

LO n°20 : Les diènes (allènes exclus). (L)

Prérequis :

- Réactivité des alcènes
- Théorie de Hückel
- Cycloadditions
- Transposition sigmatropique

Bibliographie :

- Clayden
- Vollhardt
- Weissermel
- ICO

Introduction : *ICO p 233-235* terpènes, isoprène, butane, limonène, carotène, allènes exclus.

I Propriétés

1 Orbitales moléculaires

ICO p 27 Diènes conjugués ou non, influence sur la réactivité, comparaison avec l'éthylène.

2 Spectroscopie

ICO p 234 Diènes conjugués ou non, effet bathochrome, IR (liaison CH et CC) Explication avec les formes mésomères.

○ Conjugaison traduit un accroissement de stabilité.

3 Stabilité thermodynamique

Vollhardt p 579 Diagramme énergétique, influence de l'énergie de résonance.

○ La délocalisation a-t-elle une influence sur la réactivité ?

4 Réactivité

ICO p 237 Caractère d'acide de Lewis. Nécessite d'éviter la polymérisation car réactif.

○ On va donc voir la réactivité des diènes sous contrôle orbitalaire.

II Réactivité des diènes conjugués

1 Addition électrophile

- HCl, *ICO p 237* règle de Zaitsev, interprétation, formes mésomères, contrôle thermodynamique, contrôle cinétique.

- Addition de Br₂ *ICO p 238*

○ Mais on a une réactivité plus spécifique aux diènes

2 Réaction de Diels Alder

ICO p 239 asynchrone, concerté, endo, régiosélectivité, diastéréosélectivité, règle d'Alder.

○ Les diènes conjugués sont très utilisés en synthèse.

3 Polymérisation

ABS, RBS, caoutchouc synthétique, importance de la tacticité, vulcanisation *ICO p 249, Clayden p 1460*

○ Est-ce que les diènes conjugués se comporte toujours comme des alcènes classiques ?

III Diènes non conjugués

1 Compétition entre deux doubles liaisons

- Époxydation de la carvone *JD manip* Chimiosélectivité

- Hydroboration *ICO p 218* action sur l'alcène le moins encombré.

- Hydrogénation catalytique *ICO p 189* nérol, géraniol

○ Il y a compétition, mais les deux liaisons peuvent-elles agir simultanément ?

2 Transpositions

ICO p 253

- Transposition de Cope *ICO p 254* Contrôle thermo, schéma orbitalaire

- Transposition de Claisen *ICO p 257*

Conclusion : Importance dans l'industrie *Weissermel* Polyènes type carotène. Piégeage de radicaux.