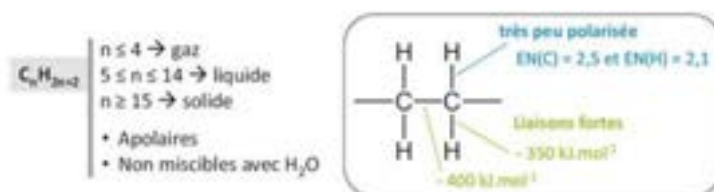


## Les Alcanes

On va étudier les différentes familles de réactifs (là aussi il y a des changements par rapports aux années précédentes)

Les alcanes sont des **hydrocarbures saturés** de formule brute  **$C_nH_{2n+2}$**



→ Structures peu réactives en chimie organique, ils vont donc servir de solvant.

On les retrouve sous différentes formes :

**Gazeux** : le nombre de Carbone est inférieur à 4, il y a très peu d'interaction non-covalentes.

**Liquide** : entre 5 et 14 carbones (les alcanes jouent un rôle de solvant)

**Solide** : + de 15 carbones

→ Ils sont apolaires, la liaison est très peu polarisée. De plus, les liaisons sont fortes (-350kJ/mol pour une liaison C – H et -400kJ/mol pour une liaison C – C)

→ Ils sont non-miscibles avec l'eau

Du fait de leur faible réactivité, on aura peu de chimie dessus, on s'en sert principalement pour la réaction de combustion.

→ **Réaction de combustion** : oxydation très exothermique (elle dégage de l'énergie)

Combustion totale des alcanes :  **$C_nH_{2n+2} + (3n+1)/2 O_2 = n CO_2 + (n+1) H_2O$**

La combustion des alcanes avec de l'oxygène libère du CO<sub>2</sub> et l'H<sub>2</sub>O, il en est fortement question aujourd'hui pour 2 raisons :

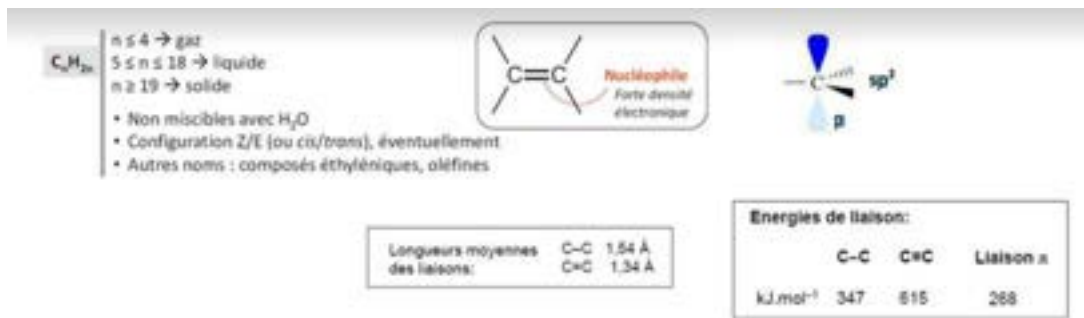
**Ecologiques** : les alcanes sont des énergies fossiles et libèrent donc le CO<sub>2</sub> emprisonné

**Economique** : avec la crise, le coût augmente par notre forte consommation de gaz

## Les Alcènes

Les alcènes présentent une réactivité beaucoup plus intéressante en chimie organique.

Les alcènes sont des hydrocarbures insaturés, comprenant AU MOINS une double liaison C=C, appelés aussi hydrocarbures éthyléniques ou oléfines.



Là aussi, on peut les retrouver sous forme de gaz ou de liquide lorsqu'ils sont sous forme d'hydrocarbures éthyléniques.

☐ Ce sont des espèces généralement non-miscibles avec l'eau

☐ La présence de cette double liaison va introduire des paramètres stéréochimiques (double liaison (DL) Z et E)

*Rappel : le carbone de la DL est hybridé  $sp^2$ , vous avez donc 3 orbitales hybridées  $sp^2$  et une orbitale  $p$  pure dans laquelle on retrouvera la délocalisation des électrons pour la liaison  $\pi$ .*

Si on regarde la longueur moyenne des liaisons :

☐ C – C : 1,54 Å

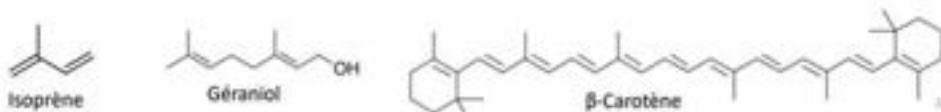
☐ C = C : 1,34 Å (plus courte)

En revanche, si on regarde les énergies de liaison :

On s'aperçoit que l'énergie de la liaison C – C est de -347kJ/mol contre 615kJ/mol pour une DL C=C (à la fois composée d'une liaison simple + liaison  $\pi$ ). Ceci nous permet de calculer l'énergie de la liaison  $\pi$  de - 268kJ/mol. L'énergie d'une liaison  $\pi$  est beaucoup plus faible qu'une liaison simple, ceci explique donc sa réactivité. Cette liaison va se rompre plus facilement car elle sera moins énergétique. (*liaison  $\pi$  = -268kJ/mol moins stable que liaison  $\sigma$  -347kJ/mol*)

On retrouve un certain nombre d'alcènes dans le milieu naturel, c'est une molécule relativement commune.

○ Exemples d'alcènes issus du milieu naturel :



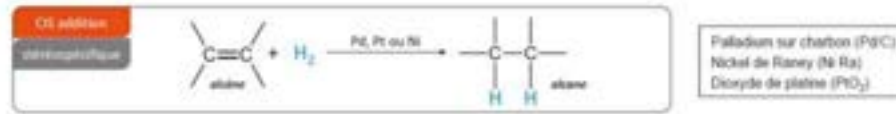
Le motif isoprène est un motif de base qui sert de constituant pour un très grand nombre de molécules naturelles, en effet, ce motif sera assemblé dans des structures beaucoup plus complexes. Par exemple, le géraniol, molécule odorante semblable à l'odeur du géranium. Mais on le retrouve aussi dans des structures beaucoup plus complexes comme le  $\beta$ -carotène.

## I – Réactions d'Addition

➔ Hydrogénation catalytique des alcènes

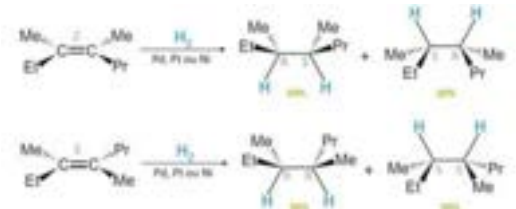
C'est la réaction la plus simple que l'on peut rencontrer avec les alcènes.

Les réactions d'addition de dihydrogène  $H_2$  sur les alcènes **sont thermodynamiquement favorisées** **+++**. Mais la réalisation des transformations correspondantes nécessite cependant l'emploi d'un **catalyseur** pour avoir lieu



## ❓ Réaction stéréospécifique :

**CIS addition** : Les deux atomes d'hydrogènes s'additionnent du même côté du plan de l'alcène



En effet, du fait de la DL, les atomes d'hydrogènes s'additionnent **strictement et exclusivement du même côté**. On peut soit s'ajouter au-dessus, soit en-dessous, et ceci peu importe l'énantiomère E ou Z. C'est pour ça que la réaction est **stéréospécifique**, c'est parce qu'on aura **exclusivement** les hydrogènes ajoutés d'un seul côté en CIS (*ils ne s'additionnent pas en ANTI, c'est-à-dire un en haut et un en bas, ce n'est pas possible*). Attention, elle est bien stéréospécifique même si on obtient 2 produits, *car ces 2 produits sont obtenus de la même manière*.

On rappelle que la réaction ne peut avoir lieu qu'en présence de catalyseur. **L'absence de catalyseur ferait que la réaction n'aura pas lieu, quelles que soient les conditions.**

Les catalyseurs les plus courants sont :

❓ Le palladium qui est supporté sur charbon (Pd/C)

❓ Le nickel de Raney (Ni Ra)

❓ Le dioxyde de platine (PtO<sub>2</sub>)

**SANS CATALYSEUR = JAMAIS DE DIHYDROGENATION D'ALCENE ++++++**

Du point de vue mécanistique, on aura différentes étapes. Il faut bien différencier dans la notion de **chimisorption** les notions **d'adsorption** ≠ et **d'absorption**.

❓ **Adsorption** : interaction sur la surface

❓ **Absorption** : on absorbe la molécule

Dans un premier temps on aura la molécule d' $H_2$  qui va interagir avec la surface du catalyseur métallique (palladium, nickel, platine) avec un phénomène de **physisorption** puis de **chimisorption**. On a donc une première interaction physique en surface, puis chimique puisqu'on va affaiblir la double liaison.

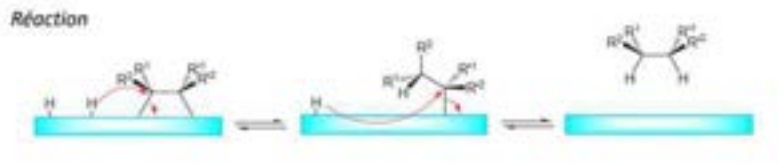


De la même façon pour l'alcène, les électrons des orbitales pi vont interagir avec la surface du catalyseur (métal).



On obtiendra donc à la surface du catalyseur :

L'atome d'Hydrogène complètement adsorbé sur la surface qui va ensuite réagir SUCCESSIVEMENT avec la DL de l'alcène, ce qui explique la formation de cette CIS addition.  
Sans le métal, on n'aura pas cette étape de chimisorption, la réaction ne pourrait avoir lieu.



→ Ainsi la chimisorption des réactifs sur la surface métallique joue un rôle fondamental car elle amoindrit les liaisons chimiques et déforme les molécules, les rendant ainsi plus réactives

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 d'hydrogénation réclame une pression d'H<sub>2</sub> élevée.

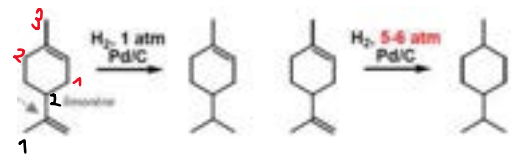
→ On peut alors jouer sur ça pour avoir des réactions d'hydrogénation régiosélective.

*Cette réaction est de nature stéréospécifique, mais peut aussi être régiosélective en fonction de la pression en dihydrogène dans le système.*

○ Exemple :

A pression atmosphérique patm, on a la DL terminale qui est moins encombrée et donc plus réactive (2C contre 3C à l'intérieur du cycle).

On peut alors contrôler et ne pas avoir d'hydrogénation de la double liaison du haut. Si on augmente la pression par contre, nous serons en capacité d'hydrogéner toutes les DL du système.



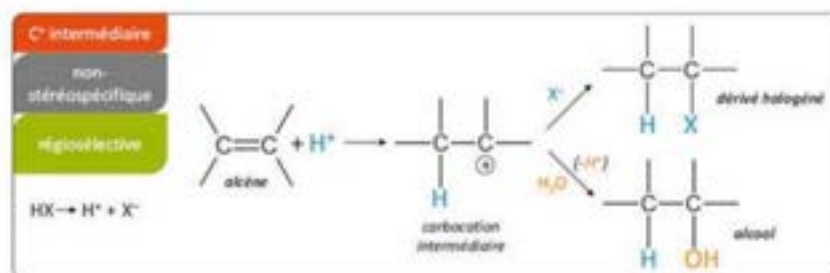
*Comment on sait si c'est encombré ?*

*Pour savoir quelle DL va réagir il faut regarder à quoi elle est liée (sauf les H). Par exemple, en bas la DL est liée à*

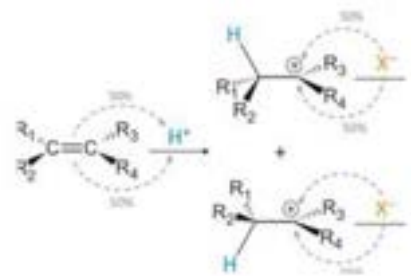
*2C (+2H mais on s'en fiche). En haut par contre les C de la DL sont liés au total à 3C (et 1H du coup mais peu importe). Le moins encombré sera celui le moins lié aux C. C'est donc celui du bas seulement lié à 2C qui sera le moins encombré et le + réactif.*

→ Hydrohalogénéation et hydratation

On va avoir l'addition d'une espèce de type H-X (X : halogène ou alcool). On aura donc d'abord la formation d'un C<sup>+</sup> puis addition de X<sup>-</sup> ou H<sub>2</sub>O.



❓ **PREMIERE ETAPE** : l'alcène réagit avec le **proton** pour former un **carbocation**. La réaction n'est pas stéréospécifique car on passe par un intermédiaire carbocation qui est plan.  
*En effet, vu que le C+ est plan on va pouvoir s'ajouter soit en anti de l'H (à l'opposé) soit en cis (du même côté). C'est-à-dire qu'en fonction de si on s'ajoute au-dessus ou en-dessous, on sera soit du même côté que l'H soit du côté opposé.*

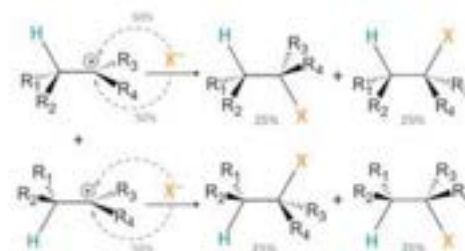


**Régiosélectivité** : Par contre la réaction est régiosélective dans tous les cas.  
*On choisit une région spécifique de la molécule pour former le C+, l'H va aller s'ajouter au C le moins substitué pour former le C+ le plus substitué (le plus lié à des groupements autres que l'H) et surtout le plus stable. Car notre C+ peut aussi être stabilisé par des effets électroniques.*

❓ **Règle de Markovnikov** : Le carbocation le plus stable thermodynamiquement se forme préférentiellement.

On a donc l'alcène qui réagit avec un proton  $H^+$  pour former un  $C^+$ . La DL étant plane, l'H peut s'ajouter par-dessus ou dessous et former un carbocation.

❓ **SECONDE ETAPE** : Ensuite, du fait que le  $C^+$  soit plan, on peut avoir attaque du  $X^-$  (l'anion halogénure) **nucléophile** sur le carbocation formé lors de la première étape par-dessus ou dessous. Le nucléophile s'additionne de part et d'autre du carbocation plan.



On aura donc aucune stéréospécificité +++ car il y a la même probabilité qu'on attaque soit au-dessus soit en dessous.

Finalement on observe qu'on peut avoir la formation de  $2C^+$  différents, et donc 4 produits différents, mais évidemment les produits sont égaux 2 à 2 et on a donc un mélange 50-50. Quand on retourne les molécules vous voyez que les molécules du haut correspondent à celles du bas.

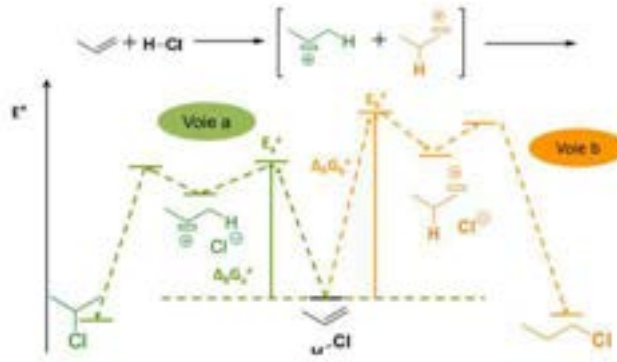
Cette notion de **régiosélectivité** s'observe lorsqu'on a l'attaque de l'acide chloridrique HCl sur un alcène.

○ **Exemple** :

On peut avoir ici formation de 2 carbocations  $C^+$  différents.

On peut avoir une attaque sur le carbone de droite qui conduira au carbocation de gauche (entre crochets)

On peut aussi avoir une attaque sur le carbone du milieu qui conduira au  $C^+$  de droite



Comme dit précédemment, la voie favorisée sera celle qui conduira à former l'Intermédiaire réactionnel (IR) le plus stable.

Ici on peut donc former 2 C<sup>+</sup> :

- ➔ Un carbocation primaire (à droite ☞ voie b) = lié à 1 seul C
- ➔ Un carbocation secondaire (à gauche ☞ voie a) = lié à 2 groupements C, le + stable

Comment cela se traduit ?

L'état de transition sera alors plus bas en énergie car le carbocation sera plus stable.

On aura donc formation majoritaire du produit issue de la voie a car l'IR (le carbocation) est plus stable dans cette voie-là.

**ATTENTION** : on parle bien de **régiosélectivité** et non pas de régiospécificité car on aura une formation majoritaire du produit avec le C<sup>+</sup> le plus stable, mais on aura **AUSSI l'autre produit** en proportion moindre.

☞ **Régiosélectivité** : formation majoritaire du dérivé halogéné le plus substitué. (oui encore des répétitions je sais...)

Comme on le voit c'est **l'énergie d'activation E<sub>a</sub>** qui va diriger = on est sous contrôle **cinétique**.

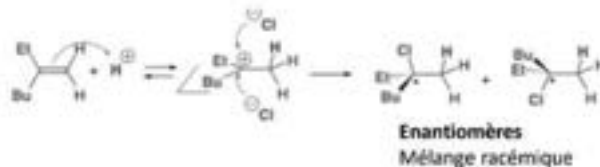
- ➔ L'étape cinétiquement déterminante est la formation du carbocation. D'après le postulat de Hammond plus celui-ci sera stable plus la vitesse de sa formation sera élevée.

○ Exemples : Alcènes non symétriques

Dans le cas d'alcènes non-symétriques, il va falloir identifier quel est le C<sup>+</sup> qui se forme en majorité.

ET aussi, si on a des groupes différents car on va jouer sur la **régiosélectivité**.


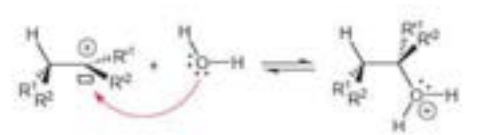
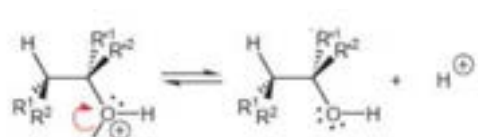
Mais du fait du passage par le C<sup>+</sup> plan, puis de l'attaque des 2 côtés du C<sup>+</sup>, c'est une réaction ni stéréospécifique, ni stéréosélective. On se retrouve vraiment avec un mélange de toutes les espèces.



Avec 4 groupements différents...



- **On a la réaction d'hydratation des alcènes : Addition d'eau en milieu acide**  
 (comme avant sauf qu'ici c'est l'eau qui attaque le carbocation et non plus l'halogène)
- **Mécanisme** : comme avec les **acides halohydriques**, la régiosélectivité obéit à la régle de Markovnikov.  
 On va donc toujours chercher à former le C<sup>+</sup> le plus stable.

<p>❓ <b>Première étape</b> : l'alcène réagit avec le proton catalyseur ajouté au milieu (<i>addition H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> par exemple</i>) pour former un <b>carbocation plan</b> (on peut avoir une attaque sur la face inférieure ou supérieure du C<sup>+</sup> même si là on a représenté qu'un seul des 2 cas).</p> <p>❓ Ajout d'eau protonée sur le composé</p>	
<p>❓ <b>Deuxième étape</b> : l'eau, nucléophile, attaque le carbocation</p>	
<p>❓ <b>Troisième étape</b> : le produit obtenu régénère le proton catalyseur par déprotonation.</p>	

❓ **Catalyse acide** : H<sup>+</sup> utilisé au début qui est régénéré en fin de réaction. On a donc une neutralité, le proton est systématiquement régénéré, c'est le principe de la catalyse.  
 De plus, la vitesse de la réaction est accélérée

#### → **Addition en milieu biologique**

Ces réactions d'additions se retrouvent aussi en milieu biologique, vous avez des enzymes qui font ce type de réactions.

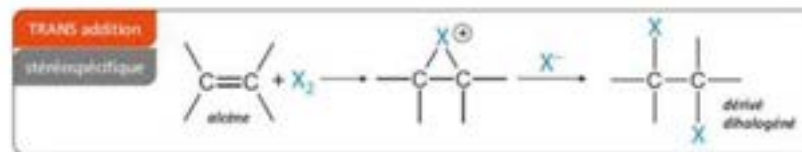
Par exemple, la fumarate hydratase, qui catalyse l'hydratation du fumarate en L-malate. L'enzyme est présente dans la mitochondrie et intervient alors dans le cycle de Krebs. Également présente dans le cytoplasme, elle est impliquée dans le métabolisme des acides aminés. La déficience en fumarase est responsable de retard de développement physique et mental.

Au niveau du site actif de l'enzyme, une molécule d'eau va être piégée par un acide amino-basique, on va donc avoir une cascade d'hydratation au niveau du site actif.





## → Dihalogénation



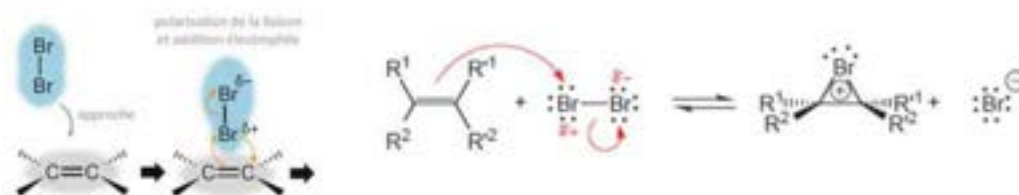
❓ C'est une **trans-addition +++** : cette réaction est **stéréospécifique**.

En effet, on aura toujours une trans-addition (= *addition des 2 substituants du côté opposé de la DL*)

La réaction est **totale** lors que le **dichlore** et le **dibrome** sont utilisés, en revanche, elle demeure **incomplète** lors de l'addition du **diiodure ++**.

$X_2$  est globalement une molécule non-polarisée (*X correspond simplement à un halogène, que ce soit le Br, le Cl etc....*). On a les 2 mêmes atomes donc aucune polarisation. Cette espèce (=l'alcène) est nucléophile (la DL est riche en électrons).

A l'approche de la double liaison de l'alcène, la liaison  $X - X$  va se polariser (*vu dans les interactions non-covalentes*) (*c'est le même principe que les interactions de Debye entre dipôle (double liaison) et dipôle induit (dihalogène)*).



### ○ Addition de dibrome :

On va, dans l'exemple ci-dessus, induire une polarisation de la liaison  $Br - Br$  qui permettra l'attaque nucléophile de la DL sur le Br possédant une charge partielle  $\delta^+$ .

### ❓ PREMIERE ETAPE :

Formation de l'ion ponté intermédiaire bromonium (**cinétiquement déterminante**).

**PAS DE CARBOCATION** mais intermédiaire ponté appelé **bromonium**.

→ attaque nucléophile de l'alcène sur le site électrophile



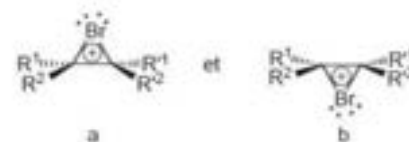


**Ion ponté** : atome de brome suffisamment volumineux pour permettre un **recouvrement orbitalaire des orbitales périphériques du Br** avec l'orbitale **2p vacante de l'atome de carbone** porteur de la charge positive. On obtient une espèce pontée **plus stable que le carbocation+++** car la charge + est **délocalisée** sur une plus grande partie de la molécule.

Systématiquement on aura une addition sur la face supérieure et inférieure de l'alcène.

On obtient alors 2 composés :

Les deux ions bromonium a et b sont alors obtenus en quantités identiques (*équiprobabilité d'attaque de part et d'autre du plan de la double liaison*)



Par la suite, la présence de ce pont bromonium permettra **une attaque du Br- libéré sur la face opposée !**

*On ne peut pas ajouter le Br- sur la face où se situe le Br ponté car elle est beaucoup trop encombrée.*

**ATTENTION** : ceci n'est valable qu'avec le Brome, pas avec le Chlore qui est trop petit pour former un ion ponté.

**SECONDE ETAPE** : Réaction de l'ion bromure Br- sur l'ion intermédiaire bromonium.

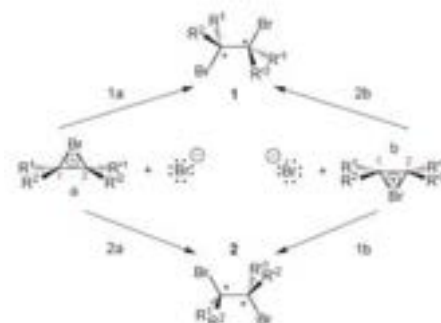
L'attaque de l'ion bromure peut s'effectuer sélectivement en anti sur les deux sites 1 et 2 suivant une réaction de type **SN2++** (*substitution nucléophile de type 2, vu dans les prochains cours*). On aura donc 2 espèces en fonction du carbone sur lequel va s'ajouter le Br-.



La réaction est **stéréosélective** (pas de diastéréo-isomères formés uniquement les énantiomères) et **stéréospécifique** (trans-addition).

On a la même chose qui se reproduit sur l'autre intermédiaire où le pont bromonium est en-dessous. Mais là aussi on retrouve une correspondance. Qu'on attaque sur le dessous ou le dessus on obtiendra des produits égaux 2 à 2. In fine nous n'aurons que 2 produits.

Dans tous les cas l'addition des 2 Br se fera **TOUJOURS** des 2 côtés opposés, on aura donc une **stéréospécificité** de l'addition.



→ **Dihalogénéation avec des solvants :**

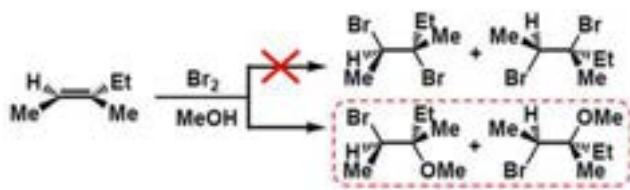
Cette réaction de dihalogénéation peut être conduite dans des solvants **apolaires** (ex : CCl3 ou dichlorométhane) qui ne vont pas réagir.

Mais on peut aussi la conduire dans des **solvants protiques** (H2O, R-OH). En large excès, ces solvants protiques vont modifier le résultat de la réaction car ils vont **rentrent en compétition avec l'ion Br-**.

En effet, lors de la formation de l'ion ponté bromonium on a libération de l'ion  $\text{Br}^-$ . Mais si on a la présence de solvant protique en large excès par rapport au  $\text{Br}^-$ , ce n'est pas l'ion  $\text{Br}^-$  mais bien le solvant qui va réagir avec l'intermédiaire ponté bromonium. Bien que moins nucléophile que  $\text{Br}^-$ , le solvant est prédominant dans le milieu et réagit majoritairement lors de la seconde étape. Le solvant jouera donc le rôle de nucléophile et va s'insérer dans l'ion ponté.

(On a une plus grande probabilité de tomber sur un solvant que sur un halogénure car le solvant est beaucoup plus présent que l'halogénure)

On obtient alors ces espèces là où ce n'est plus une addition de 2 Br, mais plutôt une addition de Br + Ome (ether).



Ces conditions permettent de former :

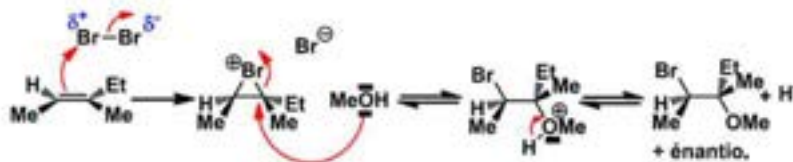
<p>🔍 <b>Halogénoalcools :</b> Molécule avec un halogène (ex : Br) et un alcool (-OH)</p>	<p>en présence d'eau comme solvant</p>	
<p>🔍 <b>Halogénoethers :</b> Molécule avec un halogène (ex : Br) et un éther (O suivi d'une chaîne carbonée ex : methyl Me)</p>	<p>en présence d'alcool</p>	

Les **halogénoalcools** (appelés aussi « halohydrines ») sont des composés importants en synthèse organique car ils vont permettre d'accéder aux **époxydes ++++**

On peut réagir soit avec l'eau, soit avec le méthanol (MeOH).

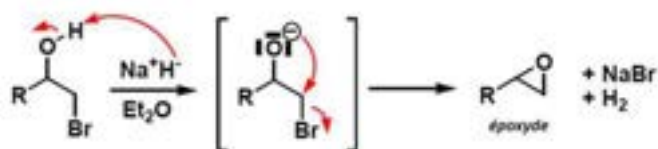
En fonction d'avec qui on réagit on formera soit : des halogénoalcools ou des halogénoethers

Ce sont des réactions très intéressantes dans la construction de molécule.



Les **halogénoalcools** peuvent aussi réagir avec des **bases** (ex :  $\text{NaH}$ ) pour former, suite à une attaque nucléophile avec eux-mêmes, des **époxydes +++**.

Ces époxydes sont également très intéressants pour former des molécules plus complexes.



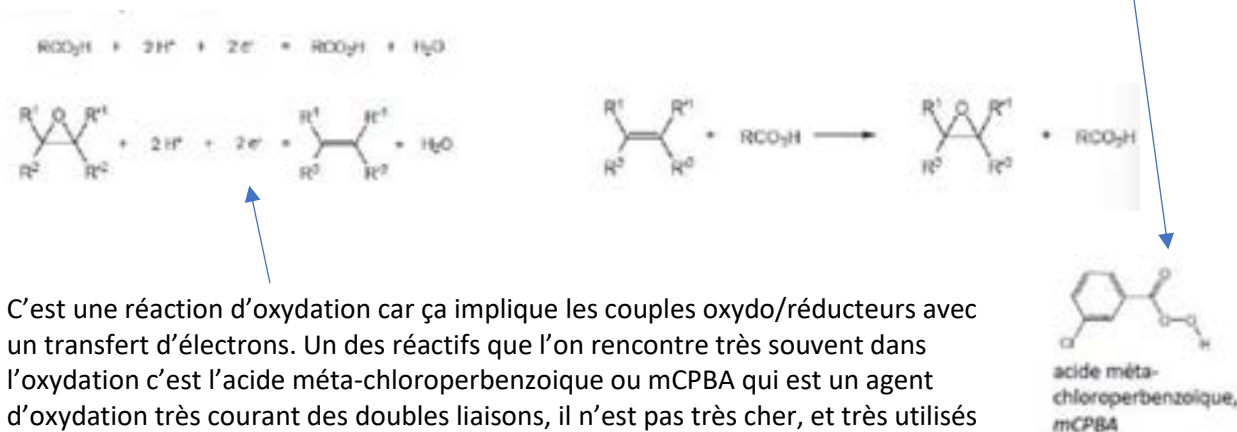
2 Récap du love de Camille ma co-tut' :

REACTION :	HYDROGENATION	HYDROHALOGENATION / HYDRATATION	DIHALOGENATION
Addition	CIS	X	TRANS
IR	NON	Carbocation	Pont bromonium
Catalyse	Pd/C, Ni Ra, PtO2	Acide : H+	NON
Stéréospécifique	OUI	NON	OUI
Stéréosélective	X	NON	OUI
Régiospécifique	X	X	X
Régiosélective	Possible	OUI	X

Suite (nouvelle ronéo) :

Les **doubles liaisons** sont des systèmes très riches en électrons, donc avec une densité électronique assez forte. La double liaison est beaucoup plus sensible à la rupture qu'une liaisons sigma. On est de l'ordre de 230Kj/mol versus 350Kj/mol.

On peut aussi **oxyder** cette double liaison, c'est-à-dire qu'on va introduire des oxygènes. Ici, la première oxydation que l'on peut faire, c'est une oxydation pour transformer notre double liaison en époxyde. On utilise pour cela un peracide. Un **peracide**, c'est un dérivé d'acide carboxylique, où vous avez cette fois ci cette particularité : une liaison O-O, qui est une liaison qu'on appelle peracide car en dehors de l'acide, et ça va être un donneur d'oxygène.

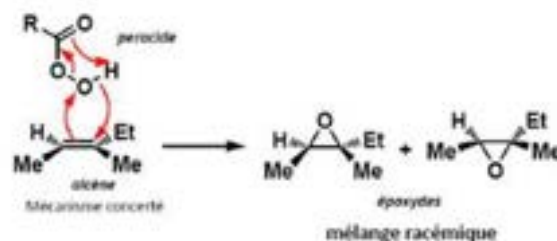


C'est une réaction d'oxydation car ça implique les couples oxydo/réducteurs avec un transfert d'électrons. Un des réactifs que l'on rencontre très souvent dans l'oxydation c'est l'acide méta-chloroperbenzoïque ou mCPBA qui est un agent d'oxydation très courant des doubles liaisons, il n'est pas très cher, et très utilisés au laboratoire.

Comment ça fonctionne ? C'est un mécanisme qui est **concerté**. On a ici l'alcène avec la double liaison qui va venir attaquer l'oxygène du peracide, et vous avez la formation de l'autre liaison pour former un **époxyde**. Cette attaque doit avoir lieu sur la face supérieure ou sur la face inférieure.

Evidemment les liaisons époxydes du fait de la tension sont du même côté. Vous ne pouvez pas avoir une liaison au-dessus et en dessous, c'est impossible. En revanche il y a équiprobabilité d'attaque entre la face supérieure et inférieure.

Mécanisme général :

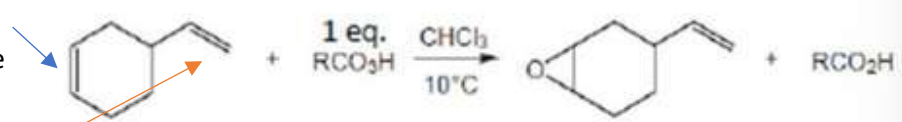


Du fait que ce soit un mécanisme concerté, la stéréochimie de la double liaison est conservée,

c'est-à-dire que si les méthyles sont du même côté, dans l'époxyde ils seront du même côté. On n'a pas, une rotation carbone/carbone due à un mécanisme non concerté.

C'est une réaction qui peut s'effectuer de façon régiosélective, on peut arriver à contrôler la régiosélectivité puisque cette réaction va se faire sur la région la plus riche en électrons. Théoriquement la région la plus riche en électrons est la plus substituée ; si c'étaient des chaînes alkyles ça va de pair.

Vous avez ici une double liaison qui est enrichi par deux effets inductifs donneur de la chaîne alkyle, et ici vous avez une liaison terminale qui elle, est beaucoup moins enrichie en électrons.

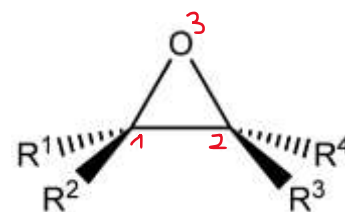


Si on contrôle les quantités de peracide, c'est à dire qu'on met un seul équivalent de peracide, on va avoir l'oxydation de façon sélective de cette double liaison là (flèche bleue), qui est plus riche en électrons.

L'intérêt de cet **époxyde** réside aussi dans le fait qu'on peut ouvrir ces structures et les fonctionnaliser d'avantages, ce qui permet d'atteindre un grand nombre de composés divers et donc une grande diversité chimique.

## B) ouverture des époxydes :

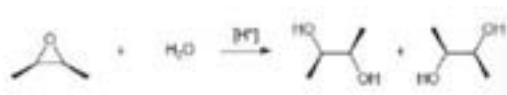
En effet vous avez ici un cycle à 3 (atomes) qui est relativement tendu et qui va facilement subir une attaque pour s'ouvrir. Vous avez donc plusieurs possibilités d'ouverture, on va en détailler quelques-unes ici.



### 1) L'ouverture en milieu acide

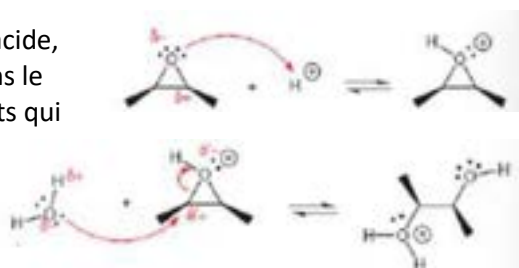
Vous avez ce qu'on appelle l'ouverture en milieu acide ou vous allez ouvrir cet époxyde pour introduire un groupement OH. Le mécanisme, ce sont des étapes qui se combinent

entre elles et que l'on retrouve de façon récurrente dans les différents mécanismes.



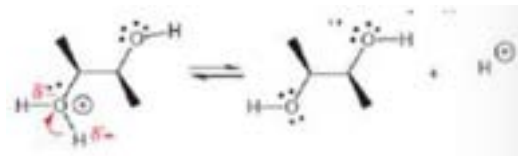
Lorsque vous avez des protons dans le milieu donc un milieu acide, l'oxygène par ses doublets présente une certaine basicité, dans le cadre d'une base au sens de Lewis avec des doublets non-liants qui peuvent interagir avec la case vacante de l'hydrogène.

Vous avez protoné votre époxyde et une fois protoné, il est activé et sensible à l'attaque de l'eau. Cette attaque de l'eau ne peut avoir lieu que si l'époxyde a été activé.



Cependant si vous avez **absence d'acide** vous n'aurez **pas de réaction**. Il faut l'acide pour activer l'époxyde et ensuite permettre la création et l'apparition d'un défaut d'électrons plus marqué, un  $\delta^+$  comme on voit ici. Ce  $\delta^+$  peut être attaqué par un nucléophile lourd, un nucléophile faible, pour ouvrir notre époxyde.

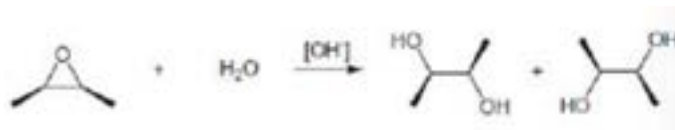
Ensuite, l'alcool va vouloir se retrouver avec ses 8 électrons, il va récupérer son doublet non liant et on libère de nouveau un proton. On parle de catalyse acide parce qu'il n'est pas nécessaire d'en mettre une grande quantité. Vous voyez que le  $H^+$  est introduit en début de réaction puis libéré en fin de réaction. On n'est pas obligé d'en mettre une quantité stœchiométrique, un petit peu suffit. Il est régénéré à chaque fin de réaction. Donc là, on est parti d'un époxyde et on a pu former des diols.



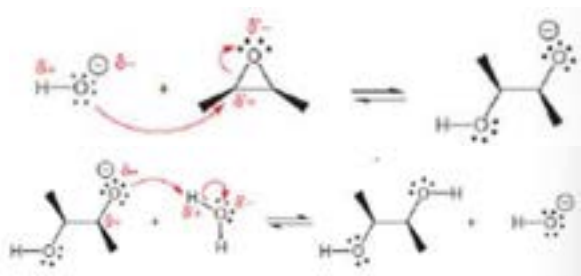
On a la réaction en milieu acide, on peut aussi avoir la réaction en milieu basique, c'est le même principe.

## II) L'ouverture en milieu basique

Cette fois-ci, on a  $HO^-$  qui est un nucléophile plutôt fort comparé à l'eau qui est un nucléophile faible qui ne peut pas attaquer l'époxyde s'il n'est pas activé.  $HO^-$  c'est un nucléophile suffisamment fort pour pouvoir attaquer l'époxyde et donc l'ouvrir sans avoir besoin d'activation d'époxyde.



Quand vous avez ouvert l'époxyde, vous avez formation de ce qu'on appelle **un alcoolate**. Les alcoolates sont de type R, au moins ce sont **des bases fortes**, on l'a déjà vu. Cette base forte va immédiatement récupérer un proton dans l'eau, c'est une base qui n'est **pas du tout stable dans l'eau**. Dès qu'elle est dans l'eau, elle va se protoner, elle va récupérer un proton de l'eau pour former le diol.

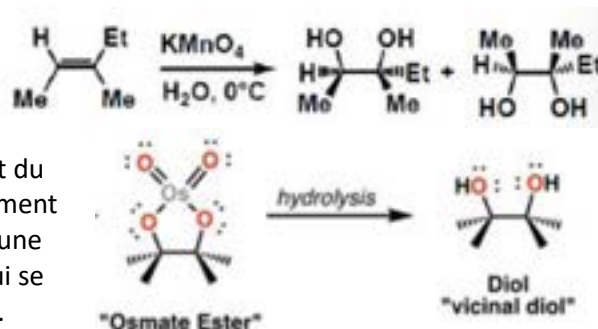


In fine on arrive à exactement la même chose : un diol. Mais la séquence d'ouverture est différente, dans un cas on est en milieu acide, on a une catalyse. Dans l'autre cas, on a une base.

Le choix de l'ouverture va dépendre de la nature des autres groupements sur la molécule, est-ce qu'ils sont sensibles à l'acide ou à la base ?

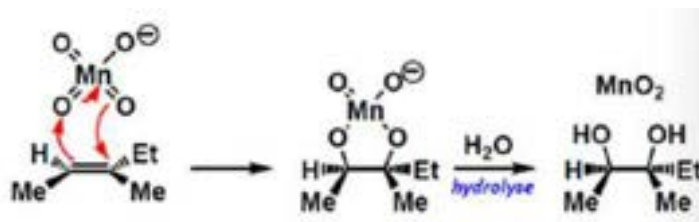
## Di-hydroxylation :

On avait vu l'oxydation douce avec les peracides et ensuite l'ouverture de ces époxydes. On peut avoir aussi l'obtention du diol directement en oxydation douce avec du  $KMnO_4$  donc du permanganate de potassium ou du tétraoxyde d'osmium en condition réductrice. Donc c'est soit du  $KMnO_4$  dilué et à froid, soit du  $OsO_4$  ; on obtient là directement le diol sans passer par notre époxyde. Vous avez ici encore une fois un mécanisme concerté. Vous avez un intermédiaire qui se forme. Le permanganate qui vient se lier à la double liaison.



Vous avez formation de **deux liaisons sigmas**, c'est une addition concertée sur la double liaison. C'est là aussi un mécanisme synchrone, qui va permettre de conserver la stéréochimie de la double liaison. (les 2 méthyls devant et l'hydrogène et l'éthyl derrière, avant comme après la réaction)

Ensuite vous avez hydrolyse de cet intermédiaire pour libérer le diol et former de l'oxyde.



C'est une CIS addition dans la mesure où contrairement à l'ouverture des époxydes, vous allez toujours avoir systématiquement les deux oxygènes, les deux alcools qui sont introduits **du même côté de la double liaison**. Vous pouvez avoir l'attaque sur le dessus ou le dessous mais vous aurez systématiquement les OH du même côté de la double liaison.

A chaque fois on parlait jusqu'à présent **d'oxydation douce** parce qu'on ne coupait pas, ne clivait pas complètement la molécule. En tout cas, on ne clivait pas totalement la double liaison, on faisait **une addition sur la double liaison**.

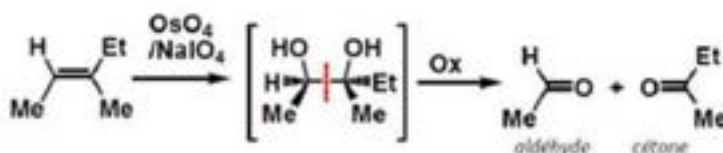
### Coupure oxydante :

On peut utiliser des **oxydants beaucoup plus fort** qui eux vont cliver complètement la double liaison : à la fois PI et SIGMA. Ce clivage fort va se faire avec les mêmes réactifs que l'oxydation douce. Mais avec des conditions expérimentales c'est-à-dire des températures et concentrations différentes. Ou en présence d'autres agents. On avait vu que le tétraoxyde d'osmium seul peut faire une dihydroxylation.

### OsO<sub>4</sub> et NaIO<sub>4</sub> :

Si on utilise cette fois-ci le tétraoxyde d'osmium en présence de NaIO<sub>4</sub>, on va avoir une coupure de la double liaison, en effet :

La première étape c'est la formation des diols en revanche la combinaison des deux va être suffisamment forte pour oxyder encore les alcools soit en aldéhyde soit en cétone, en fonction de la substitution de la double liaison. Si la double liaison est di-substituée comme c'est le cas ici, vous ne pourrez obtenir que la forme cétone.



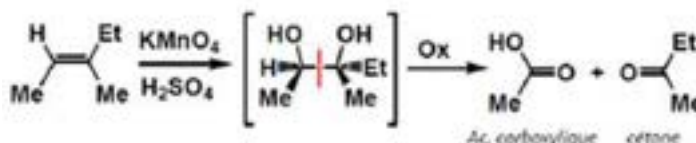
Cependant, si la double liaison est monosubstituée, vous avez 2 possibilités soit acide carboxylique (**si coupure forte**) ou aldéhyde (**si coupure douce, comme ici**). Là, l'avantage c'est qu'on ne sureoxyde pas l'aldéhyde, l'aldéhyde a encore la possibilité de s'oxyder puisqu'il y a encore la possibilité d'introduire un oxygène. La cétone vous ne pouvez pas l'oxyder davantage.

### KMnO<sub>4</sub> en milieu acide :

C'est ce que l'on voit ici avec KMnO<sub>4</sub>, cette fois-ci, concentré en milieu acide. Non seulement on a une coupure oxydante des diols. Mais en plus, on a une oxydation jusqu'au maximum des possibilités oxydantes.



La première étape c'est toujours l'addition sur la double liaison pour former le diol. La deuxième étape, vous allez dans un premier temps oxyder en cétone le côté di-substitué. Vous passez d'abord par l'aldéhyde, mais comme là le système est très fort, très oxydant ; cet aldéhyde est immédiatement transformé en acide carboxylique.



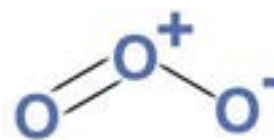
(Redite = Il y a un passage par un aldéhyde, mais cet aldéhyde ne reste pas tel quel dans le milieu, il est encore oxydé en acide carboxylique et là évidemment, on a oxydé au maximum notre système.)

ATTENTION de ne pas confondre avec le KMnO4 à froid de la dihydroxylation.

On peut aussi avoir, toujours dans des réactions d'oxydation forte, des coupures comme on a vu là ; mais avec des mécanismes un peu différents. C'est ce que l'on appelle l'ozonolyse, qui est une réaction très utilisée lorsqu'on veut faire une coupure oxydante des doubles liaisons. Ces coupures-là avec le KMnO4 concentrés c'est plutôt une réaction historique, c'est peu utilisé aujourd'hui. OsO4 reste encore utilisé. C'est surtout l'ozonolyse qui va être la plus utilisée.

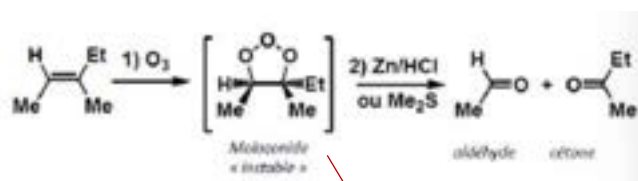
### O3 :

Pour l'ozonolyse, on utilise O3, vous en avez déjà entendu parler, c'est de l'ozone. Ça se présente comme ça, c'est une molécule formée à partir de l'oxygène et d'un point de vue expérimental, on a des générateurs d'ozone dans les laboratoires ; c'est par l'action soit d'un puissant arc électrique sur de l'oxygène pur ou par irradiation ultra-violette.

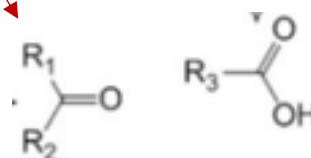


L'irradiation ultra-violette c'est ce qui se passe dans les hautes couches de l'atmosphère, vous avez de l'oxygène qui en présence de certains composés, qui accélèrent cette réaction peut se transformer en ozone. C'est naturellement ce qui se passe dans l'atmosphère, l'oxygène à des altitudes très haute est irradié en ozone grâce au rayon solaire qui vont créer cette couche protectrice. Malheureusement vous avez des composés qui empêchent cette formation de l'ozone, ce sont les dérivés fluorés ou chlorés qui sont à l'origine du trou de la couche d'ozone.

Ce réactif-là, l'ozone c'est quelque chose de très réactif, on ne peut pas le conserver, c'est générer in situ et utilisé tel quel. Dans le cas présent, on va avoir une réaction qui est synchrone, ou vous allez avoir attaque de la double liaison sur l'oxygène syn qui est activé et de façon concomitante attaque de la charge -. Ça va former cette espèce-là qui est une espèce instable qui va subir plusieurs réarrangements pour donner un aldéhyde et une cétone.



Alors là, ce qui est assez intéressant c'est qu'on peut contrôler le degré d'oxydation des produits. On parle donc d'ozonolyse réductrice, c'est-à-dire qu'on utilise du zinc en présence d'un peu de HCL ou du di-méthyl sulfure, et là vous obtenez l'aldéhyde, vous l'oxydez très légèrement. En revanche si vous avez juste de l'ozone (flèche rouge) sans avoir ces composés-là (HCL ou di-méthyl sulfure), vous allez former l'acide carboxylique et la cétone. Nous allons parler dans ce cas-là, d'ozonolyse oxydante.

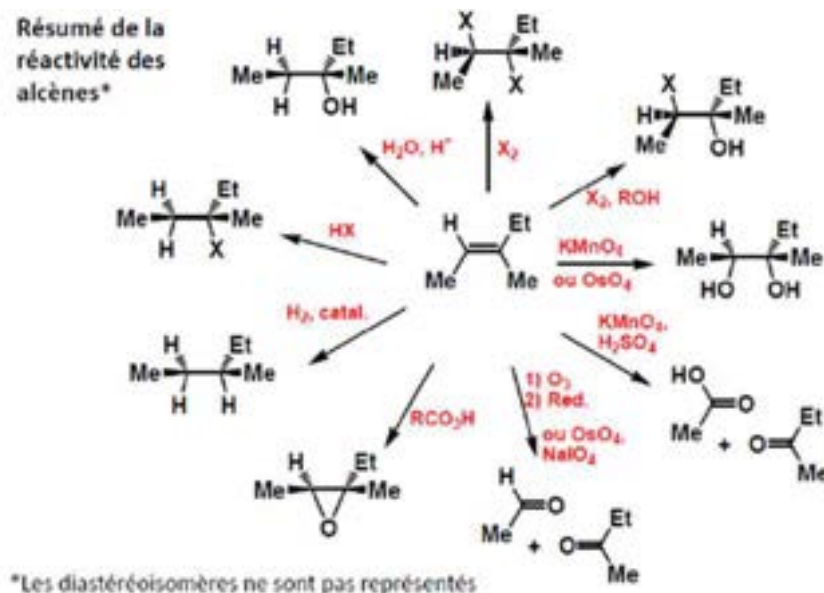


Dans tous les cas c'est de l'oxydation mais plus ou moins forte donc si l'ozonolyse est utilisée en présence de zinc, HCL ou de di-méthyl sulfure vous avez une oxydation qui est douce. Si vous avez



absence de ces composés là ; vous avez une oxydation forte jusqu'à oxyder au maximum vos composés.

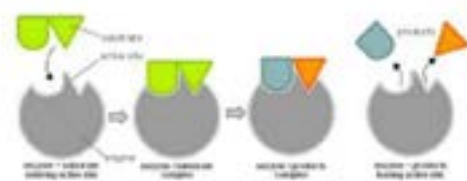
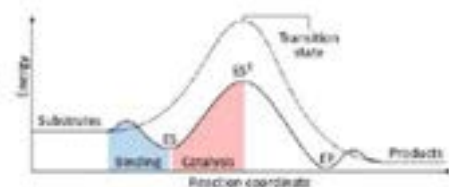
Vous l'avez compris avec les alcènes on peut faire plein de réactions. C'est une structure qui est relativement courante et simple, on peut la diversifier de façon importante et c'est pour ça, que ça en fait un substrat important. On va pouvoir le transformer en un très grand nombre d'autres fonctions, ces autres fonctions vont pouvoir resservir par la suite puisque qu'on va pouvoir les faire réagir dans d'autre réactions. On a avec un nombre relativement réduit de réaction accès à un très grand nombre de substrat différents, pour construire des molécules plus complexes.



## C) La catalyse enzymatique :

Alors, on a parlé de la catalyse au sens strict, chimique avec des catalyseurs chimiques. On a vu tout à l'heure ce qu'était la catalysations, on utilisait un proton en milieu acide. On a aussi évidemment, la catalyse enzymatique, les enzymes sont dans beaucoup de réactions ni plus ni moins que des catalyseurs biologiques. Ce sont des protéines qui vont jouer le rôle de catalyseurs. Le catalyseur a pour fonction de créer un état de transition, ou en tout cas d'amener le substrat à un intermédiaire qui va faire que l'énergie d'activation soit nettement moins forte qu'en son absence.

En absence de catalyseurs, l'énergie d'activation est très importante, ce qui fait que bien souvent, dans beaucoup de réactions, en absence de catalyseurs, la réaction n'a pas lieu. En revanche, en présence du catalyseur on se retrouve avec une énergie d'activation beaucoup plus petite qui rend la réaction possible. C'est tout là l'intérêt du catalyseur, et les enzymes vont permettre de rapprocher les substrats, de les positionner de tel façon près d'un site actif pour que la transformation ait lieu.



Il y a toujours une première étape de formation du complexe enzyme substrat et au sein de ce complexe enzyme substrat la réaction a lieu. Ensuite on libère le produit, l'enzyme se retrouve comme un catalyseur, libre et de nouveau prête à réagir pour faire une autre réaction. C'est un processus qui est essentiel puisque la quasi totalité des réactions qui ont lieu dans les organismes vivants sont catalysées par des enzymes.

Si on regarde par exemple au niveau des doubles liaisons, les chimistes ont cherchés à reproduire ce qui se passent dans la nature.

Vous avez l'exemple avec l'acide arachidonique, qui est un acide gras qui est présent dans de nombreux organismes vivants. En présence de cytochrome P450. Les cytochromes, c'est une grande famille d'enzyme que l'on a principalement dans le foie qui servent à métaboliser/transformer les produits. Il y a plein de sous familles de cytochromes, chacun étant spécialisé dans un type de réaction chimique.

Vous avez par exemple les cytochromes P450 désoxygénase qui vont servir à former des époxydes. Ces cytochromes sont capables de transformer de façon plus ou moins régiosélective (ce n'est pas toujours le cas) l'acide arachidonique qui est époxydé dans ses différents positions de la double liaison. Tout ça à lieu dans les organismes vivants, et ensuite par une autre réaction, ici on utilise l'époxy hydrolase, cette enzyme va ouvrir les époxydes pour former des diols.

On a un grand nombre de réaction de base qui sont mimées par les enzymes au sein de l'organisme. Principalement on trouvera des cytochromes et des métabolites qui servent à transformer les composés qui sont peu soluble dans l'eau donc très lipophile en des composés hydrophiles qui vont aimer l'eau pour pouvoir être facilement éliminés.

*(Désolé je n'ai pas réussi à me procurer les images sur ce dernier exemple)*

*Fin de cette fiche qui je l'espère vous aidera !!!*