

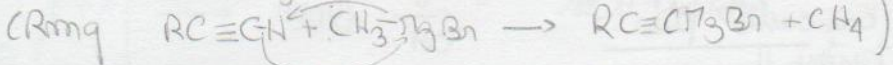
I / Généralités

1) Définition: alcène $\Rightarrow C_m H_{2m}$ // \oplus Dérivés éthyléniques

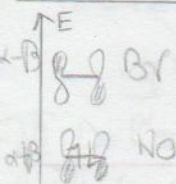
• anomérique $4m+2$ électrons π dans son cycle plan.

\hookrightarrow stable, \neq ADE au Oxyd.

• Alcyne $C_m H_{2m-2}$ ($C \equiv C$) \rightarrow monosub = alcyne viciés



2) Structure / réactivité $\pi \leftarrow$ int 2 OA 2 p_z des carbones, Somme simétrale plane \Rightarrow \emptyset l.b. rotation \Rightarrow Z/E



	Alcenes	Alcyne	Arom
$\pi \rightarrow \pi^*$ $\lambda = 170$			
IR	1650 C=C 3300 C≡H	2100 C≡C 3300 C≡CH	1450-1600 C=C
NRTN	5-6	2	7-8

σ en cm^{-1}
 δ en ppm

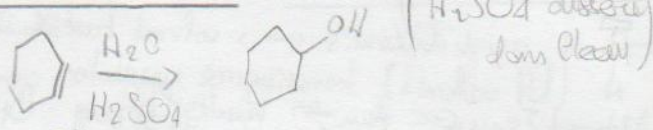
Δ Loi de Hooke: $\sigma = \frac{1}{2\pi A} \sqrt{\frac{k}{M}}$

II / De l'alcène à l'alcool

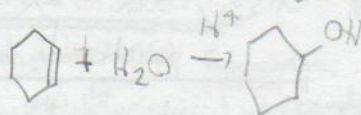
2 méthodes \rightarrow régiosélect. (Δ) Rétro-synthèse

1) \rightarrow Hydratation alcène en milieu acide.

• Conditions exp / résultat

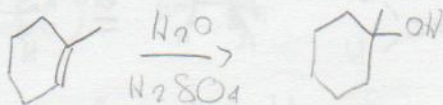


Bilan:

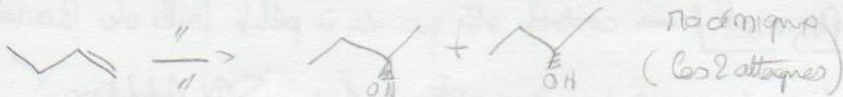


en conditions = à TA, cat. acide.

Régiosélect



stéréosélect



• Mécanisme, Cinétique Tq réaction d'OG=2 $\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ pln } H^+ \\ 1 \text{ pln alcène} \end{array} \right.$



Régiosel / formule éventuelle de 2 carbos⁺ : **Règle de Markovnikov**: l'atome de l'hydrogène d'alcène on obtient majoritairement le produit issu des carbos⁺ le plus stable.



⊕ ⊖ stéréosel au carbos⁺ plan.

• Imprédiction aux carbos⁺

Produit majoritaire obtenu dépend de la stabilité de l'IR et ⊖ de la stab endoant.

⊕ Rappel

E(Ho)	- H ₂ C=CH ₂ CH ₃	+M	} R donneurs ↗ E
	- H ₂ C=CH ₂ CH ₂	+I	
E(Ho)	- H ₂ C=CH ₂		} R attracteurs ↘ E
	- H ₂ C=CH-C≡N	-M	
	- H ₂ C=CH ₂	-I	

• Rearrangement de carbos⁺ (Ph en chimie fine, en plus de ⊖ stéréosel)

Transposition p/migration de H⁻. (Δ passage d'un carbos⁺ à un autre, ⊕ stable)
(au CH₃ au pentos de cycle)

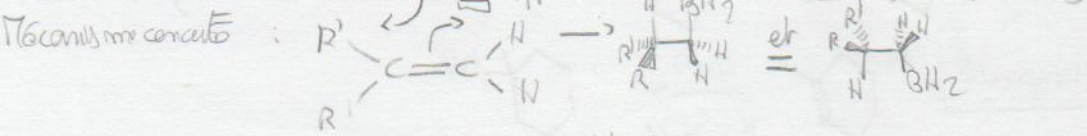


2) Hydroboration-oxidation

• Addition de BH₃ (borane) (seul, BH₃ → B₂H₆)

H-B-H acide de Lewis (→ solvant base de Lewis (Et₂O...))

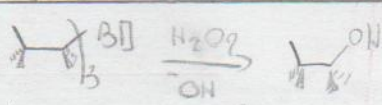
↳ s'Σ sur EC peu → trialkylborane BH₃ + CH2=C(R)R' <=> CH3-CH(R)R'-B



Régiosel / ↔ contrôle stérique du à petits bulbs de Bore.

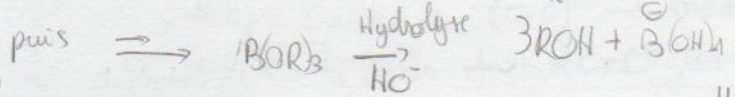
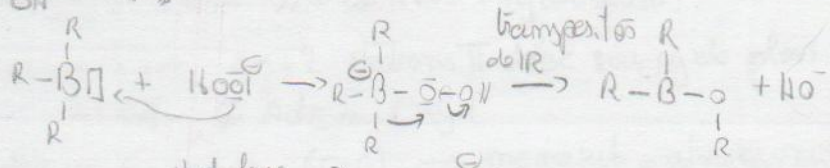
stéréosel / H et B du même côté du plan, SYN Addition.

• Oxidation trialkylborane \rightarrow alcool.

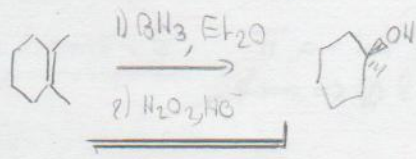


où H_2O_2 acide faible, $pK_a(H_2O_2 / HOO^-) = 11,7$. active

Mécanisme

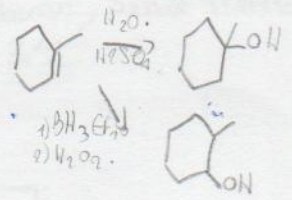


Ex: B:ton



+ énantion.

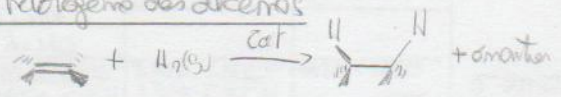
intérêt: régiosélectivité



III) De l'alcène à l'alcane (ou alcyne, alcane)

1) Hydrogénation catalysée hétérogène des alcènes

• Bilan, conditions exp.



\hookrightarrow catalyseur Pd, Pt, Ni; Raney (finement div. exp)

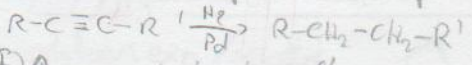
• Cinétique $\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = \Delta G^\circ < 0$ à TA, ΔS° favorable.

\hookrightarrow Désorption H_2 à TA \Rightarrow catalyseur mis à l'échelle liaison H-N (2430 kJ/mol)

• Résultats exp: réactions plus faciles pour alcène peu substitués
• Symadd de H-H (même côté du plan)

2) Hydrogénation en cat hétérogène des alcynes.

$R-C\equiv C-R'$ peu encombrés p/n alcène \Rightarrow \oplus réactif.



$\oplus \Delta$ si on veut caractériser à l'alcène: catalyseur empoisonné (Lindlar Pd)
⊖ intérêt car on obtient ⊕! $R-C\equiv C-R \xrightarrow[Pd/Lim]{H_2} R-C=C-H$ (alors que E ⊕ stable)

3) Hydrogénation en catalyse homogène.

Catalyseur solubles grâce à ses ligands (ex. Willemsen) $RhCl(PPh_3)_2 S$
où S très mobile