

			DIENES CONJUGUES		
$\delta^+ \text{A}-\text{B} \delta^-$	<ul style="list-style-type: none"> • basse température et temps court • haute température et temps long 		addition électrophile	<ul style="list-style-type: none"> • addition 1,2 • contrôle cinétique • addition 1,4 • contrôle thermodynamique 	
$>\text{C}=\text{C}<$	θ élevée		cyclisation de Diels Alder	<ul style="list-style-type: none"> • C=C activé si il y a des substituants attracteurs • stéréochimie du diène et du diénophile sont conservées 	
			ALCYNES -C≡C-		
$\text{X}_2: \text{Cl}_2, \text{Br}_2$	solvant : CCl_4	-CX=CX- et -CX ₂ -CX ₂ -	A.E	<ul style="list-style-type: none"> • basse température : arrêt à l'alcène • I₂ peu réactif : arrêt à l'alcène 	
HX		-CH=CX- et -CH ₂ CX ₂ -	A.E	régiosélectivité Markovnikov	
H ₂ O	Hg ²⁺ , H ₂ SO ₄ , 70°C	cétone	hydratation	régiosélectivité Markovnikov	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{R}-\underset{\text{OH}}{\text{C}}=\text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{R}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_3$ énonol
B ₂ H ₆	BH ₃ dans THF puis H ₂ O ₂ , OH ⁻	aldéhyde	hydratation	régiosélectivité : anti-Markovnikov	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}_2, \text{OH}^-]{\text{BH}_3, \text{THF}} \text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OH} \rightleftharpoons \text{R}-\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}$
H ₂	cat : Pd, Pt, Ni	alcane	hydrogénation	→ alcène si Pd désactivé	voir addition H ₂ aux alcènes

CO + AH	Ni(CO) ₄ , 30 bars, 40°C	$\begin{array}{c} \\ -C=C-C-A \\ \quad \\ H \quad O \end{array}$	réaction oxo	produit stabilisé par mésomérie	
MnO ₄ ⁻	concentré et milieu acide	R-COOH et R'-COOH	oxydation avec coupure	même résultat avec ozonolyse	
			ALCYNES VRAIS -C≡C-H		
Na	NH ₃ liq. -35°C	R-C≡C ⁻	réduction	couples Na ⁺ /Na et R-C≡CH/R-C≡C ⁻ , H ₂	
NaNH ₂	NH ₃ liq	R-C≡C ⁻	propriété acide couple R-C≡CH/R-C≡C ⁻ pKa≈20	couple NH ₃ /NH ₂ ⁻ pKa≈30	
R'MgX	éther			couple R'H/R' pKa≈40 à 50	
>C=O O=C=O	NH ₃ liq ou éther	>COH-C≡C-R R-C≡C-COOH	hydroxyalcoylation A.N	alcynure obtenu par action de NH ₂ ⁻ ou RMgX sur alcynure vrai	$\begin{array}{c} \diagup \\ C=O \\ \diagdown \end{array} + R-C\equiv C^- \longrightarrow \begin{array}{c} O^- \\ \\ -C-C\equiv C-R \\ \end{array}$ $\xrightarrow{H_3O^+} \begin{array}{c} OH \\ \\ -C-C\equiv C-R \\ \end{array}$ <p>voir aussi action de RMgX sur CO₂</p>
			ACETYLENE H-C≡C-H		
AH		CH ₂ =CH-A	vinylation		AH : <ul style="list-style-type: none"> • HCl → chlorure de vinyle ; cat : HgCl₂ à 150°C • HCN → nitrile acrylique ; cat : CuCl + NH₄Cl 80°C • CH₃CO₂H → acétate de vinyle ; cat : acétate Zn à 200°C

Vinylation $H-C\equiv C-H + A-H \rightarrow CH_2=CH-A$			Procédé industriel actuel
réactif	cat. et conditions	produit	
H-Cl	HgCl ₂ , 200°C	chlorure de vinyle CH ₂ =CH-Cl	1/ CH ₂ =CH ₂ + 2 HCl + 1/2 O ₂ → H ₂ O + ClCH ₂ -CH ₂ Cl 230°C, 3 bar, cat : CuCl ₂ 2/ ClCH ₂ -CH ₂ Cl → CH ₂ =CH-Cl + HCl 550°C, 30 bar
H-C≡N	CuCl ₂ , NH ₄ Cl, 80°C	nitrile acrylique CH ₂ =CH-CN	CH ₂ =CH-CH ₃ + NH ₃ + 3/2 O ₂ → CH ₂ =CH-CN + 3 H ₂ O 450°C, 2 bar, cat : Bi ₂ O ₃ , MoO ₃
CH ₃ COOH	(CH ₃ COO) ₂ Zn, 200°C	acétate de vinyle CH ₂ =CH-OCOCH ₃	CH ₂ =CH ₂ + CH ₃ -COOH + 1/2 O ₂ → CH ₂ =CH-OCOCH ₃ + H ₂ O 120°C, 30 bar, cat : PdCl ₂
CH≡CH + HCl → CH ₂ =CH-CCl=CH ₂ chloroprène qui polymérise en néoprène	CuCl ₂ , NH ₄ Cl, 80°C	vinylacétylène CH ₂ =CH-C≡CH	1/ CH ₂ =CH-CH=CH ₂ + Cl ₂ → CH ₂ =CC-CHCl-CH ₂ Cl 2/ CH ₂ =CH-CHCl-CH ₂ Cl + OH ⁻ → CH ₂ =CH-CCl=CH ₂ + H ₂ O + Cl ⁻
Réaction oxo			
CH≡CH + CO + H ₂ O → CH ₂ =CH-COOH 40°C, 30 bar, cat : MoO ₃			2 CH ₂ =CH-CH ₃ + 3 O ₂ → 2 CH ₂ =CH-COOH + 2 H ₂ O 300°C, 10 bar, cat : MoO ₃