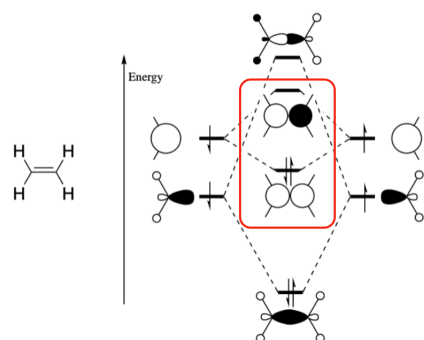


CQFR : Alcènes I

Réactivité Chimique:

- Savoir donner les HO et BV d'un alcène; identifier la réactivité chimique au système électronique π .
- Savoir énumérer donner le produit obtenu lorsqu'un alcène est mis en présence d'un réactif de type :



- $\text{H}^{\delta+} \text{X}$
- $m\text{-CPBA}$
- Borane
- OsO_4
- $\text{OsO}_4/\text{NaIO}_4$
 - en milieu réducteur
 - en milieu oxydant

Réaction avec $\text{H}^{\delta+} \text{X}$ (type hydratation) :

- Donner le bilan de la réaction d'hydratation d'un alcène en milieu acide.
- Donner le mécanisme de la réaction d'hydratation d'un alcène en milieu acide : **activation électrophile acide** (= formation du carbocation) **puis attaque du nucléophile**.
- Donner la **règle de Markovnikov** et justifier la **régiosélectivité** correspondante : passage par le **carbocation le plus stable**.
- Donner le type de contrôle de la réaction d'hydratation : **contrôle cinétique de charge**.
- Savoir identifier un sous produit issu d'une **transposition**.

Hydroboration des alcènes :

Bilan :

- Donner le bilan de la réaction d'hydroboration (1. ajout de BH_3 , 2. hydrolyse oxydante : $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$).
- Donner l'intérêt synthétique de cette réaction vis-à-vis de l'hydratation en milieu acide : **régiosélectivité anti-Markovnikov**.

Réaction avec un borane ($\text{R}_2\text{B-H}$) :

- Donner le bilan de la réaction de BH_3 avec un alcène :
 - Dans le cas d'un alcène symétrique
 - Dans le cas d'un alcène dissymétrique
- Dans le cas d'un alcène dissymétrique donner le type de contrôle expliquant la **régiosélectivité obtenue** : contrôle **stérique**
- Donner le mécanisme et l'état de transition de l'addition de BH_3 sur l'éthène :
 - Il s'agit d'un **mécanisme concerté**
 - L'addition de $\text{H}_2\text{B-H}$ sur la double liaison π est dite *syn*
 - Cette réaction est donc **stéréospécifique**

Hydrolyse oxydante du trialkylborane :

- Donner le bilan de l'hydrolyse oxydante du produit d'addition de BH_3 sur un alcène.
- Donner le mécanisme de la réaction d'hydrolyse oxydante :
 - Justifier les **conditions basique** employées : nucléophilie de HOO^- / précipitation de Na_3BO_3 .
 - Justifier/Connaitre la **réretention de configuration** lors de la **migration de la liaison C-B**.

Formation de diol vicinal - anti :

Peroxyacides/*m*-CPBA :

- Donner leur structure générale et leur réactivité.
- Donner le degré d'oxydation des oxygènes du peracide : **-I** (au lieu de -II) pour justifier l'**électrophilie de ce réactif**.

Epoxydation :

- Donner la structure générale des époxydes et leur réactivité.
- Donner le bilan de l'époxydation d'un alcène en présence de *m*-CPBA.
- Donner le mécanisme de l'époxydation d'un alcène en présence de *m*-CPBA :
 - **mécanisme concerté**.
 - Epoxydation syn (\simeq pléonasme)
- Savoir que l'alcène joue le rôle de nucléophile dans cette réaction.

Ouverture des époxydes :

- Savoir donner les mécanismes en milieu :
 - **Acide** : **activation électrophile** suivi de la substitution nucléophile (H_2O) sur le carbone correspondant au carbocation le plus stable.
 - **Basique** : attaque nucléophile (HO^-) sur le carbone le moins encombré.
 - Dans les deux cas il s'agit de $\text{S}_{\text{N}}2$:
 - On a donc une réaction **stéréospécifique**
 - Formation de diols **anti** : formation des liaisons C-O de part et d'autre du plan de l'alcène.

Formation de diol vicinal - syn :

- Donner le bilan de la réaction de OsO_4 avec un alcène après hydrolyse.
- Justifier de l'intérêt de la méthode par rapport à la synthèse de diols avec les peroxyacides : **obtention de la stéréochimie complémentaire : diols syn**.
- Donner l'intermédiaire réactionnel de la réaction.
- Justifier l'**emploi catalytique de OsO_4** : coût, utilisation efficace d'un **co-oxydant** bon marché.