

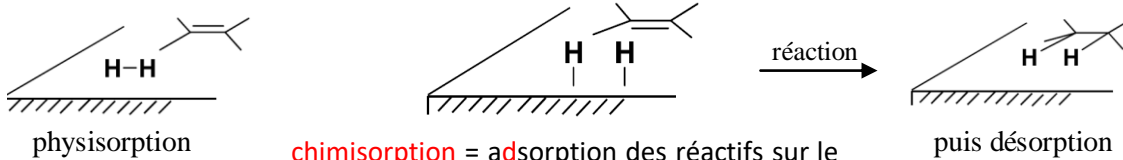
Fiche n°8

Réactions sur C=C et C≡C

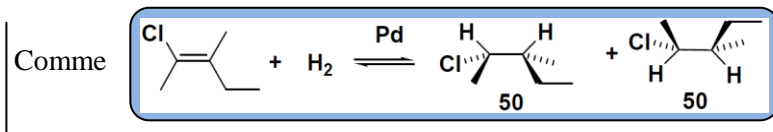
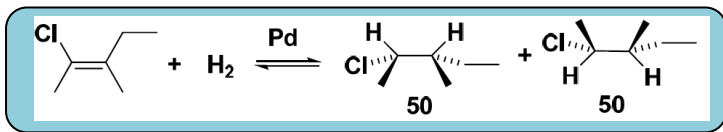
Liaison π plus fragile qu'une liaison σ → rupture liaison π : hydrogénation / oxydation
 → addition car liaison π riche en e^- = site nucléophile

1. Dihydrogénation = addition de H_2 = réduction / oxydation

Favorable thermodynamiquement mais **bloquée cinétiquement** → nécessité d'un : Pd, Pt, Ni



Les deux H s'additionnent du même côté de la double liaison : on parle d'addition syn / anti.



La réaction est-elle stéréosélective ? Pourquoi ?

.....

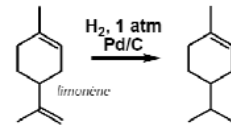
.....

La réaction est-elle stéréospécifique ? Pourquoi ?

.....

.....

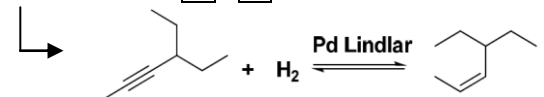
La réaction peut être **régiosélective**, on hydrogène l'alcène le moins encombré :



• **Dihydrogénation des alcynes :**

→ en alcane : Pd, 2 H₂

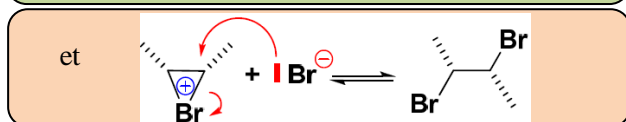
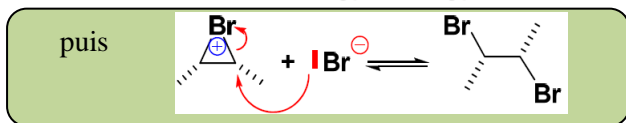
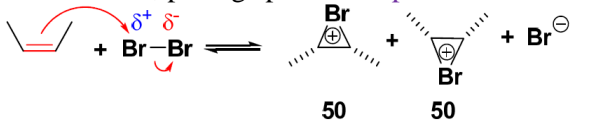
→ en alcène : **Pd Lindlar** (= Pd empoisonné), stéréosélective : forme l'alcène Z / E



2. Additions électrophiles

• **Addition des dihalogènes :** Cl₂, Br₂ polarisables

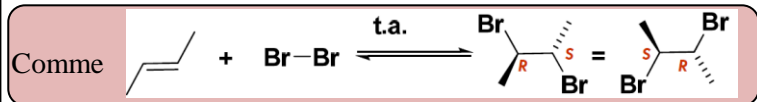
Avec Br₂, passage par un **ion ponté bromonium** :



La réaction est-elle stéréosélective ? Pourquoi ?

.....

.....



La réaction est-elle stéréospécifique ? Pourquoi ?

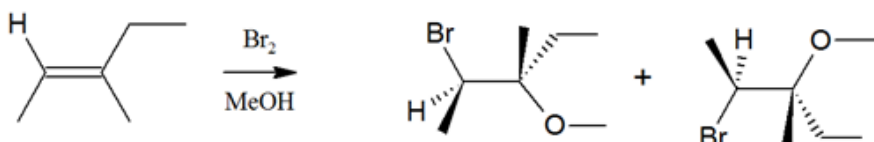
.....

.....

! Avec Cl₂ plus / moins volumineux, passage par un carbocation donc pas de



avec un solvant polaire protique, la 1^{ère} étape (formation de l'ion ponté) est identique mais dans la 2^e étape, ce n'est pas l'ion halogénure qui attaque mais le solvant présent en grande quantité.

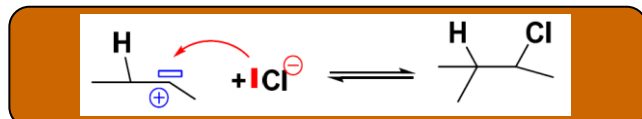


La sélectivité est la même / n'est pas la même que celle de la réaction du dibrome sans solvant protique.

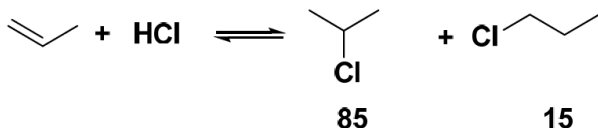
• **Addition de H - X : hydrohalogénéation**



puis



ex :



La réaction est donc , le produit majoritaire découle du carbocation **le plus stable**.

Règle de Markovnikov : Lors de l'addition d'un réactif $A^{\delta+} - B^{\delta-}$ sur un alcène dissymétrique, $B^{\delta-}$ se fixe préférentiellement sur l'atome de carbone qui stabilise le mieux une charge positive.

La réaction n'est pas car .

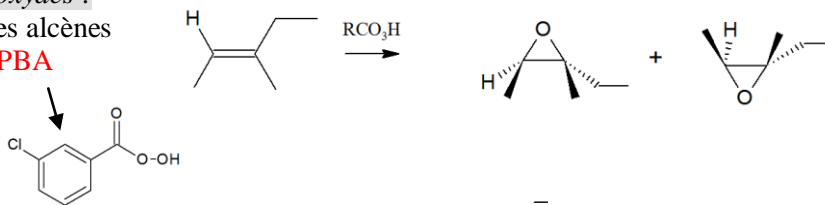
• **Hydratation** : nécessité d'une **catalyse** car OH mauvais groupe partant.

L'alcène attaque l'ion H^+ pour former le carbocation, l'eau attaque alors le C^+ puis le catalyseur H^+ est régénéré.

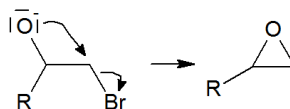
La sélectivité / que celle de l'hydrohalogénéation.

• **Formation et réactivité des époxydes** :

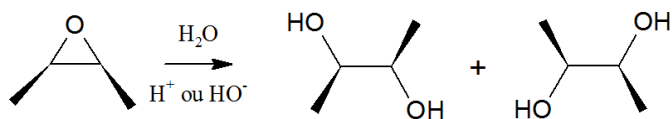
- ✓ formation à partir de l'oxydation des alcènes par un **péradide RCO_3H** ; ex : **mCPBA**



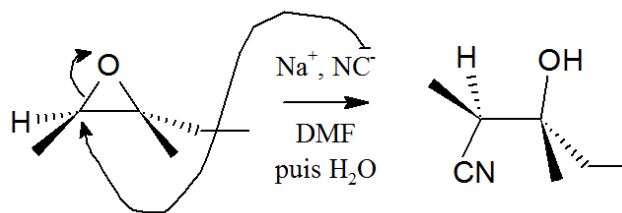
- ✓ formation à partir de en présence de base forte comme NaH.



- ✓ hydratation en milieu acide ou basique : on obtient la sélectivité / à celle de l'oxydation modérée des alcènes on parle de diols vicinaux /

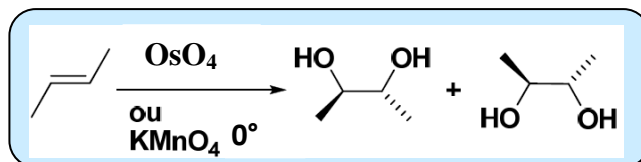


- ✓ ouverture des époxydes par un nucléophile **l'attaque se fait majoritairement sur le C le moins encombré** la réaction est donc

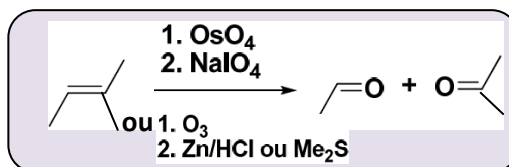


3. Oxydations

- **Formation de diols vicinaux** : oxydation modérée



- **Coupe oxydante** : → Ménagée



- Violente

