
ESSENTIEL OR #2

Hydratation acido-catalysée des alcènes

L'hydratation permet de former des alcools substitués à partir des alcènes. Une catalyse acide est nécessaire afin de former un carbocation, électrophile, sur lequel peut réagir l'eau. La réaction est régiosélective, selon la règle de Markovnikov : l'alcool majoritaire est celui issu du carbocation le plus stable.

Hydroboration-oxydation des alcènes

La séquence hydroboration - hydrolyse oxydante permet de former des alcools peu substitués à partir d'alcènes. L'hydroboration est régiosélective, l'atome de bore se fixant sur l'atome de carbone insaturé le moins encombré. Cela conduit à l'obtention majoritaire d'alcools primaires à partir d'alcènes terminaux, ce qui est impossible avec l'hydratation acido-catalysée. Ces deux réactions sont donc complémentaires du point de vue des régiosélectivités.

Hydrogénation des alcènes

L'hydrogénation des alcènes correspond à une réaction de réduction par le dihydrogène. Une catalyse est nécessaire pour rendre le dihydrogène (et l'alcène) assez réactif(s). Pour cela des métaux comme le platine, le nickel ou le palladium sont utilisés, sous forme hétérogène ou homogène. En catalyse hétérogène les deux atomes d'hydrogène se fixent en approchant par le même demi-espace par rapport au plan de l'alcène, ce qui rend la réaction stéréosélective le cas échéant.

Il est également possible d'hydrogéner des alcynes. La réaction se poursuit jusqu'à l'alcane, sauf si un catalyseur appelé palladium de Lindlar est utilisé, il permet de s'arrêter à l'alcène.

Métathèse

La métathèse est une réaction qui permet de former des alcènes à partir d'autres alcènes. Elle met en jeu comme catalyseurs des complexes de métaux de transition. De manière schématique, on rompt les deux doubles liaisons carbone-carbone pour en former de nouvelles en croisant les fragments obtenus.

Réaction de Wittig

La réaction de Wittig permet d'obtenir un alcène à partir d'un aldéhyde ou d'une cétone (la transformation inverse serait le clivage de Lemieux-Johnson). Elle met en jeu un réactif organophosphoré appelé ylure, obtenu par substitution nucléophile entre une phosphine (souvent PPh_3) et un halogénoalcane, suivi d'une déprotonation (par le butyllithium BuLi par exemple). Le choix de l'halogénoalcane initiale conditionne la nature de l'alcène obtenu.

Réaction de Diels-Alder

La réaction de Diels-Alder met en jeu un diène conjugué et un composé comportant une liaison double carbone-carbone appelé diénophile dans ce contexte. Elle permet la formation de cycles à 6 atomes. Elle est régiosélective, stéréosélective et stéréospécifique (règle de l'*endo*), conformément à ce que l'application de la théorie des orbitales frontalières permet de prévoir (contrôle frontalier). Cette théorie met également en évidence un résultat expérimental connu sous le nom de règle d'Alder : la réaction est plus rapide lorsque le diène est enrichi en électrons (présence de substituants électrodonneurs) et le diénophile appauvri en électrons (présence de substituants électroattracteurs, par effets inductifs ou mésomères).

Théorie des orbitales frontalières

La théorie des orbitales frontalières permet de prévoir pour une réaction sous contrôle cinétique orbitalaire :

- la nature et la force du nucléophile et de l'électrophile et des caractéristiques cinétiques de la réaction, par la recherche de l'écart énergétique HO-BV minimal.
- la régiosélectivité de la réaction en recherchant les atomes possédant les OA de plus grands coefficients sur la HO et la BV, et qui seront reliés entre eux dans le produit majoritaire.
- la stéréosélectivité (et la stéréospécificité éventuelle) de la réaction en recherchant la géométrie d'approche qui maximise le recouvrement entre orbitales frontalières, souvent simplifiées à leur OA principalement contributive.