

## TD 8 - Réactions d'addition sur une double liaison C = C

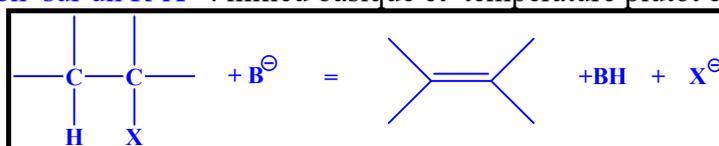
**I- Pour s'entraîner après avoir appris le cours ( corrigés disponibles sur PrepaBellevue)**

**Q1.** Indiquer les méthodes de préparation des composés éthyléniques connues à ce jour .

① Réaction de déshydratation d'un alcool tertiaire en milieu acide (  $H_2SO_4$  ,  $H_3PO_4$ ) et à température plutôt élevée .

Mécanisme E1 via un carbocation ...

② Réaction de  $\beta$ -élimination sur un R-X : milieu basique et température plutôt élevée



**A noter :** présence indispensable du H en position  $\beta$  ( !!)

- L'augmentation de la température du milieu réactionnel a pour effet d'augmenter le rendement en alcène .
- La réaction est favorisée par une base forte encombrée ; exemples :

Le tertibutanolate de potassium noté t BuOK ou <i>tert</i> -BuO <sup>⊖</sup> , K <sup>⊕</sup>	
Le DBU ( 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène )	

- Les substrats iodés sont les plus réactifs
- La réaction est **régiosélective** / Règle généralement observée : règle empirique de Zaïstev

**L'alcène majoritairement obtenu est l'alcène le plus substitué ( c'est-à-dire le plus stable)**

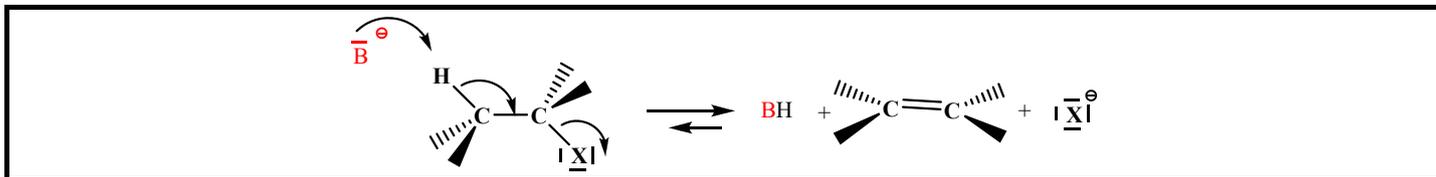
*Mais cette règle peut être mise en défaut comme l'illustrent les exemples suivants*

	<p><i>Base encombrée</i></p> <p><i>Contraintes stéréochimiques du mécanisme</i></p>

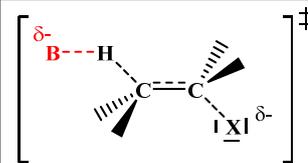
▪ Mécanisme E2

Mécanisme en une seule étape bimoléculaire : la déprotonation par la base , la rupture des liaisons C-H et C- X se produisent simultanément selon un processus concerté .

- Ce mécanisme ne peut se produire que si le substrat adopte une conformation réactive pour laquelle les liaisons C-H et C-X sont antipériplanares



Pour cet acte élémentaire, l'état de transition (ou complexe activé) a la structure:



### Caractéristiques

Aspect stéréochimique  
Contraintes stéréochimiques et mécanisme concerté



Obtention d'un alcène soit Z soit E  
mécanisme **stéréospécifique**

Aspect cinétique

$$v = k [C-X][B^\ominus]$$

vitesse d'ordre 2



vitesse dépendant de la base



**A noter** : les contraintes stéréochimiques sont prioritaires devant la règle de Zaitsev

- A partir des observations expérimentales, on peut dresser le bilan suivant en fonction des principaux facteurs

	Facteur	Mécanisme prépondérant
Base	Base forte, encombrée	E2
	Concentration élevée de la base	E2
Substrat	X bon nucléofuge $I^\ominus > Br^\ominus > Cl^\ominus$	E2, E1
Solvant	Polaire, aprotique	E2
	Polaire, protique	E1

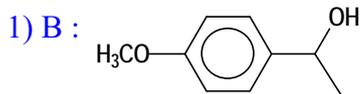
*On notera que la structure du dérivé halogéné n'est pas ici un facteur déterminant : alors qu'un dérivé tertiaire ne peut suivre qu'un mécanisme de type SN1, il peut suivre aussi bien un mécanisme E2 que E1. De plus, on a observé que la vitesse d'une E2 est d'autant plus grande que le carbone porteur du groupe partant X<sup>⊖</sup> est plus substitué.*

Le facteur déterminant est la force de la base :

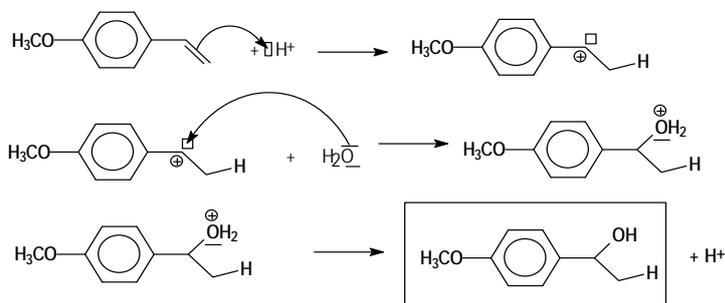
Base forte (tBuOK) ou DBU	Base faible (Et <sub>3</sub> N)
RX tertiaire E2	E1

- Le mécanisme E2 est le mécanisme le plus fréquemment observé pour les éliminations quelle que soit la classe du substrat.

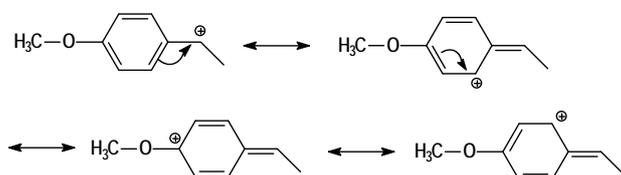




2) Au cours d'une première étape, par addition électrophile de  $H^+$  (issu de  $H_2SO_4$ ), on forme un carbocation. Puis au cours d'une deuxième étape, on observe l'addition nucléophile de l'eau sur ce carbocation.



Formes mésomères du carbocation :



On peut également impliquer l'oxygène dans la délocalisation, ce qui stabilise encore plus le carbocation :



A noter : les effets mésomères se transmettent bien en para

2) La réaction est d'ordre un. Alors  $t_{1/2} = \ln 2 / k$ , on en déduit  $k = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

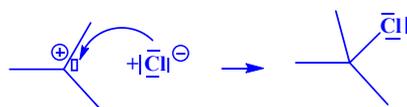
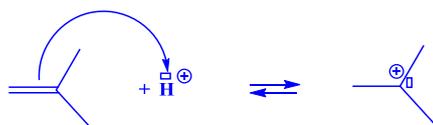
Si  $R$  désigne le réactif, on a pour une cinétique du premier ordre :  $[R] = [R]_0 \exp(-kt)$

Le temps  $t_1$  au bout duquel il ne reste que 1% du réactif vérifie :  $0,01 [R]_0 = [R]_0 \exp(-kt_1)$  soit

$$t_1 = -\ln(0,01) / k = 940 \text{ s}$$

3) le carbocation dérivant du paraméthylstyrène est moins stable que celui dérivant du paraméthoxystyrène. par conséquent, l'étape de formation du carbocation, étape cinétiquement déterminante, est moins rapide pour le paraméthylstyrène.

Q3. Par analogie au mécanisme d'hydratation proposer un mécanisme permettant d'interpréter les transformations suivantes :



#### Q4. L'hydroboration

##### 1) généralités

a. Cette réaction se déroule en deux étapes. Donnez les deux équations- bilan de l'hydroboration de l'éthène avec utilisation du borane. Précisez la nature des solvants et , dans la deuxième étape , celle des réactifs utilisés.

b. Donnez le (ou les ) produits de l'hydroboration du propène , justifiez.

c. Les alkylboranes issus de la première étape peuvent être isolés. Dans le cas d'un alcène encombré on peut facilement s'arrêter au dialkylborane qui peut encore être utilisé comme réactif d'hydroboration.

i. Donnez la formule semi-développée du disiamylborane obtenu par réaction de l'hydruure de bore avec le 2-méthylbut-2-ène.

ii. Quel est l'intérêt de ces dialkylboranes, dans une hydroboration , par rapport au borane ?

##### 2) Induction asymétrique par hydroboration.

Un des défis de la synthèse organique est la préparation de composés montrant un excès énantiomérique à partir d'un substrat racémique.

a- Définissez les termes énantiomère , racémique, excès énantiomérique

b- pourquoi une hydroboration « normale » donne-t-elle un mélange racémique ? Sans entrer dans les détails d'un mécanisme complet vous pouvez vous appuyer sur l'exemple du 2-méthylbut-2-ène.

c- L' $\alpha$ -pinène, un des principaux composés de l'essence de thérébenthine, possède la formule suivante :

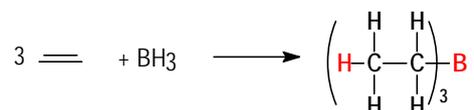
i. Signalez les carbones asymétriques de l' $\alpha$ -pinène

ii. Le produit de la réaction de l' $\alpha$ -pinène avec le borane est un des plus efficace réactif d'induction asymétrique. Donnez sa formule semi - développée plane

iii. Ce dernier réagit avec le 2-méthylbut-1-ène pour donner , après hydroboration , un composé possédant un excès énantiomérique de 21% en stéréoisomère R. Dessinez ce stéréoisomère en projection de Cram.

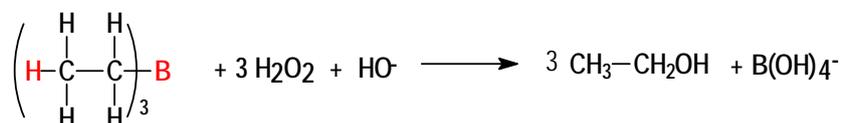


1a- Dans une première étape il a addition du borane sur l'éthylène avec formation d'un trialkylborane selon l'équation bilan :

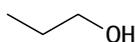


Le solvant retenu est le THF ou tout autre éther , solvants susceptibles de solubiliser le borane suite à la formation d'un complexe acide -base de Lewis.

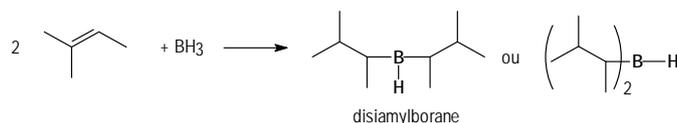
Au cours d'une deuxième étape les trialkylborane sont soumis à l'action d'une solution basique de peroxyde d'hydrogène : ils évoluent vers des trialkylborates qui par hydrolyse donnent un alcool .



1b- Le propène est un alcène dissymétrique ; par rapport au cas précédent , il faut donc préciser la régiochimie de la réaction . Lors de la première étape , le bore se fixe préférentiellement sur le carbone le moins substitué . par conséquent on obtient majoritairement l'alcool suivant :



1c- On se limite ici à la première étape d'addition du borane :



Les dialkylboranes sont plus encombrés que le borane : l'étape d'addition de ce dialkylborane sur un alcène sera plus régiosélective que l'addition du borane ; la préférence du bore pour le carbone le moins substitué sera encore plus marquée.

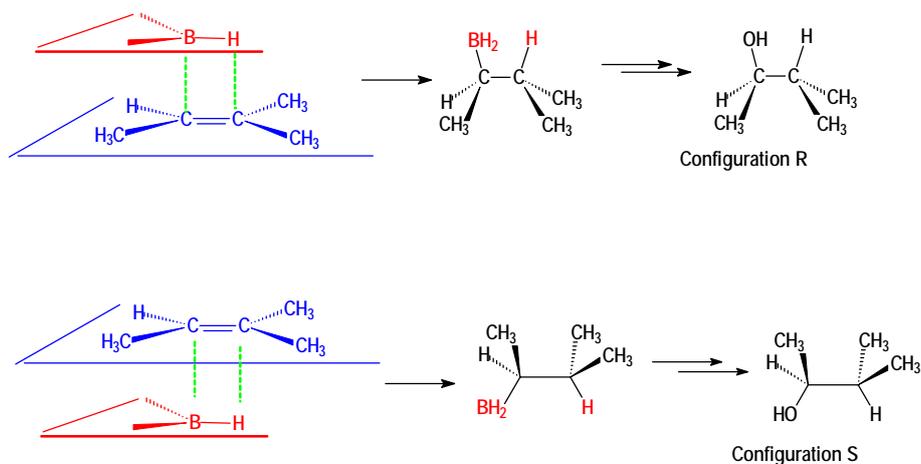
2-a Deux énantiomères sont des stéréoisomères images l'un de l'autre dans un miroir mais non superposables. Un mélange racémique est un mélange équimolaire de deux énantiomères.

L'excès énantiomérique mesure l'excès d'un énantiomère par rapport à l'autre, il est défini par

$$e.e = \frac{[R] - [S]}{[R] + [S]}$$

Pour un mélange de deux énantiomères dans les proportions 90 / 10, l'excès énantiomérique est égal à 80 % .

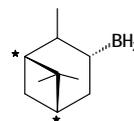
2b. Le mécanisme généralement admis pour la réaction d'addition du borane est un mécanisme concerté ; les deux réactifs approchent plan sur plan. On peut alors envisager que le borane arrive au dessus du plan de la double liaison ou au dessous, d'où le mélange racémique.



2c- L' $\alpha$  pinène présente 2 carbones asymétriques repérés par un astérisque :



L'alkylborane obtenu par réaction entre le pinène et le borane admet pour formule :



le bore se fixe à l'opposé du pont

On utilise ensuite cette espèce pour réaliser l'hydroboration du 2-méthylbut-1-ène. Vu l'encombrement, l'alcène approche préférentiellement par dessous : d'où le produit majoritairement obtenu :

