ils sont bien hybridés  $sp^3$ ).
- ✓ Ils peuvent former des **liaisons hydrogènes** ce qui explique le point d'ébullition élevé des alcools.

Réactions possibles :



### B. Acidité des alcools

- ✚ La présence d'un atome d'hydrogène lié à l'atome d'oxygène confère aux alcools des propriétés acides. La polarisation de la liaison O-H liée à la différence d'électronégativité des deux atomes qui la compose prédispose à la rupture hétérolytique de cette liaison.
- ✚ **Le Pka des alcools est entre 16 et 18**, ce sont par conséquent des **acides faibles** et leurs bases conjuguées (les alcoolates  $\rightarrow R-O^-$ ) sont des bases fortes.  
Le Pka du phénol est un peu plus bas du à la **stabilisation de la base** conjugué par **mésomérie**. C'est par conséquent un acide plus marqué, le proton sera arraché plus facilement.

Deux possibilités pour déprotoner un alcool :

- Utiliser une **base forte** comme par exemple NaH ou BuLi
- Utiliser un **métal** et faire une réaction d'oxydoréduction

### C. Basicité des alcools

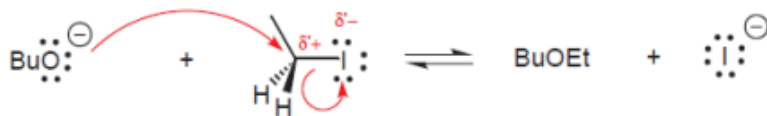
- ✚ L'alcool est **amphotère** (il peut se comporter comme une base ou comme un acide).
- ✚ L'existence des deux **doublets non liants** sur l'atome d'oxygène est à l'origine du **caractère basique** des alcools.  
Grace à ses DNL il peut piéger un proton pour former **un ion oxonium ( $H_3O^+$ )**. Ces ions oxoniums sont les **acides conjugués des alcools**, leur pka est très bas (-2), ce sont des **acides forts**.
- ✚ De manière générale, les alcools sont peu basiques et peu acides. C'est pour ça qu'ils sont souvent utilisés comme **solvant polaire protique**.

En revanche les **alcoolates** et les **ions oxoniums** sont des espèces très réactives, **ce sont eux qui contrôlent la réactivité des alcools**.

#### D. Nucléophilie

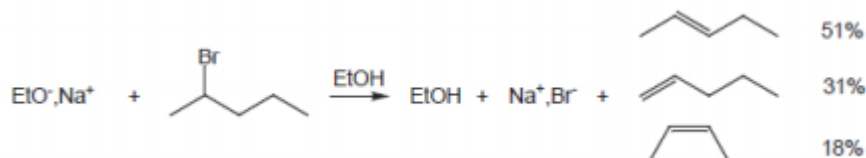
- ✚ L'existence des deux **doublets non liants** sur l'atome d'oxygène est aussi à l'origine du **caractère nucléophile** des alcools.
- ✚ La **nucléophilie** va surtout s'exprimer avec les **alcoolates** ( $O^-$ ) peu encombrés. Elle sera souvent en compétition avec la basicité.

Exemple de substitution nucléophile avec un alcoolate :  
→ La synthèse de Williamson ( $RO^- + R'X \rightarrow ROR' + X^-$ )



Dans cette synthèse, l'alcoolate va réagir sur un dérivé halogéné par **substitution nucléophile**. On obtient un éther et un halogène.

Quand on a un dérivé halogéné secondaire ou tertiaire on va avoir **compétition entre substitution et élimination** (même si la substitution reste majoritaire).

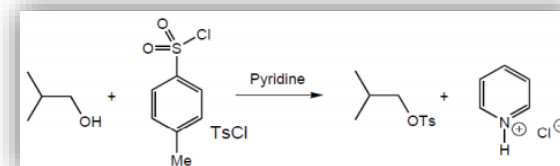


#### E. Nucléofugacité

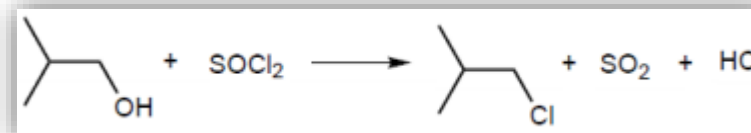
- ✚ Le groupement **OH** est un **très mauvais groupe partant** donc un très mauvais nucléofuge.
- ✚ Si on veut faire partir un alcool, il faut des **conditions acides** (donc donner du  $H^+$  à notre alcool) pour former l'**ion oxonium** ( $R-H_2O^+$ ) qui lui est un **bon nucléofuge**.

Cependant il n'est pas toujours possible de travailler en milieu acide, on peut alors utiliser des subterfuges ou on va **transformer notre alcool en le couplant à d'autres molécules**.

- Ici par exemple la molécule formée en ajoutant le **Ts** est un très bon nucléofuge



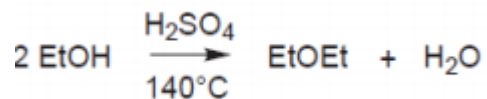
- On peut aussi transformer les alcools en dérivés chlorés grâce au **SOCl<sub>2</sub>** par **SN**.



## F. Déshydratation intermoléculaire et intramoléculaire

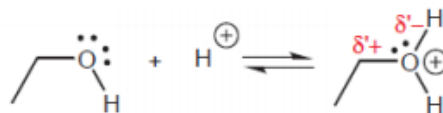
La déshydratation est une réaction qui va se produire quand on a un alcool et du chauffage. Le principe de cette réaction est d'**enlever une molécule d'eau à notre alcool pour former un alcène**. On peut aussi obtenir un **dérivé halogéné** ou un **éther-oxyde** (qui va se déprotoner pour former un éther).

- On peut observer tout d'abord des **déshydratations intermoléculaires** ( $2\text{ROH} \rightarrow \text{ROR} + \text{H}_2\text{O}$ ) où une molécule va réagir sur une autre pour créer un alcène.  
Cette réaction va nécessiter une **catalyse acide** pour faire partir le groupement OH. Cette catalyse sera restituée à la fin de la réaction.

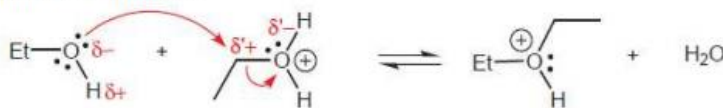


### Mécanisme :

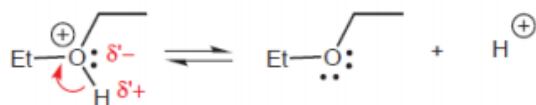
Etape 1 : Protonation de l'alcool



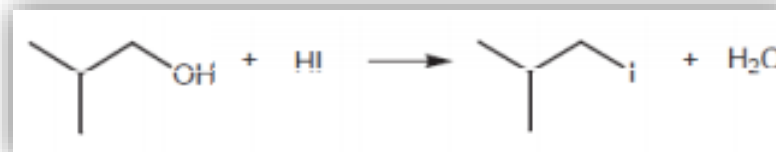
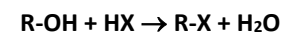
Etape 2 : Substitution nucléophile de l'alcool sur l'alcool protoné. **Mécanisme S<sub>N</sub>2**.  
Etape cinétiquement déterminante.



Etape 3 : Déprotonation de l'éther-oxyde



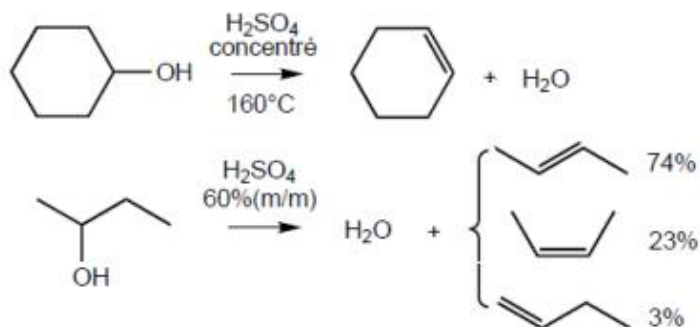
- Si on a un **alcool secondaire ou tertiaire**, cette réaction de déshydratations va passer par un mécanisme de type **SN1** qui aboutit à un éther oxyde. (Cela nécessite toujours la présence d'une catalyse acide).
- Les déshydratations des alcools permettent aussi de **former des dérivés halogénés** quand on est en présence d'halogènes. Il peut y avoir une **compétition** entre la formation d'éther-oxydes et la formation de dérivés halogénés. Il faut savoir que **les halogènes sont de meilleurs nucléophiles que les alcools** donc la réaction formera majoritairement des dérivés halogénés.



✚ On peut aussi observer des **déshydratations intramoléculaires** ou la réaction se fait dans la molécule elle-même.

En présence **d'acide** et en **chauffant**, on peut avoir une élimination (c'est une exception normalement pour les éliminations il faut une base).

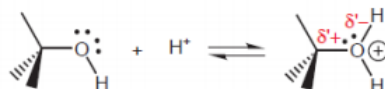
On formera l'alcène le plus substitué et de configuration **E**.



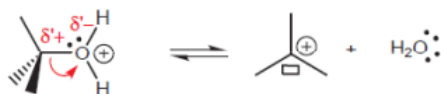
Cette réaction est compétitive avec la réaction de substitution nucléophile. L'élimination intramoléculaire se fera surtout avec des **alcools tertiaires** (mécanisme E1).

**Mécanisme:**  
**Réaction d'élimination**

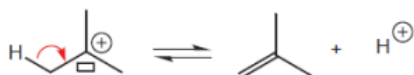
*Etape 1 : Protonation de l'alcool*



*Etape 2 : Formation du carbocation. Etape cinétiquement déterminante monomoléculaire E1.*

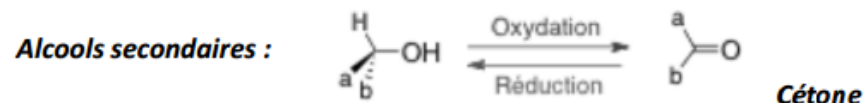
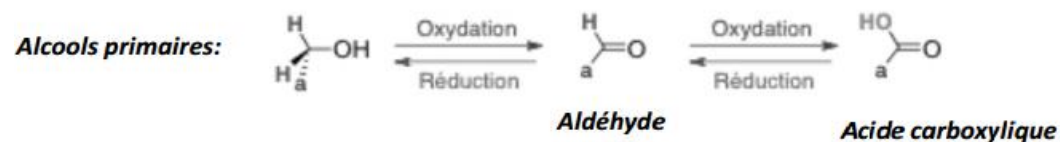


*Etape 3 : Elimination d'un proton.*



G. Oxydation des alcools

Les alcools sont des substrats facilement oxydables. Suivant la classe de l'alcool, on va avoir différents oxydants et ils vont donner différents produits.



**NB : Les alcools tertiaires ne peuvent pas être oxydés.**

On distingue deux types d'oxydants :

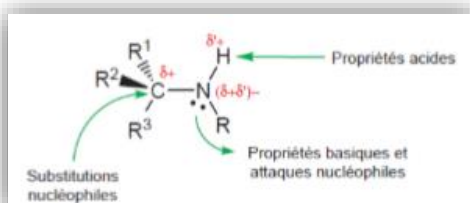
- ♣ **Oxydants forts** :  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  et  $\text{KMnO}_4$  : ils oxydent les alcools primaires en acides carboxyliques et les alcools secondaires en cétones.
- ♣ **Oxydants plus doux** :  $\text{CrO}_3$  / *Pyridine* : ils oxydent les alcools primaires en aldéhydes.

## II. LES AMINES

### A. Caractéristiques

- ✓ C'est une fonction chimique qui dérive de l'ammoniac (NH<sub>3</sub>) dont les atomes d'hydrogènes sont remplacés par des groupements alkyls.
- ✓ On distingue deux classes d'amines, les **aliphatiques** qui portent des groupements alkyls et les **aromatiques**.
- ✓ Si l'on fait l'analogie avec la fonction alcool l'amine est un peu moins électronégative que l'oxygène, mais elle reste plus électronégative que le carbone donc on aura une polarisation de la liaison C-N qui va rendre le **carbone électrophile** (déficient en électron) et l'**azote nucléophile**.
- ✓ De manière générale, les amines ont une **structure tétraédrique quand elles sont sous hybridation sp<sup>3</sup>**, le dnl occupant l'un des angles du tétraèdre.
- ✓ Il faut savoir que **la liaison C-N est plus faible que la liaison C-O**, ce qui signifie que la **rupture de C-N sera plus facile**.
- ✓ De plus, les amines tertiaires, à moins qu'elles ne soient bloquées dans un cycle, ne seront **pas des composés chiraux**, même avec des substituants différents. En effet, à T° ambiante, on a un **phénomène d'interconversion rapide** correspondant au basculement du dnl. Cela induit un équilibre : **la structure n'est pas figée**.

#### Réactivité



### B. Acidité des amines

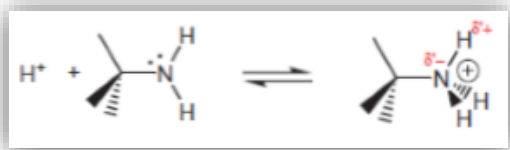
- ✚ La présence éventuelle d'un **atome d'hydrogène lié à l'azote** (amines primaires et secondaires) confère aux amines de **propriétés acides**.
- ✚ Si on fait une comparaison par rapport aux alcools dont le pka oscille entre 16 et 18, **l'acidité des amines est très faible** (pka = 35-38). En revanche les **bases conjuguées** des amines (les amidures) sont des bases **très fortes**.  
→ On se servira plus des amines en tant que base qu'en tant qu'acide.
- ✚ Généralement, en synthèse organique, **la déprotonation quantitative des amines se fait par des bases très fortes** telles que les organolithiens (R-Li).  
Ces derniers vont arracher les protons des amines pour former le **LDA** (base forte).

### C. Caractère basique

- ✚ On sait que les amines sont des composés **amphotères**.
- ✚ **La présence d'un dnl sur l'azote va lui permettre de capter des protons d'autant plus facilement que l'amine sera substitué** (donc qu'elle a d'effet +I).
- ✚ En raison de l'électronégativité plus faible de l'azote par rapport à l'oxygène, **les amines seront également des bases plus fortes que les alcools**, c'est-à-dire que leur **dnl sera plus disponible pour capter des protons** (ce seront aussi de meilleurs nucléophiles).  
Le pka des **alkylammoniums** (acides conjugués des amines un azote faisant une liaison avec 3 chaînes carbonées et 1 hydrogène et portant une charge formelle +) est d'environ **10-11** (alors qu'il est de -2 pour les

oxoniums). Les alkylammoniums se forment moins bien que les oxoniums.

- ✚ L' $\text{Et}_3\text{NH}^+$  (amine trisubstituée) est une base considérée comme faible, mais **on l'utilise souvent pour piéger les protons**. En effet les amines trisubstituées viennent capter les protons des acides halogénés pour former des ammoniums quaternaires conjugués.

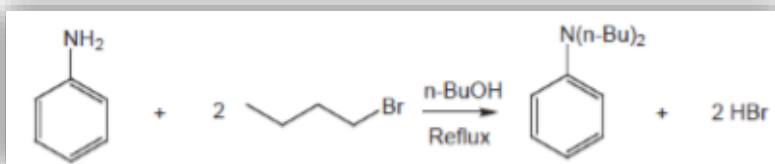


- ✚ Les **amines aromatiques** sont beaucoup **moins basiques** ( $\text{pK}_a=3-5$ ), car le  $\text{dnl}$  de l'azote est délocalisé par effet mésomère sur l'ensemble du cycle aromatique. De ce fait, la densité électronique est affaiblie et **le  $\text{dnl}$  sera moins disponible pour capter un proton**.

#### D. Nucléophilie

La nucléophilie des amines est également **liée à l'existence de leur  $\text{dnl}$** . Contrairement aux alcools, **les amines peuvent jouer le rôle de nucléophiles relativement facilement**, sans passer nécessairement par les bases conjuguées.

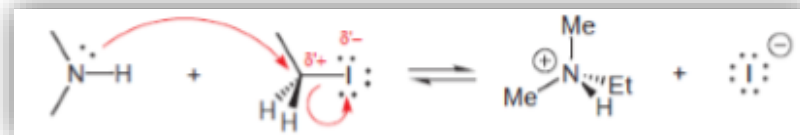
- Réaction de  $\text{S}_\text{N}$  des amines sur des dérivés halogénés (synthèse d'Hoffmann) :



- Les amines jouent le rôle de nucléophile et vont attaquer le centre électrophile constitué par le carbone.
- On a utilisé ici de l'alcool comme solvant, mais **même s'il est en large excès, il ne va pas réagir**, en effet les **amines sont beaucoup plus nucléophiles que les alcools** donc seul l'amine réagit.
- Cette polysubstitution donne deux HBr. Cette réaction n'est pas spécifique, l'amine attaque une fois le dérivé halogéné puis le réattaque automatiquement une seconde fois.
- Le contrôle de ces réactions est difficile, **on n'arrive pas à avoir de monosubstitution**.

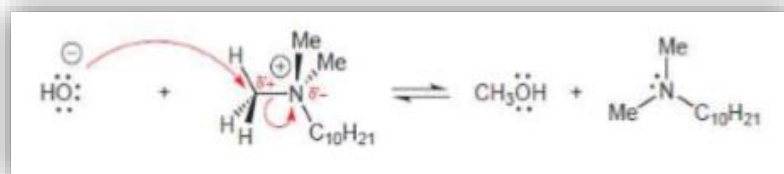
Mécanisme général de la synthèse d'Hoffmann :

- Attaque d'un dérivé halogéné
- Formation d'un ammonium quaternaire protoné
- Cet ammonium ne va pas se déprotoner facilement (il faudra utiliser un autre mécanisme), en effet du fait du caractère basique les amines tertiaires aiment garder leurs protons.



### E. Nucléofugacité

- Les amines peuvent jouer le rôle de **nucléofuge**.
- NH<sub>3</sub> est un très mauvais groupe partant** (c'est plutôt un bon nucléophile). Cependant, comme on a fait avec les alcools protonés (OH est un très mauvais groupe partant alors que H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> qui est l'ion oxonium est un bon nucléofuge) **on peut en faire un bon groupe partant en formant une amine protonée**.
- En milieu basique**, les ammoniums quaternaires (tétrasubstitués) peuvent donner lieu à la **formation d'alcool par S<sub>N</sub>2** :
  - Ici, l'**OH<sup>-</sup>** (*base forte*) joue le rôle du **nucléophile**, tandis que **l'ammonium quaternaire** constitue le **nucléofuge**
  - On forme du méthanol et une amine tertiaire

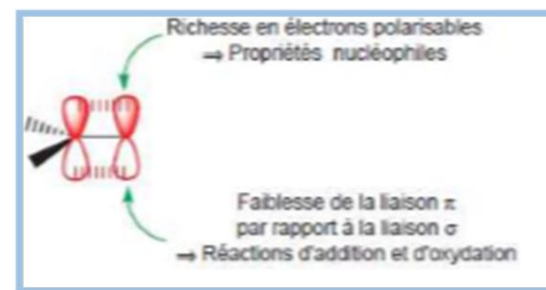


**NB : Si l'amine tertiaire est un mauvais groupe partant l'amine quaternaire est un excellent nucléofuge.**

## III LES ALCENES

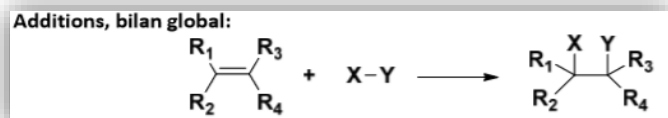
### A. Caractéristiques

- ✓ Les alcènes sont des **hydrocarbures insaturés** comprenant **au moins une double liaison C=C**.  
On les appelle également hydrocarbures éthyléniques ou oléfines.
- ✓ Le carbone engagé dans la double liaison est **hybridé sp<sup>2</sup>** c'est-à-dire qu'il possède **trois OH sp<sup>2</sup>** disposées dans le plan plus **une OA p pure**.
- ✓ **De manière générale les double liaisons sont plus courtes que les simples liaisons et leur énergie est supérieure** (cependant une liaison  $\pi$  possède une énergie plus faible que la liaison  $\sigma$ , elle est donc plus fragile).  
→ Cela implique une certaine réactivité au sein des doubles liaisons.
- ✓ La richesse en électron de la **double liaison** lui confère des **propriétés nucléophiles** mais la fragilité de la liaison  $\pi$  va aussi permettre des **réactions d'addition et d'oxydation**.



## B. Addition des alcènes

### 1) Addition (bilan global)



- ✚ C'est la rupture d'un système  $\pi$  pour former deux liaisons  $\sigma$ .
- ✚ Les alcènes vont se comporter comme des nucléophiles face à des électrophiles.
- ✚ Les problèmes principaux rencontrés **dans le cas d'alcènes dissymétriques** seront liés à la **régiosélectivité** (le X peut se lier d'un côté ou de l'autre de la double liaison) et à la **stéréospécificité** (l'addition de X et Y peut se faire **du même côté de la double liaison** → **en syn**, ou **du côté opposé** → **en anti**)

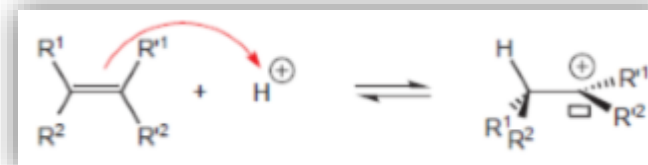
NB : Si les deux carbones de du produit formé sont asymétrique, la réaction d'addition pourra conduire à 4 stéréo-isomères.

### 2) Réactions d'addition des acides halogénés H-X (hydrohalogénéation)

- ✚ Les différents **acides halohydriques HX** (X= Cl, Br, I) s'additionnent sur les alcènes pour former des **dérivés monohalogénés**. HX est une **espèce de type ionique** ( $H^+$  et  $X^-$ ) on va donc avoir un **alcène nucléophile** qui va réagir avec un **proton électrophile**.

### Mécanisme :

- **1<sup>ère</sup> étape** : l'alcène nucléophile réagit avec le proton électrophile. Il va y avoir **rupture du lien  $\pi$**  de la liaison C=C, **formation du lien  $\sigma$  C-H**, processus qui **aboutit à la formation d'un carbocation**.



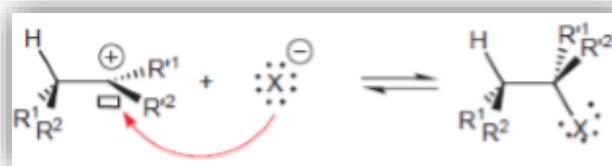
**Problème** : le proton peut se lier d'un côté ou de l'autre de la double liaison → soucis de régiosélectivité.

→ Cette réaction va suivre la **règle de Markovnikov** : c'est le carbocation le plus stable thermodynamiquement qui va se former préférentiellement.

On va donc former généralement le **carbocation le plus substitué** (car il sera stabilisé par des effets +I des groupements alkyls).

**Ce n'est pas toujours vrai s'il y a des effets mésomères stabilisants.**

- **2<sup>ème</sup> étape** : l'ion halogénure nucléophile attaque le carbocation formé



Le carbocation étant plan, le nucléophile peut attaquer du côté inférieur comme du côté supérieur de façon équiprobable. La réaction conduit donc, après la formation du carbocation le plus stable à un **mélange racémique**.



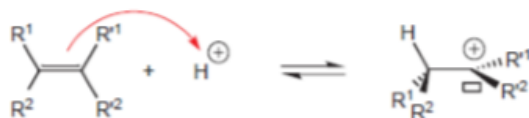
### Caractéristique de la réaction d'hydrohalogénération :

- ☛ Cette réaction est **contrôlée cinétiquement** car c'est l'Ea qui va conditionner son déroulement (et non pas les niveaux d'énergie des produits).  
**L'étape cinétiquement déterminante est la formation du carbocation**, et plus le carbocation sera stable, plus l'Ea sera faible et plus la vitesse de formation sera élevée (postulat de Hammond).
- ☛ Dans le cas de l'addition d'acides halogénés (HX), **du fait que l'on passe systématiquement par un carbocation plan**, la réaction n'est **ni stéréospécifique, ni stéréosélective** : on ne favorise pas la formation stéréo-isomère plutôt qu'un autre.
- ☛ On peut en revanche avoir une **régiosélectivité**, puisqu'on forme toujours le carbocation le plus stable (le plus substitué et le plus soumis à mésomérie).

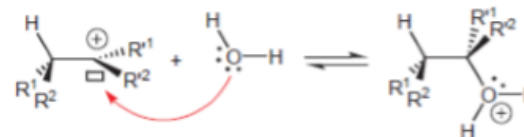
### 3) Addition d'eau en milieu acide (hydratation)

- ✚ Cette addition d'eau sur les alcènes donne accès à des alcools.
- ✚ L'eau étant un mauvais électrophile, cette réaction **nécessite une catalyse d'un acide fort** (comme le  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) permettant d'accélérer la réaction (en effet la réaction ne possédant pas d'électrophile il faut en créer un par l'intermédiaire de la catalyse acide).  
On utilisera ces catalyseur **préférentiellement aux acides halogénés HX** qui eux induiraient une compétition hydrohalogénéation/hydratation. En effet **l'halogène est un bon nucléophile contrairement à  $\text{HSO}_4^-$** .

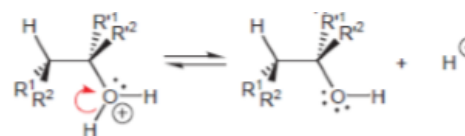
**1<sup>ère</sup> étape** : L'addition d'un proton conduit à la formation d'un carbocation



**2<sup>ème</sup> étape** : L'eau nucléophile attaque le carbocation plan (des deux côtés de façon équiprobable) menant à un adduit protoné



**3<sup>ème</sup> étape** : Le proton  $\text{H}^+$  va être régénéré par le produit : formation d'une fonction alcool



### Caractéristique de la réaction d'hydratation :

Les aspects de régiosélectivité et de stéréosélectivité sont identiques à ceux décrits pour l'hydrohalogénéation.

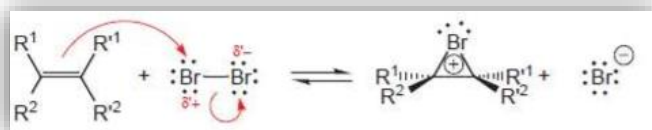
- ☛ La régiosélectivité obéit à la **règle de Markovnikov** conduisant à la formation du carbocation le plus stable.
- ☛ La réaction n'est **pas stéréosélective ni stéréospécifique** en raison du carbocation plan formé lors de la première étape.
- ☛ La réaction est aussi **sous contrôle cinétique**

#### 4) Addition de dihalogènes (dihalogénation)

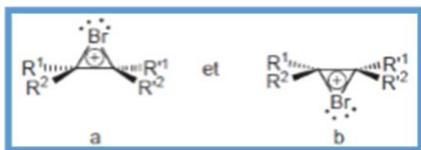
- ✚ Cette réaction permet de générer des composés dihalogénés à partir des alcènes. Il faut savoir que **l'attaque des halogènes se fait en anti**.

Mécanisme (on prend l'exemple de la dibromation) :

- **1<sup>ère</sup> étape** : Formation de l'ion intermédiaire bromonium (étape cinétiquement déterminante)



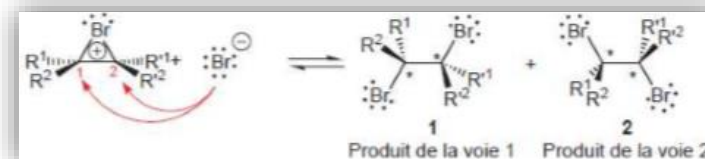
- Au cours de cette première étape, l'**alcène** intervient en tant que **nucléophile**, le **dibrome** participant au mécanisme en tant que **qu'électrophile**.
- Avant la rencontre des deux réactifs, la liaison sigma du dibrome présente un moment dipolaire nul. **C'est lors du rapprochement des deux espèces que les électrons de la double liaison C=C vont induire la polarisation de la liaison simple du dihalogène** (formation d'un dipôle induit), déterminant ainsi l'attaque nucléophile de l'alcène sur le site électrophile formé.
- L'espèce créée n'est pas le carbocation, mais un **intermédiaire ponté (=ion ponté)** : le bromonium, **plus stable que le carbocation**.
- Les deux ions bromoniums a et b sont obtenus en quantités identiques puisque **l'attaque de la double liaison se fait de façon équiprobable de part et d'autre de cette dernière**.



→ Cette étape détermine la **stéréosélectivité** qui est **anti** : en effet la formation de cet ion ponté très encombré stériquement va entraîner **l'attaque du Br- nucléophile du côté opposé par rapport au bromonium de façon obligatoire**.

NB : On ne passe pas par un intermédiaire ponté avec le Cl<sub>2</sub> car l'atome de chlore est trop petit, en revanche ça marche avec l'I<sub>2</sub>

- **2<sup>ème</sup> étape** : l'ion bromure nucléophile attaque en anti sur les sites 1 et 2 suivant un mécanisme S<sub>N</sub>2 et aboutit à un mélange racémique

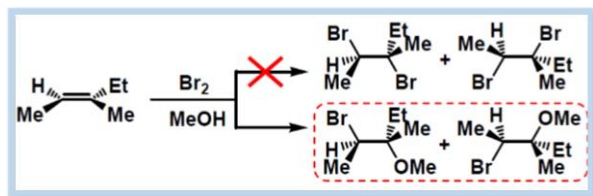


#### Caractéristiques de la réaction de dihalogénation :

- ☛ La réaction est **totale** avec le **dichlore** et le **dibrome**, **incomplète** avec le **diiode**
- ☛ Nous sommes dans le cas où X et Y sont identiques donc la réaction ne posera pas de problèmes de régiosélectivité. Un halogène s'additionnera sur chacun des carbones de la double liaison. Donc la réaction n'est **pas régiosélective**.
- ☛ Cette réaction est **stéréosélective** car elle ne forme que les énantiomères et pas les diastéréoisomères.
- ☛ La réaction est **stéréospécifique**.

/!\ Attention la réactivité de  $X_2$  peut être modifiée en présence de solvant protique car le solvant peut entrer en compétition avec  $X^-$  dans la 2<sup>ème</sup> étape.

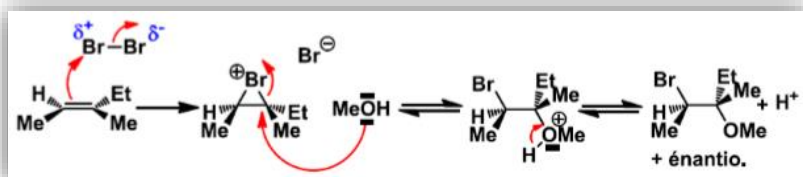
Exemple : Réaction avec du méthanol (MeOH)



- On obtient un **composé monobromé** porteur d'un OMe. Pourquoi ? Car même si le solvant est moins nucléophile que le  $Br^-$ , il reste en **large excès** dans le milieu et il va **réagir majoritairement** lors de la seconde étape de la réaction.

On a donc :

- Génération du **dipôle induit** au niveau de la liaison  $Br_2$
- Attaque de l'alcène sur le  $Br$  électrophile → **ion ponté bromonium**
- Le solvant **nucléophile MeOH** attaque l'**ion ponté** en anti à la place du  $Br^-$
- On relargue le  $H^+$



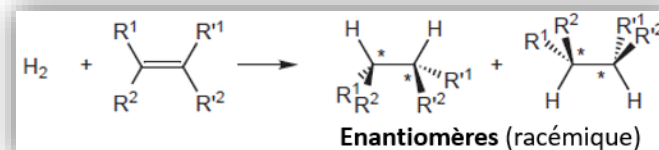
- Si la réaction de dihalogénéation se fait dans un **solvant aprotique** (ex DMSO), on aura une **dihalogénéation**.
- Si la réaction se fait dans un **solvant protique** (ex : MeOH), on aura le **mélange ci-dessus**.

On peut grâce à cette réaction former :

- des **halogénoalcools/halohydrines** en présence **d'eau** comme solvant → composés importants pour la formation des époxydes
- Des **halogénoéthers** en présence **d'alcool**

#### 5) Hydrogénation catalytique des alcènes (= dihydrogénation)

- ✚ L'hydrogénation catalytique des alcènes est une **addition d'une molécule d' $H_2$  sur un alcène** permet de générer des **alcanes**.
- ✚ C'est une **addition syn**, les hydrogènes s'additionnent toujours **du même côté**.



Cette réaction **nécessite un catalyseur** le plus souvent métallique :

- Le palladium ( $Pd/C$ )
- Le nickel de Raney ( $NiRa$ )
- Le dioxyde de platine ( $PtO_2$ )

Ces catalyseurs ne sont pas solubles dans le milieu : il s'agit d'une **catalyse hétérogène**.

→ La dihydrogénation ne peut pas se faire sans catalyseur, en effet **la cinétique est bloquée par la faible solubilité de H<sub>2</sub> dans les solvants**.

**La catalyse :**

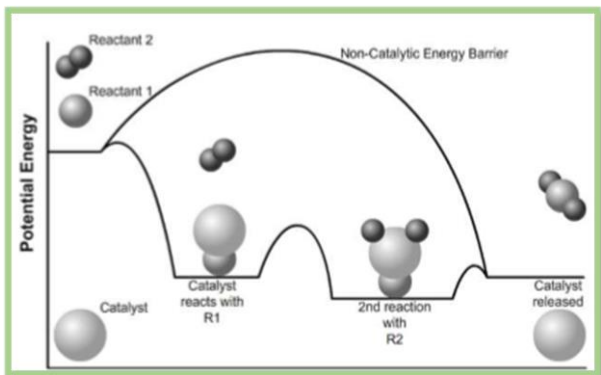
- Elle peut être **homogène** quand les réactifs sont **solubles** dans le solvant de la réaction.
- Elle peut être **hétérogène** quand le catalyseur n'est **pas soluble** dans le solvant de la réaction.
- Le but de la catalyse va être de **baissier l'Ea de la réaction**. Le catalyseur **ne participe pas à la réaction** mais il va aider à atteindre l'état de transition plus rapidement.

✚ Si la catalyse est homogène :

On a les réactifs 1 et 2. Si la réaction n'est pas catalysée, on va avoir une **période avec une énergie relativement élevée**.

Si en revanche, on fait une catalyse :

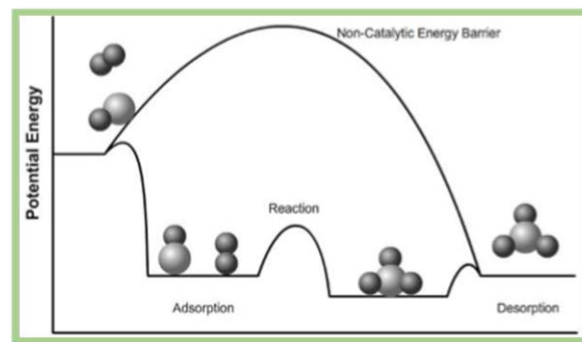
- Le réactif 1 va réagir avec le catalyseur
- Obtention d'un intermédiaire abaissé en énergie avec lequel le second réactif va réagir → la réaction aura une Ea très basse
- Le complexe se dissocie et aboutit à notre produit final



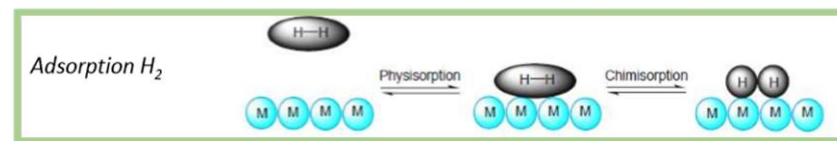
✚ Si la catalyse est hétérogène :

Le catalyseur réagit différemment :

- 1<sup>ère</sup> phase d'adsorption des réactifs sur la surface du catalyseur solide
- La réaction a lieu avec une Ea beaucoup plus faible
- Le produit se désorbe du catalyseur.



- Lors de la dihydrogénation, l'adsorption des réactifs va se faire en deux temps. La molécule de H<sub>2</sub> va dans un premier temps **s'adsorber physiquement** (physisorption) sur le catalyseur métallique avant de **s'adsorber chimiquement** (chimisorption). Cette deuxième étape va affaiblir la liaison du H<sub>2</sub> : la chimisorption amoindrit les liaisons chimiques et déforme les molécules en les rendant plus réactives.



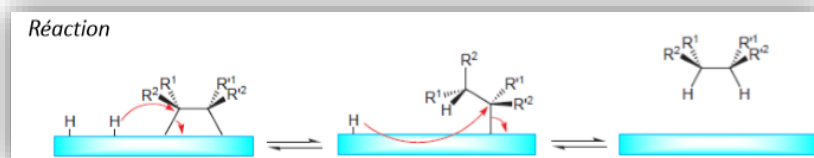
**Attention ne pas confondre adsorption** (le réactif se dépose à la surface du métal → pas de réactions juste on change les propriétés du composé) **avec absorption** (réaction à part entière, le réactif pénètre dans l'élément et donne le produit).

🚦 La dihydrogénation à lieu en 3 étapes :

**1<sup>ère</sup> étape :** adsorption de H<sub>2</sub> sur le catalyseur

**2<sup>ème</sup> étape :** adsorption de l'alcène qui, grâce à sa forte densité électronique, va réagir avec le métal (physisorption + chimisorption)

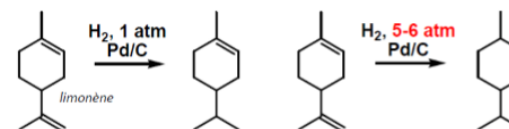
**3<sup>ème</sup> étape :** une fois ces adsorptions effectués, le H<sub>2</sub> et l'alcène réagissent entre eux (dihydrogénation) puis on relargue le produit.



- Ce mécanisme explique le fait que notre **addition** se fasse **en syn**.
- De plus la réaction est très sensible à l'encombrement de l'alcène qui va influencer son approche de la surface du métal. Plus l'alcène est substitué, plus la réaction de dihydrogénation réclame une pression d'H<sub>2</sub> élevée.  
**On peut ainsi jouer sur la régiosélectivité de la réaction.**

Exemple : A faible pression (1 atm), on ne va hydrogéner que la double liaison disubstituée (la moins encombrée).

Si l'on souhaite hydrogéner les deux doubles liaisons, il va falloir augmenter la pression (5-6 atm).



Caractéristiques de la réaction de dihydrogénation :

- ☛ H<sub>2</sub> est symétrique donc il n'y a pas de problème de régiosélectivité. En théorie cette réaction n'est pas régiosélective seulement elle peut le devenir avec les changements de pressions.
- ☛ Cette réaction est stéréosélective car il s'agit d'une addition syn : les deux atomes d'hydrogènes s'additionnent toujours du même côté de la double liaison.  
On obtient un mélange racémique donc seulement les énantiomères.

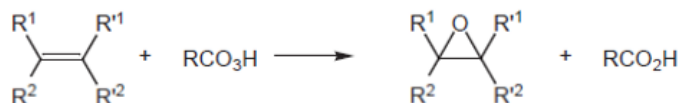
### C. Oxydation des alcènes

- ☞ Le nuage électronique  $\pi$  des alcènes est **sensible à l'action de nombreux agents oxydants** et les alcènes conduisent suivant le type d'oxydation à des **diols**, des **époxydes**, des **dérivés carbonylés** ou des **acides carboxyliques** par coupure de la double liaison C=C. Cependant les mécanismes de ces réactions sont mal connus et ne seront pas abordés.

### 1) Oxydation directe en époxyde

- ⚡ Cette réaction **nécessite l'utilisation de peracides  $\text{RCO}_3\text{H}$**  comme le **mCPBA**. Ces derniers, en réagissant avec les alcènes vont former une fonction **acide carboxylique** et une fonction **époxyde**.

Bilan :



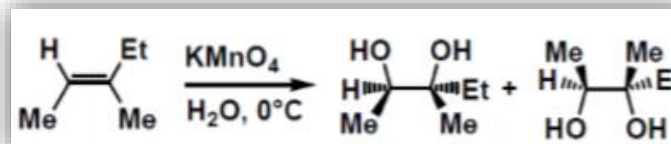
#### Caractéristiques de la réaction d'oxydation directe en époxyde :

- ⚡ C'est une réaction **d'oxydo-réduction**.
- ⚡ Globalement le peracide donne son oxygène à l'alcène selon un mécanisme concerté (une seule étape).
- ⚡ L'attaque peut se faire au-dessus ou en dessous de la double liaison de façon équiprobable, **on obtient un mélange racémique**.
- ⚡ Cette réaction d'époxydation (=d'oxydation en époxyde) est **stéréosélective**.
- ⚡ On peut jouer sur la régiosélectivité de notre réactions, en effet **en défaut d'agent oxydant, l'époxydation s'effectue préférentiellement sur la double liaison la plus substituée** car c'est la plus riche en électrons.

### 2) Dihydroxylation des alcènes : formation des diols

Elle se fait avec des réactifs de types :

- **$\text{KMnO}_4$**  (permanganate de potassium) à **froid** en présence d'eau
- Ou de type  **$\text{OsO}_4$**  (tétroxyde d'osmium) **en conditions réductrices ( $\text{Zn}/\text{HCl}$ )**



Il s'agit d'un mécanisme de **syn dihydroxylation** :

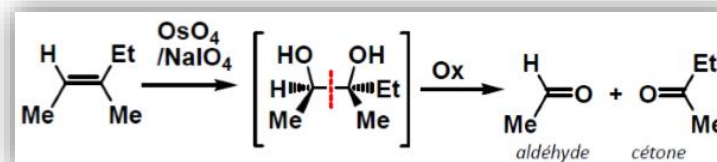
- On fait réagir la double liaison avec l'ion  $\text{MnO}_4^-$
- On forme un dérivé hydroxylé avec les **OH du même côté** (un diol)

### 3) Coupure oxydante des alcènes : formation des dérivés carbonylés

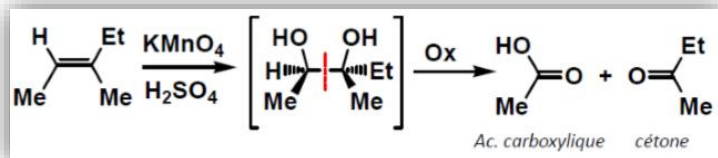
Cette coupure se fait en passant par des **intermédiaires diols**.

Avec l' **$\text{OsO}_4$**  en présence de  **$\text{NaIO}_4$** , on a une oxydation très forte qui va cliver le diol intermédiaire → formation :

- D'aldéhydes en cas de monosubstitution
- De cétone en cas de disubstitution

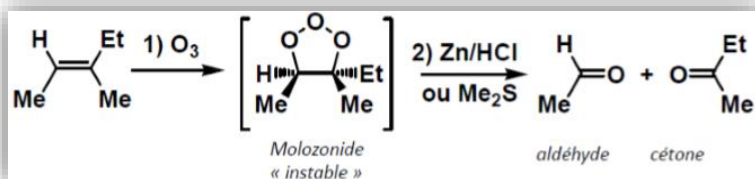


Avec le **KMnO<sub>4</sub> concentré en présence d'acide**, on forme le **diol**, mais après on a une **oxydation plus forte** → on a une **première coupure oxydante** aboutissant à un **aldéhyde**, laquelle sera ensuite **réoxydée en acide carboxylique** (la cétone ne peut pas être réoxydée donc elle reste une cétone).

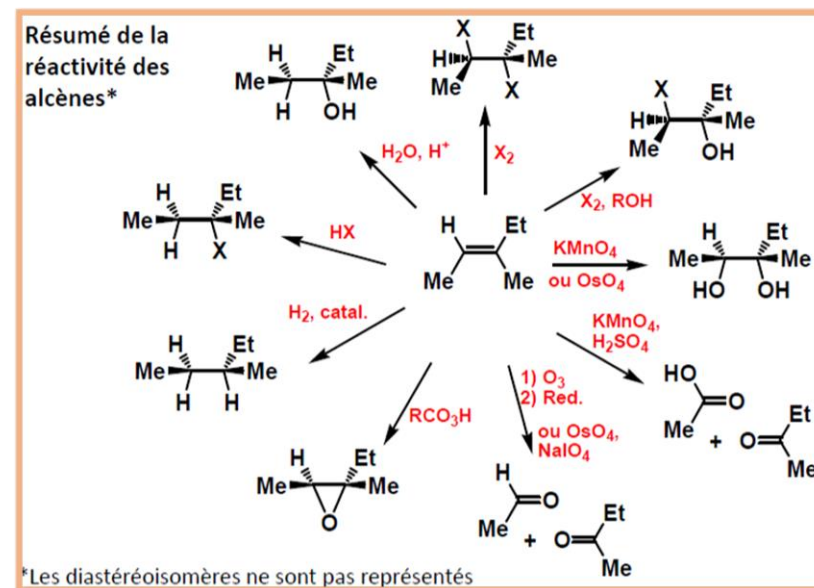


#### 4) Coupure oxydante : l'ozonolyse

- ✓ L'ozone O<sub>3</sub> est produit en présence d'O<sub>2</sub> par action d'un **arc électrique** ou de lumière UV. C'est un **oxydant puissant**.
- ✓ L'action de l'ozone O<sub>3</sub> conduit à la formation d'un **intermédiaire instable** (par addition de l'ozone sur la double liaison de l'alcène).
- ✓ Cette intermédiaire subit dans un second temps une **coupure oxydante**.
- ✓ 2 types de coupures possibles :
  - **Milieu réducteur avec Zn/HCl ou Me<sub>2</sub>S** → on s'arrête à l'aldéhyde/cétone (pas de suroxydation)
  - **Si on n'ajoute rien avec l'ozone** → formation d'un acide carboxylique à la place de l'aldéhyde (condition oxydante)



#### D. Récapitulatif des réactions avec les alcènes



#### VI LES ALCYNES

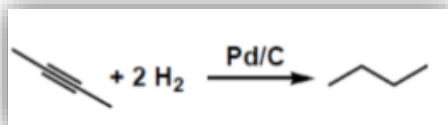
##### Caractéristiques :

- ✓ Les alcynes comportent une **triple liaison plus courte que la double liaison alcènes** (donc plus énergétique).
- ✓ En raison de leur **recouvrement latéral plus important**, la liaison  $\pi$  est **plus stable** dans les alcynes que dans les alcènes.
- ✓ Les alcynes ont des **propriétés acides** grâce aux hydrogènes attachés aux carbones.

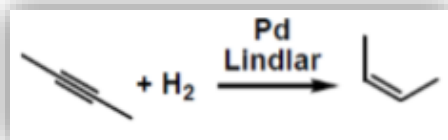
✚ Les alcynes vont comme les alcènes subir des **réactions d'addition** (comme la dihydrogénation).

→ La **dihydrogénation des alcynes** permet de conduire aux **alcènes** en présence d'un **catalyseur**.

On utilise le même principe qu'avec les alcènes sauf qu'on **double les quantités de H<sub>2</sub>**.



Il est aussi possible de **s'arrêter aux alcènes** en utilisant le **Pd de Lindlar** : c'est un catalyseur dit « **empoisonné** » dont la réactivité est **diminuée**.

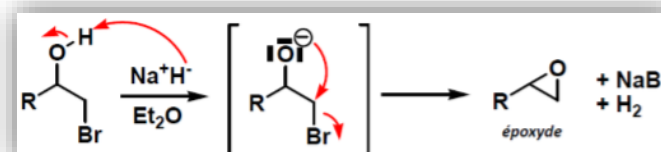


**L'addition se fait en syn** : on formera toujours l'**alcène Z**.

→ Par conséquent la réaction est **stéréosélective**. En revanche elle n'est ni stéréospécifique ni régiosélective.

## V LES EPOXYDES

### A. Mécanisme de formation des époxydes

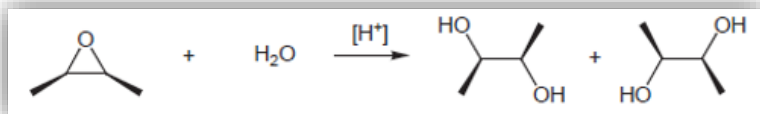


- ✓ Au départ on a un **halogénoalcool**
- ✓ On va utiliser le **NaH (base forte)**, qui va **arracher le proton de l'alcool** (le plus acide de la molécule) pour former un **alcoolate** qui va jouer le rôle de **nucléophile**
- ✓ Puis on a une **attaque intramoléculaire de l'alcoolate sur le carbone électrophile** attaché à l'halogène (en l'occurrence le Br). On assiste à un **mécanisme SN2 intramoléculaire** aboutissant à l'époxyde.

NB : Les époxydes sont des molécules très réactives en raison de la tension du cycle à trois centres ce qui en fait d'importants intermédiaires de synthèses.

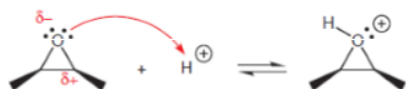


### B. Ouverture des époxydes en milieu acide

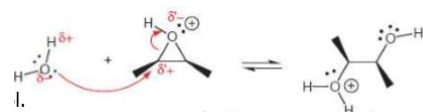


Les protons sont présents en quantité catalytique.

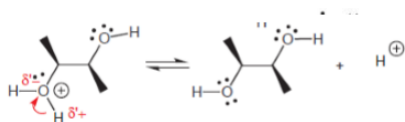
- **Etape 1 :** Protonation de l'éther-oxyde  
→ Le dnl de l'oxygène va capter un  $H^+$ , on a donc formation d'un oxonium.  
Cela va augmenter la polarisation de la liaison C-O et permettre l'attaque du nucléophile faible qu'est l'eau du côté le plus substitué.



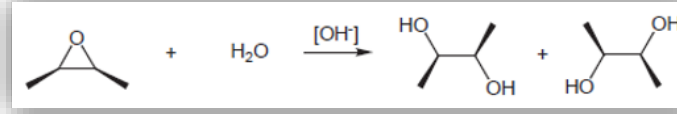
- **Etape 2 :** Substitution nucléophile de l'eau sur l'éther-oxyde protoné selon un mécanisme  $SN2$  → étape cinétiquement déterminante



- **Etape 3 :** Déprotonation de l'alcool et régénération du catalyseur (le  $H^+$ )  
→ On forme un diol

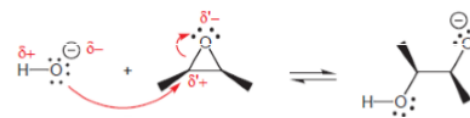


### C. Ouverture des époxydes en milieu basique

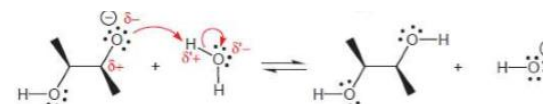


Ici on met notre époxyde en présence d' $OH^-$  qui est un bon nucléophile et qui va l'ouvrir sans nécessiter de catalyse ni d'activation au préalable.

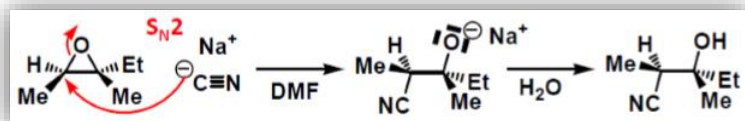
- **Etape 1 :** Substitution nucléophile de l'ion hydroxyde ( $OH^-$ ) sur l'époxyde selon un mécanisme  $SN2$  → étape cinétiquement déterminante. En ouvrant l'époxyde on forme un alcoolate.



- **Etape 2 :** L'alcoolate va se protoner selon un mécanisme acido-basique → régénération de l' $OH^-$



#### D. Ouverture des époxydes par des nucléophiles



En présence d'un nucléophile fort comme NaCN on va pouvoir ouvrir l'époxyde. Ici aussi nous n'avons pas besoin de catalyse acide.

- ♠ Pour des raisons cinétiques, le nucléophile attaque sur le carbone le moins substitué selon un mécanisme S<sub>N</sub>2
- ♠ On forme alors un alcoolate, qui en présence d'eau va se protoner pour former un alcool.