Additions sur les doubles et triples liaisons C-C

Plan du chapitre

I. Caractéristiques des hydrocarbures insaturés
- I.1. Définitions et vocabulaire
- I.2. Origine et intérêt
- I.3. Structure
- I.4. Propriétés physico-chimiques des alcènes
- I.5. Réactivité

II. Hydratation acido-catalysée des alcènes
- II.1. Bilan et conditions expérimentales
- II.2. Mécanisme
- II.3. Régiosélectivité
- II.4. Stéréosélectivité
- II.5. Réactivité comparée des alcènes

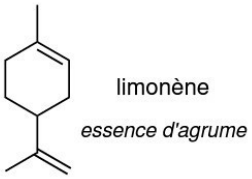
III. Hydroboration-oxydation des alcènes
- III.1. Le borane
- III.2. Hydroboration
- III.3. Oxydation des trialkylboranes
- III.4. Complémentarité avec l'hydratation

IV. Hydrogénation d'alcènes et d'alcynes en catalyse hétérogène
- IV.1. Présentation de l'hydrogénation
- IV.2. Catalyse hétérogène
- IV.3. Hydrogénation des alcènes
- IV.4. Hydrogénation des alcynes
- IV.5. Intérêts industriels

V. Synthèse du chapitre

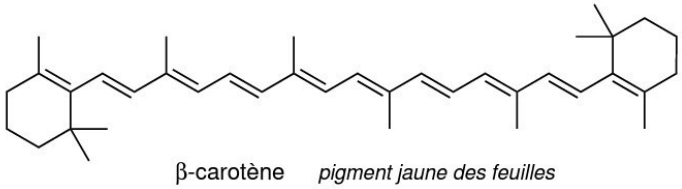


La liaison C=C et, dans une moindre mesure, la liaison C≡C se rencontrent dans les squelettes carbonés de nombreuses molécules naturelles (phéromones, huiles essentielles...).



limonène

essence d'agrume



β-carotène *pigment jaune des feuilles*

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

L'objectif de ce chapitre est de découvrir des réactions qui permettent de transformer une liaison C=C ou C≡C en une autre fonction chimique, **sans modification de la chaîne carbonée**.

I. Caractéristiques des hydrocarbures insaturés

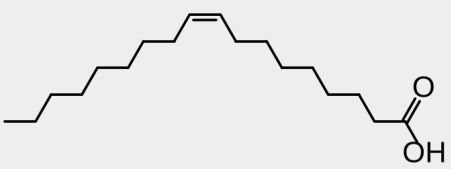
I.1. Définitions et vocabulaire

♥ Hydrocarbures

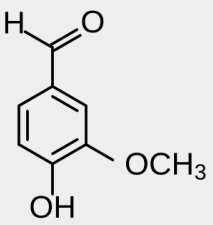
Les molécules organiques qui ne comportent que des atomes de carbone et d'hydrogène sont appelées **hydrocarbures**. Un hydrocarbure est dit **insaturé** s'il possède une ou plusieurs insaturations ; on s'intéresse ici aux composés possédant au moins une liaison double C=C ou triple C≡C.

♥ Alcènes, alcynes et dérivés

• Un **alcène** est un hydrocarbure possédant une double liaison C=C, de formule brute C_nH_{2n}.
• Un **dérivé éthylénique** est un composé présentant au moins une double liaison C=C.
• Un **alcyne** est un hydrocarbure possédant une triple liaison C≡C, de formule brute C_nH_{2n-2}.
• Un **dérivé acétylénique** est un composé présentant au moins une triple liaison C≡C.
• Un **dérivé aromatique** présente (4n+2) électrons π délocalisables sur un cycle plan, avec n∈ℕ (critère de Hückel).



acide oléique (dérivé éthylénique)

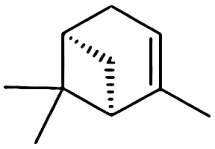


vanilline (dérivé aromatique)

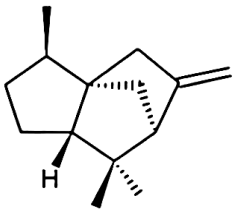
*<u>Remarques</u> : Tous les alcènes sont des dérivés éthyléniques, mais la réciproque est fausse. En toute rigueur, un hydrocarbure possédant plusieurs doubles liaisons est un **polyène** et un hydrocarbure cyclique à double liaison un **cyclène** ; de même, on parle de **polyyne** et de **cycloalcyne** (ou cyclyne). Les adjectifs « éthylénique » et « acétylénique » rappellent les noms triviaux de l'éthène (éthylène) et de l'éthyne (acétylène).*

I.2. Origine et intérêt

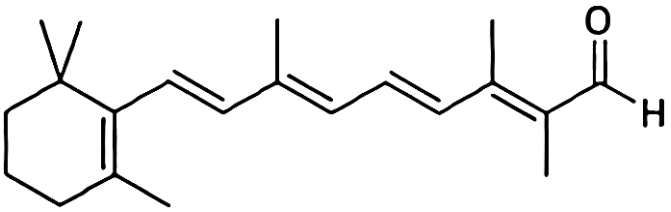
Les alcènes sont assez rares à l'état naturel, à l'exception de l'éthène, présent à l'état de traces dans les végétaux où il joue le rôle d'hormone de germination des graines et de maturation des fruits. On trouve en revanche de nombreux **dérivés éthyléniques** : terpènes des huiles essentielles (α-pinène de la sève de pin, β-cédrène du cèdre du Liban) et composés polyfonctionnels comme le rétinal.



α-pinène



β-cédrène



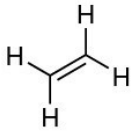
Certains dérivés éthyléniques naturels chiraux sont utilisés comme matériaux de base pour des synthèses asymétriques, car ils sont souvent énantiopurs à l'état naturel.

L'éthène et le propène sont les deux plus forts tonnages mondiaux de produits de synthèse (plus de $70 \cdot 10^6$ t/an et plus de $35 \cdot 10^6$ t/an) : ce sont les réactifs de synthèse du polyéthylène et du polypropylène.

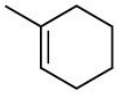
I.3. Structure

a) Alcènes

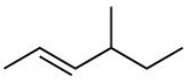
Les **alcènes** sont des **hydrocarbures insaturés** présentant une **double liaison** C=C. On parle aussi de dérivés éthyléniques.



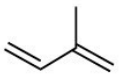
éthène ou éthylène



1-méthylcyclohexène



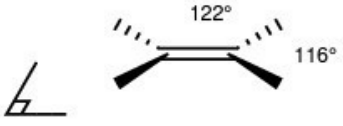
(E)-4-méthylhex-2-ène



2-méthylbuta-1,3-diène

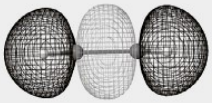
diène conjugué

La géométrie adoptée autour de chaque carbone de la liaison C=C est trigonale (AX_3E_0 en VSEPR) : la molécule est **localement plane** autour de la liaison C=C. La liaison C=C est plus courte que la liaison C–C : $d_{C=C} < d_{C-C}$.



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

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

	OM σ (responsable de la liaison σ)	OM π (responsable de la liaison π)
Représentation conventionnelle		
Surface d'isodensité		

La double liaison est constituée d'une liaison σ forte, difficile à rompre, et d'une **liaison π plus fragile et beaucoup plus réactive**.

<u>Remarque</u> : Le recouvrement latéral de la liaison π empêche la libre rotation autour de la liaison C=C.

b) Alcynes

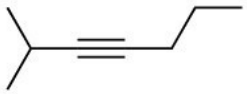
Les **alcynes** sont des **hydrocarbures insaturés** présentant une **triple liaison** C≡C. On parle aussi de dérivés acétyléniques.



éthyne ou acéthylène



pent-2-yne



2-méthylhept-3-yne

La géométrie adoptée autour de chaque carbone de la liaison C≡C est digonale (AX_2E_0). La molécule est linéaire autour de la liaison C≡C.

<u>Remarque</u> : La liaison triple est globalement assurée par les électrons de trois OM : une OM σ et deux OM π orthogonales entre elles :



I.4. Propriétés physico-chimiques des alcènes

a) État physique

Longueur de la chaîne carbonée	$C_2 \rightarrow C_4$	$C_5 \rightarrow C_{18}$	$> C_{18}$
État physique à 25 °C et p = 1 atm	gaz	liquide	solide

Les alcènes étant **apolaires**, ils sont le siège d'interactions de Van der Waals de type London, qui augmentent fortement avec la longueur de la chaîne carbonée. Plus un alcène est grand, plus les interactions intermoléculaires sont fortes et plus ses températures de changement d'état sont élevées.

b) Solubilité

Composés apolaires et aprotiques, les alcènes sont très solubles dans les solvants apolaires aprotiques, solubles dans les solvants polaires aprotiques et quasiment insolubles dans les solvants polaires protiques.

c) Caractéristiques spectroscopiques

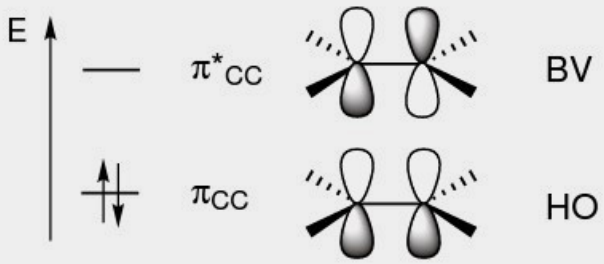
Les dérivés éthyléniques sont simples à repérer sur les spectres : en IR, bande d'élongation $\sigma_{C=C} \approx 1650$ cm^{-1} ; en RMN ^{1}H, protons éthyléniques à $\delta \approx 5$-7 ppm.

I.5. Réactivité

a) Alcènes

♥ Orbitales frontalières d'un alcène

Les orbitales frontalières d'un alcène sont l'OM π (HO) et l'OM π* (BV).



La liaison C=C possède une **forte densité électronique**, c'est donc un site **nucléophile**. Sous contrôle orbitalaire, l'OM π_{CC} étant la HO, elle est responsable de la nucléophilie de la molécule. Les alcènes subissent principalement des **additions électrophiles** (A_E), des additions radicalaires (A_R) et des oxydations.

b) Alcynes

La liaison C≡C possède une réactivité similaire à celle des alcènes. Par ailleurs, la liaison $C^{\delta-}$–$H^{\delta+}$ est très polarisée, ce qui explique l'acidité des alcynes terminaux (pK_a(≡C–H/≡C$^-$) ≈ 25).

c) Cas des composés aromatiques

<u>Remarque</u> : On rencontre des liaisons C=C au sein de structures particulièrement stables dites « aromatiques », beaucoup moins réactives que les dérivés éthyléniques. Elles ne subissent pas les réactions envisagées sur les alcènes dans ce chapitre.



benzène toluène pyridine furane

II. Hydratation acido-catalysée des alcènes

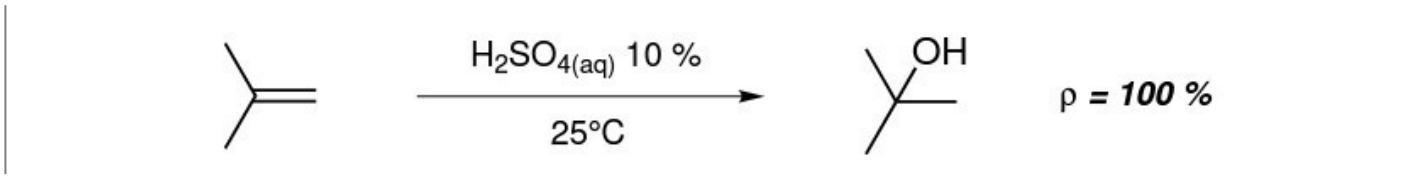
L'hydratation en milieu acide permet de former des alcools à partir d'alcènes. C'est une réaction économiquement importante : elle donne accès, depuis les années 1920, aux petits alcools (éthanol, isopropanol, butanols secondaire et tertiaire) à partir du pétrole.

II.1. Bilan et conditions expérimentales

a) Bilan

♥ Hydratation d'un alcène

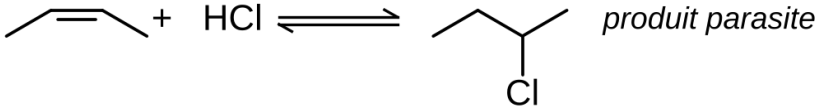
L'eau s'additionne **à froid** sur un alcène, en présence d'un acide fort (**acide sulfurique** H_2SO_4 ou **acide phosphorique** H_3PO_4) qui **catalyse** la réaction ; on obtient un **alcool**.



b) Conditions expérimentales

- Pour déplacer l'équilibre vers l'alcool, on utilise **l'eau en excès** : l'alcène réagit généralement directement avec la solution aqueuse d'acide, sans autre solvant.
- Le catalyseur est un **acide fort** ($pK_a < 0$) soluble dans l'eau : H_2SO_4, H_3PO_4, ou encore l'acide trifluoroacétique CF_3COOH.
- L'hydratation étant **exothermique**, elle est conduite à **température relativement basse**, en général de 0 °C à 25 °C.
- La réaction est généralement effectuée sous **contrôle cinétique**.

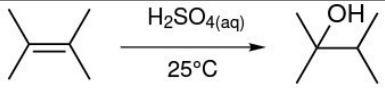
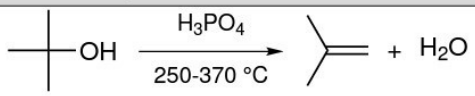
Remarque : L'acide ne doit pas être HCl ou HBr : leurs bases conjuguées Cl^- et Br^- sont nucléophiles et concurrenceraient l'eau lors de l'addition nucléophile, conduisant à des produits parasites. D'une manière générale, on exclut tout acide dont la base conjuguée est nucléophile ; HSO_4^- et $H_2PO_4^-$ le sont peu.



c) Lien avec la déshydratation des alcools

L'hydratation d'un alcène est la réaction inverse de la déshydratation intramoléculaire d'un alcool : la réaction est donc **renversable**. La déshydratation étant endothermique,

on la favorise en chauffant et en éliminant l'eau, tandis que l'hydratation se fait à froid et en excès d'eau.

Hydratation d'un alcène	Déshydratation d'un alcool
	
Contrôle cinétique basse température ; excès d'eau	**Contrôle thermodynamique** haute température ; retrait d'eau (appareil de Dean-Stark)

II.2. Mécanisme

L'acide fort fournit des protons H^+ permettant l'activation électrophile de l'alcène. Le mécanisme comporte trois étapes :

- **protonation de l'alcène** (activation électrophile), qui conduit à un carbocation ;
- **addition nucléophile de l'eau** sur le carbocation, qui conduit à un ion alkyloxonium ;
- **déprotonation de l'alkyloxonium**, qui fournit l'alcool et régénère le catalyseur.

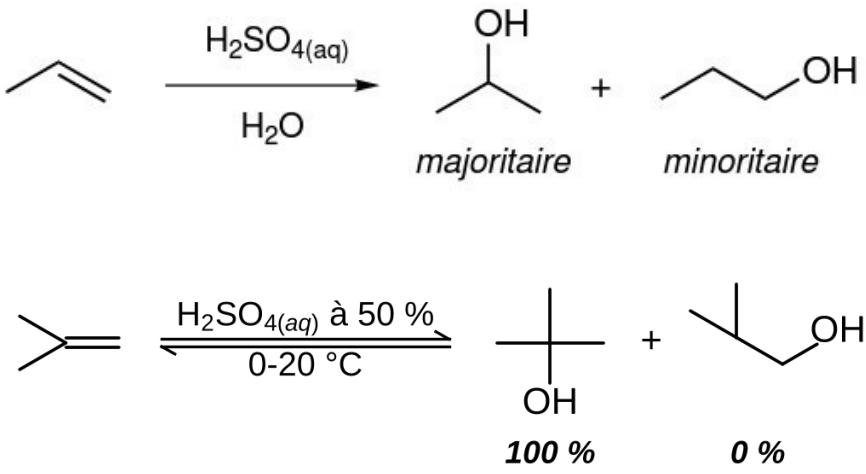
II.3. Régiosélectivité

a) Observations

Lorsque l'alcène est dissymétrique, la réaction peut conduire à deux régioisomères (isomères de position). L'hydratation d'un alcène est **régiosélective** et 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.



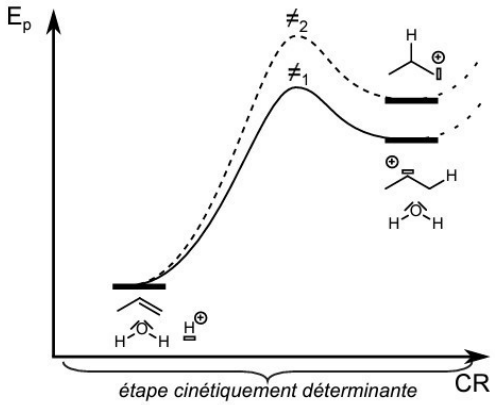
b) Interprétation par le postulat de Hammond

L'hydratation d'un alcène est sous **contrôle cinétique**. La **première étape**, conduisant au carbocation, est **cinétiquement déterminante**. Cette étape est généralement endothermique, ce qui permet d'utiliser le postulat de Hammond.

♥ Postulat de Hammond

Au cours d'un acte élémentaire, deux états successifs proches en énergie sont également proches en structure.

L'état de transition de la première étape ressemble donc au carbocation : **tout facteur qui stabilise le carbocation stabilise aussi l'état de transition**. Plus le **carbocation** est **stable** (effets électrodonneurs des groupes alkyles), plus cet état de transition est bas en énergie, plus l'énergie d'activation est faible, et plus ce carbocation se forme vite : c'est lui qui conduit au produit majoritaire.



c) Interprétation orbitalaire

La réaction étant sous contrôle cinétique orbitalaire, l'étape déterminante s'analyse aussi avec les orbitales frontalières : H^+, électrophile, interagit par sa BV avec la HO de l'alcène. H^+ se fixe sur l'atome de carbone de la double liaison qui porte le plus gros lobe dans la HO, ce qui conduit au carbocation le plus stable.

II.4. Stéréosélectivité

♥ Stéréochimie de l'hydratation

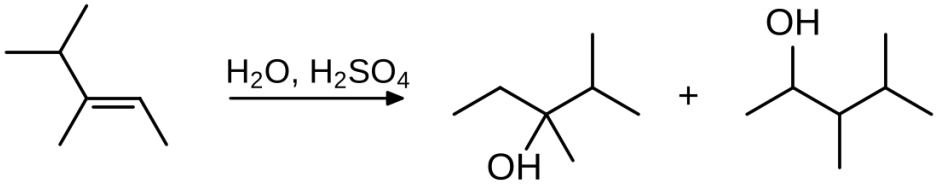
L'hydratation acido-catalysée d'un alcène est **non stéréosélective**.



L'addition du proton est **équiprobable** de part et d'autre du plan de l'alcène, et l'addition nucléophile de l'eau est **équiprobable** sur l'une ou l'autre des faces du carbocation **localement plan**.

<u>Remarque</u> : Le milieu réactionnel étant optiquement inactif à l'état initial, il doit nécessairement l'être à l'état final.

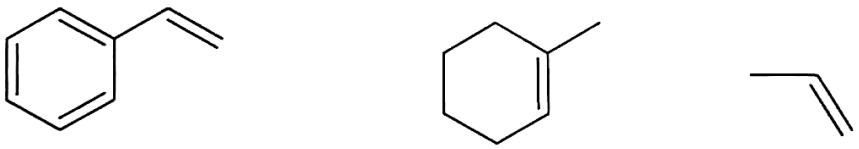
Jusqu'à deux carbones asymétriques peuvent être créés lors de la réaction. Ainsi, l'hydratation du (E)-3,4-diméthylpent-2-ène donne le produit A (un carbone asymétrique) et le produit B (deux carbones asymétriques) : on obtient tous les stéréoisomères de chaque produit, en quantités égales, et le mélange ne présente pas d'activité optique.



A (majoritaire) *B (minoritaire)*

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.

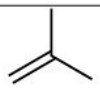


II.5. Réactivité comparée des alcènes

L'étape cinétiquement déterminante étant un acte élémentaire, la loi de Van't Hoff donne : v = k[alcène][H^+]. La constante de vitesse k varie fortement avec la nature de l'alcène.

♥ Réactivité des alcènes

Plus un alcène est **riche en électrons** (substitué par des groupes donneurs), plus la réaction d'hydratation est **rapide**.

Alcène			
Vitesse relative d'hydratation	1	$1,6.10^7$	$2,5.10^{12}$
E_{HO} /eV	-10,55	-9,98	-9,59

Ce résultat s'interprète de deux façons :

- **contrôle frontalier** : la HO de l'alcène est d'autant plus haute en énergie qu'il est substitué par des groupes donneurs ;
- **postulat de Hammond** : les groupes électrodonneurs enrichissent l'alcène mais stabilisent aussi le carbocation, donc l'état de transition.

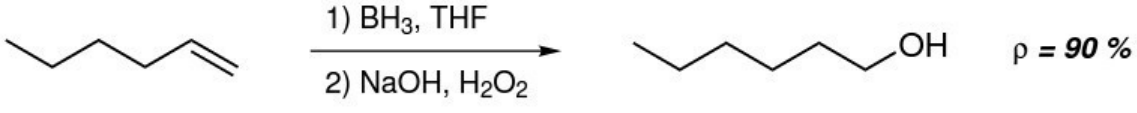
En pratique, **plus l'alcène est substitué, plus on peut utiliser un acide dilué**.

<u>Remarque</u> : 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 chloroéthène. Pour quel alcène va-t-on utiliser un acide plus concentré ?

III. <u>Hydroboration-oxydation des alcènes</u>

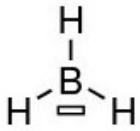
L'hydratation des alcènes conduit à un alcool dont la régiosélectivité suit la règle de Markovnikov. La **séquence hydroboration-oxydation** permet d'effectuer formellement une hydratation d'alcène mais selon une **régiosélectivité anti-Markovnikov**.



III.1. Le borane

a) Structure et réactivité

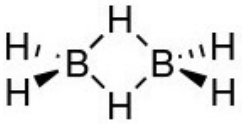
Le borane BH_3 est une espèce trigonale plane (AX_3E_0) à 6 électrons de valence. Il ne vérifie pas l'octet : c'est un **électrophile** et un **acide de Lewis** du fait de la **lacune** électronique présente sur le bore ; il réagit donc facilement sur les alcènes, sans catalyseur.



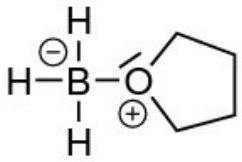
L'électronégativité du bore est inférieure à celle de l'hydrogène ($\chi(B) = 2{,}04 < \chi(H) = 2{,}20$) : dans la liaison B–H, l'atome d'hydrogène est polarisé δ–. Le borane est ainsi un **donneur d'hydrure**.

b) Mise en œuvre

Pur, le borane existe sous la forme de son dimère, le **diborane B_2H_6**, dont la structure ne peut pas être décrite correctement par le formalisme de Lewis : chaque atome de bore se rapproche de l'octet en partageant un hydrogène avec l'autre.



Le diborane est un **gaz** qui peut être mis en solution dans un solvant éthéré (Et_2O ou THF) sous forme de complexe acide-base de Lewis : l'éther stabilise la lacune du bore.



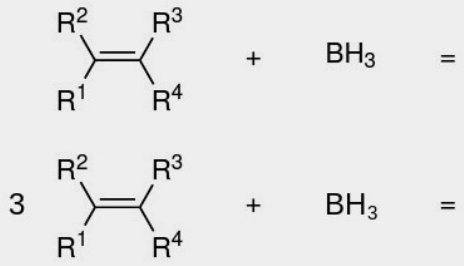
III.2. Hydroboration

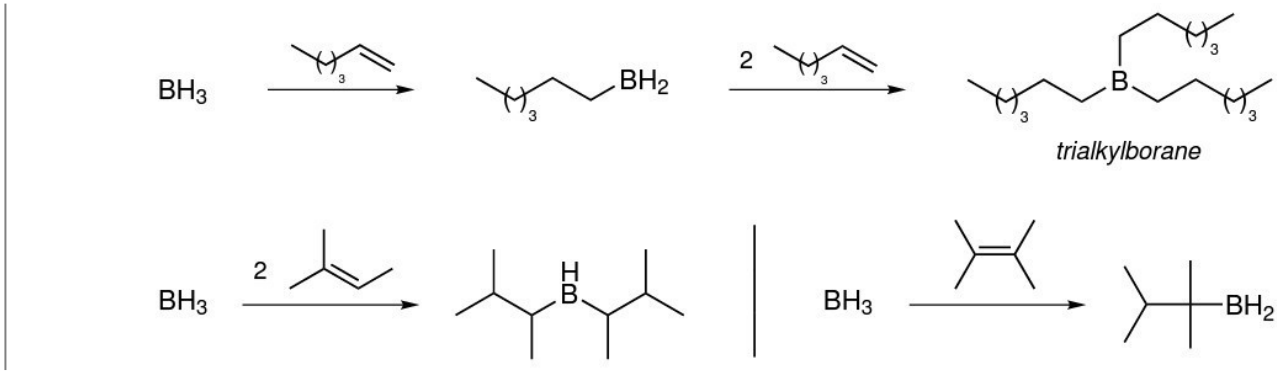
a) Bilan et conditions expérimentales

L'hydroboration est **l'addition électrophile** du borane BH_3 sur un **alcène**.

♥ 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**.





La première addition est la plus rapide ; les suivantes sont de plus en plus lentes, car l'électrophilie du borane et des alkylboranes diminue avec l'encombrement.

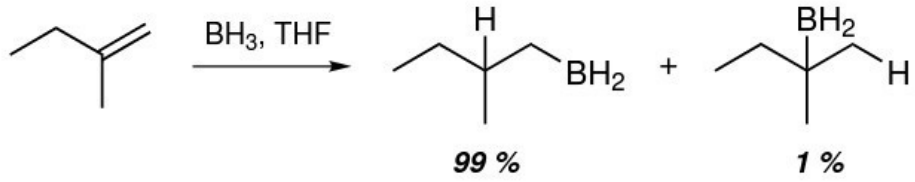
b) Mécanisme

Le mécanisme est **concerté**, sans intermédiaire isolable (donc sans carbocation), et fait intervenir un état de transition à 4 centres. B et H se fixent du même côté du plan de l'alcène (**addition syn**).

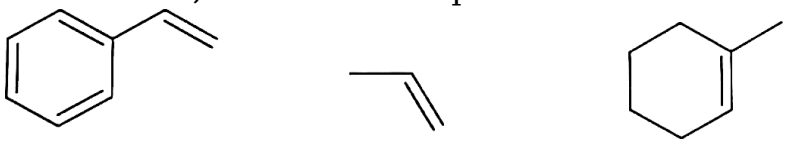
c) Régiosélectivité

♥ Régiosélectivité de l'hydroboration

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



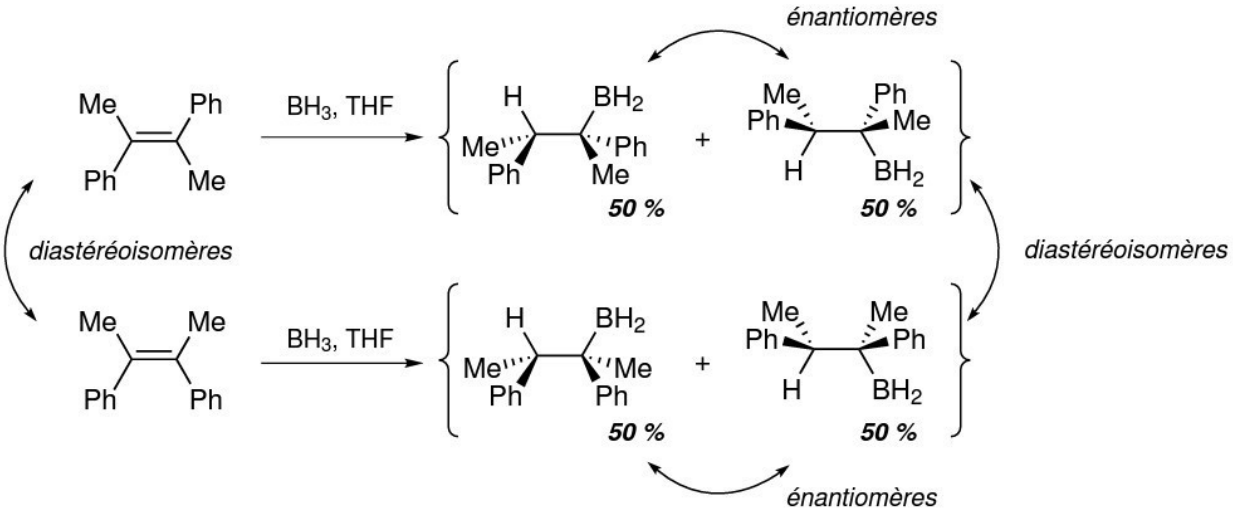
Application 3 : Dessiner les produits obtenus par l'action du borane sur 3 équivalents de chacun des alcènes suivants, sans tenir compte de la stéréochimie.



d) Stéréospécificité (HP)

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

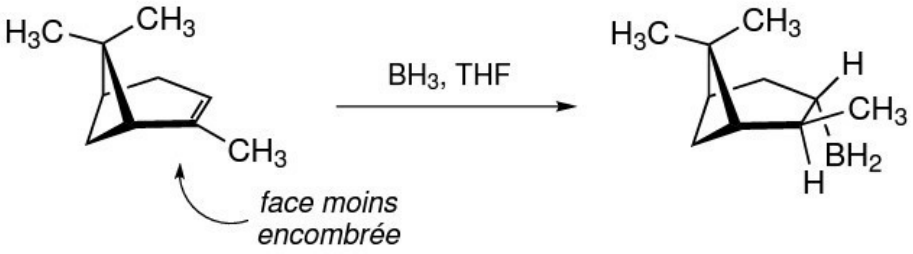
Pour un alcène non terminal, jusqu'à deux carbones asymétriques peuvent être créés. Seuls 2 des $2^2 = 4$ stéréoisomères possibles sont obtenus (réaction **stéréosélective**), et deux alcènes diastéréoisomères conduisent à des produits diastéréoisomères (réaction **diastéréospécifique**).



Pour un alcène terminal, l'attaque est équiprobable de part et d'autre du plan : si un carbone asymétrique se forme, on obtient les deux énantiomères en quantités égales,

sauf si un carbone asymétrique voisin déséquilibre l'encombrement des faces. Bien souvent, aucun carbone asymétrique n'est créé et la question ne se pose pas.

À la stéréospécificité syn s'ajoute une possible **stéréosélectivité faciale** si les deux faces de l'alcène ne sont pas identiquement encombrées : l'hydroboration a lieu préférentiellement sur la face la **plus dégagée stériquement**.



III.3. Oxydation des trialkylboranes

a) Bilan

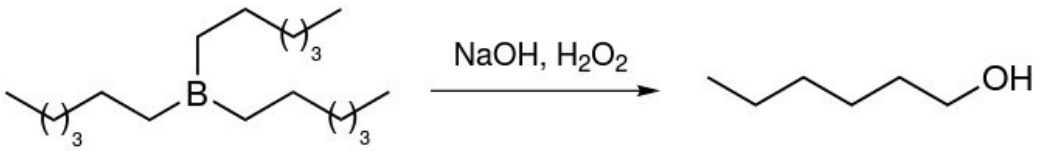
Le trialkylborane n'est généralement pas isolé. Il est converti in situ en alcool par action du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 en milieu basique (soude Na^+, HO^-) : c'est **l'hydrolyse oxydante**. Elle s'effectue en deux étapes :

$$R_3B + 3\ H_2O_2 \rightarrow B(OR)_3 + 3\ H_2O \qquad \textit{(trialkoxyborane)}$$

$$B(OR)_3 + 3\ HO^- \rightarrow 3\ ROH + BO_3^{3-} \qquad \textit{(ion borate)}$$

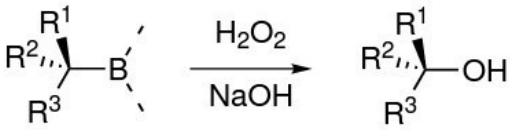
♥ Hydrolyse oxydante d'un trialkylborane

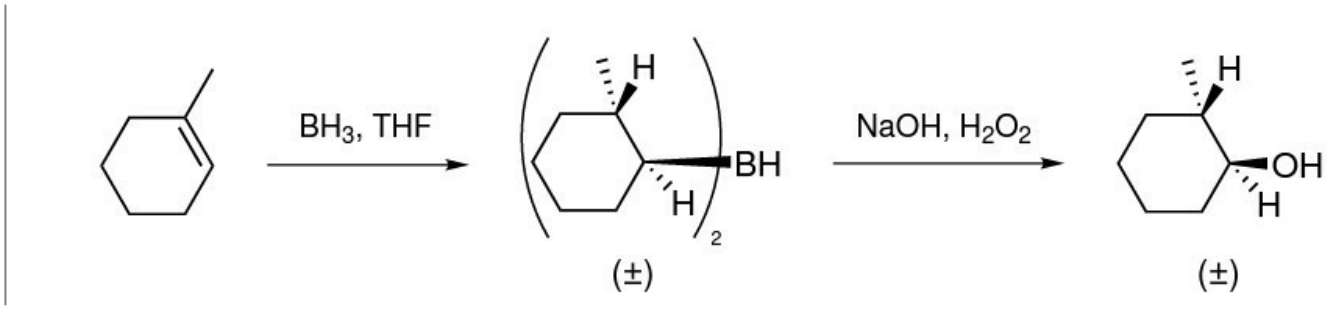
$$R_3B + 3\ H_2O_2 + 3\ HO^- \rightarrow 3\ ROH + BO_3^{3-} + 3\ H_2O$$



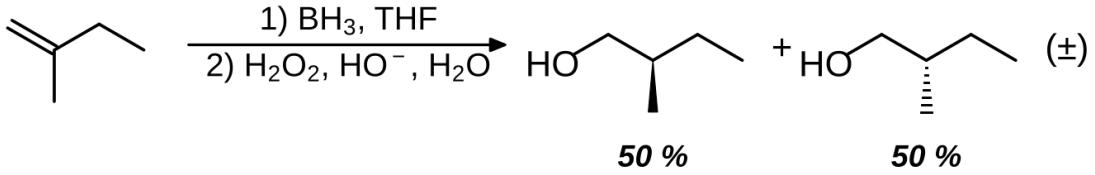
b) Stéréochimie (HP)

L'oxydation se fait avec **rétention de configuration** du carbone fonctionnel : l'oxygène prend simplement la place du bore, de telle sorte que la stéréochimie de l'alkylborane est **conservée dans l'alcool formé ROH**.





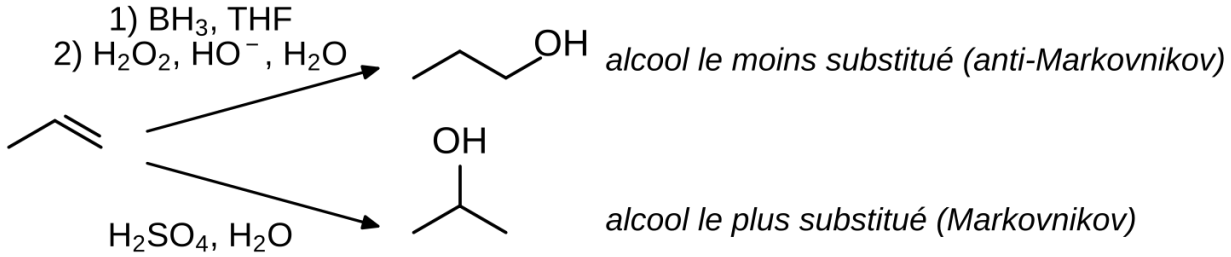
Pour un alcène terminal, la séquence hydroboration-hydrolyse oxydante n'est donc pas stéréosélective :



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

III.4. Complémentarité avec l'hydratation

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

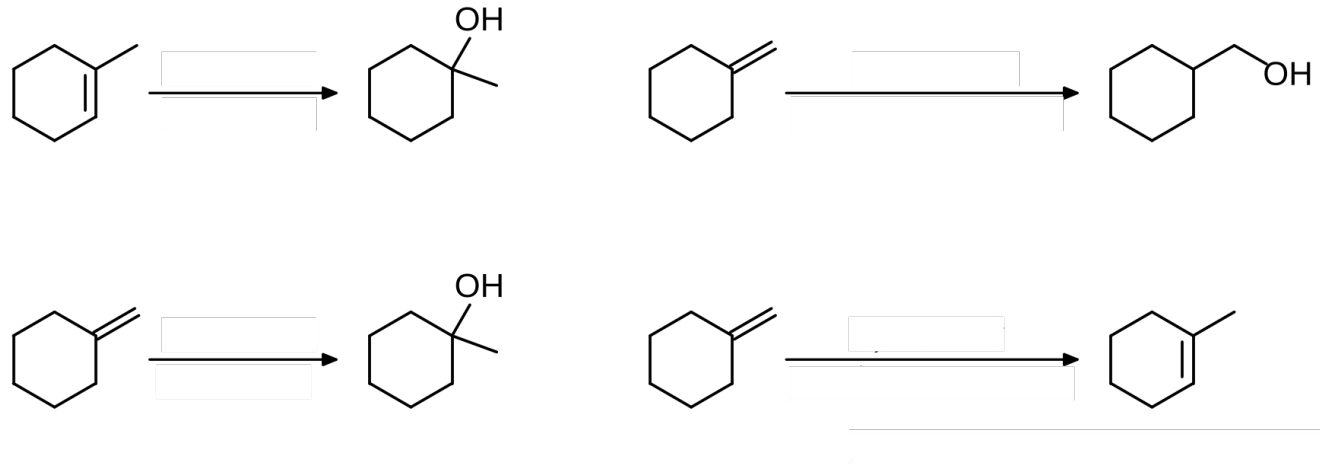


♥ Deux voies complémentaires de l'alcène à l'alcool

• L'**hydratation acido-catalysée** 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 donc à un alcool primaire dans le cas d'un alcène terminal).

Ces deux méthodes de transformation d'alcènes en alcools 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. Hydrogénation d'alcènes et d'alcynes en catalyse hétérogène

IV.1. Présentation de l'hydrogénation

a) Une réaction de réduction

Le passage de l'alcène à l'alcane, de l'alcyne à l'alcène ou de l'alcyne à l'alcane est une **réduction**. Ainsi, de l'éthène (no(C) = –II) à l'éthane (no(C) = –III) :

$$C_2H_4 + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow C_2H_6$$

Le réducteur de choix est le **dihydrogène** gazeux, qui peut s'additionner sur les doubles et triples liaisons carbone-carbone.

b) Aspect thermodynamique

Étudions l'hydrogénation de l'éthène à 298 K : $C_2H_{4(g)} + H_{2(g)} = C_2H_{6(g)}$.

	$C_2H_{4(g)}$	$H_{2(g)}$	$C_2H_{6(g)}$
$\Delta_fH°$ (kJ·mol^{-1})	52,28	0	–84,7
$S_m°$ (J·K^{-1}·mol^{-1})	219,8	130,6	229,5

- Loi de Hess : $\Delta_rH° = \Delta_fH°(C_2H_6) - \Delta_fH°(C_2H_4) - \Delta_fH°(H_2) = -137,0$ kJ·mol^{-1} : la réaction est très exothermique.
- $\Delta_rS° = S_m°(C_2H_6) - S_m°(C_2H_4) - S_m°(H_2) = -120,9$ J·K^{-1}·mol^{-1} : la réaction est défavorisée entropiquement.
- $\Delta_rG° = \Delta_rH° - T\Delta_rS° = -101,0$ kJ·mol^{-1}, d'où $K° \approx 5\cdot10^{17} >> 10^3$: le terme enthalpique prédomine.

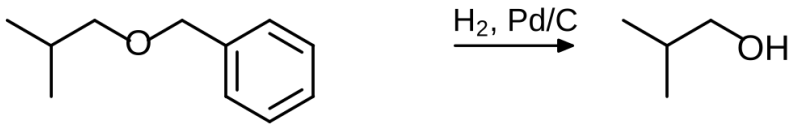
♥ Thermodynamique de l'hydrogénation

L'hydrogénation est **très favorisée thermodynamiquement** : elle peut être considérée comme totale.

c) Aspect cinétique

La réaction est néanmoins **cinétiquement bloquée** à cause de la liaison H–H, très stable (énergie de dissociation : 436 kJ·mol^{-1}). Il est donc nécessaire d'introduire dans le milieu un **catalyseur**, toujours constitué d'un métal de transition : on parle d'**hydrogénation catalytique**. Le catalyseur peut être un solide (**catalyse hétérogène**, seule étudiée ici) ou un complexe métallique soluble dans les solvants organiques (catalyse homogène).

Remarque : L'hydrogénolyse des éthers benzyliques, utilisée pour déprotéger la fonction hydroxyle, fait également intervenir le dihydrogène et un catalyseur métallique :



IV.2. Catalyse hétérogène

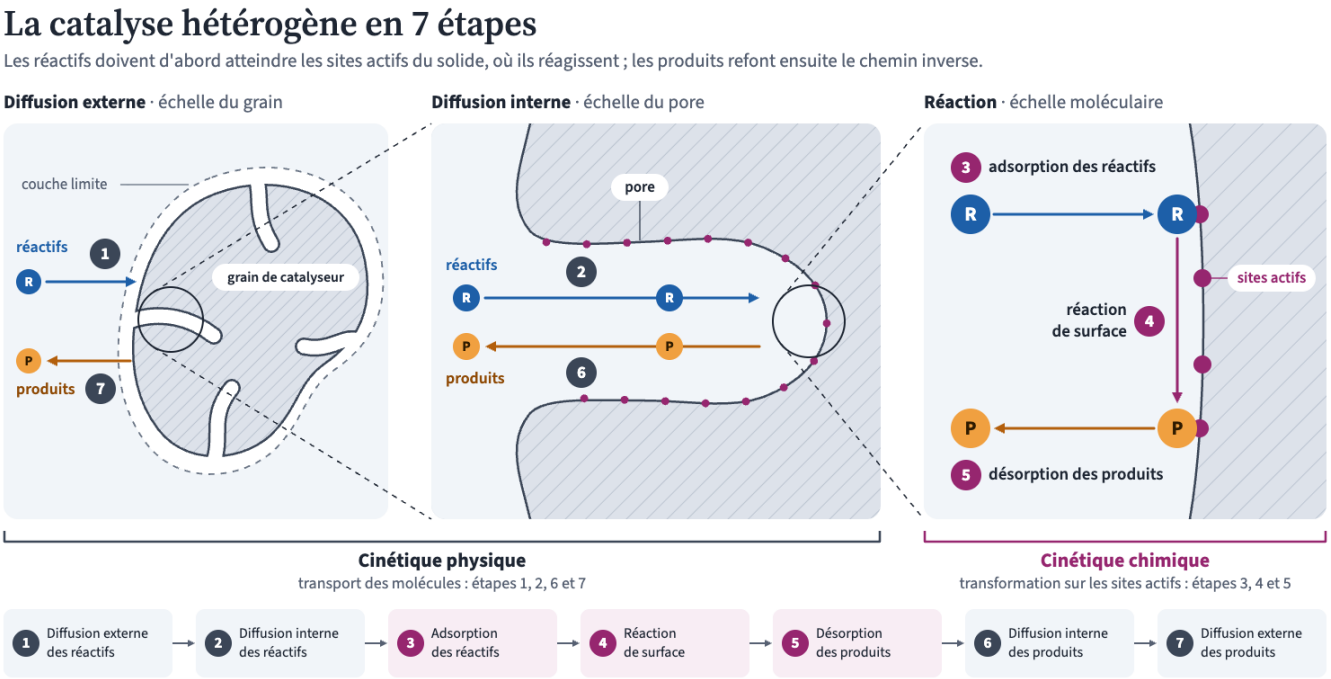
a) Définition

♥ Catalyse hétérogène

On parle de **catalyse hétérogène** lorsque les réactifs et le catalyseur sont dans des **phases différentes**. La réaction se fait à la **surface du catalyseur**.

Dans l'hydrogénation catalytique, les réactifs sont en phase fluide et le catalyseur est solide.

b) Étapes d'une catalyse hétérogène



1. Diffusion externe des réactifs de la phase fluide vers la surface du grain.
2. Diffusion interne des réactifs dans les pores du grain.
3. Adsorption des réactifs : fixation à la surface du catalyseur.
4. Réaction chimique entre les réactifs adsorbés.
5. Désorption des produits.
6. Diffusion interne des produits vers l'extérieur du grain.
7. Diffusion externe des produits vers la phase fluide.
Il existe deux modes d'adsorption :

- **physisorption** : formation de liaisons **faibles** de type **Van der Waals** ou liaisons **hydrogène** (E ≈ 1-10 kJ·mol^{-1}) ; elle existe toujours ;
- **chimisorption** : formation de liaisons **covalentes** avec les atomes de métal (E ≈ 100 kJ·mol^{-1}) ; elle n'est pas toujours présente, mais l'est dans le cas de l'hydrogénation catalytique.

*Attention : On parle bien d'**adsorption** (fixation en surface) et non d'absorption.*

c) Catalyseurs utilisés
Le catalyseur est un métal de transition : **platine** Pt, **palladium** Pd, **rhodium** Rh et surtout **nickel** Ni. L'efficacité de la catalyse est très fortement liée à **l'état de surface** du solide : plus la surface de métal en contact avec les réactifs est grande, plus il y a de sites d'adsorption et plus la catalyse est efficace. Les catalyseurs hétérogènes, **finement divisés ou poreux**, possèdent une surface très importante (on parle de **surface spécifique**), du m^2·g^{-1} à quelques centaines de m^2·g^{-1}.

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

Le catalyseur le plus utilisé est le **nickel de Raney**, obtenu par action d'une solution concentrée de soude sur l'alliage nickel-aluminium :

$$2\ (Ni\text{-}Al)_{(s)} + 2\ HO^-_{(aq)} + 2\ H_2O_{(l)} \rightarrow 2\ AlO_2{}^-_{(aq)} + 2\ Ni_{(s)} + 3\ H_{2(g)}$$

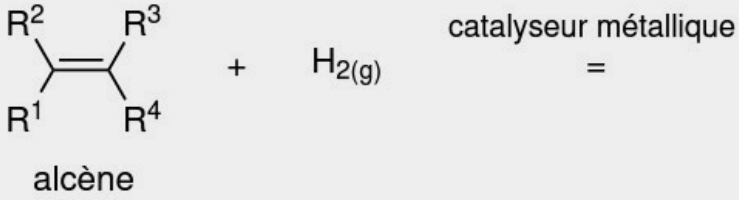
Le départ de l'aluminium laisse des sites libres : on obtient une poudre noire très fine et poreuse, qui a adsorbé du dihydrogène et que l'on conserve dans l'éthanol. Aucun alcène ne lui résiste à θ = 300 °C et p_{H2} = 60 bar ; souvent, θ = 20 °C et p_{H2} = 1 bar suffisent.

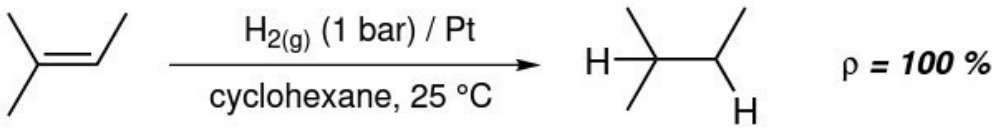
IV.3. Hydrogénation des alcènes

a) Bilan et conditions expérimentales

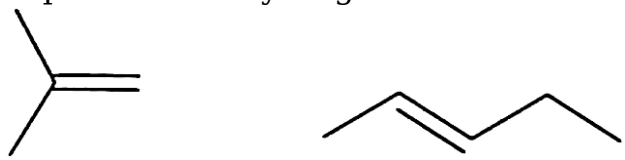
♥ Hydrogénation des alcènes en catalyse hétérogène

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.



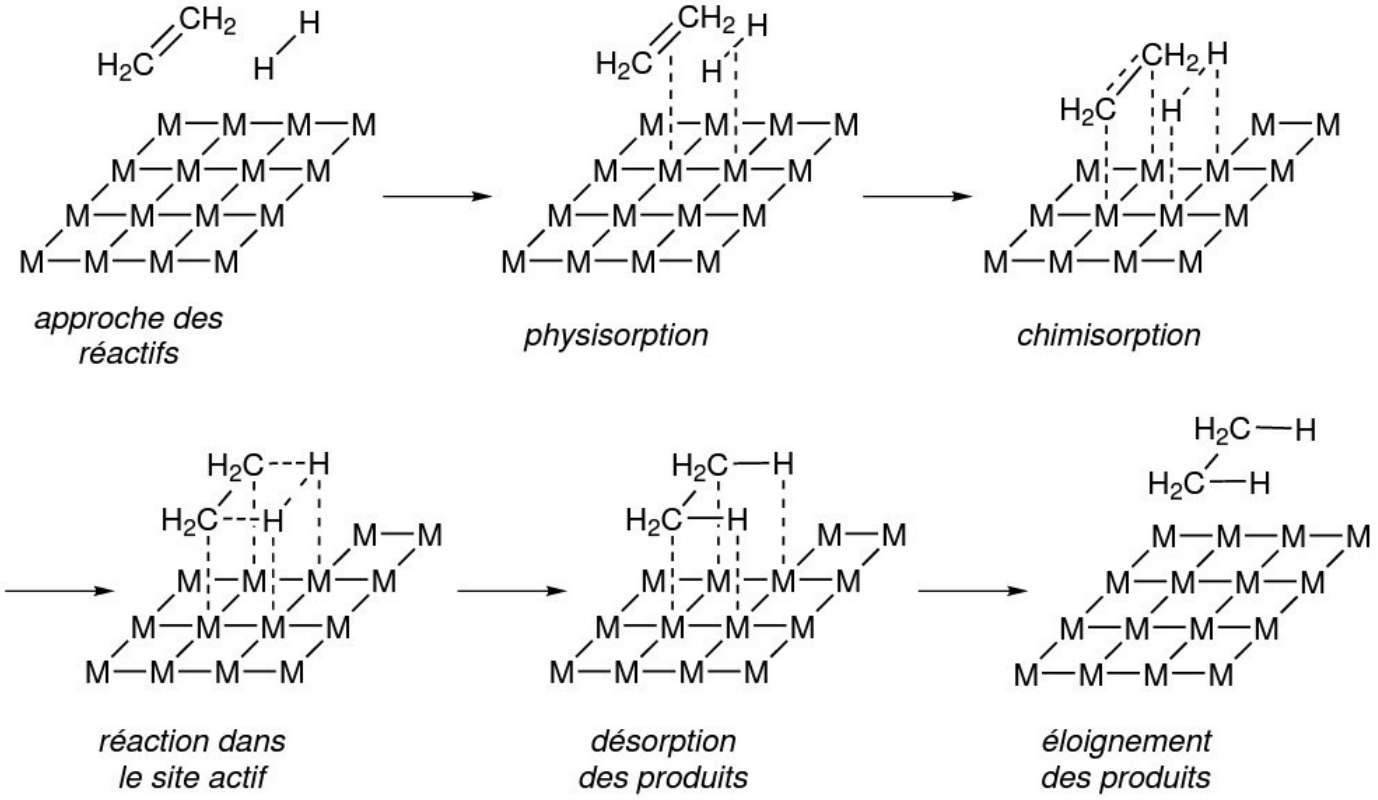


Application 6 : Dessiner le produit de l'hydrogénation de chacun des alcènes suivants.



b) Mécanisme (HP)

Pour que la catalyse puisse avoir lieu, il faut que les réactifs se fixent à la surface du catalyseur. Appliqué à l'hydrogénation, le mécanisme met en jeu six étapes caractéristiques :

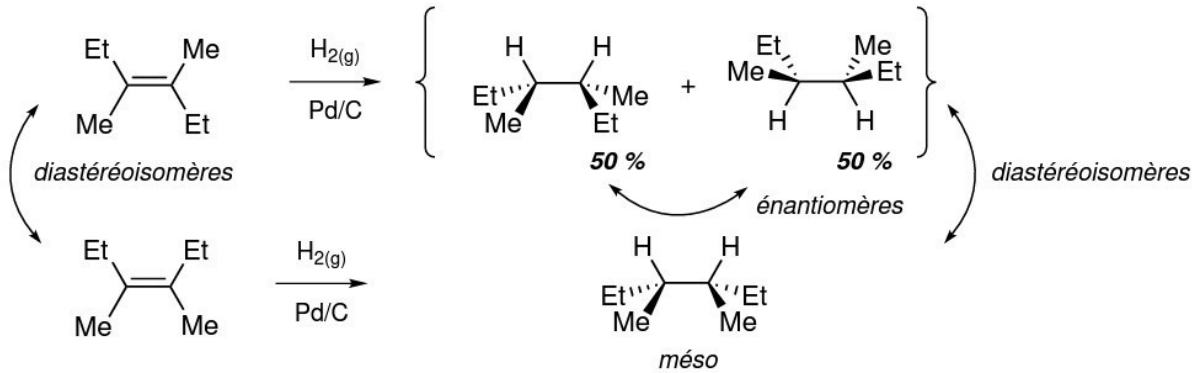


c) Stéréospécificité syn

Les deux hydrogènes se fixent du **même côté du plan de l'alcène**, comme le montre le mécanisme : il y a conservation des positions relatives des substituants de l'alcène.

♥ Stéréochimie de l'hydrogénation

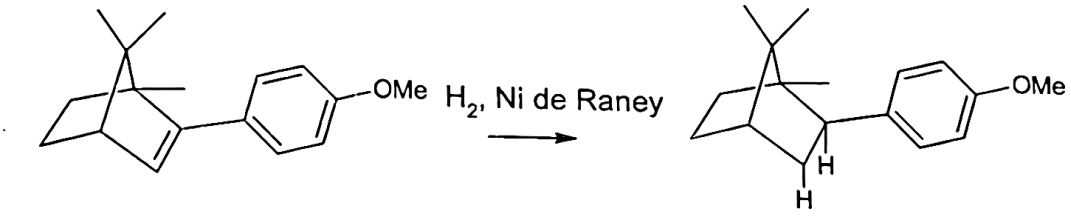
L'hydrogénation catalytique des alcènes est **stéréosélective et diastéréospécifique syn**.



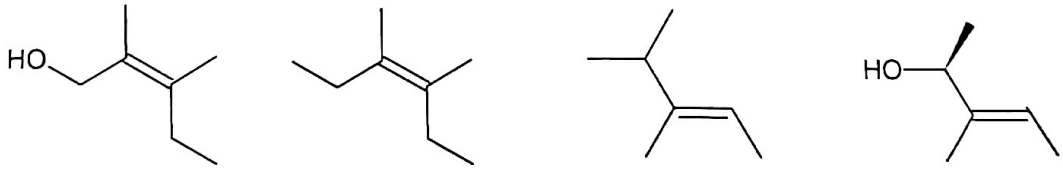
Lorsque des carbones asymétriques sont formés au cours de la réaction :

• si l'alcène de départ n'en contenait aucun, on obtient un mélange racémique ;

- s'il en contenait déjà, on obtient un mélange de diastéréoisomères, dont les proportions ne sont pas forcément 50/50 car l'une des faces peut être plus encombrée que l'autre et gêner l'approche du catalyseur.



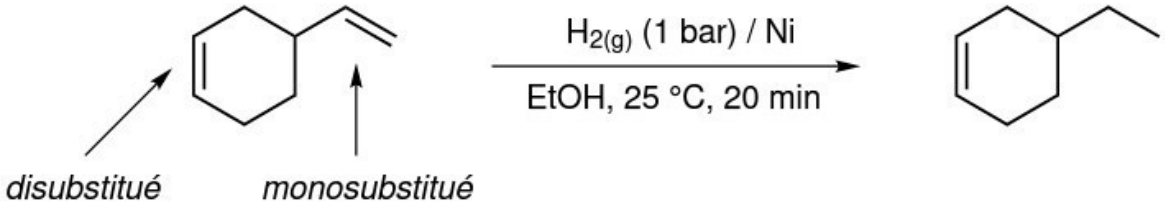
Application 7 : Représenter les stéréoisomères issus de l'hydrogénation des composés suivants et donner leur relation de stéréoisomérie.



d) Réactivité comparée des alcènes

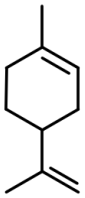
♥ Sélectivité de l'hydrogénation

La réaction d'hydrogénation est d'autant plus **rapide** que l'alcène est **peu encombré**. Dans une molécule comportant plusieurs liaisons C=C, on peut donc réduire sélectivement la moins encombrée.



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**, plus la **vitesse de la réaction d'hydrogénation est faible**.

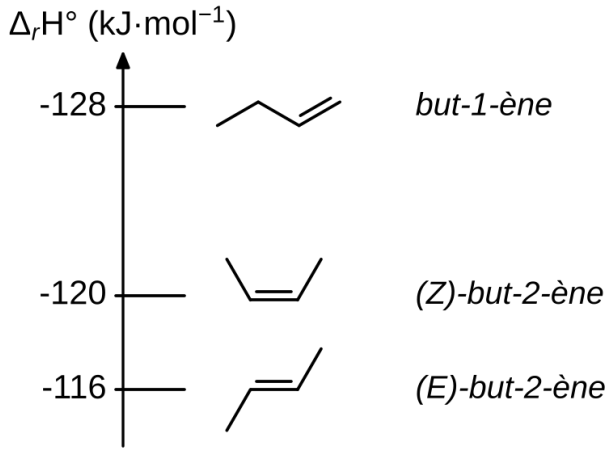
Application 8 : À quel produit conduit l'hydrogénation catalytique du limonène en présence d'un seul équivalent de dihydrogène ?



e) Stabilité relative des alcènes

<u>Remarque</u> : L'hydrogénation étant exothermique, plus un alcène est stable, moins le système libère d'énergie : $|\Delta_r H°|$ est d'autant plus faible. On retrouve que la stabilité

d'un alcène augmente avec le nombre de substituants alkyle (effets inductifs donneurs) et que l'isomère (Z) est moins stable que le (E) (gêne stérique). En toute rigueur, il faudrait comparer les $\Delta_r G°$, mais le terme enthalpique prédomine ici.

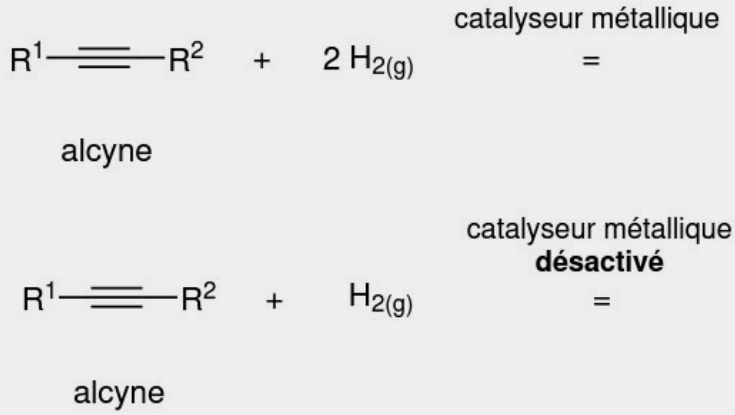


IV.4. Hydrogénation des alcynes

a) Bilan et conditions expérimentales

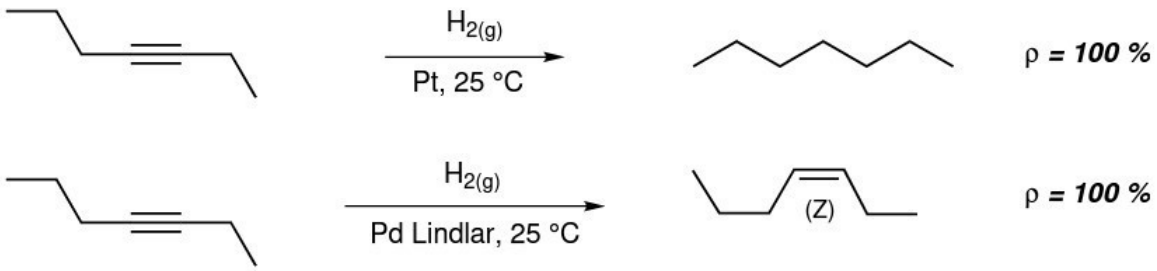
♥ Hydrogénation des alcynes en catalyse hétérogène

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



Avec un catalyseur non désactivé, si le dihydrogène est en excès, l'hydrogénation se poursuit jusqu'à l'alcane ; sinon, on obtient un mélange peu intéressant d'alcane, d'alcène et d'alcyne.

Pour s'arrêter à l'alcène, on utilise un **catalyseur désactivé**. Le **palladium de Lindlar** en est le meilleur exemple : il s'agit de palladium déposé sur du carbonate de calcium $CaCO_3$ et « empoisonné » par un sel de plomb (PbO ou $Pb(OAc)_2$). Les zones recouvertes du catalyseur ne sont plus accessibles à l'alcène, dont la chimisorption est empêchée, alors que l'alcyne (**moins encombrant** du fait de sa forme linéaire) peut s'y adsorber.

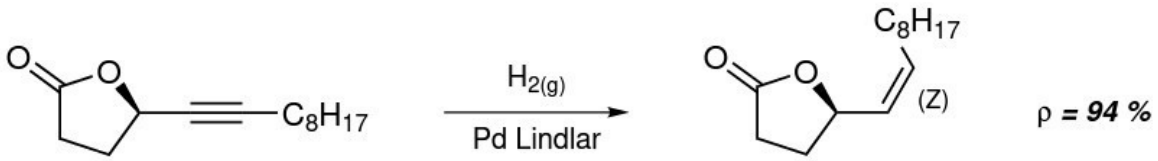


b) Stéréosélectivité

Le mécanisme d'hydrogénation des alcynes en catalyse hétérogène est analogue à celui des alcènes. L'alcyne adsorbé ne pouvant pas tourner, les deux hydrogènes se fixent **du même côté de la liaison** C≡C, ce qui explique la stéréosélectivité observée en faveur de l'alcène (Z).

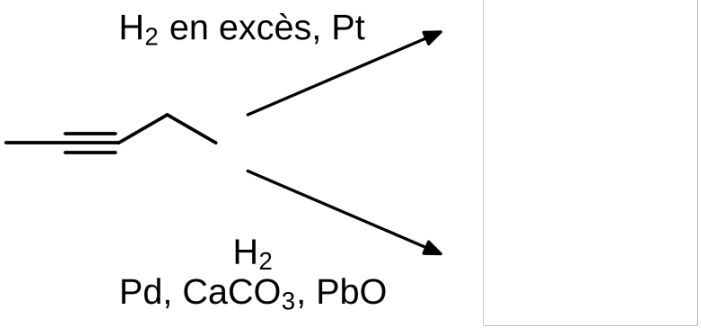
♥ Hydrogénation sur palladium de Lindlar

L'action du dihydrogène sur un alcyne en présence de **catalyseur de Lindlar** est **stéréosélective** et conduit majoritairement à l'**alcène (Z)**.

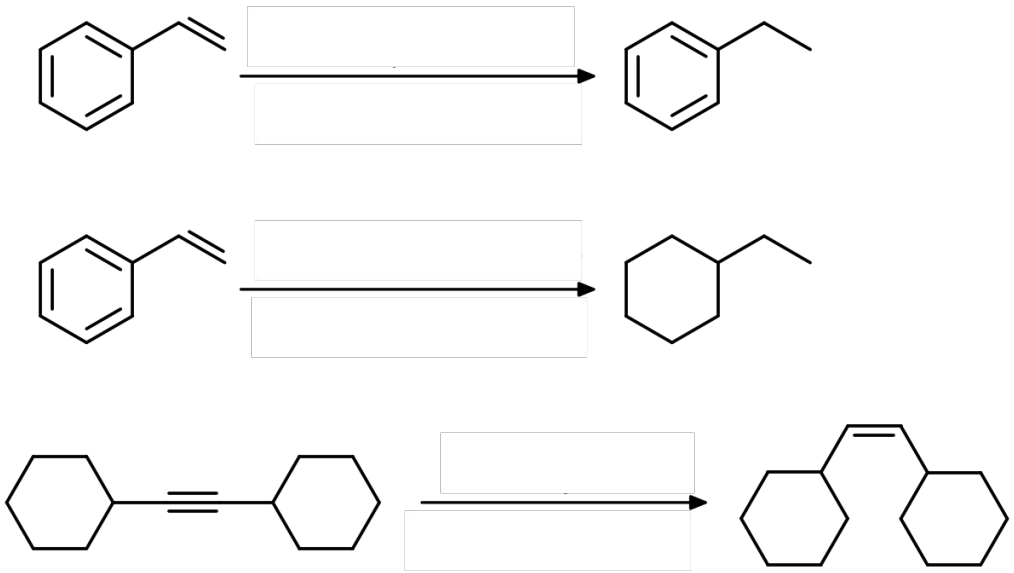


<u>Remarque</u> : L'hydrogénation des alcynes ne peut pas être stéréospécifique : il faudrait que le réactif de départ existe sous forme de différents stéréoisomères, or la triple liaison C≡C n'est pas stéréogène.

Application 9 : Dessiner les produits obtenus lors des réactions suivantes.



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



IV.5. Intérêts industriels

Outre son intérêt en synthèse organique, l'hydrogénation catalytique a de nombreuses applications :

- l'hydrogénation des huiles insaturées en graisses saturées solides, qui donne certaines margarines (utilisation controversée) :

$$H_3C\text{-}(CH_2)_7\text{-}CH{=}CH\text{-}(CH_2)_7\text{-}CO_2H \;+\; H_2 \;\rightarrow\; H_3C\text{-}(CH_2)_{16}\text{-}CO_2H$$

acide oléique *acide stéarique*

- la transformation des alcènes du pétrole en alcanes.

V. Synthèse du chapitre

♥ Les réactions à connaître

Les trois additions du chapitre, avec leurs sélectivités :

Réaction	Réactifs	Produit	Régiosélectivité	Stéréochimie
Hydratation	H_2O, H^+ cat., à froid	alcool	Markovnikov (carbocation le plus stable)	non stéréosélective
Hydroboration-oxydation	1) BH_3, THF 2) H_2O_2, HO^-	alcool	anti-Markovnikov (B sur le C le moins substitué)	addition syn, rétention lors de l'oxydation
Hydrogénation des alcènes	H_2, Pt, Pd/C ou Ni de Raney	alcane	alcène le moins encombré le plus réactif	stéréospécifique syn
Hydrogénation des alcynes	H_2 en excès, Pt H_2, Pd de Lindlar	alcane alcène (Z)	–	stéréosélective (Z) avec Lindlar