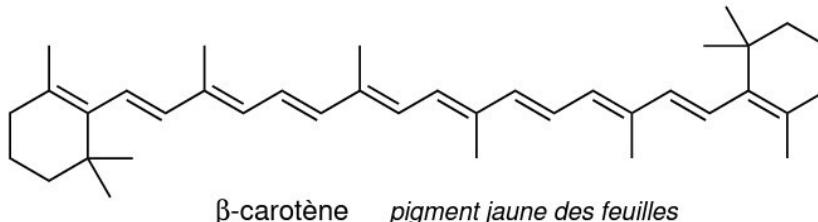
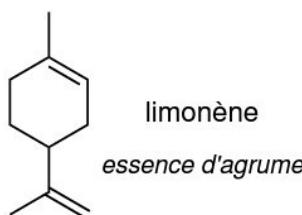


# Additions sur les doubles et triples liaisons C-C

## Plan du chapitre

- I. Caractéristiques des liaisons carbone-carbone doubles et triples
  - I.1. Structure
  - I.2. Réactivité
- II. Hydratation des alcènes
  - II.1. Bilan et conditions expérimentales
  - II.2. Mécanisme et profil réactionnel
  - II.3. Régiosélectivité
  - II.4. Stéréosélectivité
  - II.5. Réactivité comparée des alcènes
- III. Hydroboration-oxydation des alcènes
  - III.1. Hydroboration
  - III.2. Oxydation
- IV. Hydrogénéation d'alcènes et d'alcynes en catalyse hétérogène
  - IV.1. Hydrogénéation des alcènes en catalyse hétérogène
  - IV.2. Hydrogénéation des alcynes en catalyse hétérogène

La liaison C=C, et dans une moindre mesure la liaison C=C, sont rencontrées dans les squelettes carbonés de nombreuses molécules naturelles (phéromones, huiles essentielles...).



À l'échelle industrielle, les hydrocarbures insaturés sont principalement utilisés comme matière première de la chimie des polymères (polyéthylène, polyacrylène). En chimie fine, ce sont des précurseurs particulièrement réactifs, utilisés comme substrats ou intermédiaires réactionnels dans de nombreuses synthèses.

# I. Caractéristiques Des Liaisons Carbone-carbone Doubles Et Triples

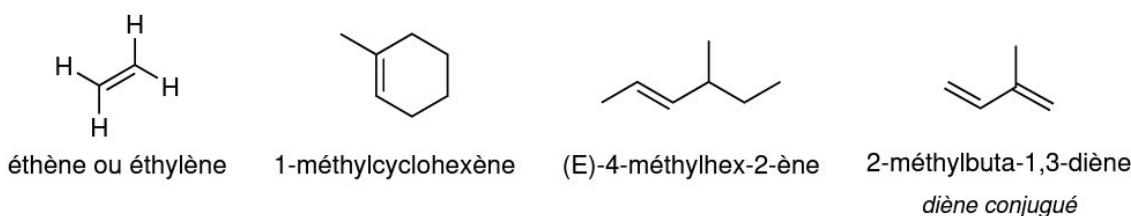
## Hydrocarbures

Les molécules organiques qui ne comportent que des atomes de carbone et d'hydrogène sont appelées hydrocarbures.

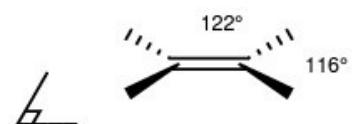
Les alcènes sont des hydrocarbures insaturés présentant une double-liaison C=C. On parle aussi de dérivés éthyléniques.

### I.1. Structure

Les **alcènes** sont des **hydrocarbures insaturés** présentant une **double-liaison C=C**.

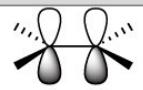
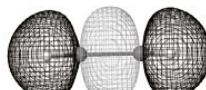


La géométrie adoptée autour de chaque carbone de la liaison C-C est trigonale (AX3) et la molécule est plane autour de la liaison C=C.



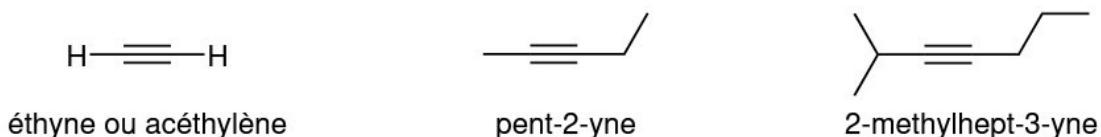
Le diagramme d'OM permet de distinguer deux types de liaisons carbone-carbone:

- une liaison  $\sigma$  qui se développe le long de l'axe internucléaire ( $E_{\sigma} \approx 350 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ );
- une liaison  $\pi$  plus faible et qui se développe de part et d'autre de l'axe ( $E_{\pi} \approx 270 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

	OM $\sigma$ (responsable de la liaison $\sigma$ )	OM $\pi$ (responsable de la liaison $\pi$ )
Représentation conventionnelle		
Surface d'isodensité		

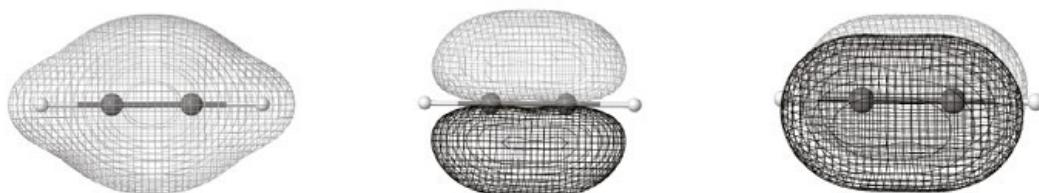
Remarque : Le recouvrement latéral de la liaison  $\pi$  empêche la libre rotation autour de la liaison C-C.

Les **alcynes** sont des **hydrocarbures insaturés** présentant une **triple-liaison**  $\text{C}\equiv\text{C}$ . On parle aussi de dérivés acetyléniques.



La géométrie adoptée autour de chaque carbone de la liaison  $\text{C}\equiv\text{C}$  est digonale (AX2). La molécule est linéaire autour de la liaison  $\text{C}\equiv\text{C}$ .

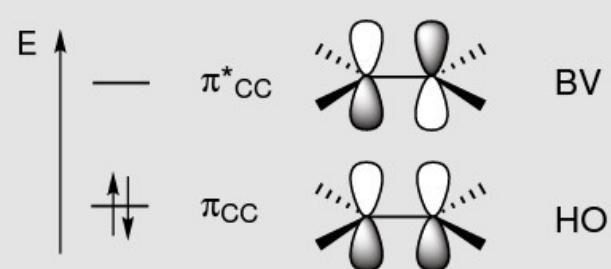
Remarque : La liaison triple est globalement assurée par les électrons de trois OM : une  $\sigma$  et deux  $\pi$  orthogonales entre elles :



## I.2. Réactivité

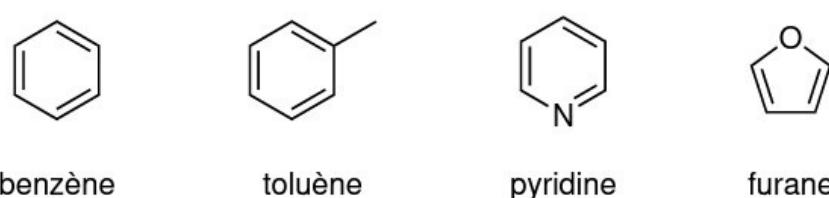
### Orbitales frontalières d'un alcène

Les orbitales frontalières d'un alcène sont l'OM  $\pi$  (HO) et l'OM  $\pi^*$  (BV).



La liaison  $\text{C}=\text{C}$  possède une **forte densité électronique**, c'est donc un site **nucléophile**. Sous contrôle orbitalaire, l'OM  $\pi_{cc}$  étant la HO, elle est responsable de la nucléophilie de la molécule.

Remarque : On rencontre des liaisons  $\text{C}=\text{C}$  au sein de structures particulièrement stables dites "aromatiques". Elles ne subissent pas les réactions envisagées sur les alcènes dans ce chapitre.



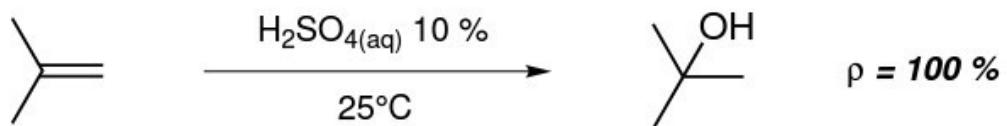
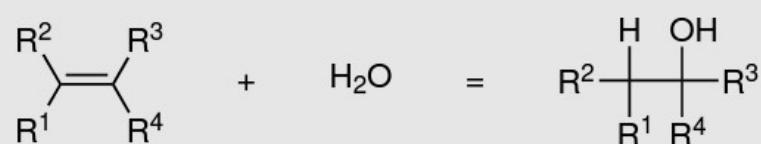
La liaison  $C \equiv C$  possèdent une réactivité similaire aux alcènes. Par ailleurs, la liaison  $C^{-\delta} - H^{+\delta}$  est très polarisée, ce qui explique l'acidité des alcynes terminaux ( $pK_a (\equiv C - H / \equiv C^-) = 25$ ).

## II. Hydratation Des Alcènes

### II.1. Bilan Et Conditions Expérimentales

#### Hydratation d'un alcène

L'eau s'additionne **à froid** sur un alcène, en présence d'un acide fort (**acide sulfurique**  $H_2SO_4$  ou **acide phosphorique**  $H_3PO_4$ ) qui **catalyse** la réaction; on obtient un **alcool**.

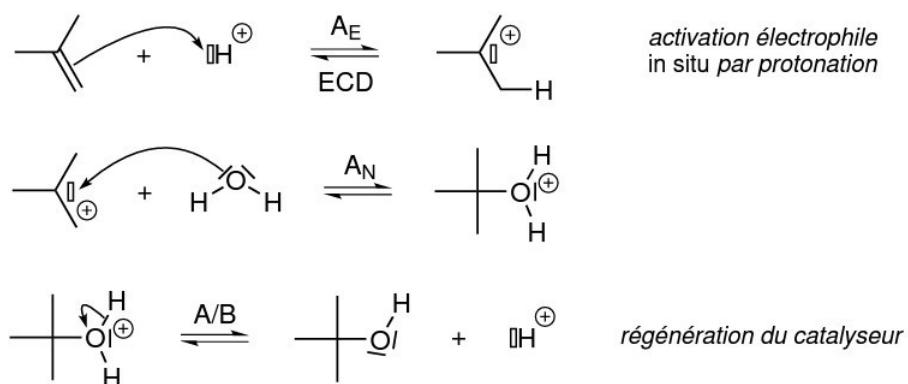


L'hydratation d'un alcène est la réaction inverse de la déshydratation intramoléculaire d'un alcool.

Hydratation d'un alcène	Déshydratation d'un alcool
$\begin{array}{c} \diagup \\   \\ \diagdown \end{array} \xrightarrow[25^\circ C]{H_2SO_4(aq)} \begin{array}{c} \diagup \\   \\ \diagdown \\ OH \end{array}$	$\begin{array}{c}   \\ OH \\   \end{array} \xrightarrow[250-370 \text{ } ^\circ C]{H_3PO_4} \begin{array}{c} \diagup \\   \\ \diagdown \end{array} + H_2O$
<b>Contrôle cinétique</b> basse température ; excès d'eau	<b>Contrôle thermodynamique</b> haute température ; retrait d'eau (appareil de Dean-Stark)

## II.2. Mécanisme Et Profil Réactionnel

L'acide fort fournit des protons H permettant l'activation électrophile de l'alcène.



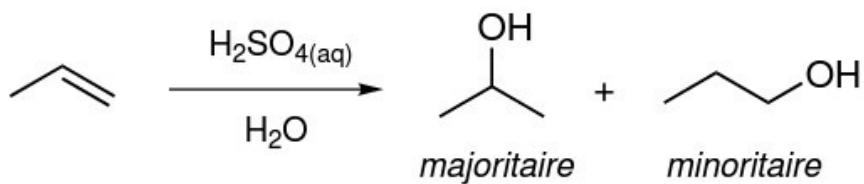
Remarque : L'acide fort ne doit pas être  $HCl$  ou  $HBr$  car leurs bases conjuguées  $Br^-$  ou  $Cl^-$  sont nucléophiles et pourraient concurrencer l'eau lors de l'addition nucléophile.  $HSO_4^-$  et  $H_2PO_4^-$  sont peu nucléophiles.

## II.3. Régiosélectivité

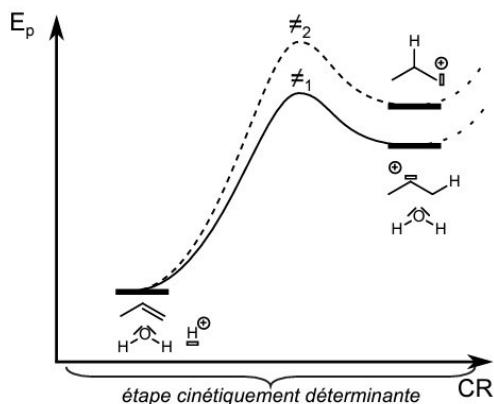
L'hydratation d'un alcène est régiosélective. Elle suit la règle de Markovnikov.

### Règle de Markovnikov

Lors de l'hydratation d'un alcène, il se forme majoritairement l'alcool résultant du passage par le carbocation le plus stable, en général le plus substitué par des groupements alkyles.



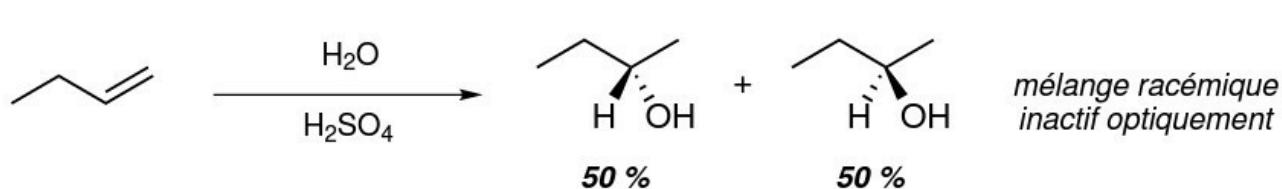
L'hydratation d'un alcène est sous **contrôle cinétique**. La **première étape**, conduisant au carbocation, est **cinétiquement déterminante**. Plus le **carbocation** est **stable**,



plus l'état de transition de la première étape, endothermique est bas en énergie (**postulat de Hammond**). Ainsi, la réaction est d'autant **plus facile** que le substrat conduit à un carbocation stable.

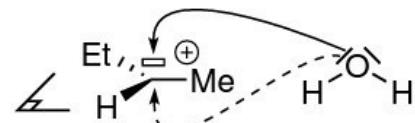
## II.4. Stéréosélectivité

L'hydratation d'un alcène n'est pas stéréosélective.

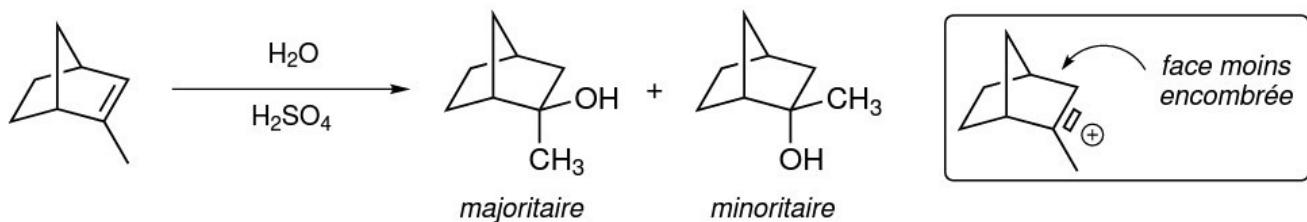


L'addition nucléophile de l'eau est **équiprobable** sur l'une ou l'autre des faces du carbocation **localement plan**.

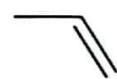
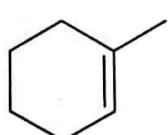
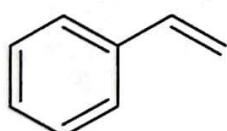
Remarque : Comme le milieu réactionnel et optiquement inactif à l'état initial, il doit nécessairement l'être à l'état final.



La réaction peut néanmoins devenir **stéréosélective** si le carbocation possède **deux faces dont l'approche n'est pas équiprobable**. On observe alors une **stéréosélectivité faciale**.



Application 1 : Dessiner les produits qu'il est possible d'obtenir lors de l'hydratation en milieu acide des alcènes suivants, sans tenir compte de la stéréochimie. Préciser le produit majoritaire.



## II.5. Réactivité Comparée Des Alcènes

Plus l'alcène est **substitué par des groupes donneurs**, plus la réaction d'hydratation est **facile**. En effet, dans le cadre d'un contrôle frontalier, la HO de l'alcène est d'autant plus haute en énergie qu'il est substitué par des groupes donneurs.

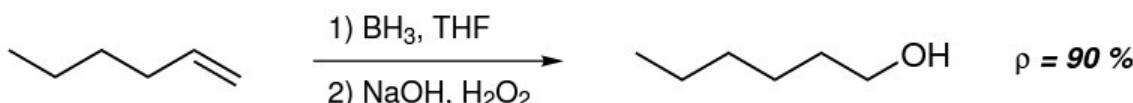
Alcène			
Vitesse relative d'hydratation	1	$1,6 \cdot 10^7$	$2,5 \cdot 10^{12}$
$E_{HO}$ /eV	-10,55	-9,98	-9,59

Remarque : Il n'y a pas de contradiction à observer que plus un alcène est substitué par des groupes donneurs, plus il est réactif (considérations cinétiques) et plus il est stable (considérations thermodynamiques).

Application 2 : Comparer la constante de vitesse de l'hydratation en milieu acide de l'éthène à celle du chloroéthane. Pour quel alcène va-t-on utiliser un acide plus concentré ?

## III. Hydroboration-oxydation Des Alcènes

L'hydratation des alcènes conduit à un alcool dont la régiosélectivité suit la règle de Markovnikov. La **séquence hydroboration-oxydation** permet d'effectuer formellement une hydratation d'alcène mais selon une **régiosélectivité anti-Markovnikov**.

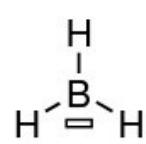


### III.1. Hydroboration

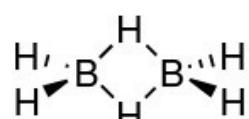
*Bilan et conditions expérimentales*

L'**hydroboration** est l'**addition électrophile** du borane **BH**, sur un **alcène**.

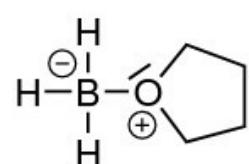
Le borane **BH**, est un **électrophile** et un **acide de Lewis** du fait de la **lacune** électronique présente sur le bore.



Pur, le borane existe sous forme du dimère de **diborane** **B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>** dont la structure ne peut pas être décrite correctement par le formalisme de Lewis.

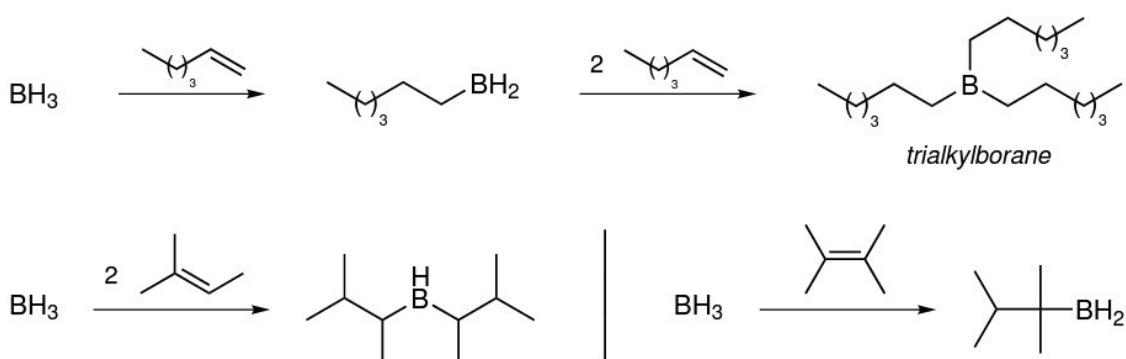
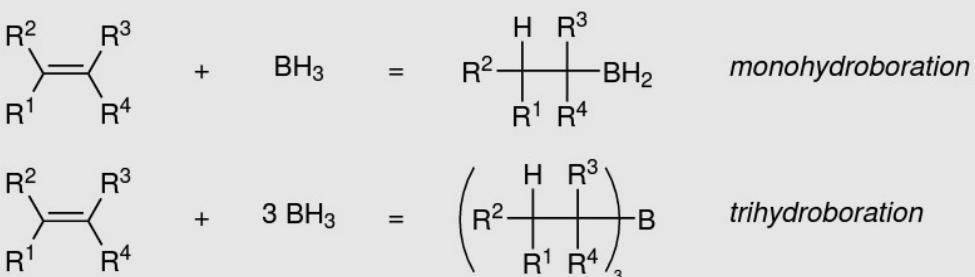


Le diborane est un **gaz** qui peut être mis en solution dans un solvant éthéré (Et<sub>2</sub>O ou THF) sous forme de complexe acide-base de Lewis.



## Hydroboration d'un alcène

Un **alcène** peut subir une **addition électrophile** du borane conduisant à un **alkylborane**. Si l'alcène n'est pas trop encombré, la réaction peut **recommencer deux fois** pour conduire à un **trialkylborane**.



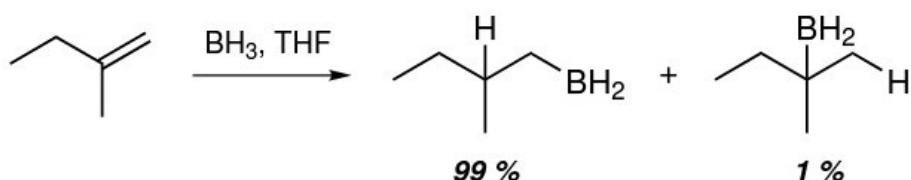
## Mécanisme

Le mécanisme est concerté et B et H se fixent du même côté du plan de l'alcène (syn addition).

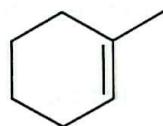
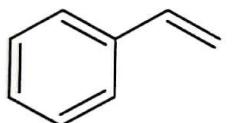


## Régiosélectivité et stéréospécificité

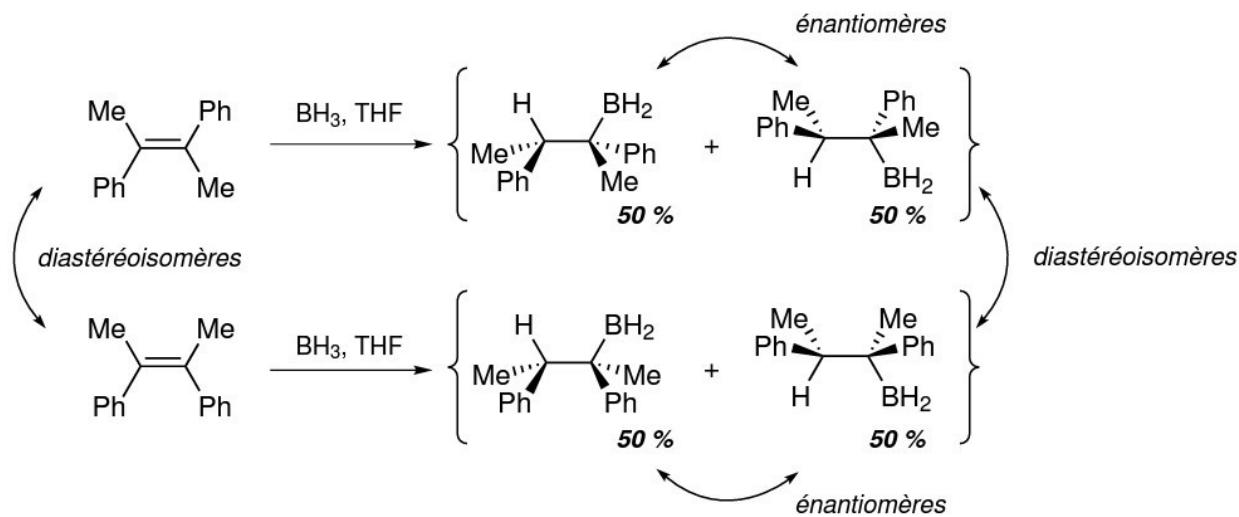
L'addition du borane sur une liaison C=C est **régiosélective**. La réaction est sous **contrôle stérique**, le bore se fixe sur le **carbone le moins substitué**.



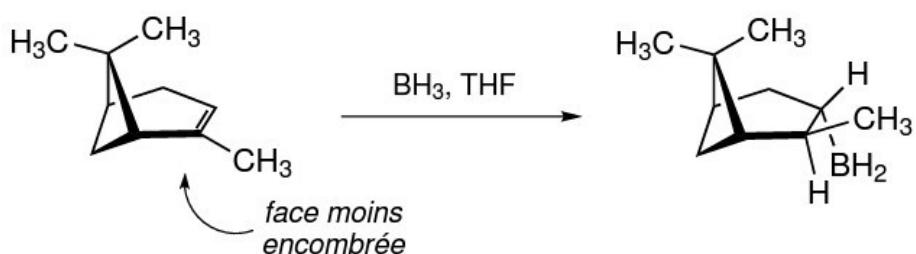
Application 3 : Dessiner les produits par l'action du borane sur 3 équivalents de chacun des alcènes suivants, sans tenir compte de la stéréochimie.



L'addition du borane sur une liaison C=C est **stéréospécifique syn**.

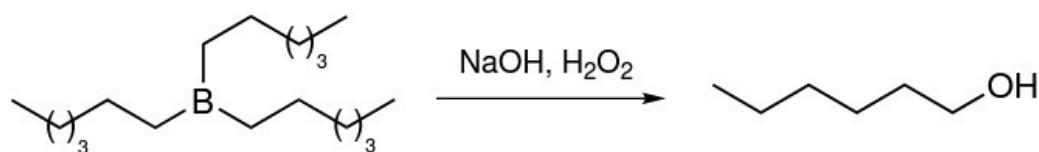


S'ajoute à la stéréospécificité syn, une possible **stéréosélectivité faciale** si les deux faces de l'alcène ne sont pas identiquement encombrées. Dans ce cas, l'hydroboration a lieu préférentiellement sur la face la **plus dégagée stériquement**.

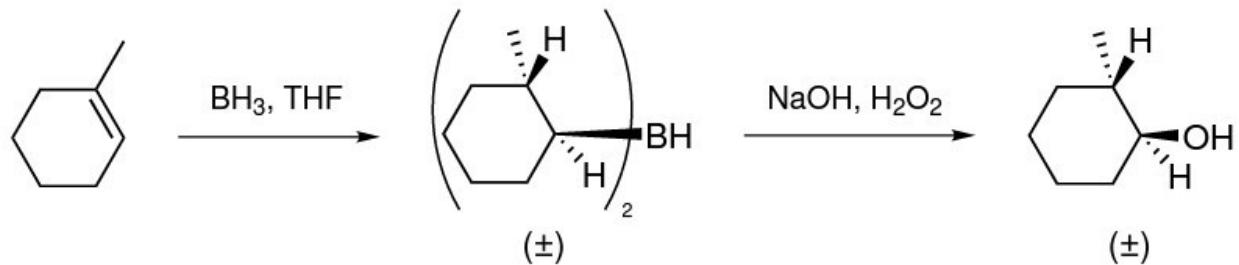
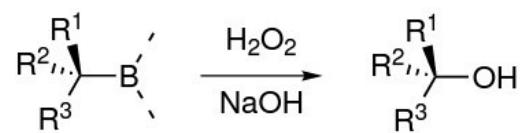


### III.2. Oxydation

Le trialkylborane n'est généralement pas isolé. Il est converti in situ en alcool par action du peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en milieu basique (soude Na<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>).



L'oxydation se fait avec **rétention de configuration** de telle sorte que la stéréochimie de l'alkylborane est **conservée dans l'alcool formé ROH**.



Application 4 : Dessiner les produits par l'hydrolyse oxydante des produits de l'application 3, sans tenir compte de la stéréochimie.

En pratique, les **trialkyboranes sont toujours des intermédiaires de synthèse** et leur formation est toujours suivie d'une autre réaction. Seule l'hydrolyse oxydante des trialkylboranes est au programme : l'hydroboration sera toujours utilisée pour former des alcools à partir d'alcènes :

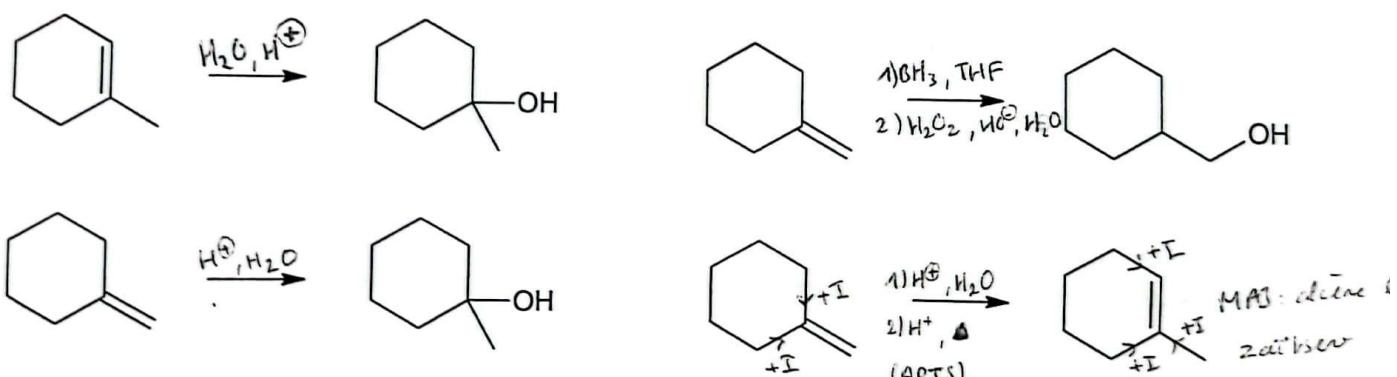
Retiendra donc que :

- La réaction d'**hydratation acido-catalysée** qui conduit généralement à l'**alcool le plus substitué** (issu du carbocation le plus stable)
- L'**hydroboration suivie d'une hydrolyse oxydante** conduit systématiquement à l'**alcool le moins substitué** (et systématiquement à un alcool primaire dans le cas d'un alcène terminal).

Ces deux méthodes de transformation d'alcènes en alcool sont donc **complémentaires** de par leur **différence de régiosélectivité**.

Application 5 :

Proposer des réactifs et des conditions expérimentales permettant d'effectuer les réactions suivantes



## IV. Hydrogénéation D'alcènes Et D'alcynes En Catalyse Hétérogène

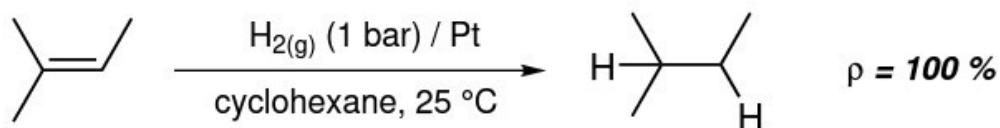
Le dihydrogène gazeux peut s'additionner sur les doubles et triples liaisons carbone-carbone. Les réactions sont thermodynamiquement favorisées mais **cinétiquement bloquées** à cause de la liaison H-H très stable. Il est donc nécessaire d'introduire dans le milieu un catalyseur.

### IV.1. Hydrogénéation Des Alcènes En Catalyse Hétérogène

*Bilan et conditions expérimentales*

#### Hydrogénéation des alcènes en catalyse hétérogène

En présence de dihydrogène gazeux  $H_{2(g)}$  et d'un catalyseur métallique (nickel de Raney, palladium sur charbon Pd/C, noir de platine,...), un alcène est réduit en alcane.



Application 6 : Dessiner le produits de l'hydrogénéation de chacun des alcènes suivants

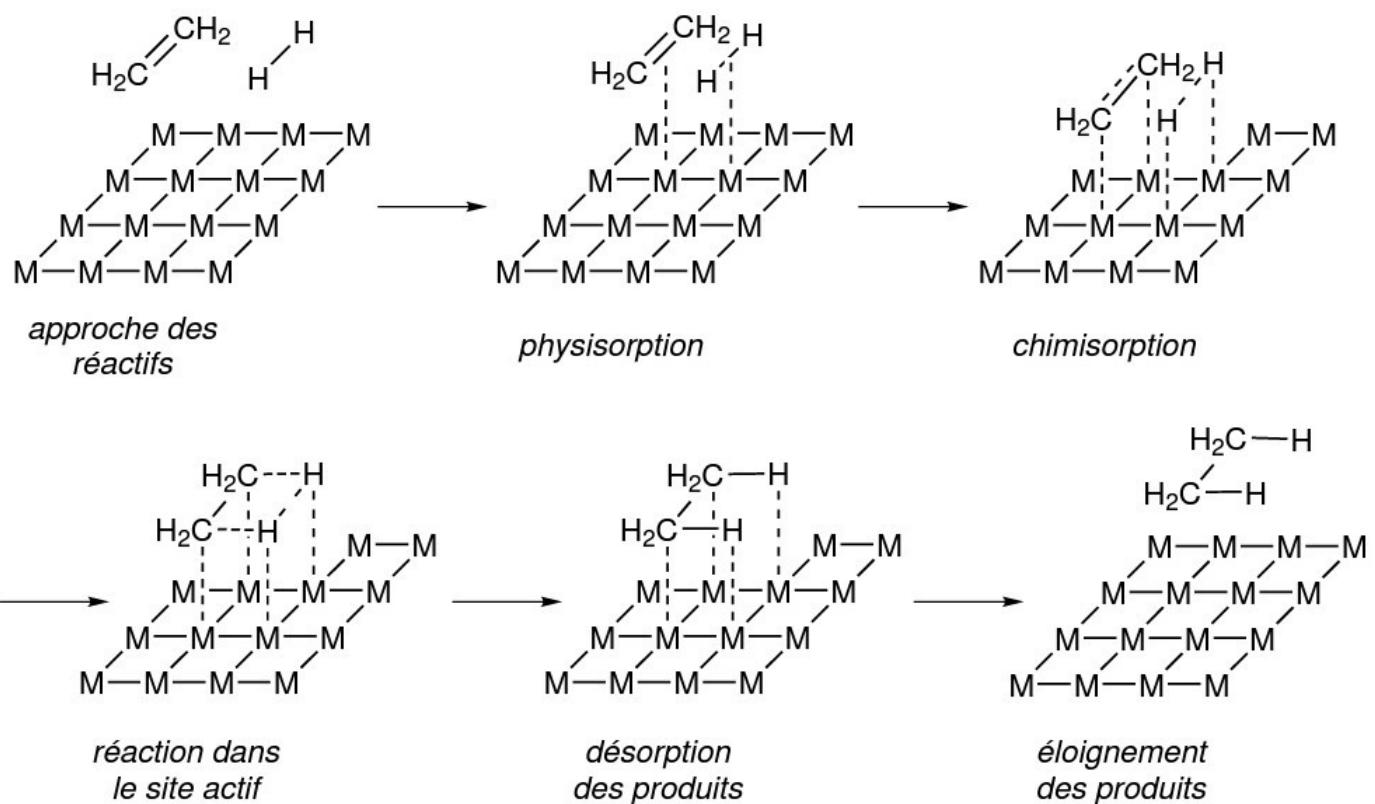


#### Mécanisme

Pour que la catalyse puisse avoir lieu, il faut que les réactifs se fixent à la surface du catalyseur : on parle **d'adsorption**. Il existe deux modes d'adsorption :

- **physisorption** : formation de liaisons **faibles** type **van der Waals** ou liaisons **hydrogène** ( $E \approx 1-10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ );
- **chimisorption** : liaisons **covalentes** avec les atomes de métal ( $E \approx 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

Le mécanisme de la réaction met en jeu six étapes caractéristiques :



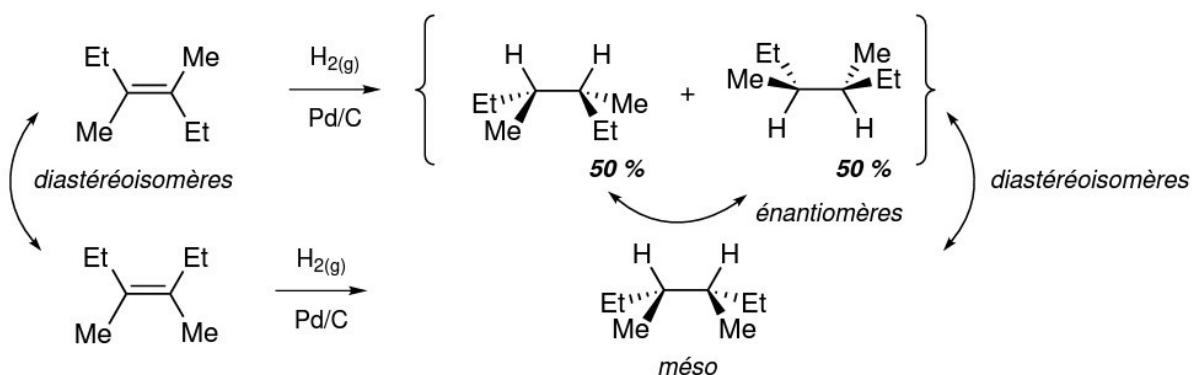
L'efficacité de la catalyse est très fortement liée à **l'état de surface** du catalyseur solide : plus la surface de métal en contact avec les réactifs est grande et plus la catalyse est efficace (il y a d'autant plus de sites d'adsorption sur le métal).

Les catalyseurs hétérogènes, **finement divisés ou poreux**, possèdent une surface très importante (on parle de **surface spécifique**).

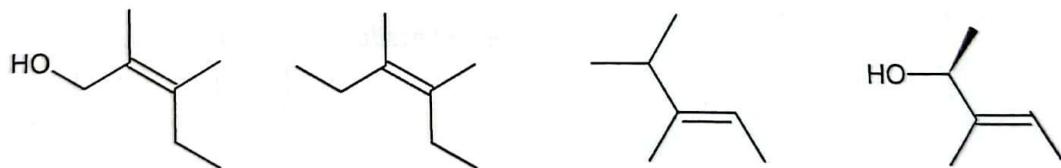
Catalyseur hétérogène	Surface spécifique
noir de platine	$\approx 50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
nickel de Raney	$\approx 100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

### Stéréospécificité *syn*

Les deux hydrogènes se fixent du **même côté du plan de l'alcène**, comme le montre le mécanisme. La réaction d'hydrogénéation des alcènes est ainsi **stéréospécifique *syn***.

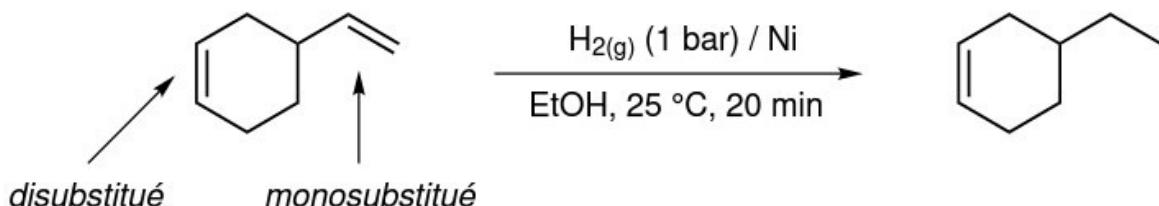


Application 7 : Représenter les stéréoisomères issus de l'hydrogénéation des composés suivants et donner leur relation de stéréoisomérie.



### Réactivité comparée des alcènes

La réaction d'hydrogénéation est d'autant plus rapide que l'alcène est peu encombré.



En effet, la vitesse de la réaction est limitée par la facilité avec laquelle l'alcène peut approcher de la surface du métal plus il est **encombré stériquement** et plus la **vitesse de la réaction d'hydrogénéation est faible**.

Application 8 : A quel produit l'hydrogénéation catalytique du limonène en présence d'un seul équivalent de dihydrogène ?

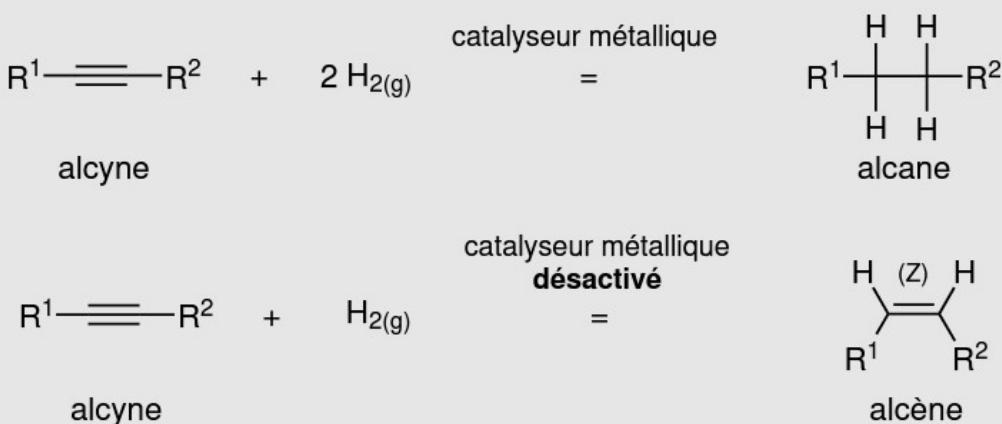


## IV.2. Hydrogénéation Des Alcynes En Catalyse Hétérogène

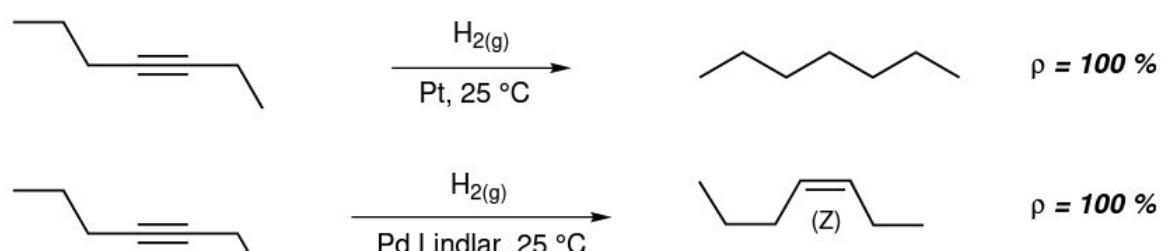
Bilan et conditions expérimentales

### Hydrogénéation des alcynes en catalyse hétérogène

En présence de **dihydrogène gazeux  $H_{2(g)}$**  et d'un **catalyseur métallique**, un **alcyne** est réduit en **alcène** ou en **alcan** selon le caractère désactivé ou non du catalyseur employé.

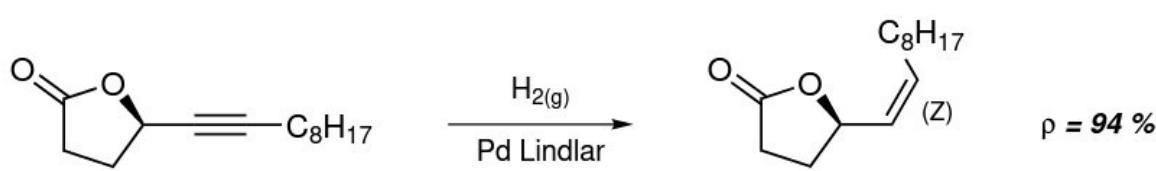


Le **palladium de Lindlar** est un bon exemple de catalyseur désactivé. Il s'agit d'un palladium "empoisonné" à l'acétate de plomb  $Pb(OAc)_2$ . Les zones du catalyseur recouvertes ne sont plus accessibles pour l'alcène alors que l'alcyne (**moins encombrant** vue sa forme linéaire) peut s'y adsorber.

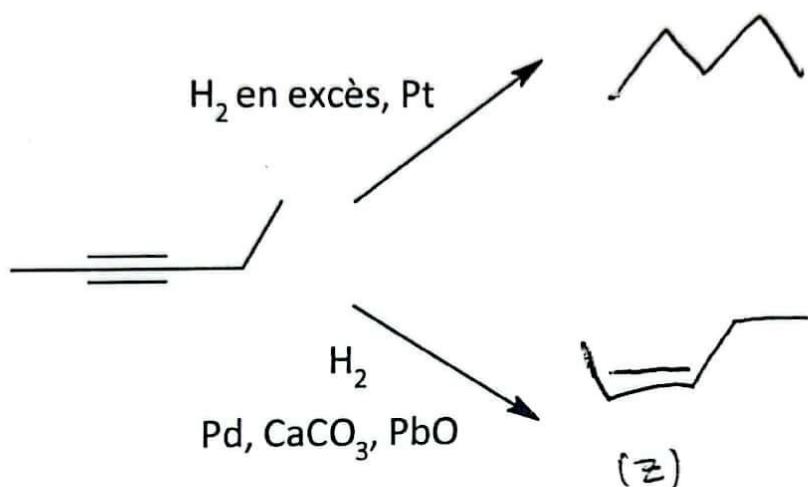


### Stéréosélectivité

Le mécanisme d'hydrogénéation des alcynes en catalyse hétérogène est analogue à celui des alcènes. De façon similaire, les deux hydrogènes se fixent **du même côté de la liaison  $C \equiv C$**  de l'alcyne expliquant ainsi la stéréosélectivité observée en faveur de l'alcène Z.



Application 9 : Dessiner les produits obtenus lors des réactions suivantes



Application 10 : Proposer des conditions expérimentales permettant de réaliser les réactions suivantes

