

LA FORMATION DES LIANSONS

CARBONE - CARBONE

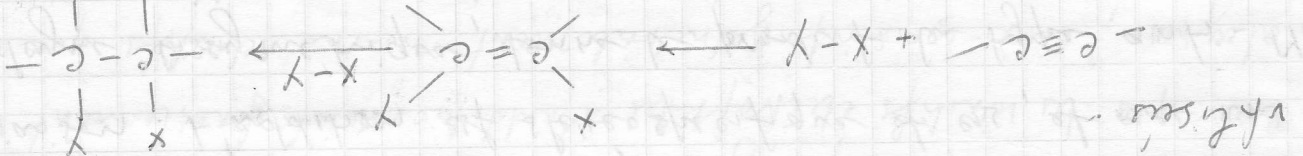
1-ADDITIONS AUX ALCYNES - REDUCTIONS DES ALYNES

Le triple liaison carbone-carbone (deux liaisons  $\pi$  et une liaison  $\sigma$ )

se forme le chimie des alcyne - Dans la plupart des réactions,

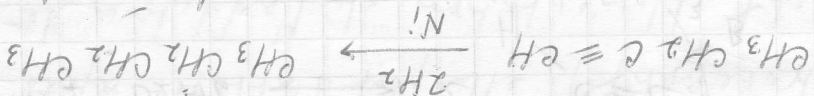
le triple liaison réagit comme un double liaison, mais dans

l'addition à un triple liaison, 2 motifs de réactions peuvent être



l'hydrogénéation catalytique d'un alcyne a eu lieu en deux étapes,

le premier donnant un alcyne qui est ensuite hydrogéné en alcane



La réduction d'un alcyne en alcane est d'une grande importance

théorique et pratique. Si le triple liaison n'est pas en bout de chaîne

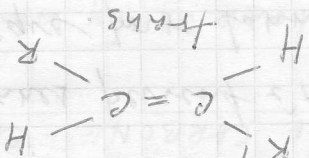
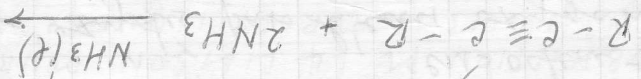
l'addition d'une mole d'hydrogène peut donner un alcane ou un

trans. L'isomère forme préférentiellement dépend du type de

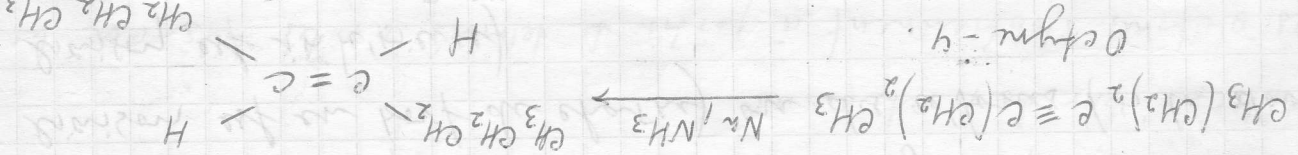
réducteur utilisé. Généralement, l'alcane trans est le produit

majoritaire obtenu par réduction d'un alcyne par le sodium (ou

le lithium) dans l'ammoniac liquide

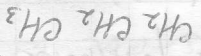


trans

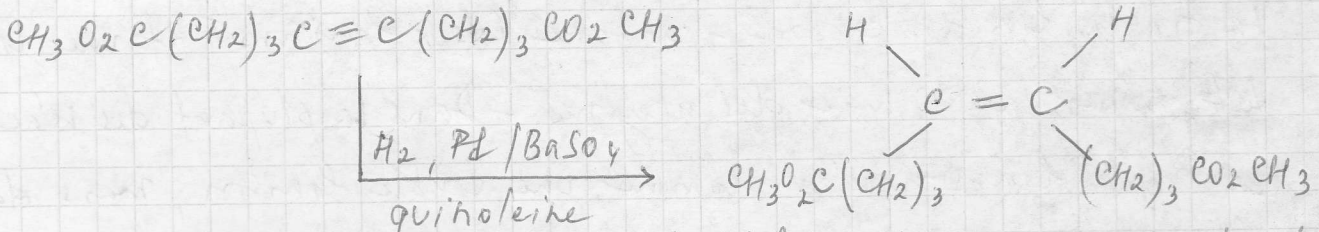
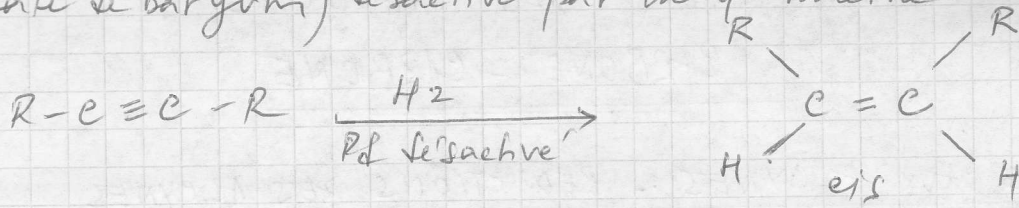


octyne-4

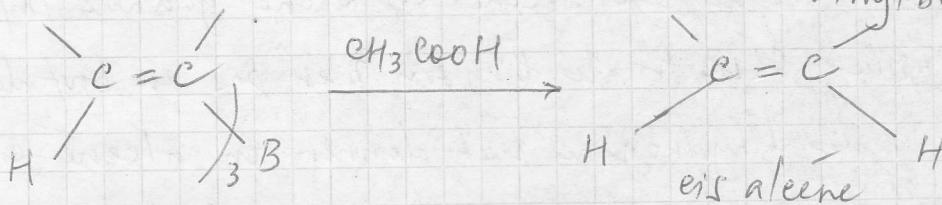
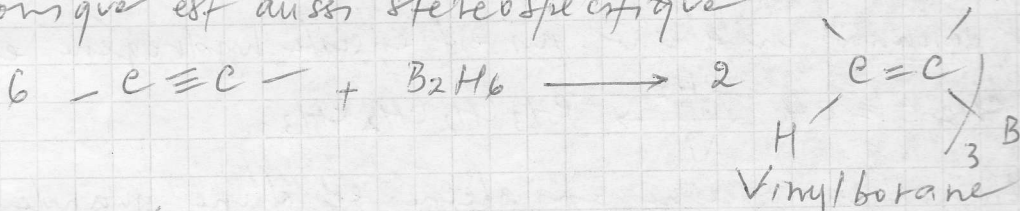
trans-octyne-4



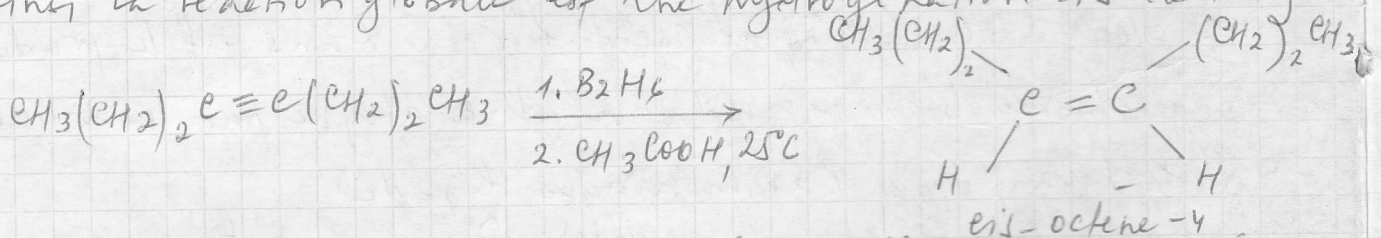
présence de catalyseur "désactivé", tel que le palladium (sur sulfate de baryum) "désactivé" par la quinoléine.



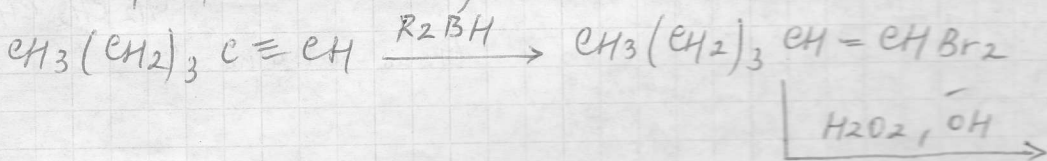
Une nouvelle méthode réalise l'addition de B-H à une triple liaison. L'addition est stéréospécifique et cis, et avec un alcyne dissymétrique, donne le produit du type anti-Markovnikov. L'hydrolyse du vinylborane par l'acide acétique ou propionique est aussi stéréospécifique.



Ainsi la réaction globale est une hydrogénation cis de l'alcyne.

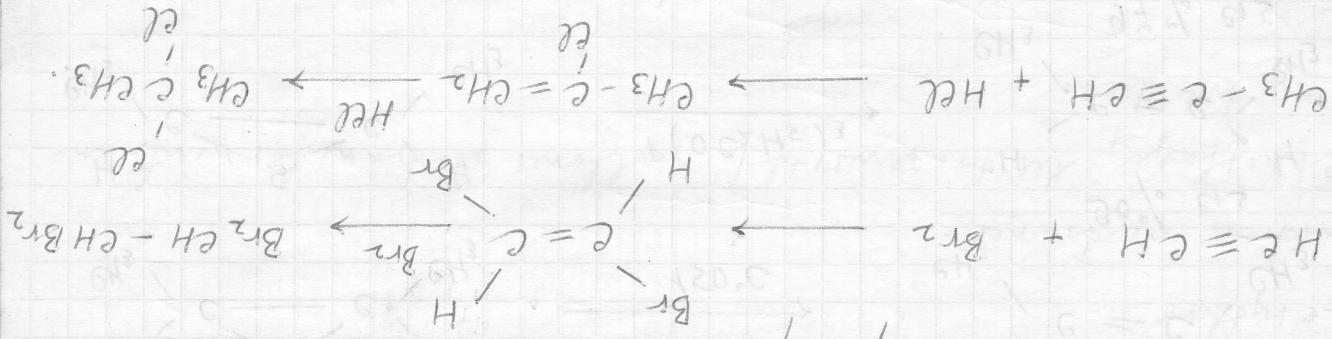


Les vinylboranes peuvent être oxydés par l'eau oxygénée en milieu basique pour donner des aldéhydes (si la double liaison est en bout de chaîne) ou des cétones (si la double liaison est intérieure).

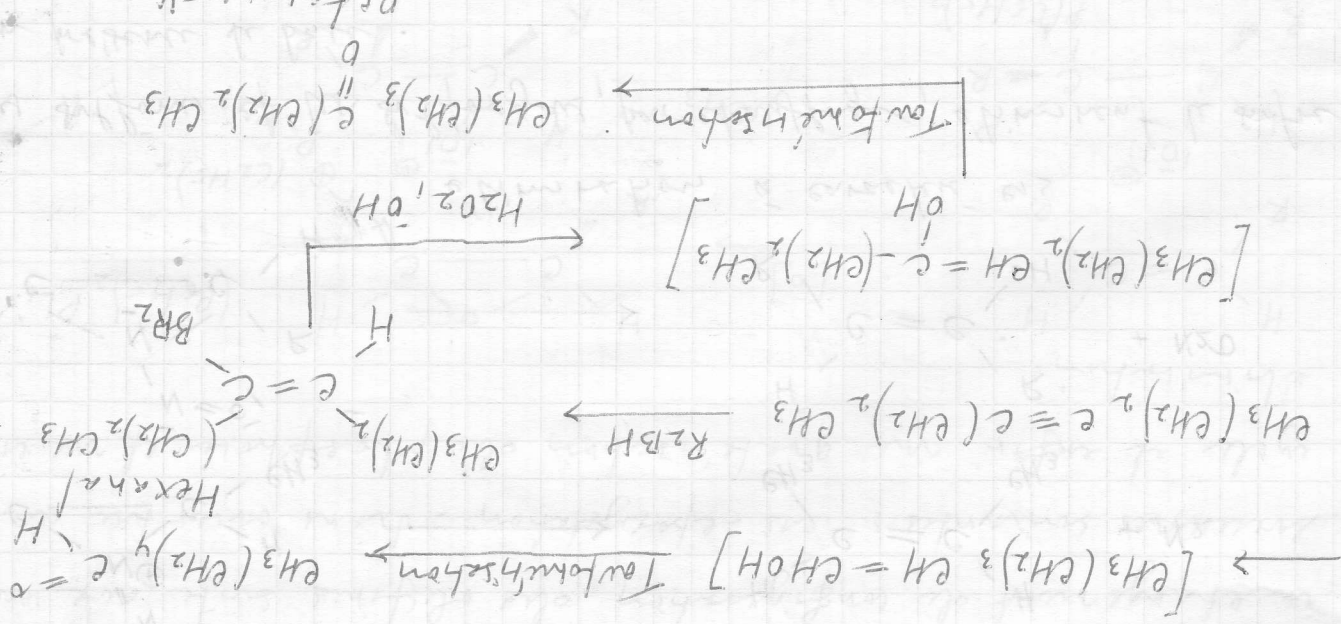


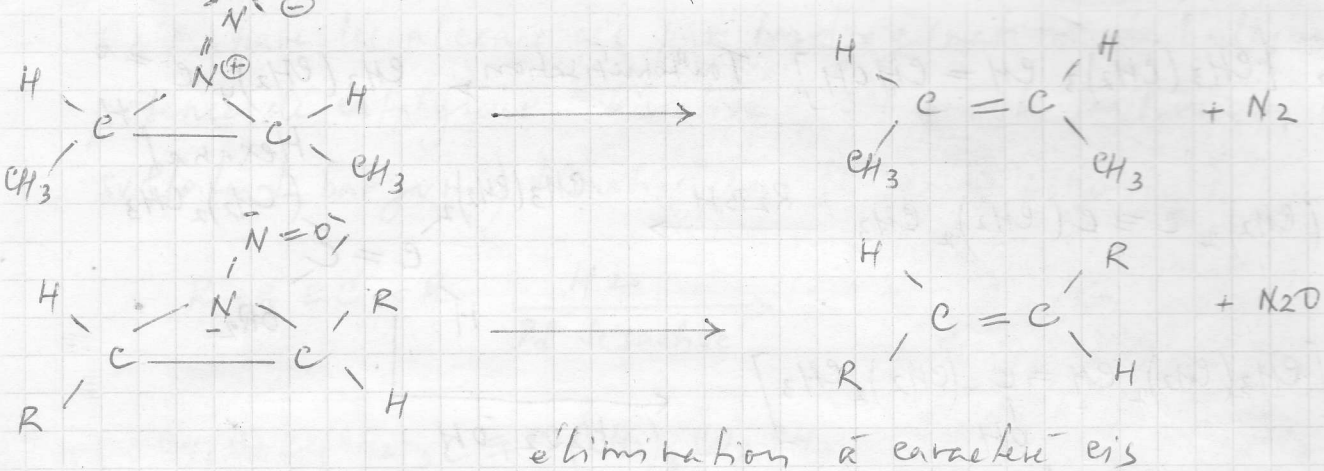
II - OBTENTION DE LA LIASON DOUBLE CARBONE - CARBONE A PARTIR DE COMPOSES HETEROCYCLIQUES.

Le brenn a parti le cycle a 3 carbons (y compris l'oxygène) s'efface par deux chemins - les autres s'obtiennent a parti de dérivés a cycles tels que les dioxanes dans le cas de l'aziridine HNF<sub>2</sub> et les N-alkyls.



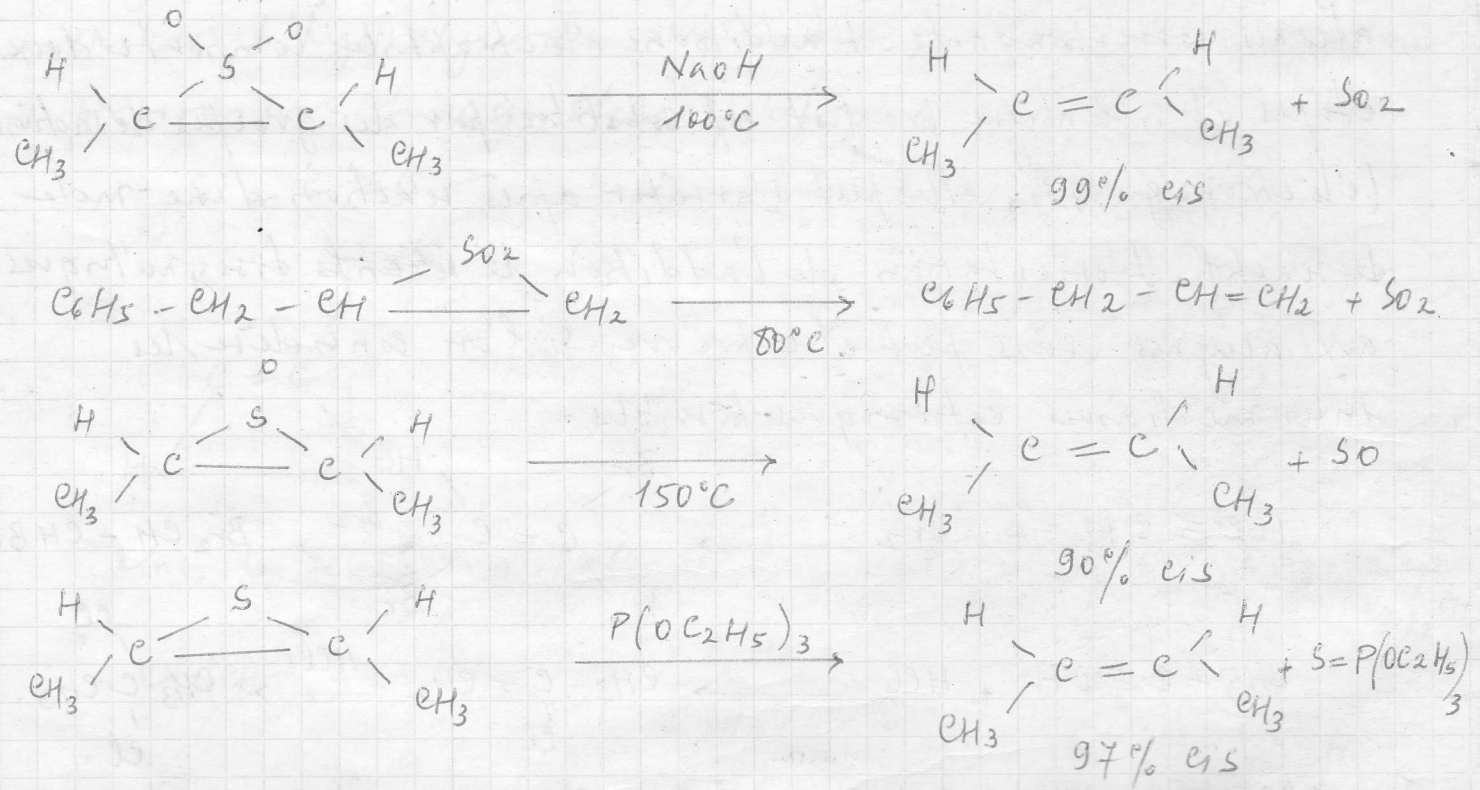
autres additions sur les alcyms - Bien que les radicaux électrophiles s'additionnent facilement sur les alcyms, ceux-ci sont généralement moins réactifs que les alcyms correspondants. L'addition électrophile compare deux effets et si l'effet produit est surpassé par des groupes désactivants (électro-négatifs), elle peut s'arrêter après réaction d'une mole de radical. L'orientation de radicaux dissymétriques aux alcyms vains peut être prévue si l'on considère les influences équilibrées possibles.



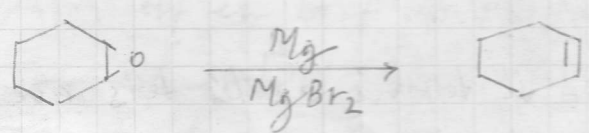


Les sulfones et les sulfoxydes, par chauffage, éliminent le soufre en présence de base.

Les épi-sulfides participent à une réaction similaire, par réduction en présence de phosphides (phosphites), le caractère cis de l'élimination apparaît clairement.

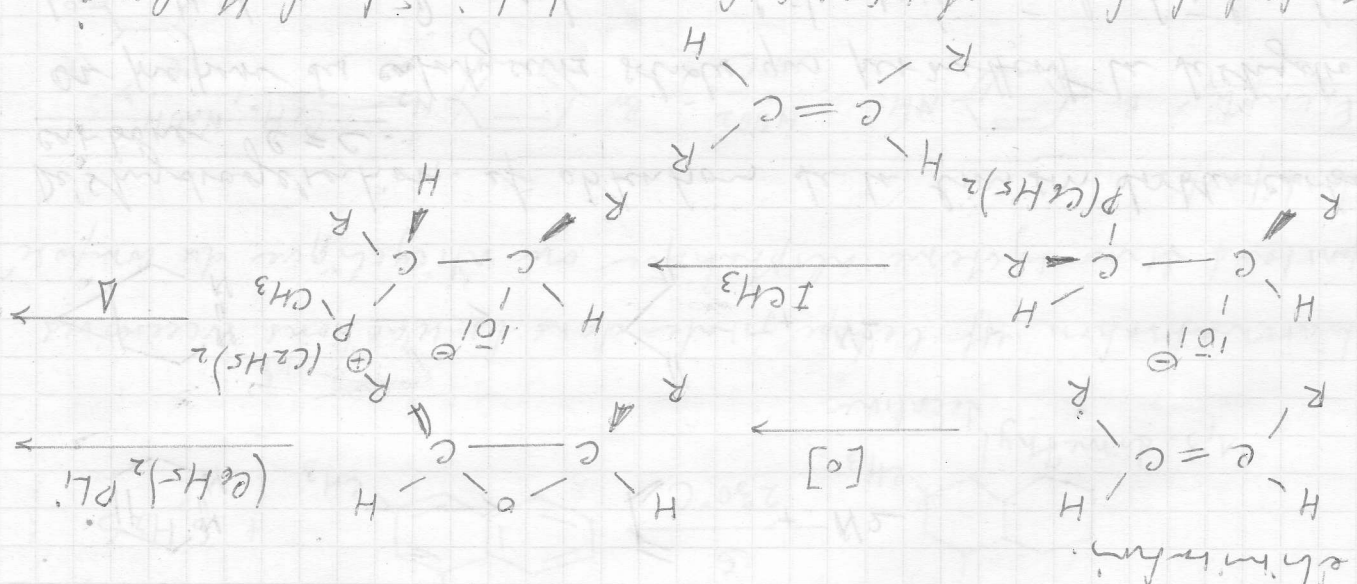


Les oxydes se transforment aussi en oléfines sous l'influence de divers réducteurs, en particulier les métaux.

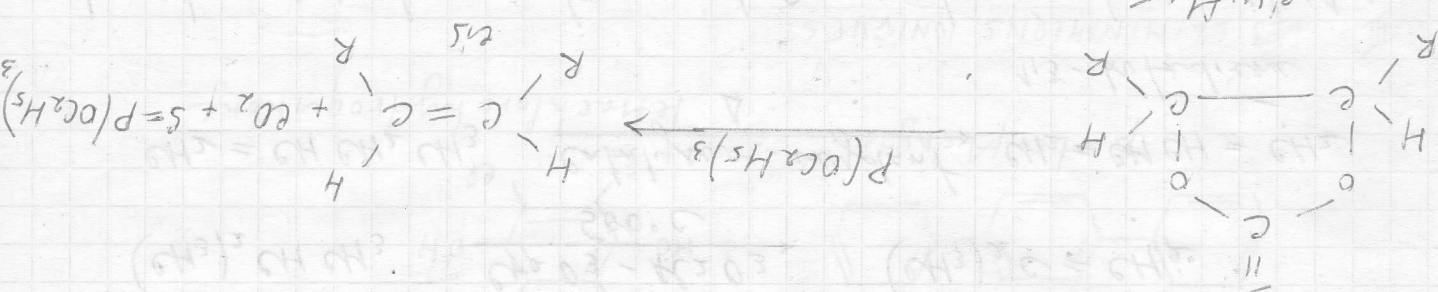


La réduction des phosphines se réalise en deux étapes et permet

in charge of configuration of alkenes with our reactions  
 successive syntheses: cis-epoxydation - trans epoxidation  
 cycle of enantiomers: enantiomeric phosphate of the cis

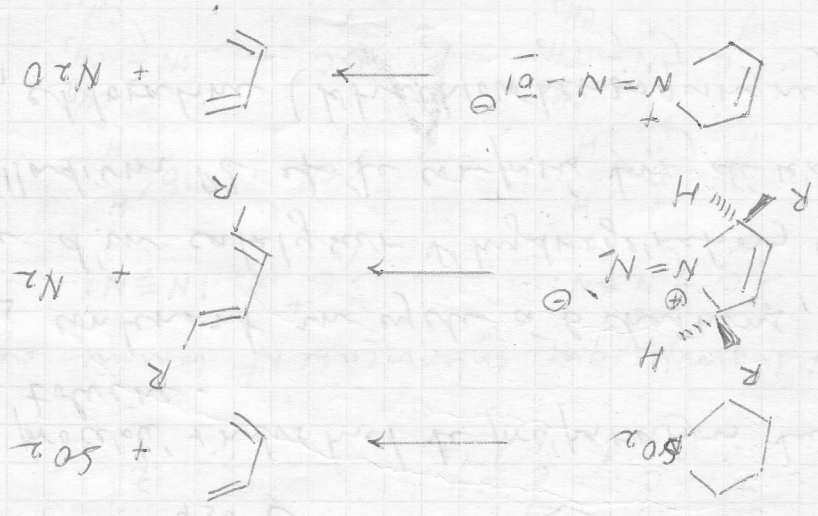


On peut le faire stéréosélective, à partir de la double liaison  
 carbone-carbone, en utilisant d'autres structures hélicoïdales  
 par exemple: les deux carbonates glycols -

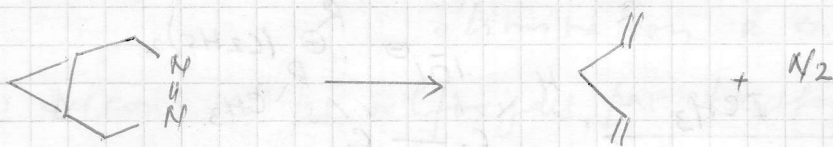


obtention de diènes -

Par chauffage, les diènes et les sulfures se transforment en  
 diènes du bromure.

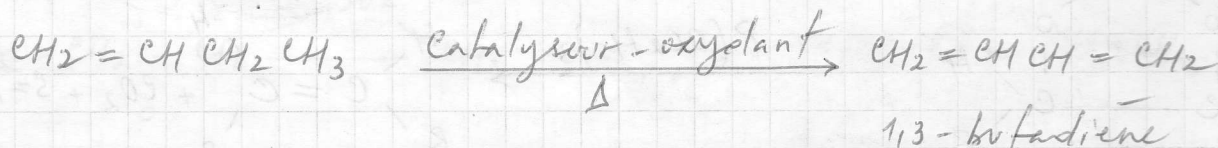
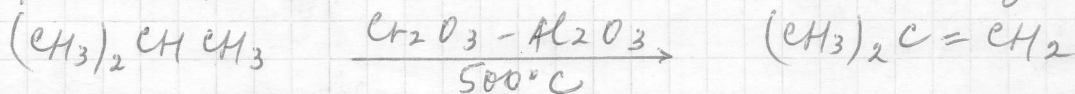


Les diènes s'obtiennent aussi par chauffage de composés hétérocycliques à 6 chaînons dans lesquels, deux hétéroatomes voisins sont placés dans le cycle -

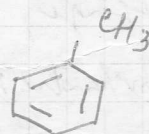


Déshydrogénation et obtention de la liaison double carbone-carbone C=C.

On prépare des catalyseurs solides qui permettent la déshydrogénation d'alcanes - Pour cela, on doit opérer à de très hautes températures. La réaction est amorcée par diffusion du substrat en phase vapeur sur la couche charbonée du catalyseur



Les alcanes contenant une chaîne carbonée de six et plus atomes de carbone, acquièrent une déshydrocyclisation en hydrocarbures aromatiques -



n-heptane

procédé industriel de préparation du toluène.

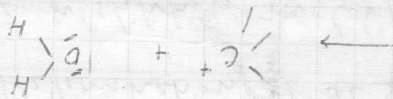
Les composés alicycliques contenant un cycle à 6 chaînons, par chauffage en présence d'un catalyseur d'hydrogénation comme le platine Pt ou le palladium Pd et le composé lors de réduction le soufre, le sélénium, chloramine (tétrachlorobenzoquinone), s'aromatisent.

III - LES ELIMINATIONS IONIQUES

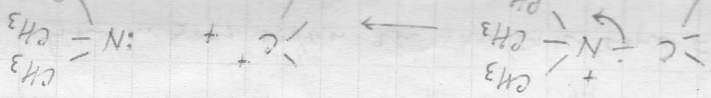
L'élimination ionique (1,2 ou le β-élimination) est le résultat de deux départ. (arrangement d'atomes), il y a création suite à ce départ d'une paire électronique (ou nouvelle liaison entre les atomes).



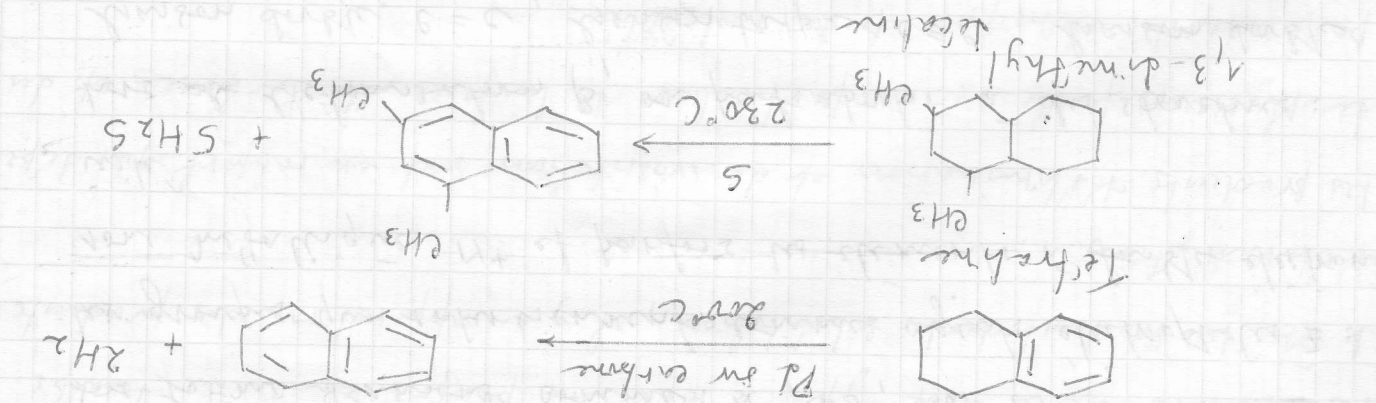
Les groupes qui interviennent comme agents nucléophiles Y



molécules nucléaires



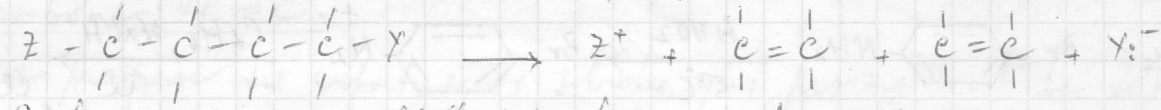
L'arrangement est effectué dans les réactions éliminatives partant d'un système aliphatique ou aliphatique du composé de départ.



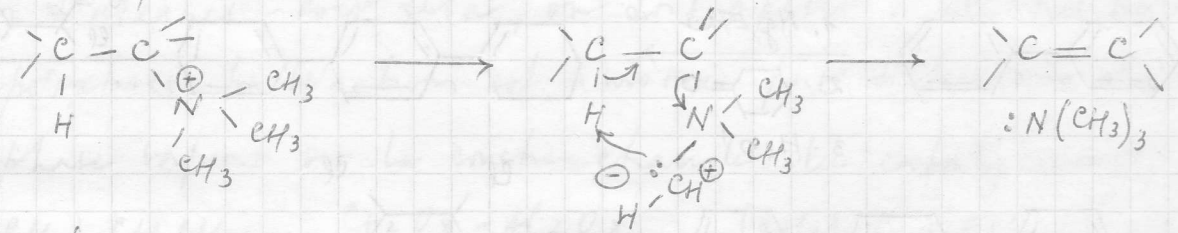
Les forme d'anions comme  $X^-$ ,  $RS^-$ ,  $RO^-$   
 les groupes qui interviennent comme agents électrophiles  $Z: H^+$ , ions métalliques  $M^+$  et parfois les éléments à faible électro-négativité.

Lors de l'élimination  $\beta$ , on peut aboutir à des structures :  
 liaison double  $C=C$ , liaison triple  $C\equiv C$ , liaison double carbone-hétéroatome  $C=Y$ , liaison triple carbone-hétéroatome  $C\equiv Y$ .

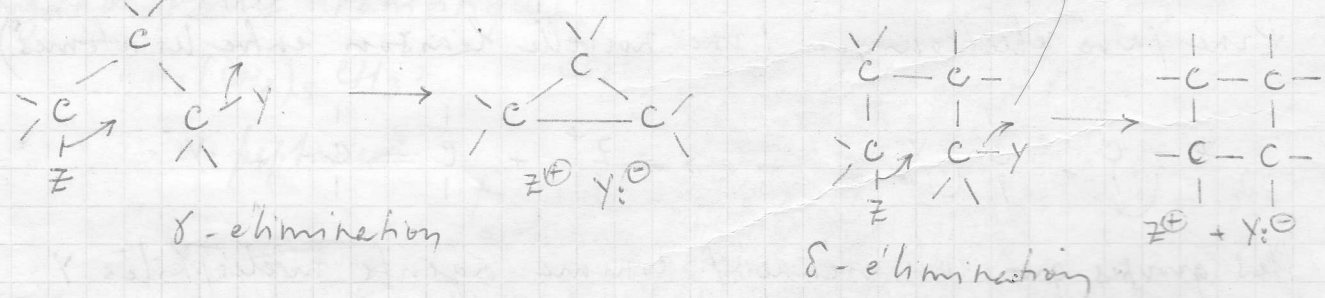
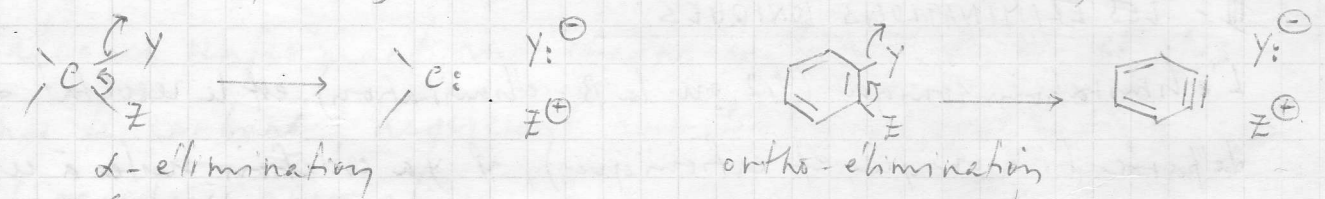
La  $\beta$ -élimination conduit parfois à des réactions de fragmentation



Certains processus d'élimination ex. les  $\alpha, \beta$ -



l'élímíation conduisant aux carbènes, ortho-élimination qui conduit aux arynes. et la  $\gamma$  ou  $\delta$ -élimination qui conduit à la formation de petits cycles. (substitution intramoléculaire).



IV - 1 Obtention de la liaison double carbone-carbone

La proportion entre produits d'élimination et de substitution

les réactifs qui entraînent une substitution nucléophile type  $SN_2$ , diffèrent de ceux qui entraînent une élimination selon un mécanisme  $E_2$



Les réactions de cis-diaxyse se réalisent parfois en même temps.

Il s'agit du produit de la substitution, il y a apparition des produits

de substitution. Les produits de substitution sont en rapport qui dépend

de plusieurs facteurs et par ailleurs de la force du base et des

particularités stériques de la molécule.

Les bases fortes et celles faibles favorisent l'élimination

exemple



Il s'agit d'une caractéristique moléculaire apparente (ex.  $R-Si^{\ominus}$ ) ou

de faible faible réactif ( $-C \equiv N^{\ominus}$ ,  $-N_3^{\ominus}$ ) favorisent la élimination

au profit d'une substitution (sur le base).

Dans le cas du mécanisme monomoléculaire, la substitution thermique

aura est commun fait les deux réactions SN1 et E1. De ceci le rapport

entre les produits de substitution et de substitution ne dépend pas de la

nature du groupement partant sans forme d'agent nucléophile.

Le rapport augmente avec l'élimination de gêne stérique (encombrement)

dans le molécule initiale et qui favorise la réaction de substitution.

la stéréochimie de l'élimination.

lors de l'élimination synchrone, il faut que la disposition des orbitales

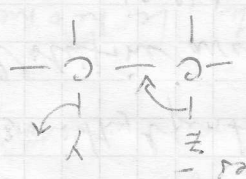
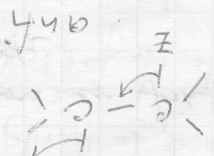
p soit parallèle, et dans ce cas seulement on a l'élimination

de l'orbital  $\pi$  de la double liaison. On note deux types d'élimination

syn: l'élimination anti on les groupes partants sont disposés

de manière anti-parallèle et l'élimination syn on les groupes

partants sont syn-periplanaires.



stéréospécifique

Les réactions de cis-diaxyse se réalisent parfois en même temps.

Il est le produit de la substitution, il y a apparition des produits

de substitution. Les produits de substitution sont en rapport qui dépend

de plusieurs facteurs et par ailleurs de la force du base et des

particularités stériques de la molécule.

Les bases fortes et celles faibles favorisent l'élimination

exemple



Il élimine, le caractère nucléophile apparent (ex.  $R-Si^{\ominus}$ ) ou

le faible faible réactif ( $-C \equiv N^{\ominus}$ ,  $-N_3^{\ominus}$ ) favorisent la élimination

au profit d'une substitution (sur le base).

Dans le cas du mécanisme monomoléculaire, la substitution thermique

aura est commun fait les deux réactions SN1 et E1. De ceci le rapport

entre les produits d'élimination et de substitution ne dépend pas de la

nature du groupement partant sans forme d'agent nucléophile.

Le rapport augmente avec l'élimination de gêne stérique (encombrement)

dans le molécule initiale et qui favorise la réaction de substitution.

la stéréochimie de l'élimination.

lors de l'élimination synchrone, il faut que la disposition des orbitales

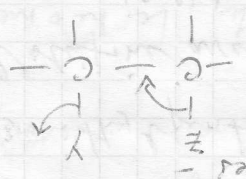
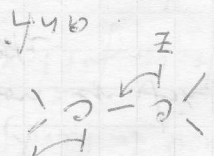
p soit parallèle, est dans ce cas seulement on l'on a obtenu

de l'orbital  $\pi$  de la double liaison. On note deux types d'élimin-

ation: l'élimination anti ou les groupes partants sont disposés

de manière anti-parallèle et l'élimination syn ou les groupes

partants sont syn-periplanaires.



stéréospécifique

# L'élimination de H-Y

## L'élimination d'hydroacides halogénés

La déshydrohalogénéation est le procédé le plus important le plus utilisé pour l'obtention d'oléfines.

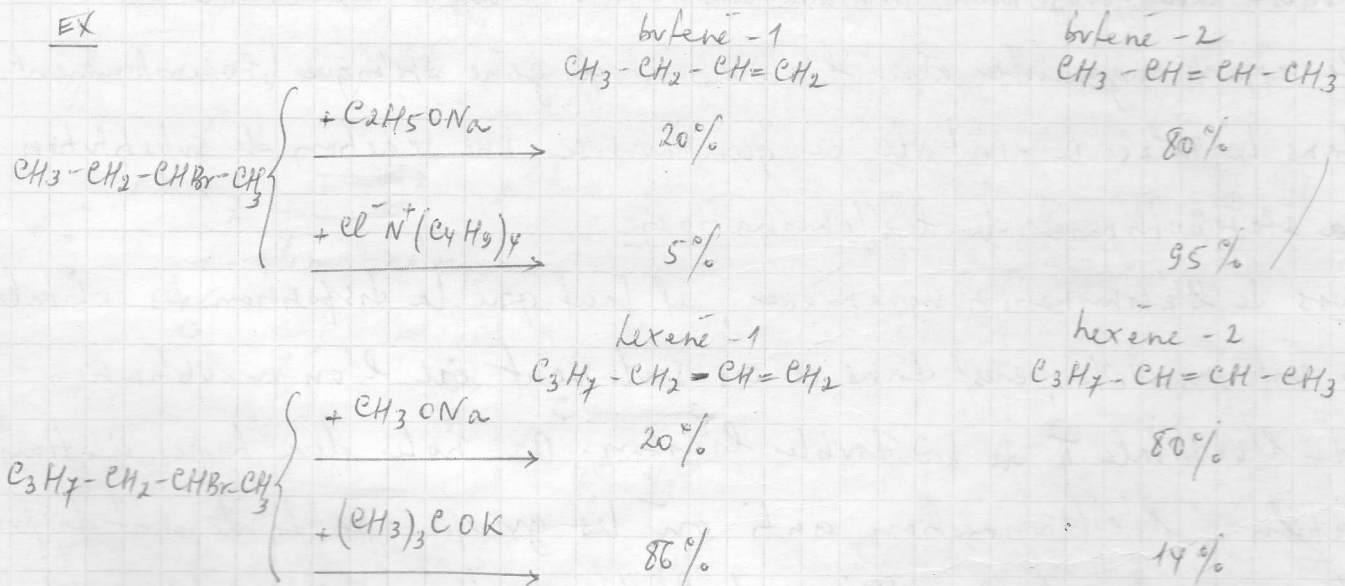
La facilité de l'élimination augmente dans l'ordre suivant



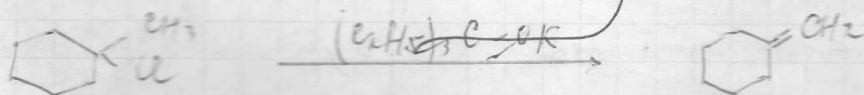
La réaction conduit à l'oléfine la plus substituée selon le mécanisme E2. La réaction se fait en présence de bases (KOH, NaOH) ou d'alkoxides  $CH_3ONa$ , tertiaire  $C_4H_9OK$  et aussi les amines (ammoniac et amines encombrées). La vitesse de l'élimination dépend de la structure.

Ex-	$CH_3CH_2Br$	$CH_3(CH_2)_2Br$	$CH_3(CH_2)_2CH_2Br$	isopr $CH_2Br$	$C_6H_5(CH_2)_2Br$
Vitesse relative	1	4,4	3,5	8,6	467

La déshydrohalogénéation conduit préférentiellement à l'oléfine la plus substituée selon la loi de SAITSEV

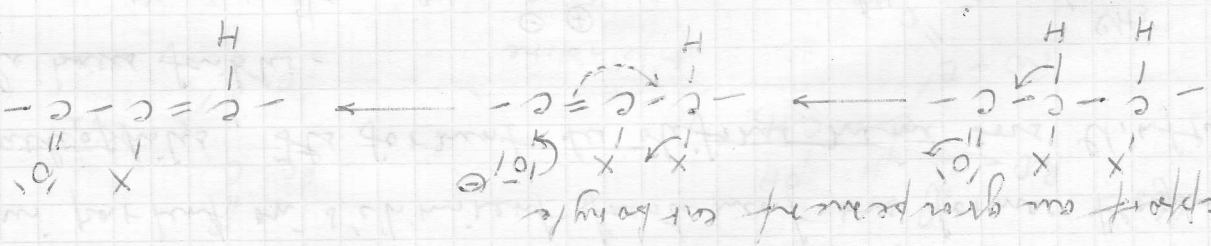


Si on utilise des bases très fortes ou des bases fortement encombrées comme par ex: 3-éthylpentanoate-3 de sodium, ou potassium, on peut aboutir à l'oléfine avec une double liaison en fin de chaîne.



Monomérisation de l'éthylène dans le cas du chlorure d'aluminium - AlCl<sub>3</sub>

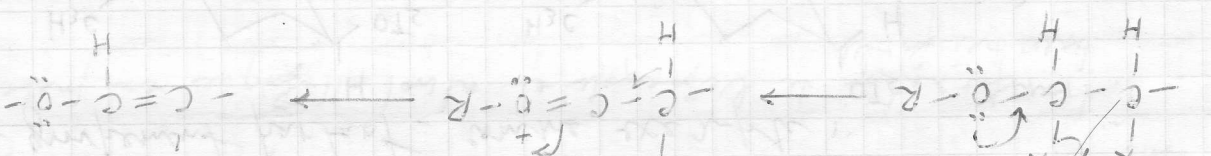
Le premier est défini par la notation du proton en position α par rapport au groupement carbonyle



La notation de l'éthylène pour les α,β dichlorures est

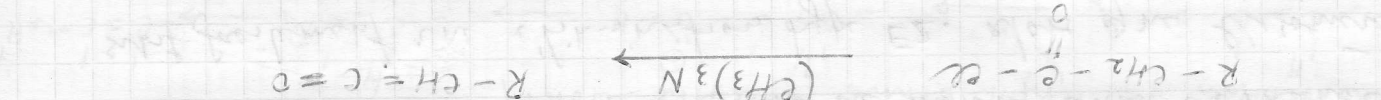
Le premier par le carbonyle et le second par le chlorure

Le carbonyle porte le fonction OR.



Les chlorures d'alcoyle se déhalogènent facilement lors de la réaction des

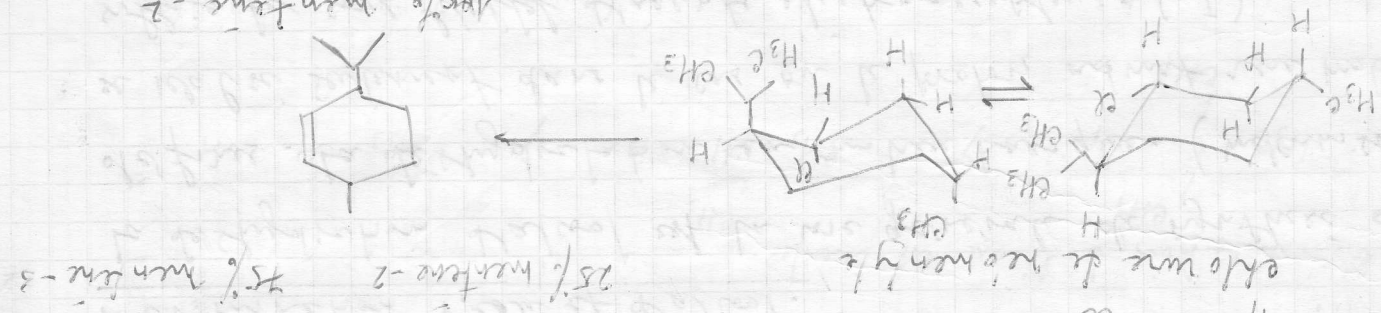
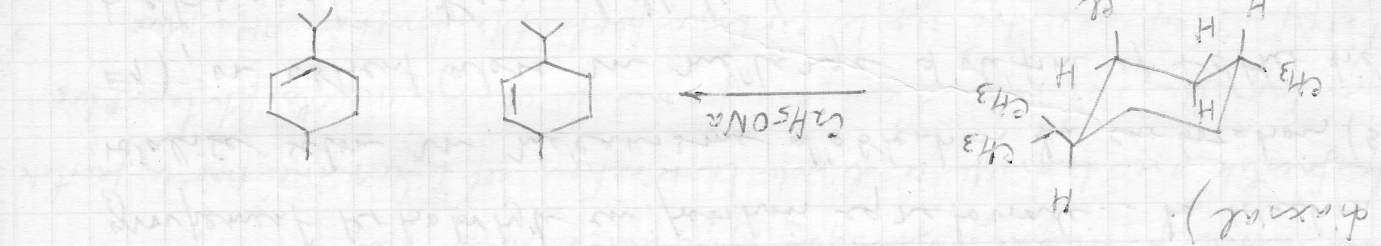
ammoniacs tétraammoniaques - On obtient les chlorures qui ensuite se déhalogènent



La stéréochimie de l'éthylène a été étudiée par le cas du

chlorure de vinyle et de l'acrylate. En milieu aqueux,

l'éthylène se fait selon le mécanisme E<sub>2</sub>. (premier anti-)

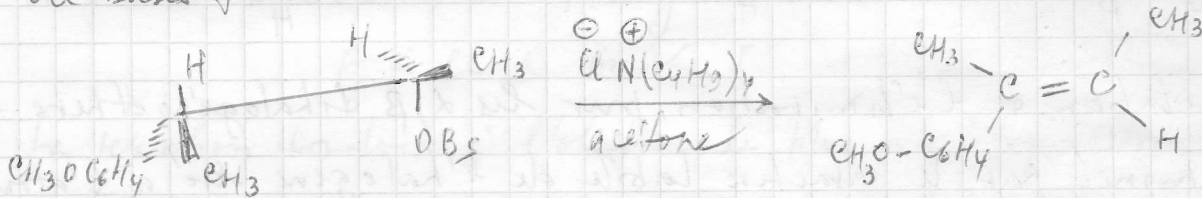


Dans la conformation la plus stable, le méthyle passe de deux

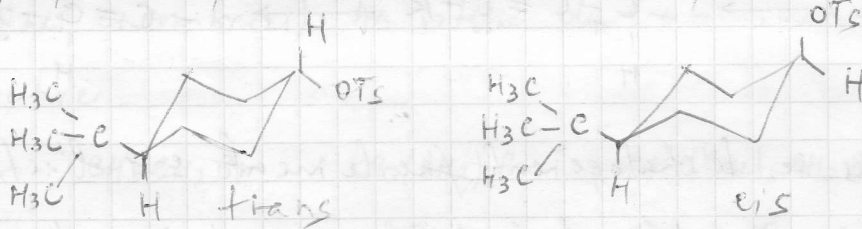
alcoyle H axiaux en position trans / à l'éthylène de chlorure.

## L'élimination des sulfo-esters.

Les fragments sulfo-esters (-OTs, -OBs, etc.) sont des groupes qui partent ou s'éliminent facilement sous formes d'agents nucléophiles. Ils forment des oléfines même sous l'influence de bases faibles.



Pour les composés cyclohexiques, on note l'influence de la configuration du groupement partant. comme exemple :



L'isomère-cis traité par l'éthyle de sodium dans l'éthanol, subit facilement une élimination, type E2, alors que l'isomère-trans dans la conformation stable, ne subit pas une anti-élimination, il faudra une inversion de la molécule, ce qui est impossible du fait de la stabilité de la conformation avec le groupement tert-butyle en position équatoriale. La réaction se réalise selon un mécanisme d'obtention du carbocation (SN1 et E1), on obtient alors un mélange d'oléfine et d'éther tert-butyle. L'élimination dans l'eau et l'alcool.

La déshydratation d'alcool est la voie générale de synthèse des oléfines. La déshydratation en milieu basique (mécanisme E2) se réalise seulement dans le cas où le proton admet une mobilité suffisante sous l'effet d'agents électroaccepteurs (-I).

