

Additions sur les hydrocarbures insaturés

10

Les **alcènes** sont des hydrocarbures présentant une double liaison carbone-carbone. Par extension des molécules possédant une ou plusieurs doubles liaisons carbone-carbone sont appelées des **dérivés éthyléniques** en référence au plus simple des alcènes, l'éthène $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$. Les alcènes sont nombreux dans la nature et fabriqués à l'échelle industrielle par craquage des coupes pétrolières ; ils sont essentiels dans un domaine essentiel de la chimie, celui des polymères.

La double liaison carbone-carbone est le siège d'un type important de réaction chimique : la **réaction d'addition**. Le mode le plus courant d'addition sur la double liaison carbone-carbone est celui dans lequel la double liaison joue le rôle de nucléophile, le partenaire jouant le rôle d'électrophile. C'est ce mode qui est examiné en détail dans ce chapitre. Nous examinons également la réaction d'addition sur les doubles liaisons carbone-carbone se produisant lors de **catalyses hétérogènes**.

1 Paramètres physico-chimiques de la liaison C=C

1.1 Géométrie

Les données géométriques de l'éthène constituent un bon modèle pour les molécules possédant une double liaison $\text{C}=\text{C}$ au sein desquelles la contrainte stérique reste limitée (absence de substituants volumineux comme le groupe *tert*-butyle). La molécule d'éthène est **plane**, les **angles** entre liaisons sont **proches de 120°** (figure 10.1). La distance entre les atomes de carbone est plus courte (133 pm) que celle entre les atomes de carbone de l'éthane (154 pm).

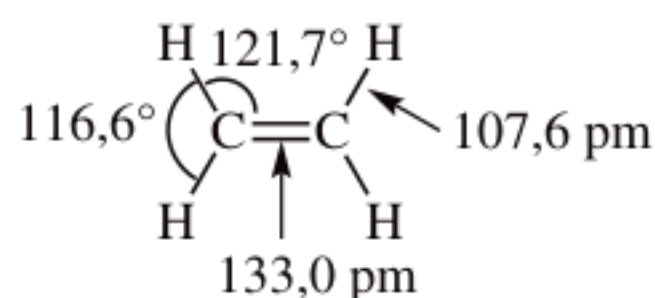


FIGURE 10.1 – Données géométriques sur la molécule d'éthène

1.2 Énergie

Les énergies de liaison E_{AB} ont été présentées chapitre 2 (*Équilibres chimiques*). Elles correspondent à l'énergie à fournir au système pour réaliser la réaction formelle de rupture de la liaison par mole d'avancement, les composés étant dans l'état gaz parfait.

Le tableau 10.1 fournit les énergies de liaison $C=C$ et $C-C$:

Processus	$E_{AB} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array} (\text{g}) \longrightarrow 2 \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} (\text{g}) \\ \\ \text{H} \end{array}$	615
$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} (\text{g}) \longrightarrow 2 \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C} (\text{g}) \\ \\ \text{H} \end{array}$	347

TABLE 10.1 – Énergies de liaison $E_{C=C}$ et E_{C-C}

Si la rupture d'une double liaison $C=C$ est un processus qui nécessite plus d'énergie que la rupture d'une simple liaison $C-C$, elle nécessite moins d'énergie que la rupture de deux simples liaisons ($347 \times 2 = 694$). Ceci met en évidence que la double liaison ne correspond pas à la somme de deux liaisons simples.

Une conséquence importante est la chimiosélectivité des réactions des alcènes : un réactif peut transformer un alcène en un composé à simple liaison $C-C$ sans pour autant rompre cette liaison simple. Une telle transformation qui conserve le squelette σ de la molécule est une **réaction d'addition sur la double liaison** ; ce cours examine les réactions d'**addition électrophile** sur les liaisons $C=C$ isolées et, au chapitre 14 (*Outils et méthodes en synthèse organique*), les **additions nucléophiles** sur les liaisons $C=C$ conjuguées avec des groupes électroattracteurs.

2 Réactions d'addition électrophile

2.1 Présentation

La réaction d'addition d'un composé $A-B$ ($B \neq A$; A et B sont des atomes ou groupements d'atomes) sur une double liaison $C=C$ est décrite selon le schéma général présenté figure 10.2 :

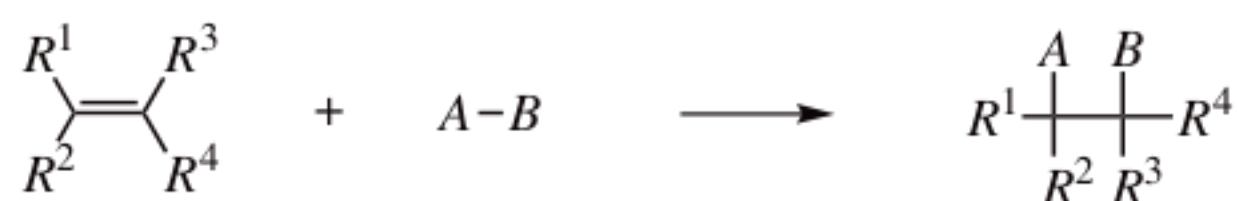


FIGURE 10.2 – Schéma général d'une réaction d'addition sur une double liaison $C=C$

De nombreux composés s'additionnent, dont l'eau ($H-OH$), les halogénures d'hydrogène ($H-Cl$, $H-Br$, $H-I$) et les dihalogènes ($Cl-Cl$, $Br-Br$ et $I-I$), ces derniers selon un mécanisme qui n'est pas examiné dans cet ouvrage.

2.2 Addition électrophile d'eau : hydratation

Équation de réaction

La réaction d'hydratation des alcènes est l'**addition électrophile d'une molécule d'eau**, catalysée par un acide, le plus souvent l'acide sulfurique H_2SO_4 à 50 % dans l'eau. La réaction a généralement lieu à température ambiante ou avec un chauffage modéré. L'équation de la réaction est donnée figure 10.3 et indique que cette réaction permet la formation d'alcools à partir d'alcènes.

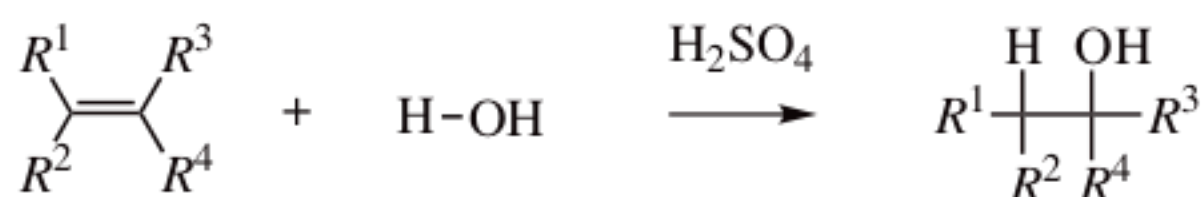


FIGURE 10.3 – Équation de la réaction d'hydratation d'un alcène

Quelques exemples sont proposés figure 10.4.

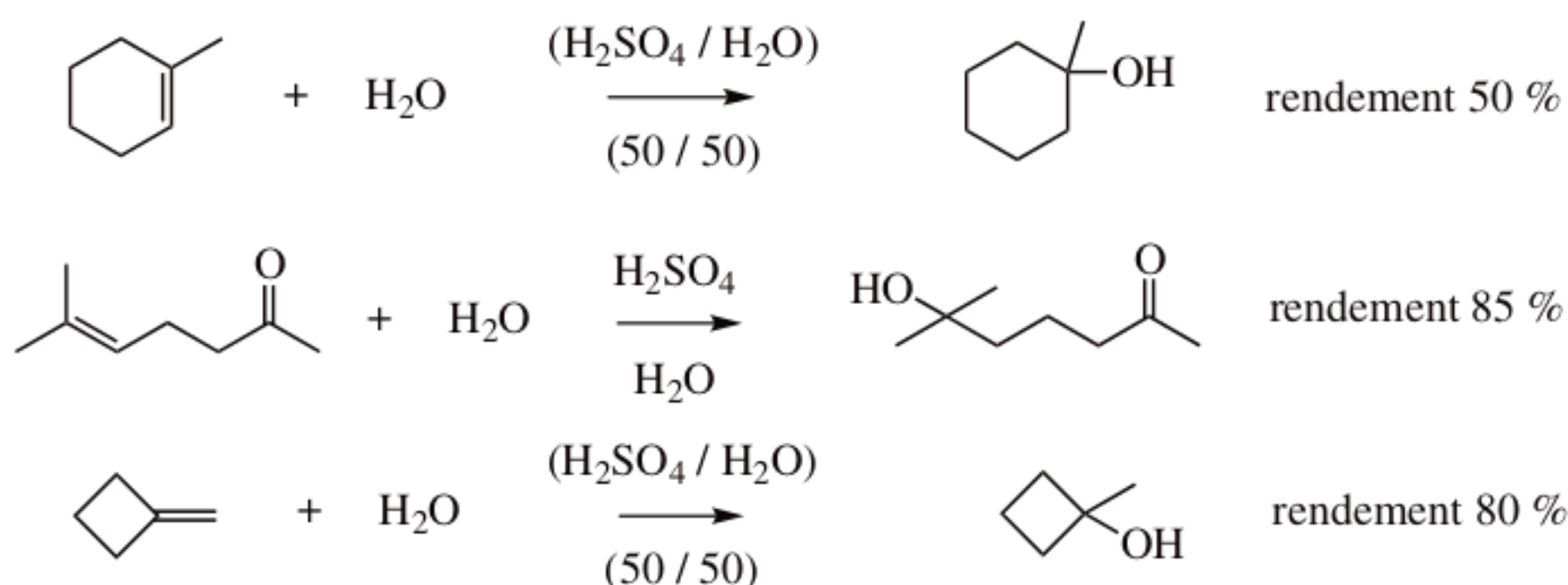


FIGURE 10.4 – Réaction d'hydratation de quelques alcènes

Les conditions opératoires de la réaction (acide sulfurique concentré) restreignent son utilisation à des composés peu sensibles à de telles conditions. La réaction d'addition électrophile sur un alcène est utilisée dans l'industrie pour la préparation d'éthanol à partir d'éthylène (voir figure 10.5) à raison de plusieurs centaines de milliers de tonnes par an.

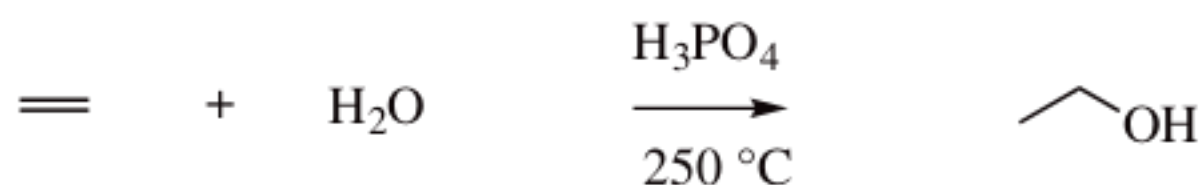


FIGURE 10.5 – Préparation de l'éthanol à partir de l'éthylène

Industriellement, la réaction a lieu en phase gazeuse avec l'acide phosphorique comme catalyseur déposé sur un support solide.

Régiosélectivité

Le composé qui s'additionne n'étant pas symétrique, on peut prévoir sur une double liaison dissymétrique la formation de deux produits **régioisomères**. Un exemple de réaction est proposé figure 10.6.

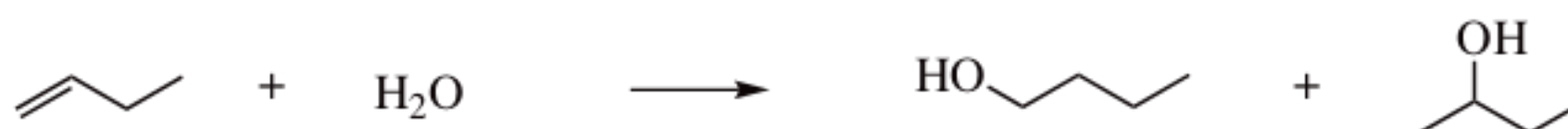


FIGURE 10.6 – Alcools régioisomères issus de l'hydratation du butène

On constate dans l'exemple de la figure 10.6 que, parmi les deux régioisomères envisageables, un seul est effectivement formé ; la réaction est ainsi **régiosélective**. Dans le cas des doubles liaisons terminales, lorsque deux régioisomères sont envisageables, on observe la formation avec un **large excès** (supérieur à 98 %) de l'un d'eux. Si la double liaison présente une dissymétrie plus réduite, la réaction est faiblement régiosélective et conduit à un mélange des alcools (voir figure 10.7).



FIGURE 10.7 – Régiosélectivité de l'hydratation d'un alcène disubstitué

Dans l'exemple de la figure 10.7, l'atome d'oxygène de l'eau se trouve dans les produits de la réaction fixé sur un atome de carbone possédant 4 substituants différents, qui constitue dès lors un centre stéréogène. Les observations expérimentales indiquent qu'à de rares exceptions (en général des systèmes polycycliques géométriquement contraints), la réaction ne conduit préférentiellement à aucun stéréoisomère particulier (voir figure 10.8).



FIGURE 10.8 – Bilan stéréochimique de l'hydratation du but-2-ène

Le produit de la réaction est un mélange racémique : la réaction présente une **régiosélectivité** mais n'est pas **stéréosélective**.



L'ensemble de ces observations expérimentales permet de conclure que la réaction d'hydratation des alcènes est régiosélective.

L'analyse des produits des réactions d'additions électrophiles (réactions qui ne se limitent pas à l'addition d'eau) ont permis à MARKOVNIKOV de proposer une règle permettant de prévoir (hormis certains cas particuliers) la régiosélectivité de l'addition électrophile.

Règle de MARKOVNIKOV Lors d'une réaction d'addition électrophile d'eau, le groupe hydroxy se fixe sur l'atome de carbone le moins hydrogéné, c'est-à-dire sur l'atome majoritairement sujet à l'influence des autres parties carbonées de la molécule.

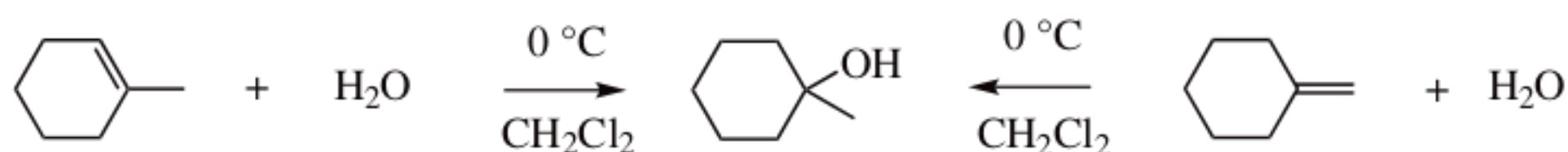
Exercice résolu

Hydratation du 1-méthylcyclohexène

Une solution aqueuse concentrée d'acide sulfurique est versée à 0 °C sur une solution de 1-méthylcyclohexène dans le dichlorométhane. La même opération est réalisée sur une solution de méthylènegcyclohexane $\text{H}_2\text{C}=\text{C}_6\text{H}_{10}$. Donner dans les deux cas le produit majoritaire.

Réponse :

La réaction est une addition électrophile sur un alcène qui suit la règle de MARKOVNIKOV. On obtient majoritairement le régioisomère pour lequel l'atome d'oxygène de l'eau s'additionne sur l'atome de carbone éthylnique le plus substitué.

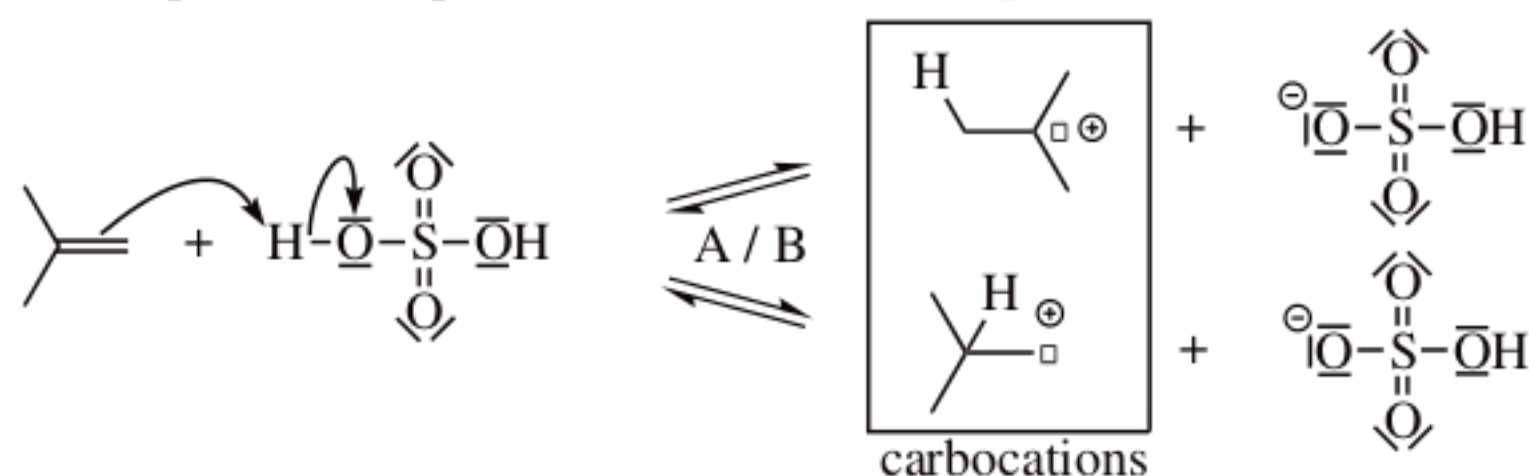


Le produit obtenu majoritairement est le même dans les deux cas.

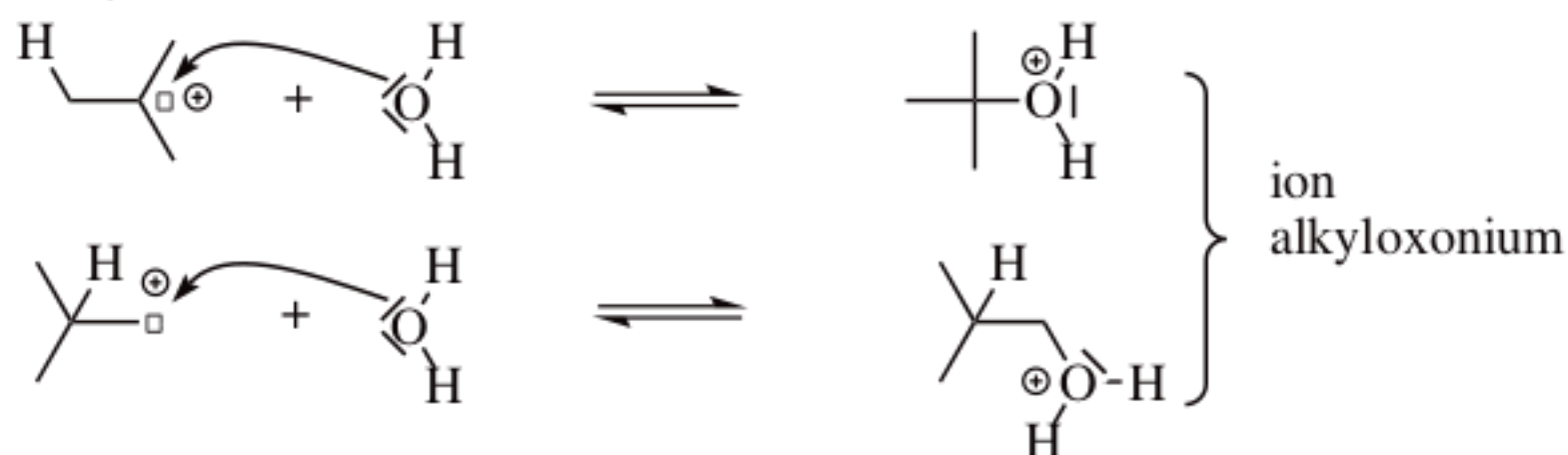
Mécanisme limite

Les études cinétiques montrent que la réaction est d'ordre global 2, avec un ordre partiel de 1 en alcène, un ordre partiel de 1 en acide et un ordre partiel nul en eau. L'énergie d'activation de l'hydratation du méthylpropène ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$) vaut $70 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ dans le nitrométhane (CH_3NO_2 , solvant polaire aprotogène). Ces éléments ont conduit les chimistes à proposer un mécanisme séquentiel avec une étape élémentaire cinétiquement déterminante dans laquelle la molécule d'eau n'intervient pas. À température ambiante et dans l'acide sulfurique aqueux à 50 %, le mécanisme de la réaction d'hydratation à l'échelle microscopique suit une séquence de trois étapes élémentaires avec un intermédiaire de réaction (IR) **carbocationique** qui apparaît au cours du processus.

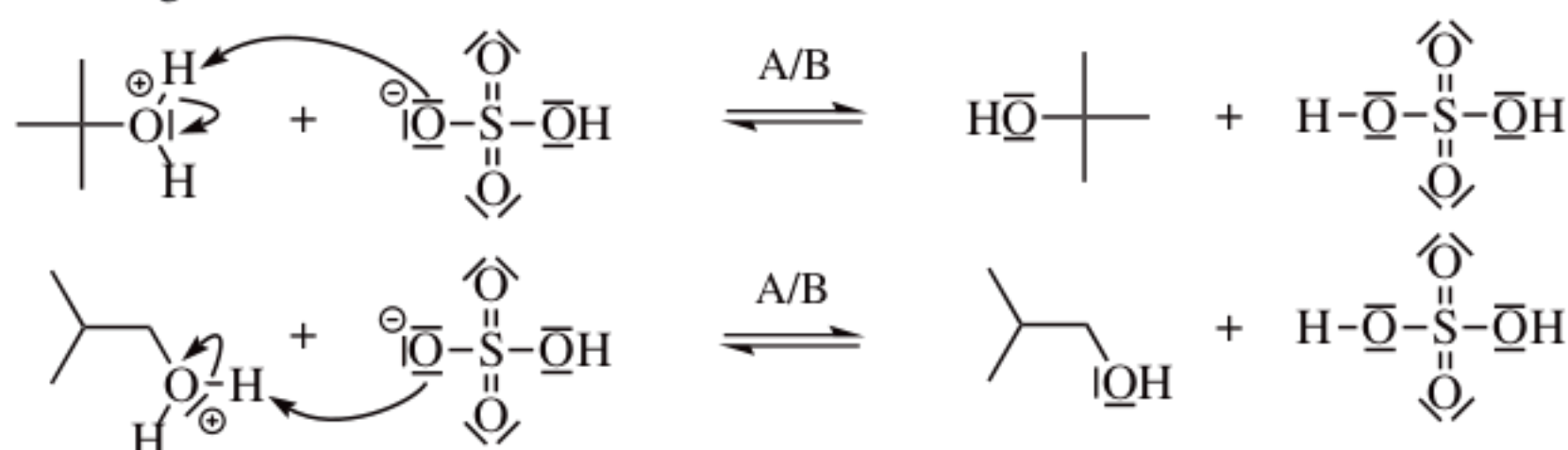
- étape 1 : **réaction acido-basique** (A/B) entre l'alcène (rôle basique) et l'acide sulfurique (rôle acide). Lors de cette étape, deux intermédiaires de réaction carbocationiques régioisomères peuvent être formés ; l'un d'eux est formé plus rapidement que l'autre. Cette première étape de la réaction est **cinétiquement déterminante** ;



- étape 2 : réaction entre le carbocation intermédiaire et la molécule d'eau pour donner un ion alkyloxonium ;



- étape 3 : déprotonation de l'ion alkyloxonium pour former l'alcool, le catalyseur acide est alors régénéré.



Comme la première étape de la **réaction d'addition** est cinétiquement déterminante, l'ensemble de la réaction est nommé **réaction d'addition électrophile**. On constate que l'**acide sulfurique** est récupéré en fin de réaction : il apparaît comme **catalyseur**. Il faut cependant noter que s'il est introduit en quantité trop faible, la réaction se produit avec une vitesse trop lente pour être utilisable. En pratique, l'acide est ajouté en quantité stœchiométrique.

Étudions la réaction d'hydratation du propène. La différence d'énergie entre les deux carbocations régioisomères est de $115 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ en phase gazeuse, en faveur du carbocation le plus substitué. Si cette différence est moindre en solution en raison de la solvation, l'ordre de stabilité reste le même. L'application du postulat de HAMMOND permet d'établir que le carbocation le plus stable (issu de la protonation sur l'atome de carbone terminal) est celui formé le plus rapidement ; les deux courbes $E_p = f(CR)$ correspondant à la première étape élémentaire sont présentées figure 10.9 :

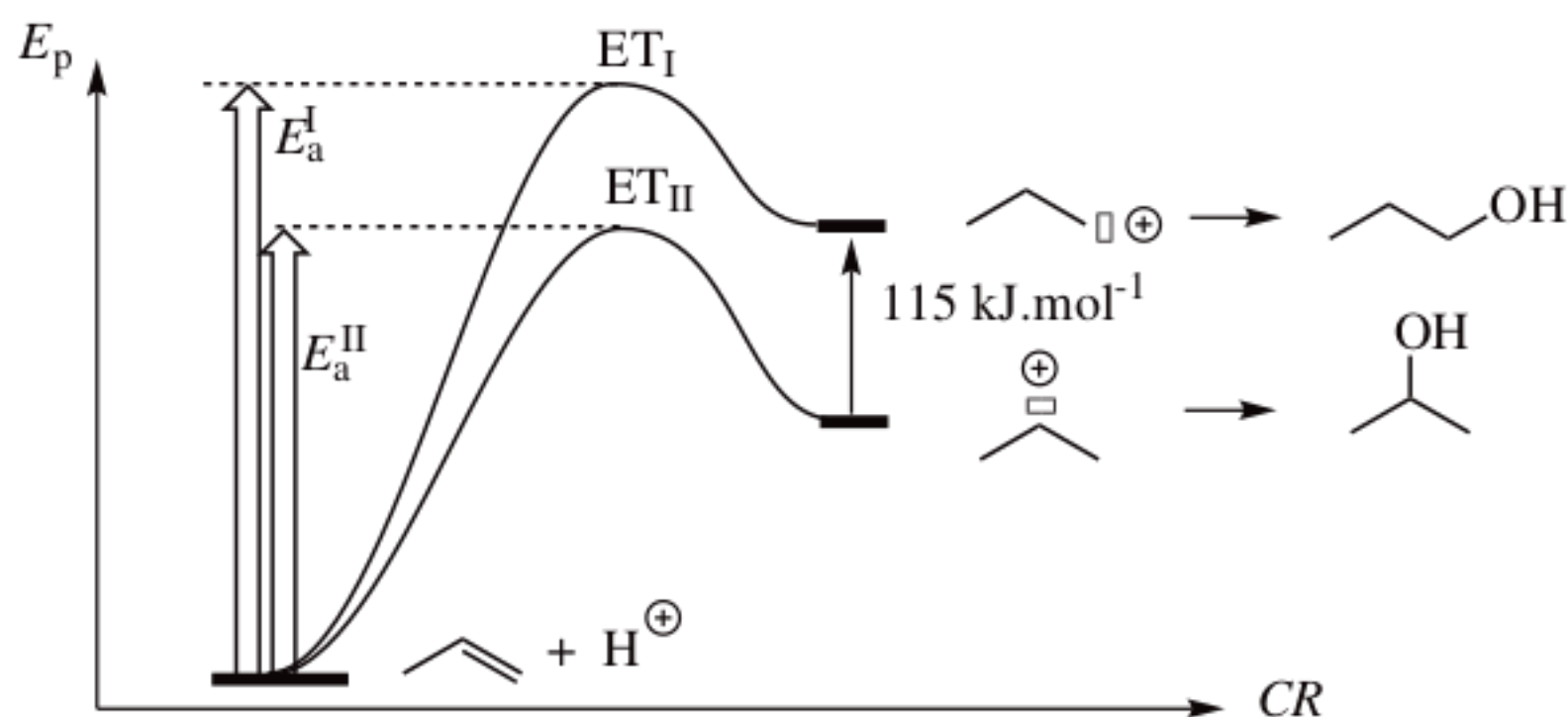


FIGURE 10.9 – Chemins réactionnels comparés de la protonation du propène

Sous contrôle cinétique, à partir du propène, le propan-2-ol est produit plus vite que le propan-1-ol, ce qui correspond à la règle de MARKOVNIKOV énoncée plus haut. À la lumière du mécanisme proposé, nous pouvons proposer une autre manière d'énoncer la règle de MARKOVNIKOV :

Régiosélectivité et stabilité des carbocations Lors d'une addition électrophile sur une double liaison carbone-carbone, le produit obtenu le plus rapidement est celui issu du

carbocation le plus stable formé lors de l'étape cinétiquement déterminante de la réaction.

La compréhension de la régiosélectivité de la réaction suppose d'examiner les facteurs influençant la stabilité des carbocations.

Stabilité des carbocations et structure

Nous avons vu dans le cours de première année au chapitre 9 (*Substitutions nucléophiles et β -éliminations*), que l'étude de la stabilité des espèces ioniques permet de justifier l'orientation et la réactivité en chimie organique, dont nous rappelons quelques éléments essentiels.

L'analyse du système prend en compte les éléments structuraux, intrinsèques à l'espèce (effets électroniques, stériques, de substituants...) et les effets de milieu, principalement le solvant. La stabilisation des espèces ioniques en raison des effets structuraux repose sur un principe très général de **délocalisation de la charge** (les espèces chargées sont beaucoup plus sensibles aux effets structuraux d'origine électronique que les espèces neutres). Cette délocalisation peut résulter :

- d'une déformation globale du nuage électronique, d'autant plus facile que les électrons sont nombreux (effets inductifs) ;
- de l'existence de plusieurs formes mésomères de l'ion, la charge formelle pouvant être portée par différents atomes (effets mésomères).

Dans le cas des **carbocations**, l'expérience montre que le nombre d'atomes de carbone liés à l'atome porteur de la charge formelle positive est un élément essentiel, les carbocations sont classés en primaires, secondaires et tertiaires suivant le nombre d'atomes de carbone directement liés à l'atome de carbone porteur de la charge positive. En phase gazeuse, les énergies relatives des carbocations sont données tableau 10.2 (la base des énergies a été arbitrairement choisie pour le carbocation tertiaire le plus simple).

R^+	$E / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
CH_3^+	346
$\text{CH}_3-\text{CH}_2^+$	188
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}^+$	73
$(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$	0
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2-\text{CH}_2^+$	100
$\text{Ph}-\text{CH}_2^+$	26

TABLE 10.2 – Énergie relative des carbocations en phase gazeuse

La stabilité du carbocation augmente avec sa classe :



où le symbole « $>$ » signifie « **plus stable que** ».

Le modèle le plus adapté pour interpréter l'évolution de la stabilité des carbocations avec leur classe est le modèle des orbitales moléculaires. L'atome de carbone porteur de la charge

possède une géométrie triangulaire plane. Les orbitales moléculaires de l'ion CH_3^+ sont recherchées sur la base d'une orbitale $2p_z$ centrée sur l'atome de carbone et de trois orbitales s , centrées sur chacun des atomes d'hydrogène (ces trois orbitales atomiques sont symétriques par rapport au plan de l'ion). Au niveau de l'atome de carbone porteur de la charge, la structure orbitalaire est identique pour l'ion $\text{CH}_3-\text{CH}_2^+$ (figure 10.10).

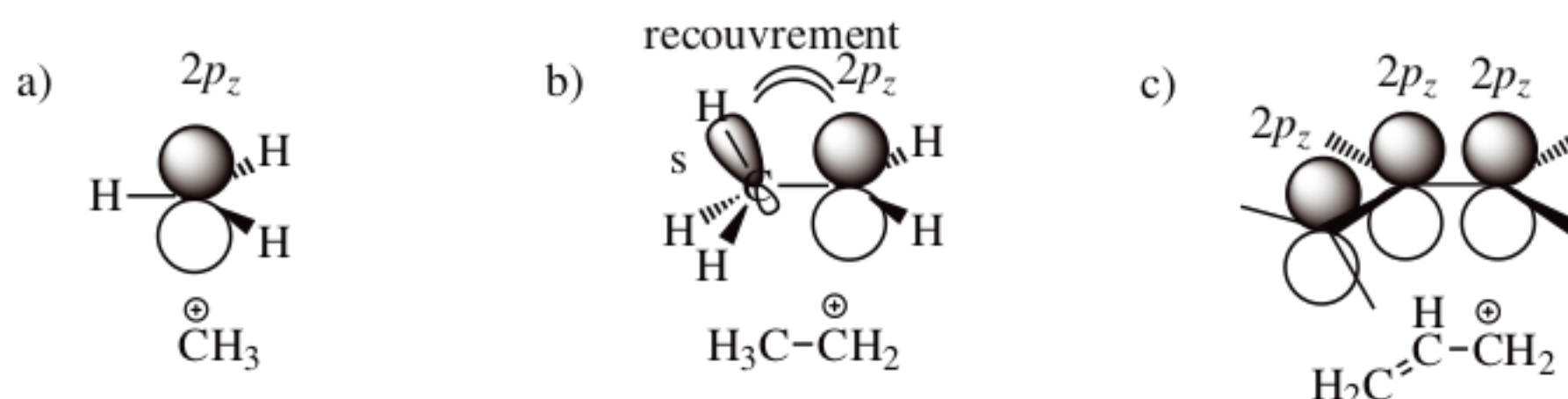


FIGURE 10.10 – Stabilisation de l'orbitale $2p_z$ de l'atome de carbone du carbocation

- Dans le cas du carbocation méthyle CH_3^+ , aucune orbitale ne possède une symétrie adaptée pour interagir avec l'orbitale $2p_z$ de l'atome de carbone. L'orbitale $2p_z$ est antisymétrique par rapport au plan nodal (plan Oxy), alors que les orbitales moléculaires des atomes d'hydrogène sont symétriques par rapport à ce même élément de symétrie.
- Dans le cas du carbocation éthyle $\text{CH}_3-\text{CH}_2^+$, un recouvrement partiel est possible entre l'orbitale $2p_z$ et l'orbitale correspondant à la liaison $\sigma_{\text{C-H}}$ entre l'atome de carbone adjacent et un atome d'hydrogène. La présence d'électrons dans l'orbitale $\sigma_{\text{C-H}}$ abaisse l'énergie du système en présence de ce recouvrement par rapport à l'énergie du même système en l'absence de recouvrement. Cette stabilisation est d'autant plus importante que la classe du carbocation est élevée (carbocation secondaire ou tertiaire). Ce type de recouvrement est parfois encore appelé **hyperconjugaison**, mais le point essentiel est de se rappeler que cette stabilisation est d'origine orbitalaire et comparable au recouvrement des orbitales atomiques $2p_z$ dans le cas du carbocation allylique présenté figure 10.10 c), recouvrement qui se traduit dans le modèle de LEWIS par l'écriture de **formes mésomères** selon l'écriture donnée figure 10.11 pour les carbocations allylique et benzylique.

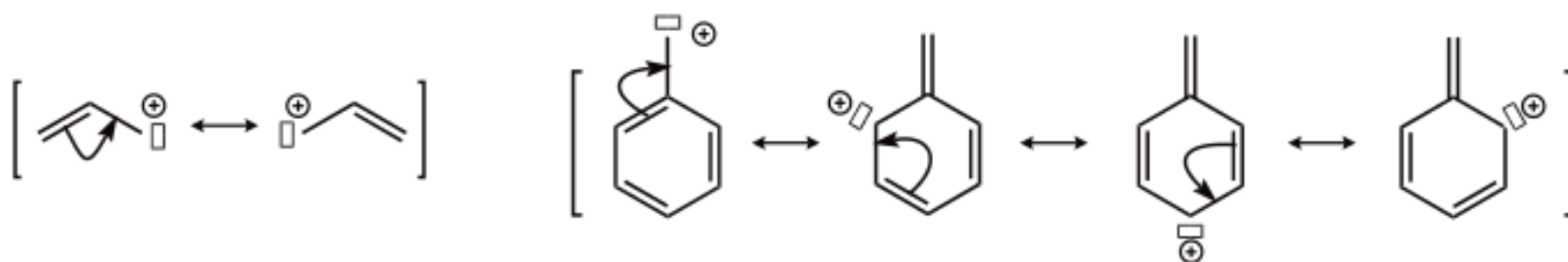


FIGURE 10.11 – Délocalisation des carbocations allylique et benzylique

L'**ordre de stabilité** présenté ici est celui d'ions **en phase gazeuse**. Les études en solution présentent encore des difficultés mais les résultats expérimentaux suggèrent toutefois que l'ordre de stabilité est maintenu.

Les effets de milieu résultent essentiellement de l'interaction électrostatique entre le solvant considéré dans son ensemble et l'espèce dont on étudie la stabilité au sein du solvant. Une

étude générale de ces effets sort du cadre de cet ouvrage; des éléments sur les effets de solvant ont été indiqués dans le chapitre 9 (*Substitutions nucléophiles et β -éliminations*) du livre de première année.

Influence des substituants

Le tableau 10.3 fournit les valeurs des constantes de vitesse d'ordre 2 pour la réaction d'hydratation de la double liaison dans une solution aqueuse d'acide sulfurique à 25 °C :

$$r = k[\text{alcène}][\text{H}^+]$$

Structure	$k / \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$1,56 \times 10^{-15}$
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	$2,38 \times 10^{-8}$
$\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$2,40 \times 10^{-6}$
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$	$2,14 \times 10^{-3}$
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	$3,71 \times 10^{-3}$

TABLE 10.3 – Constantes de vitesse de la réaction d'hydratation

Ces résultats sont en accord avec une réaction sous contrôle cinétique : l'étape de formation du carbocation, cinétiquement déterminante, est d'autant plus rapide que l'intermédiaire carbocationique est stabilisé. Par rapport à l'éthène, le premier facteur de stabilisation est la présence d'un groupe méthyle : le carbocation secondaire est plus stable que le carbocation primaire, donc se forme plus vite. Si le groupe méthyle est remplacé par un groupe phényle, la vitesse de la réaction est encore multipliée par un facteur 100 : le carbocation (secondaire) est de plus stabilisé par délocalisation de la charge avec le groupe phényle. Enfin l'ajout d'un autre groupe alkyle accélère encore la vitesse de la réaction par formation d'un carbocation tertiaire.

Le carbocation est localement plan au niveau de l'atome de carbone porteur de la charge positive, mais si les deux faces ne sont pas équivalentes (existence d'un centre stéréogène dans le carbocation par exemple), la molécule d'eau pourra former la liaison carbone-oxygène de manière **non équiprobable** sur ces deux faces du carbocation. Les exemples illustrant la stéréosélectivité sont rares ; le résultat stéréochimique de la réaction est difficilement prévisible et dépend des conditions employées (température, solvant, contre-ion notamment).

Produits résultant d'une transposition

Dans le cas des composés ayant un atome de carbone tertiaire en position α par rapport à la double liaison, un composé d'addition inattendu est observé (figure 10.12.a). Dans le cas des composés ayant un atome de carbone quaternaire (lié à quatre atomes de carbone) en position α par rapport à la double liaison, le composé obtenu peut en outre subir une modification du squelette carboné (figure 10.12.b).

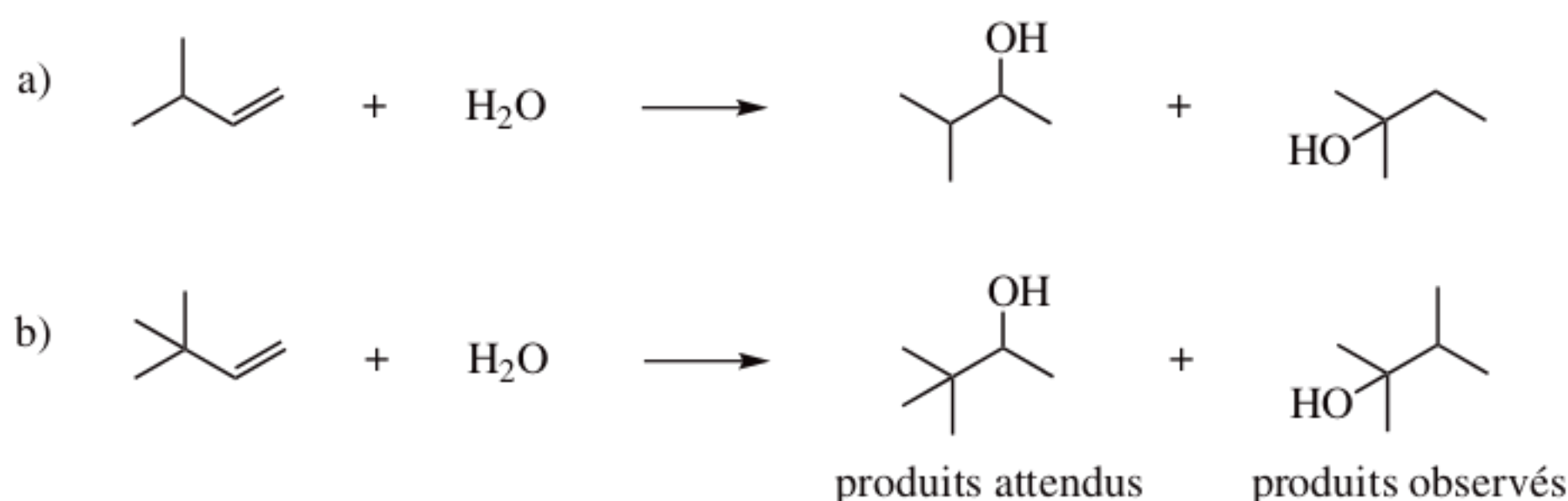


FIGURE 10.12 – Produits attendus et observés lors de l'hydratation de certains alcènes

Lors de ces réactions, appelées **transpositions**, le carbocation intermédiaire formé est secondaire et conduit, par **migration d'un ion hydrure** H^- ou d'un **carbanion méthylure** CH_3^- à un carbocation de classe supérieure plus stable (d'autres carbanions alkylures peuvent migrer). Les mécanismes sont proposés figures 10.13 et 10.14.

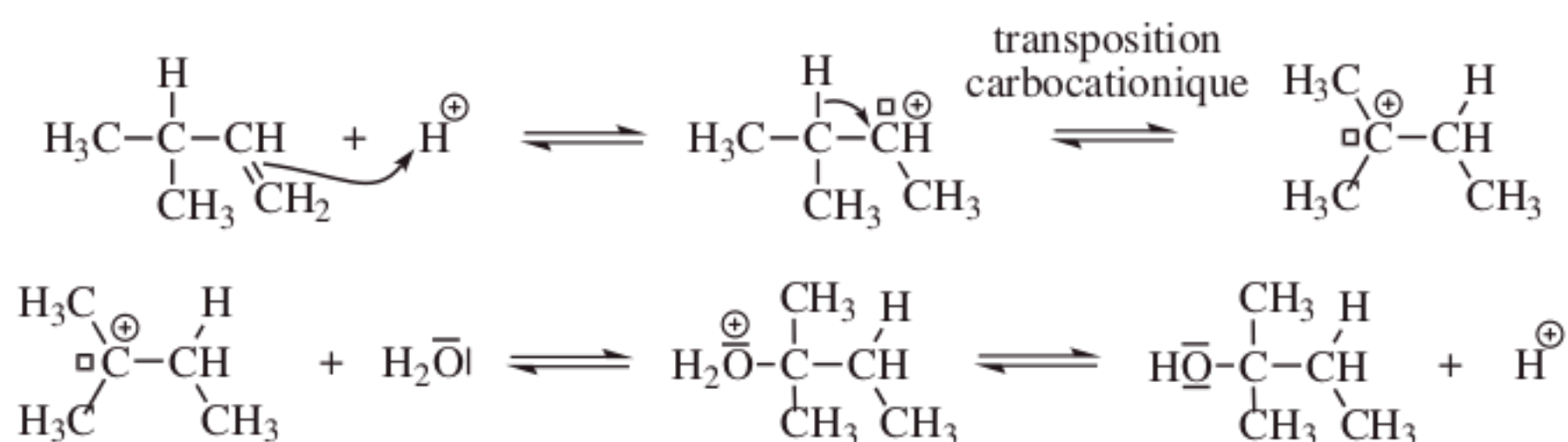


FIGURE 10.13 – Mécanisme par migration d'ion hydrure

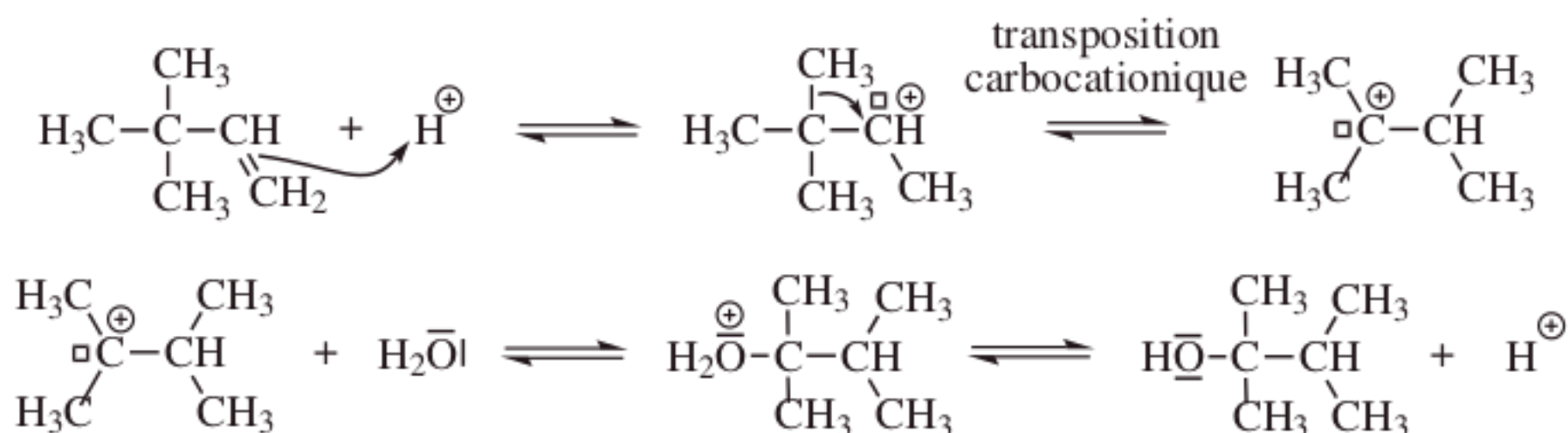


FIGURE 10.14 – Mécanisme par migration de carbanion méthylure

Ce type de transposition est connu sous le nom de **transposition de WAGNER-MEERWEIN**. Ces transpositions présentent un caractère général et ne dépendent pas du mode de formation de l'espèce carbocationique qui subit la transposition. Les carbocations peuvent être obtenus par protonation d'un alcène comme ici, mais également par départ d'un groupe nucléofuge (cas des $\text{S}_{\text{N}}1$ examinées en première année) ou par protonation d'un alcool suivi d'un départ d'eau (voir figure 10.15).

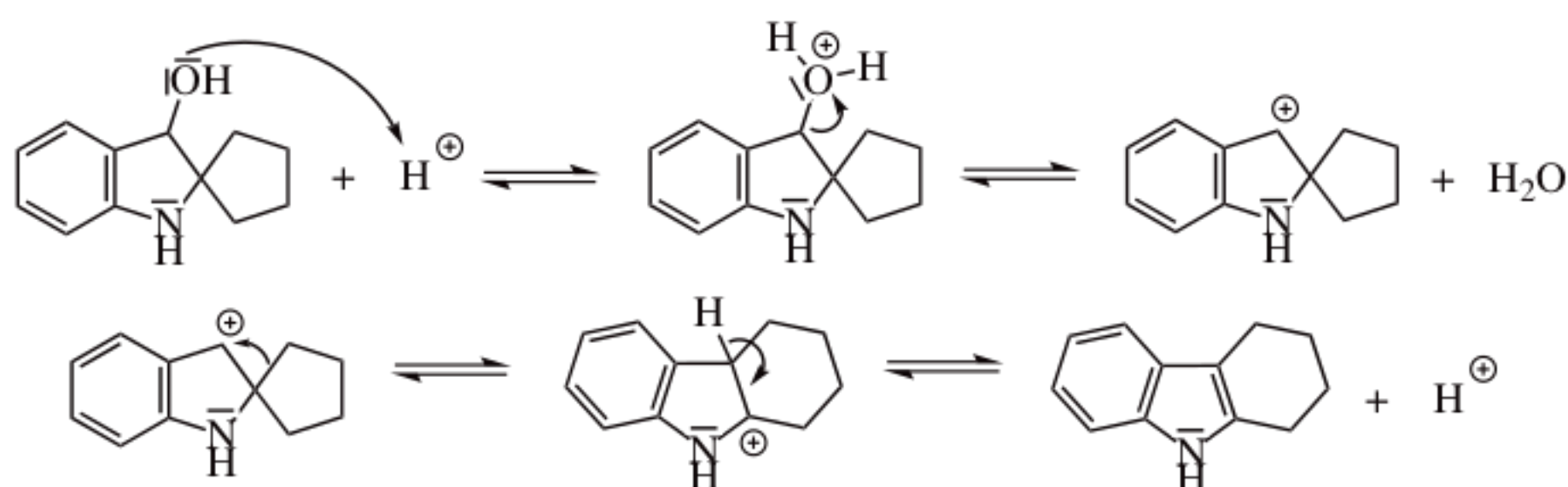


FIGURE 10.15 – Transposition de carbocation issu d'un alcool

Autres additions électrophiles

Le mécanisme de l'addition électrophile de l'eau sur une double liaison par protonation puis réaction du nucléophile est également observé avec d'autres nucléophiles. Ainsi, les alcools sont capables de réagir pour former des éthers selon la même séquence réactionnelle. Au laboratoire, cette réaction est principalement employée pour réaliser la protection des groupes hydroxy sous forme d'éthers de *tert*-butyle (voir figure 10.16) en utilisant l'isobutène (méthylpropène) comme alcène.

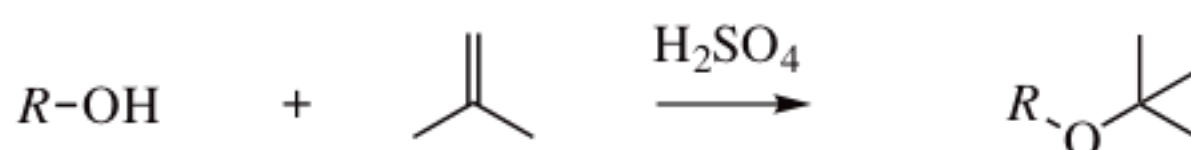


FIGURE 10.16 – Protection d'un alcool par l'isobutène

Les acides halogénohydriques (HCl, HBr principalement) réagissent selon le même mécanisme d'addition électrophile pour conduire à des halogénoalcane. La régiosélectivité de la réaction suit la règle de MARKOVNIKOV.

Les thiols, analogues soufrés des alcools ($R-SH$ au lieu de $R-OH$), sont également aptes à réagir avec les alcènes pour donner des sulfures ($R-S-R'$) dans les mêmes conditions (alcène en milieu acide) et selon le même mécanisme d'addition électrophile.

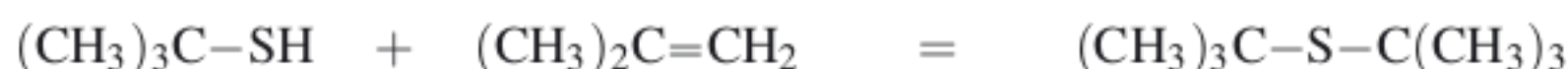
Exercice résolu

Addition d'un thiol sur l'isobutène

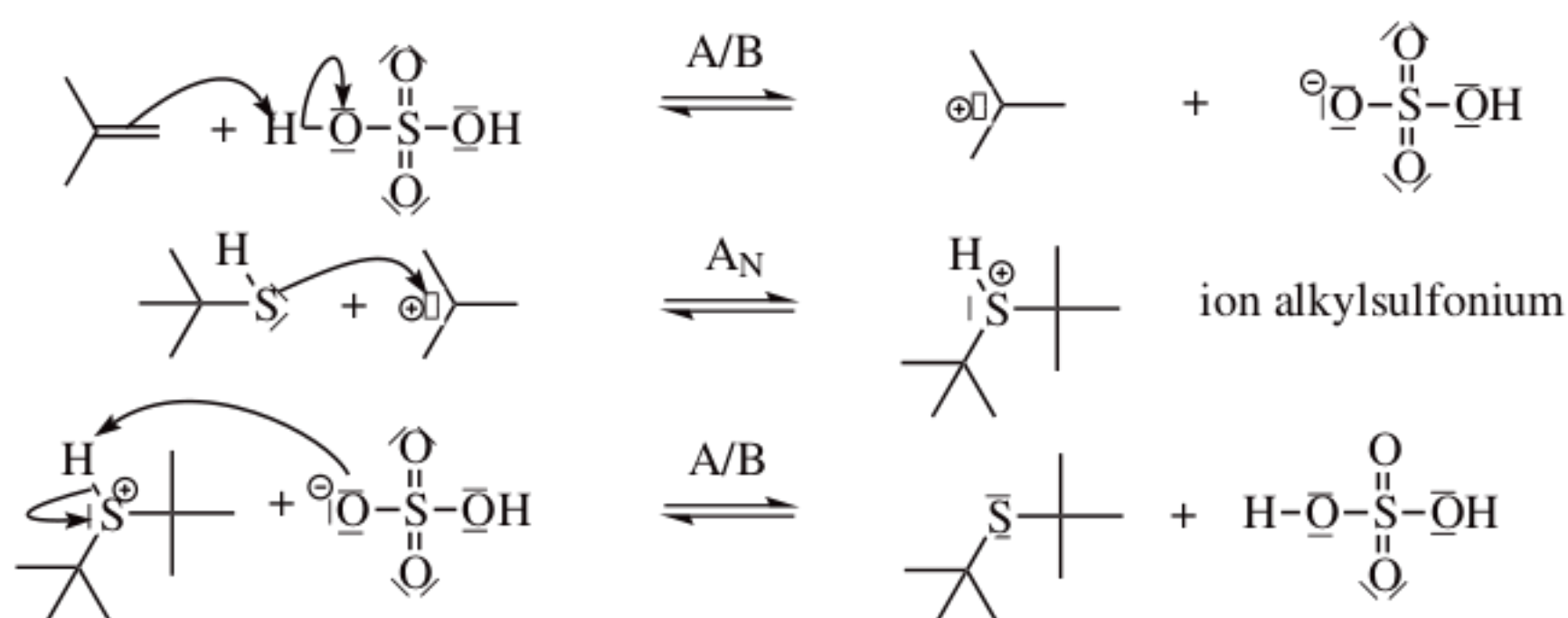
Écrire le mécanisme de l'addition du 2-méthylpropane-2-thiol sur l'isobutène et donner la structure du produit de la réaction

Réponse :

Le bilan de la réaction est la formation d'un sulfure symétrique :



Le mécanisme de la réaction est en tous points semblable à celui de l'addition d'un alcool, seule la nature du nucléophile intervenant dans la deuxième étape du mécanisme change :



Analyse de l'addition électrophile avec les orbitales frontalières

La règle de MARKOVNIKOV énoncée précédemment indique que, lors de l'addition d'eau en milieu acide sur un alcène dissymétrique, la liaison carbone-hydrogène se forme sur l'atome de carbone le moins substitué (ce qui est équivalent à une fixation du groupe hydroxy sur l'atome de carbone le moins hydrogéné, selon la formulation initiale); cette formulation prend comme élément d'analyse la structure des réactifs et des produits.

La connaissance du mécanisme réactionnel de l'addition électrophile permet de faire émerger l'importance de l'intermédiaire carbocationique. Nous avons vu, dans le cas du propène, que le cation formé préférentiellement possède une charge positive localisée sur l'atome de carbone central. L'interprétation de cette observation permet une reformulation de la règle de MARKOVNIKOV prenant en compte le mécanisme, fondée sur la structure des intermédiaires réactionnels possibles (les carbocations), ce qui procure un critère de sélection (la stabilité relative des carbocations) pour déterminer le chemin d'énergie minimale. De plus, l'analyse structurale du carbocation intermédiaire permet de prévoir la réactivité relative des alcènes vis-à-vis de la réaction d'hydratation.

La méthode des orbitales frontalières permet d'arriver aux mêmes résultats (réactivité relative des alcènes et régiosélectivité de l'addition) en examinant les orbitales moléculaires des espèces en réaction : l'espèce électrophile, réagissant par son orbitale moléculaire BV (l'espèce électrophile considérée est H_3O^+ , dont l'énergie de l'orbitale BV vaut $-6,37$ eV) et l'alcène, nucléophile, réagissant par son orbitale moléculaire HO. L'électrophile restant identique, l'analyse du système se limite à comparer les orbitales moléculaires HO des alcènes. Les énergies des orbitales HO des alcènes sont accessibles expérimentalement au moyen de l'énergie de première ionisation des alcènes (utilisation de la spectroscopie de photoélectrons, voir chapitre 8, *Orbitales moléculaires*), une grandeur analogue à l'énergie de première ionisation des atomes, examinée en première année (voir chapitre 1, *Tableau périodique*).

L'énergie de première ionisation (approximativement égale à l'opposé de l'énergie de l'orbitale HO) de différents alcènes est donnée dans le tableau 10.4 :

Alcène	E / eV	$k / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	-10,55	$1,46 \times 10^{-15}$
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	-9,98	$2,38 \times 10^{-8}$
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	-9,23	$3,71 \times 10^{-3}$

TABLE 10.4 – Énergie de première ionisation des alcènes et constante de vitesse de l'hydratation

La situation ici décrite correspond à ce qui a été vu dans le chapitre 9 (*Réactivité*) : vis-à-vis d'un même électrophile, la réduction de la différence d'énergie entre la HO de l'alcène et la BV de l'électrophile (l'espèce considérée est H_3O^+ dont l'énergie de la BV vaut $-6,37 \text{ eV}$) conduit à une énergie d'interaction plus grande (puisque la différence d'énergie HO/BV est au dénominateur de l'expression), par là à une diminution de l'énergie d'activation et ainsi à une augmentation de la constante de vitesse de l'étape élémentaire cinétiquement déterminante.

Concernant la régiosélectivité, l'analyse des coefficients sur l'orbitale HO de l'alcène permet de donner un fondement orbitalaire à la règle de MARKOVNIKOV. Le tableau 10.5 donne les coefficients (en valeurs absolues) de l'orbitale HO des deux atomes de carbone de la double liaison pour quelques alcènes

Alcène	C^1	C^2
$\text{C}^1\text{H}_2=\text{C}^2\text{H}_2$	0,71	0,71
$\text{CH}_3-\text{C}^1\text{H}=\text{C}^2\text{H}_2$	0,67	0,72
$(\text{CH}_3)_2\text{C}^1=\text{C}^2\text{H}_2$	0,63	0,74
$\text{Ph}-\text{C}^1\text{H}=\text{C}^2\text{H}_2$	0,39	0,60

Calculs réalisés avec l'application Hulis

TABLE 10.5 – Coefficients des atomes de carbone de l'orbitale HO des alcènes

À l'exception de l'éthylène, molécule symétrique, les autres alcènes examinés sont dissymétriques et leur dissymétrie structurale se retrouve dans leurs orbitales moléculaires (le cas du styrène ($\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}_2$) a déjà été examiné au chapitre 9 (*Réactivité*).

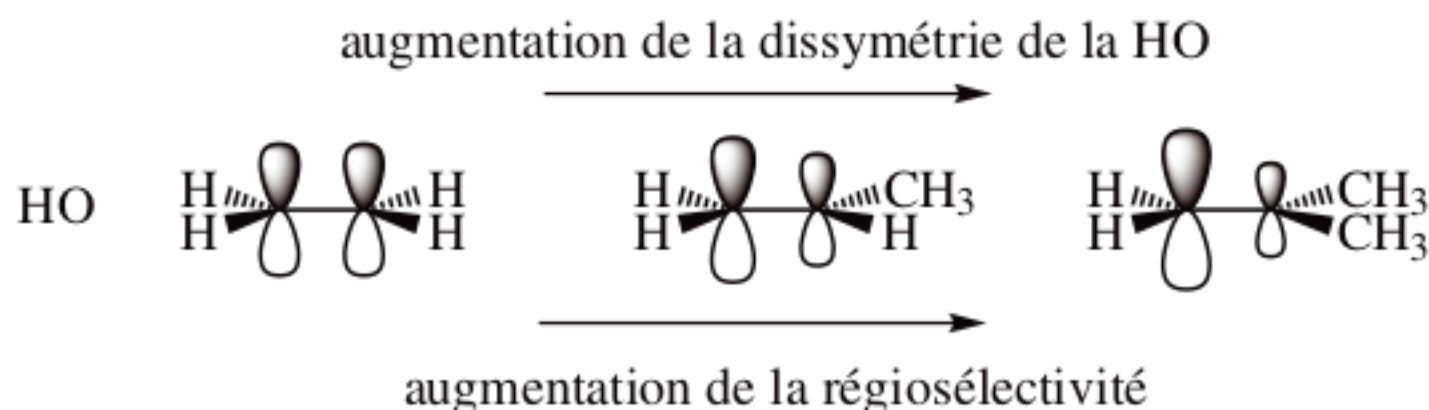


FIGURE 10.17 – Origine orbitalaire de la régiosélectivité de la protonation des alcènes

On observe que le coefficient de l'orbitale HO sur l'atome de carbone noté 2 augmente avec le nombre de substituants portés par l'atome de carbone noté 1 (propène : $\text{C}^2 = 0,72$; méthylpropène : $\text{C}^2 = 0,74$). L'électrophile (le proton) réagira d'autant plus rapidement avec

l'atome de carbone noté 2 que le coefficient de l'orbitale HO sur cet atome est plus important, la formation du carbocation intermédiaire sera d'autant plus rapide (voir figure 10.17).

Cette interprétation de la régiosélectivité de la protonation des alcènes en fonction de la substitution de la double liaison fournit une base orbitale à la règle de MARKOVNIKOV.

Sur cette même base, il devient aisé de prévoir les modifications de réactivité et de régiosélectivité en fonction du caractère électroattracteur ou électrodonneur des substituants portés par la double liaison par l'examen des coefficients des atomes de l'orbitale moléculaire HO de la double liaison. Ces évolutions se résument ainsi :

- si la double liaison porte un substituant électroattracteur, l'énergie de la HO de l'alcène est abaissée, l'interaction HO/BV diminue (puisque la différence $E_{\text{HO}} - E_{\text{BV}}$ augmente) et la constante de vitesse de la réaction de protonation diminue ;
- si la double liaison porte un substituant électrodonneur, l'énergie de la HO de l'alcène est élevée, l'interaction HO/BV augmente (puisque la différence $E_{\text{HO}} - E_{\text{BV}}$ diminue) et la constante de vitesse de la réaction de protonation augmente.

Ces situations sont résumées figure 10.18 (le substituant A est électroattracteur, le substituant D est électrodonneur). L'orbitale HO de l'éthène a été positionnée entre les deux orbitales HO des alcènes porteurs des groupes donneurs et attracteurs.

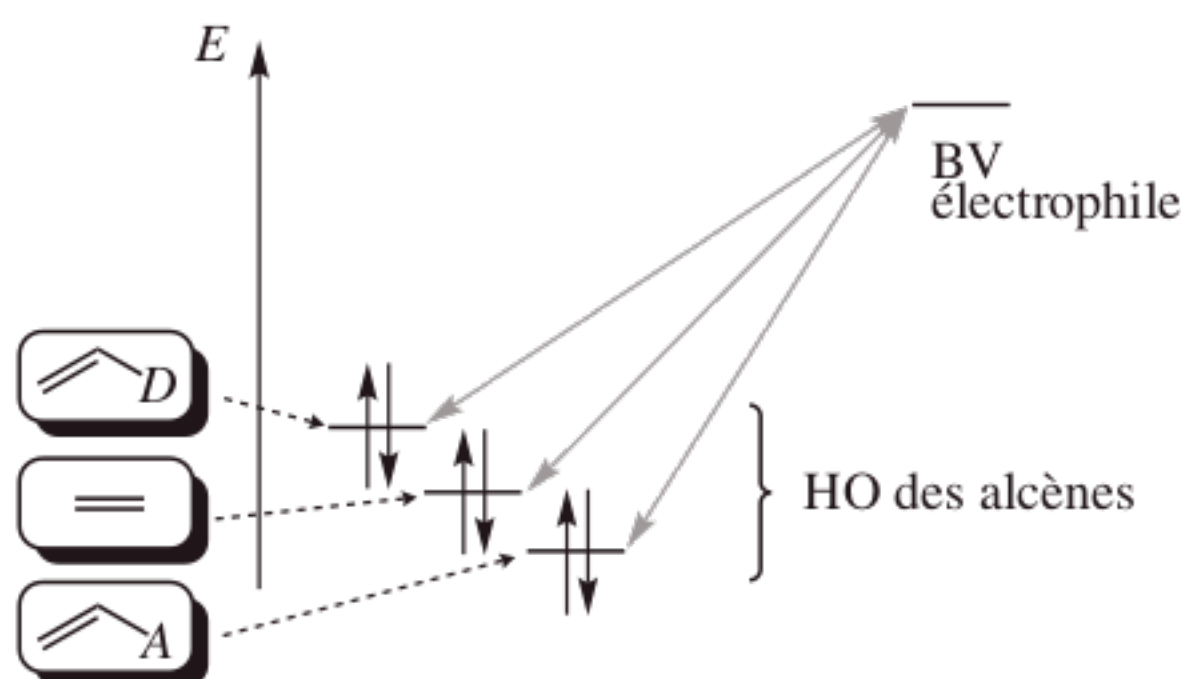


FIGURE 10.18 – Interaction HO (alcène)/BV (électrophile) selon la nature du substituant

2.3 Hydroboration-oxydation d'un alcène

Équation de réaction et exemples

Les boranes (composés possédant une liaison bore-hydrogène) s'additionnent sur les alcènes $R-\text{CH}=\text{CH}-R'$ pour conduire à des alkylboranes, lesquels sont ensuite oxydés en alcools primaires au moyen du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) en milieu basique. Un exemple de séquence réactionnelle est présenté figure 10.19.

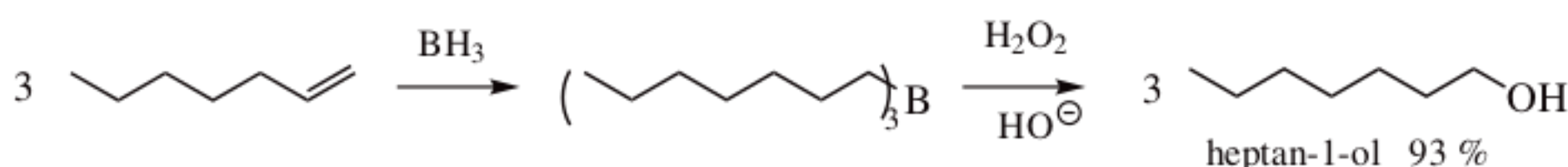


FIGURE 10.19 – Réaction de formation d'un alkylborane suivie d'oxydation

Le borane (BH_3) est préparé dans un solvant de type étheroxyde à partir de trifluorure de bore et de tétrahydruborate de sodium selon la réaction :



Les boranes (BH_3 , $R-\text{BH}_2$ et $R_2\text{B}-\text{H}$) sont des espèces de type AX_3E_0 avec 6 électrons de valence sur l'atome de bore ; les boranes sont isoélectroniques des carbocations et présentent une lacune électronique sur l'atome de bore (acide de LEWIS) ; ils possèdent donc une forte électrophilie. Le borane lui-même (BH_3), gazeux, existe sous forme d'un dimère (B_2H_6). En solution dans un solvant possédant un doublet non liant (étheroxyde, par exemple), ce dimère se dissocie pour donner le borane complexé par le solvant (paire acide-base de LEWIS). Le borane BH_3 contient 3 liaisons bore-hydrogène qui donnent lieu à trois additions successives sur la double liaison carbone-carbone des alcènes (voir figure 10.20) :

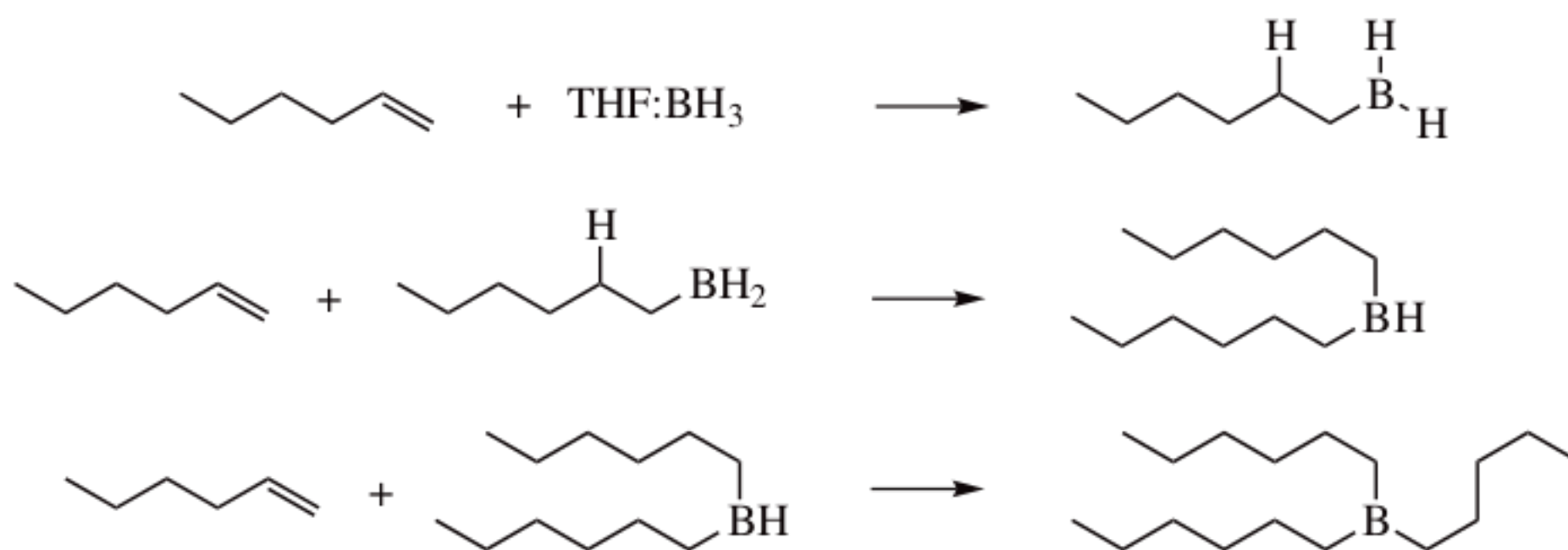


FIGURE 10.20 – Réactions successives de formation d'un alkylborane

Ces trois réactions successives d'addition s'effectuent avec des constantes de vitesse de plus en plus petites, en raison de la diminution du caractère électrophile de l'atome de bore avec l'augmentation de la substitution et de l'augmentation de l'encombrement stérique sur l'atome de bore.

Régiosélectivité de l'hydroboration

La réaction d'hydroboration présente une régiosélectivité élevée : l'atome de bore s'additionne sur l'atome de carbone le moins substitué de l'alcène. Dans le cas des alcènes terminaux, la séquence hydroboration-oxydation permet d'obtenir l'alcool le moins substitué, contrairement à la réaction d'hydratation acido-catalysée des alcènes qui suit la règle de MARKOVNIKOV et conduit à l'alcool le plus substitué.

L'origine de cette régiosélectivité est essentiellement liée aux effets stériques ; les études réalisées sur des séries de réactifs possédant des groupes électroattracteurs ou électrodonneurs conduisent à des régiosélectivités analogues et confirment une influence modérée des effets électroniques (voir tableau 10.21).

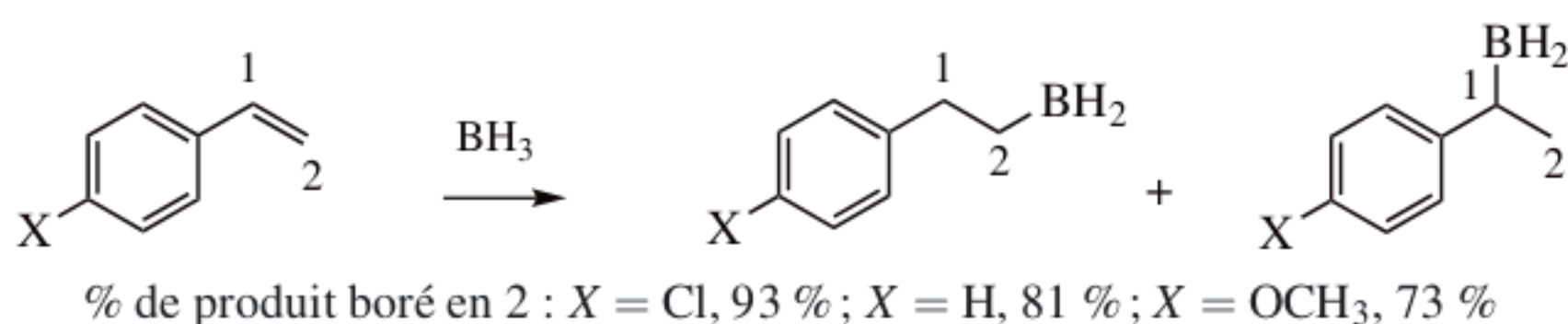


FIGURE 10.21 – Régiosélectivité de la formation d'un alkylborane

Cette régiosélectivité dépend de l'encombrement stérique sur le dérivé boré utilisé, l'encombrement stérique sur l'alcène n'a pas d'effet significatif (voir figure 10.22) :

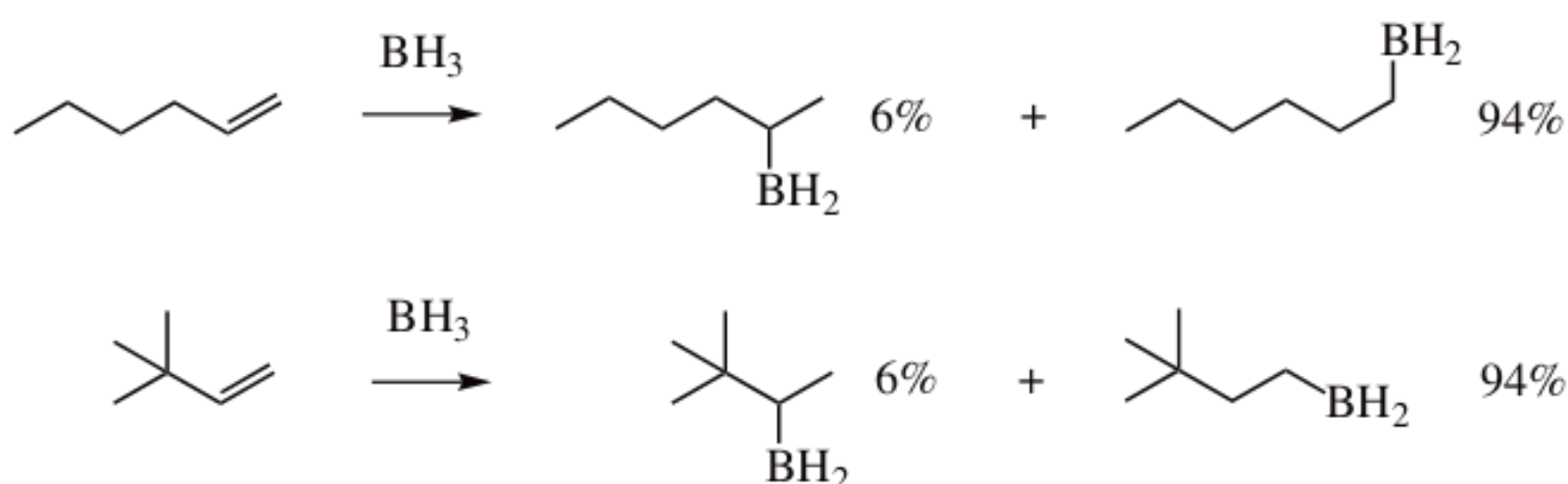
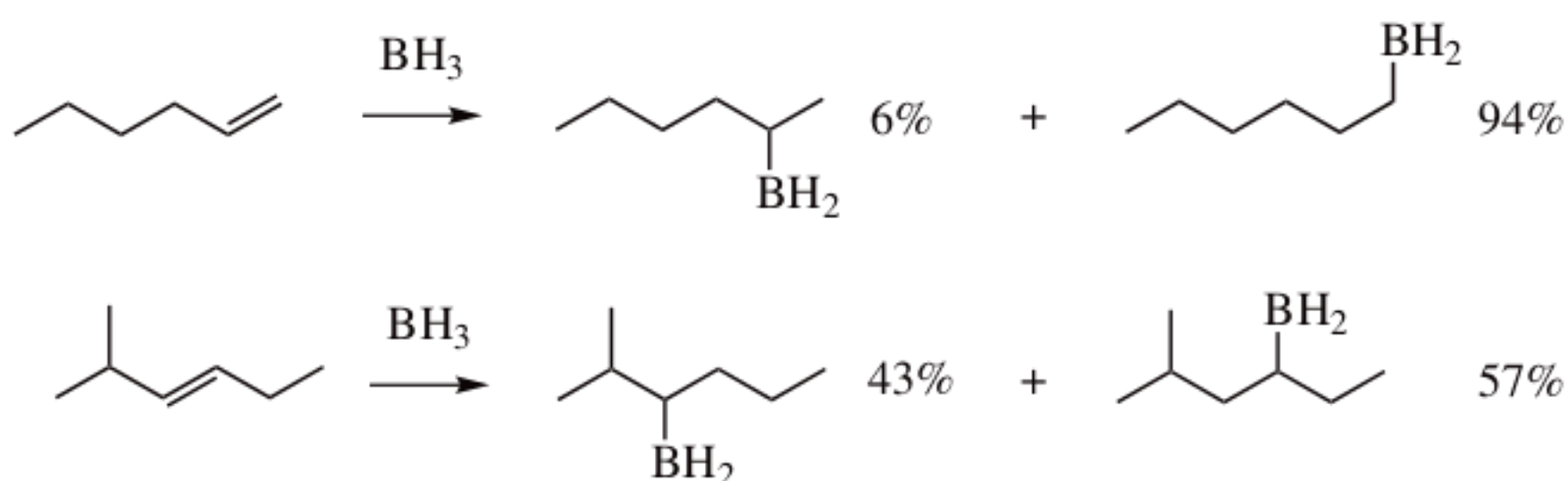


FIGURE 10.22 – Effet de l'encombrement stérique sur l'alcène lors de l'hydroboration

Avec le borane (BH_3) lui-même, la régiosélectivité est élevée dans le cas des alcènes terminaux, et faible lorsque la réaction a lieu sur une double liaison carbone-carbone possédant une faible dissymétrie (voir figure 10.23) :

FIGURE 10.23 – Régiosélectivité de l'hydroboration des alcènes avec BH_3

Le contrôle de la régiosélectivité des réactions constituant un objectif essentiel de la synthèse organique, les chimistes ont utilisé l'effet de l'encombrement stérique sur l'atome de bore dans ce but ; ce point est examiné dans le paragraphe *Réactifs d'hydroboration*.

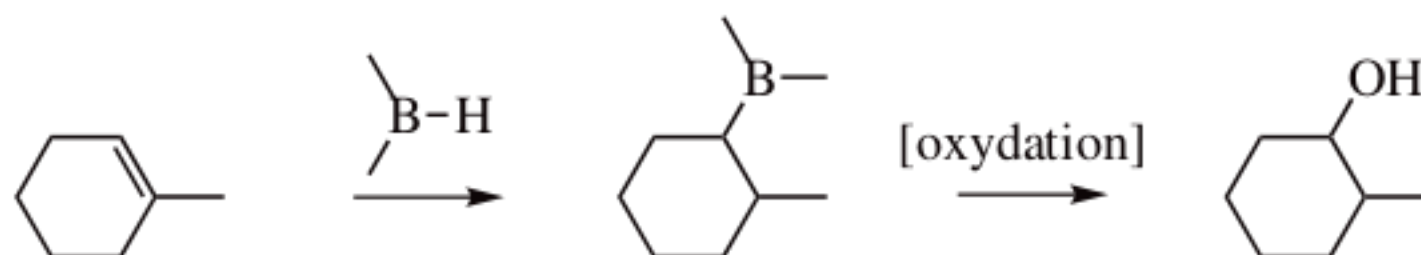
Exercice résolu

Hydroboration-oxydation du 1-méthylcyclohexène

Donner le produit de l'hydroboration-oxydation du 1-méthylcyclohexène. Comparer avec le produit obtenu par hydratation en milieu acide

Réponse :

La régiosélectivité de la transformation est déterminée par l'étape d'hydroboration. Celle-ci s'effectue avec formation de la liaison carbone-bore sur l'atome de carbone le moins substitué. Après oxydation, la liaison carbone-bore est transformée en liaison carbone-oxygène et il y a formation d'un alcool secondaire.



Le produit est le 2-méthyl-cyclohexanol. C'est un isomère du produit obtenu par hydratation en milieu acide (voir exercice résolu 1) qui est le 1-méthyl-cyclohexanol (alcool tertiaire).


Stéréosélectivité de l'hydroboration

L'analyse de la stéréosélectivité doit répondre à deux questions :

- si les deux faces de la double liaison ne sont pas équivalentes, l'addition du réactif a-t-elle lieu sur une face préférentiellement à une autre ?
- la réaction est-elle une *syn* ou une *anti*-addition ? (rappel : le terme *syn*-addition signifie que les deux groupes additionnés se positionnent du même côté du plan défini par la liaison double C=C ; voir le chapitre 18, *Réactions d'oxydoréduction en chimie organique* du livre de première année. Le terme *anti*-addition signifie que les deux groupes additionnés se positionnent de part et d'autre du plan défini par la liaison double C=C).

Concernant l'addition du réactif, on observe expérimentalement que l'addition de l'atome de bore a majoritairement lieu sur la face la moins encombrée de la double liaison, comme l'illustre l'exemple de la figure 10.24.

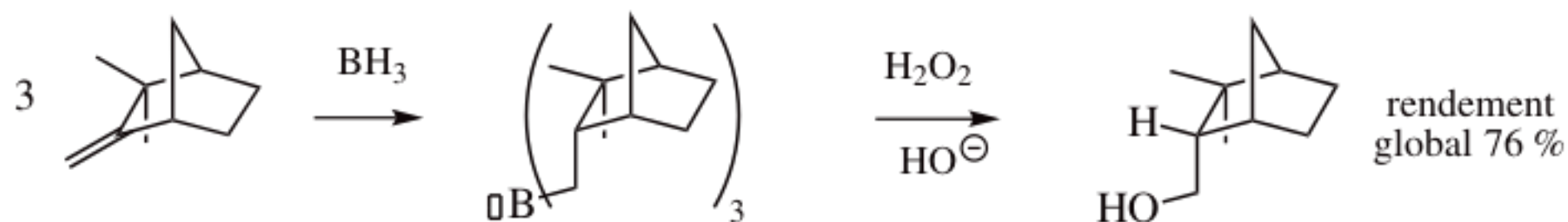
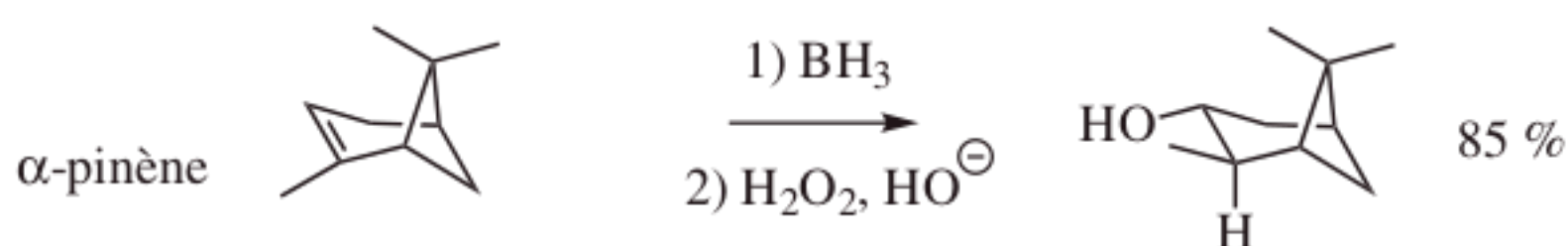


FIGURE 10.24 – Stéréosélectivité faciale de la réaction d'hydroboration-oxydation

Concernant la stéréochimie du mécanisme (*syn* ou *anti*-addition), la réaction sur un alcène non terminal, comme cela est présenté sur l'exemple de la figure 10.25, permet de mettre en évidence que la réaction est une *syn*-addition.

FIGURE 10.25 – Caractère *syn* de la réaction d'hydroboration-oxydation

Cette dernière expérience illustre tous les aspects mentionnés de la réaction :

- la réaction est régiosélective (l'alcool secondaire est formé majoritairement par rapport à l'alcool tertiaire) ;
- la réaction est stéréosélective vis-à-vis des deux faces de la double liaison (l'atome de bore s'additionne majoritairement sur la face la plus dégagée du cycle) ;
- la réaction présente une stéréosélectivité *syn* vis-à-vis de l'addition de l'atome d'hydrogène par rapport à l'atome de bore (ils s'additionnent sur la même face de la double liaison).

Ainsi, parmi les $2 \times 2 \times 2 = 8$ isomères possibles, un seul se forme à hauteur de 85 %, ce qui constitue une sélectivité remarquable. Lors de la réaction d'hydroboration d'alcènes terminaux disubstitués et achiraux de type $R^1R^2\text{C}=\text{CH}_2$ (R^1 et $R^2 \neq \text{H}$) (voir figure 10.26), l'atome de carbone β de l'alcool primaire obtenu est stéréogène.

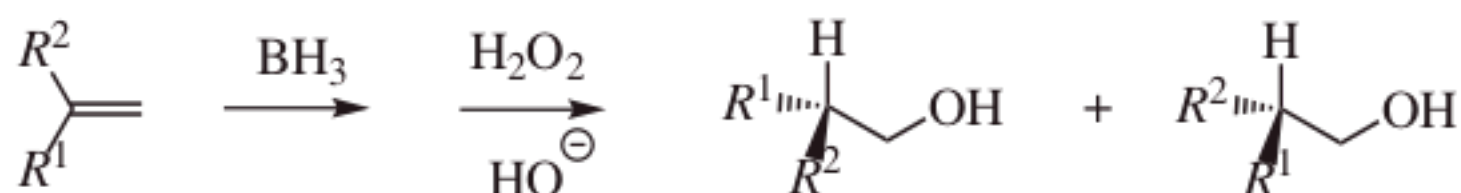


FIGURE 10.26 – Alcools stéréoisomères obtenus par hydroboration-oxydation

Avec un réactif achiral tel que BH_3 , et en l'absence d'espèce chirale, le milieu final ne possède pas d'activité optique, on forme le mélange racémique. La réaction peut être orientée vers la formation préférentielle d'un des deux énantiomères par l'utilisation d'un dialkylborane chiral préalablement formé ; ce point est examiné dans le paragraphe *Réactifs d'hydroboration*.

Schéma mécanistique

La stéréosélectivité *syn* de la réaction d'hydroboration suggère que la réaction ne passe pas par un intermédiaire carbocationique, car ce mécanisme conduit à une perte de l'information stéréochimique (l'atome de carbone porteur de la charge positive est localement plan). Les études cinétiques sur l'hydroboration du 2,3-diméthylbut-2-ène par BH_3 dans le tétrahydrofurane montrent que la réaction est du premier ordre en chacun des réactifs et que les grandeurs d'activation sont : $\Delta H^\ddagger = 38,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta S^\ddagger = -113,4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Un chemin réactionnel présentant la formation **simultanée** des liaisons C–B et C–H lors de l'hydroboration permet de rendre compte de la stéréosélectivité ainsi que de la valeur très négative de l'entropie d'activation (caractéristique d'une étape cinétiquement déterminante durant laquelle l'état de transition est plus organisé que l'état initial).

Du fait de sa géométrie plane, en notant Oz un axe orthogonal au plan de la molécule et passant par le noyau de l'atome de bore, les orbitales moléculaires du borane se décomposent en :

- des OM de type σ , symétriques par rapport au plan de la molécule, construites sur la base des trois orbitales $1s_H$ et des trois orbitales $2s_B$, $2p_{x,B}$ et $2p_{y,B}$;
- une OM $2p_{z,B}$, antisymétrique par rapport au plan de la molécule (l'orbitale moléculaire se confond avec l'orbitale atomique de l'atome de bore). Cette orbitale est vide et constitue l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (BV) du composé.

Pour l'alcène, l'orbitale la plus haute occupée (HO) est l'orbitale π analogue à celle de l'éthène. Une géométrie d'approche rendant compte d'un bon recouvrement des orbitales frontalières est réalisée lorsque le plan de la double liaison est parallèle au plan de la molécule de borane (figure 10.27).

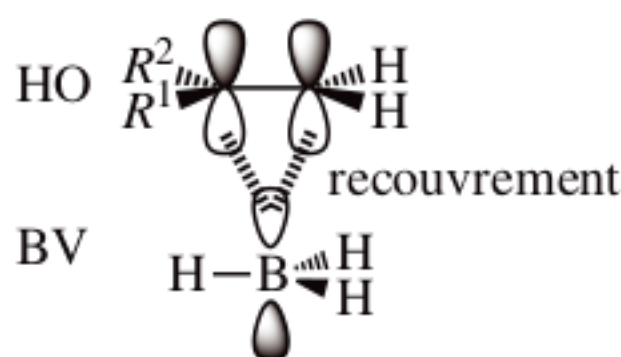


FIGURE 10.27 – Recouvrement des orbitales frontalières en approche parallèle

La simultanéité de la formation des liaisons C–H et C–B exclut la possibilité d'une *anti*-addition difficilement envisageable pour des raisons géométriques. Un tel mécanisme est souvent qualifié de **mécanisme concerté**. Dans le formalisme de LEWIS, ce mécanisme est représenté au moyen de flèches conduisant **simultanément** à la formation de la liaison carbone-bore, la formation de la liaison carbone-hydrogène, la rupture de la liaison bore-hydrogène et la rupture de la liaison π de l'alcène (voir figure 10.28).



FIGURE 10.28 – Schéma mécanistique de la formation d'un alkylborane



Le caractère concerté de la formation des liaisons carbone-bore et carbone-hydrogène signifie qu'il n'existe pas d'intermédiaire de type ionique et que la réaction s'effectue en une seule étape élémentaire. Néanmoins, des études mécanistiques poussées ont montré que la réaction d'hydroboration ne présente pas une synchronicité dans la formation de ces deux liaisons. La formation de la liaison carbone-bore s'effectue plus rapidement que la formation de la liaison carbone-hydrogène.

Lorsque le trialkylborane est formé, il est mis en présence de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et d'hydroxyde de sodium. Le peroxyde d'hydrogène est la forme acide du couple $HOOH / HOO^-$ dont le $pK_A = 11,65$; il est sous forme de sa base conjuguée dans les conditions de réaction. Cette base, nucléophile, réagit avec le trialkylborane électrophile pour former un borate (ce dernier terme désigne de manière générale tout composé tétravalent du bore

pour lequel l'atome de bore porte une charge formelle négative). Cet intermédiaire borate subit alors une **réaction de transposition** d'un groupe alkyle. Il s'agit de l'étape d'oxydation proprement dite puisque l'atome de carbone initialement lié à l'atome de bore, plus électropositif, se lie à un atome d'oxygène, plus électronégatif. L'opération se renouvelle trois fois jusqu'à la formation du composé $B(OR)_3$. Des réactions d'hydrolyse de l'ester borique ($B(OR)_3$) permettent de libérer l'alcool. Le processus est présenté figure 10.29 en notant de manière générique BR_3 le trialkylborane.

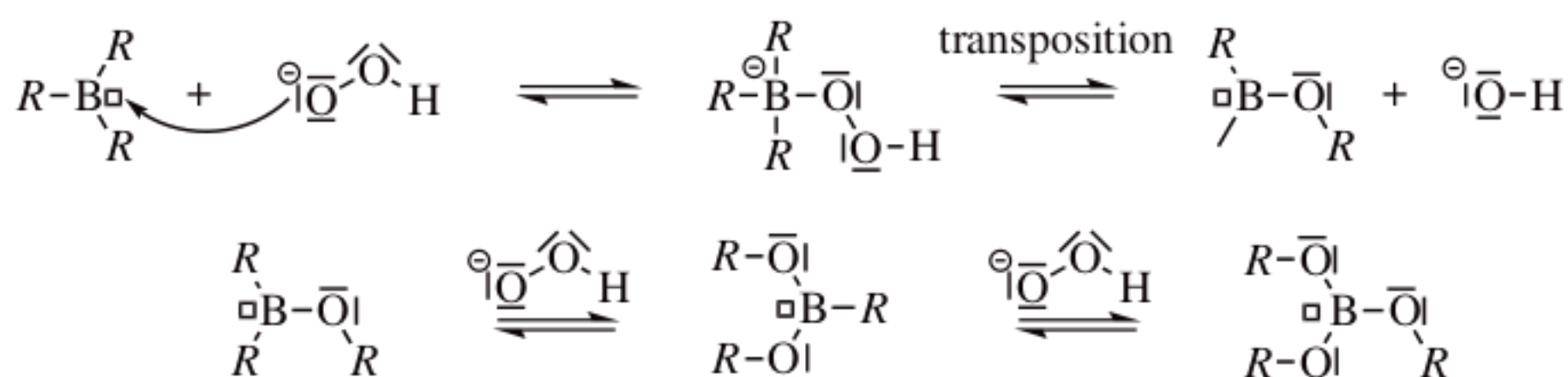


FIGURE 10.29 – Oxydation d'un trialkylborane par le peroxyde d'hydrogène

L'étape de transposition modifie la nature de l'atome lié à l'atome de carbone fonctionnel (remplacement du bore par l'oxygène) et fournit, après hydrolyse, un alcool primaire. Si la réaction est menée avec des alcènes non terminaux, on observe expérimentalement que la réaction de transposition s'effectue avec une **réétention de configuration** : l'atome d'oxygène de l'alcool a remplacé l'atome de bore dans le borane.

Réactifs d'hydroboration

De nombreux réactifs d'hydroboration ont été développés depuis 50 ans dans le but de contrôler la chimio-, la régio- et la stéréosélectivité de la réaction d'hydroboration. Parmi ceux qui ont connu le plus de succès, on peut citer :

- le *disiamyl*borane (voir formule figure 10.30) ;
- le *t*-hexylborane (voir formule figure 10.30) ;
- le 9-borabicyclononane (9-BBN), produit de la réaction du diborane sur le cycloocta-1,5-diène. C'est un composé cristallisé qui ne s'oxyde pas à l'air contrairement aux boranes simples. Il présente une régiosélectivité analogue à celle du *disiamyl*borane (voir figure 10.30).

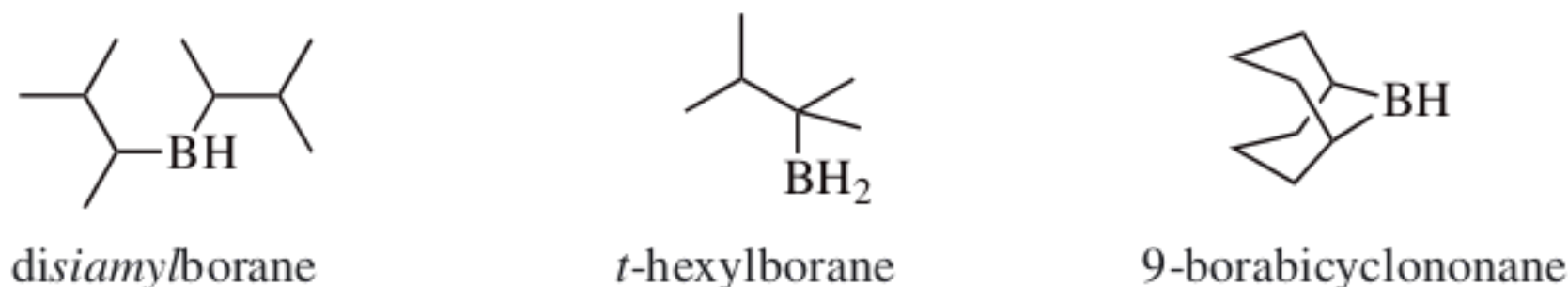
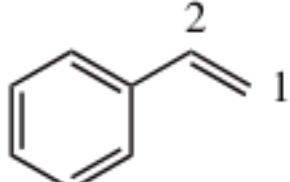
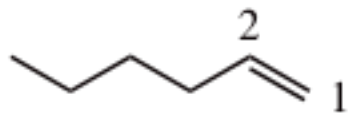
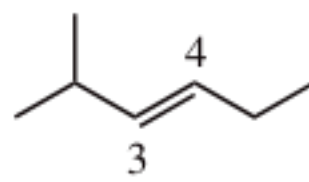


FIGURE 10.30 – Formule moléculaire de quelques boranes utilisés en synthèse

Ces boranes sont préparés par une réaction d'hydroboration avec un alcène et leur utilisation a pour objectif le contrôle de la régiosélectivité de la réaction d'hydroboration. On observe que le *disiamyl*borane augmente très significativement la régiosélectivité de la réaction d'hydroboration sur les alcènes terminaux et, ce qui rend ce réactif très intéressant, sur les doubles liaisons carbone-carbone faiblement dissymétriques (voir figure 10.31) :

			
BH ₃	1 / 2 = 81 / 19	1 / 2 = 94 / 6	3 / 4 = 43 / 57
<i>siamyl</i> ₂ BH	1 / 2 = 98 / 2	1 / 2 = 99 / 1	3 / 4 = 5 / 95
9-BBN	1 / 2 = 98 / 2	1 / 2 = 99,5 / 0,5	3 / 4 = 2 / 98

Rapports des régioisomères issus de l'hydroboration

FIGURE 10.31 – Régiosélectivité de l'hydroboration avec le *disiamyl*borane
L'excellente régiosélectivité de l'hydroboration dans le cas du *disiamyl*borane ou du 9-BBN peut être interprétée en considérant les interactions orbitales et stériques dans les deux géométries d'approches possibles, approches indiquées figure 10.32. Les deux géométries d'approches sont parallèles, mais dans un cas (à gauche sur la figure 10.32), les interactions orbitales et stériques sont favorables et dans l'autre cas (à droite sur la figure 10.32), les interactions orbitales et stériques sont défavorables

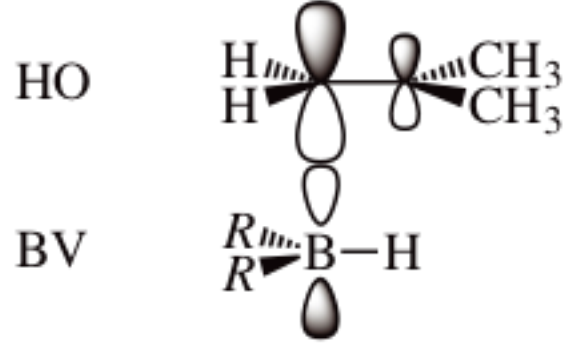
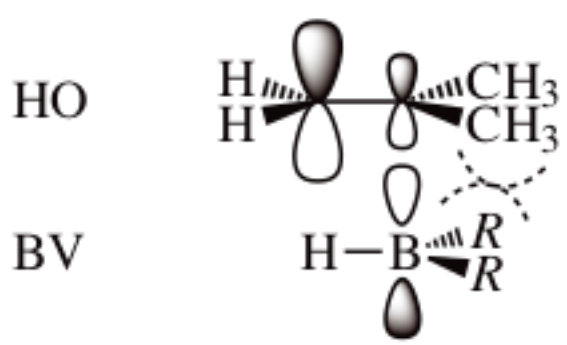
Géométrie		
Interaction orbitale	favorable	défavorable
Interaction stérique	favorable	défavorable

FIGURE 10.32 – Comparaison des deux géométries d'approches lors de l'hydroboration
L'excellente régiosélectivité de l'hydroboration dans le cas de boranes encombrés résulte ainsi d'une convergence des effets orbitales et stériques.

Enfin, la possibilité d'obtenir une hydroboration asymétrique a conduit différents auteurs à proposer des réactifs d'hydroboration chiraux. Citons :

- le *monoisopinocamphéyl*borane (voir figure 10.33 à gauche) issu de la réaction d'une molécule d' α -pinène avec le diborane et le *diisopinocamphéyl*borane (voir figure 10.33 à droite) issu de la réaction de deux molécules d' α -pinène avec le diborane :



FIGURE 10.33 – Réactifs d'hydroboration stéréosélectifs

- Le réactif de MASAMUNE préparé à partir de l'hexa-2,4-diène qui possède un axe de symétrie C₂ (voir figure 10.34) :



FIGURE 10.34 – Réactif de MASAMUNE

Ces boranes s'additionnent stéréosélectivement sur des alcènes, ce qui permet la formation d'un centre stéréogène à partir d'un alcène (voir figure 10.35) :

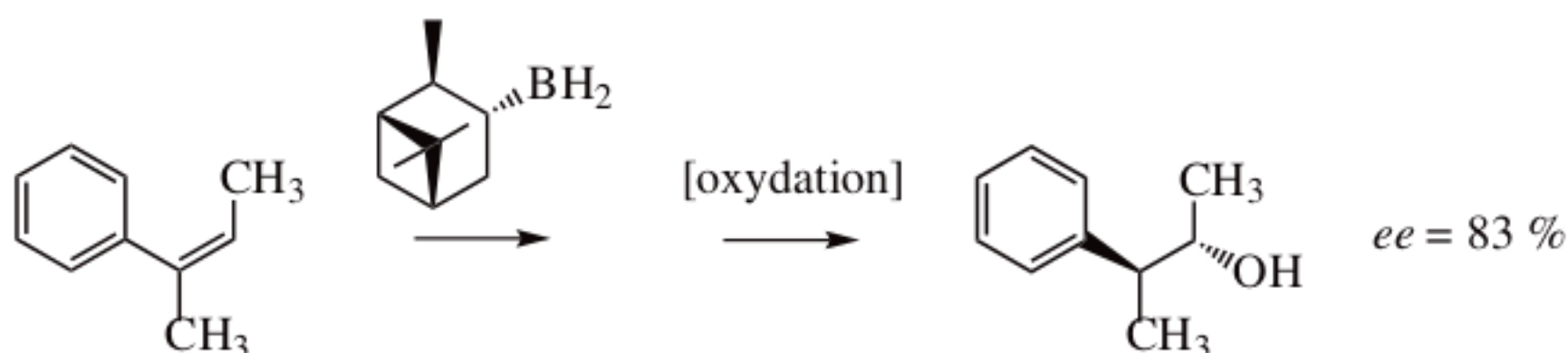


FIGURE 10.35 – Hydroboration stéréosélective

L'examen de l'état de transition de la réaction d'hydroboration dans le cas du réactif de MASAMUNE permet de comprendre l'origine de la stéréodifférenciation faciale et de prévoir la stéréochimie du centre stéréogène formé dans le produit. L'hydroboration du pent-2-ène (*E*) montre que, sur les deux faces du réactif, une approche est favorisée en raison de l'interaction stérique défavorable (déstabilisante) entre les groupes méthyle du cycle portés par le cycle à 5 atomes et du pentène (voir figure 10.36). Il y aura formation d'un même stéréoisomère, quelle que soit la face par laquelle le borane réagit.

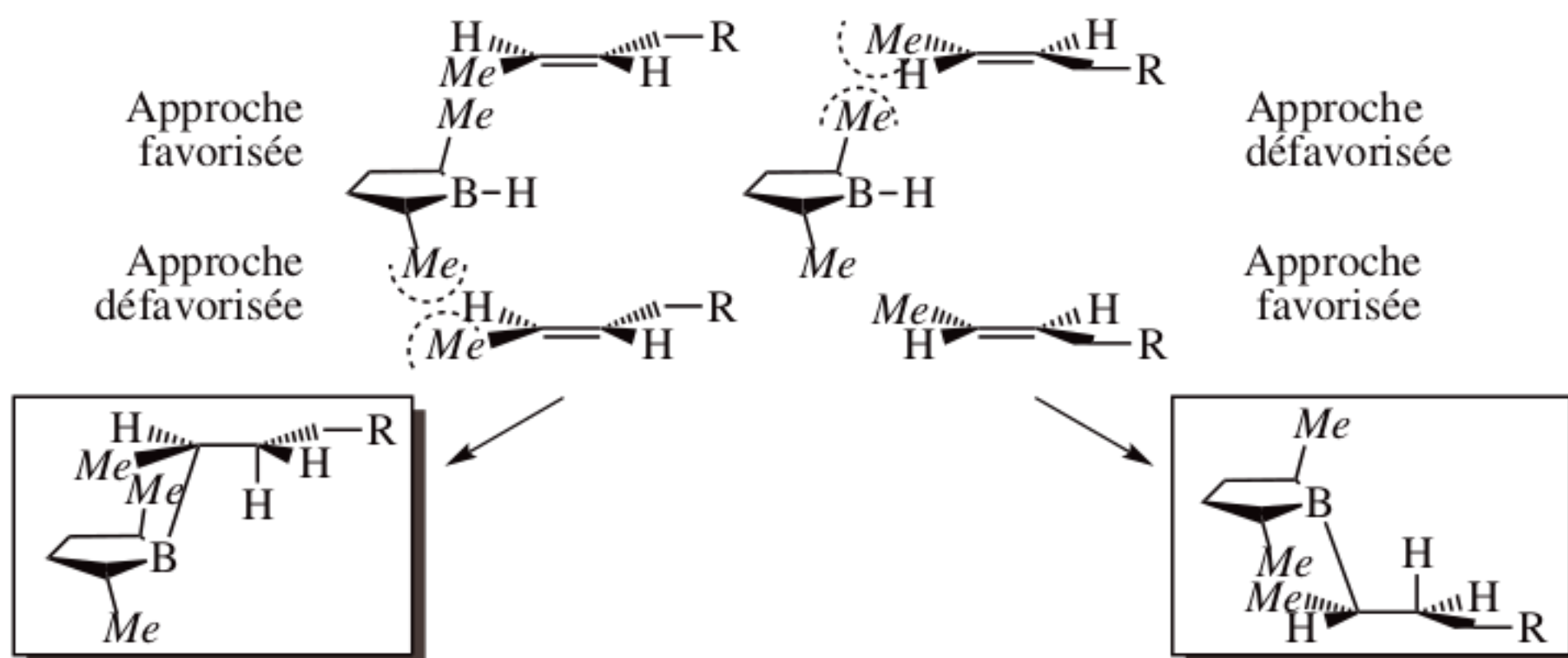


FIGURE 10.36 – Stéréodifférenciation faciale de l'hydroboration avec les boranes chiraux

3 Hydrogénation catalytique des alcènes

3.1 Équation de réaction

Le dihydrogène s'additionne sur les composés éthyléniques $R^1 R^2 C=CR^3 R^4$ pour former des simples liaisons $R^1 R^2 CH-CH R^3 R^4$. La réaction n'a lieu avec une vitesse significative que si elle est **catalysée**.

L'équation de la réaction, dans le cas général, est présentée figure 10.37.

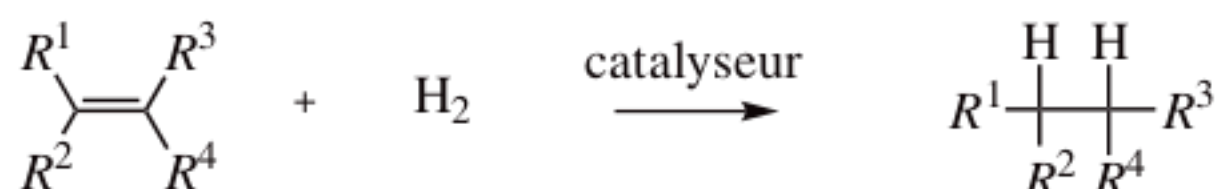


FIGURE 10.37 – Réaction de réduction d'une double liaison C=C par le dihydrogène
Lorsque le catalyseur est du nickel, du palladium ou du platine solide, la réaction est rapide à température ambiante et sous une pression de dihydrogène de 1 bar, sauf pour les doubles liaisons tétrasubstituées ou les alcènes encombrés (substituants volumineux). La réaction ne conduit qu'à peu de produits parasites. Un exemple est proposé figure 10.38.

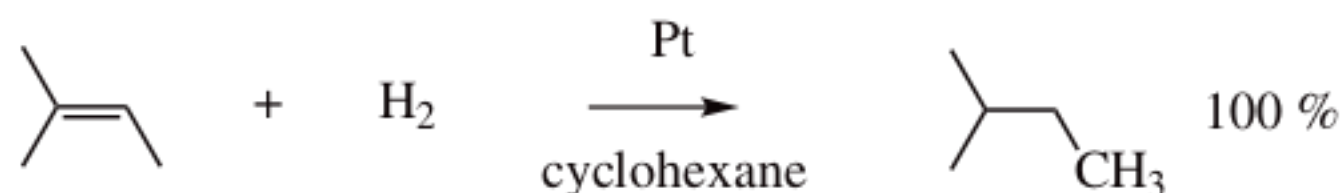


FIGURE 10.38 – Exemple de réduction d'une double liaison C=C par le dihydrogène

3.2 Stéréosélectivité de la réaction

En **catalyse hétérogène** (le plus souvent sur du nickel, du palladium ou du platine), l'hydrogénation de la double liaison est une **syn-addition stéréosélective**.

La stéréosélectivité n'est cependant pas réalisée à 100 %, un certain pourcentage de produit issu d'une *anti*-addition est généralement observé, comme sur l'exemple de la figure 10.39.

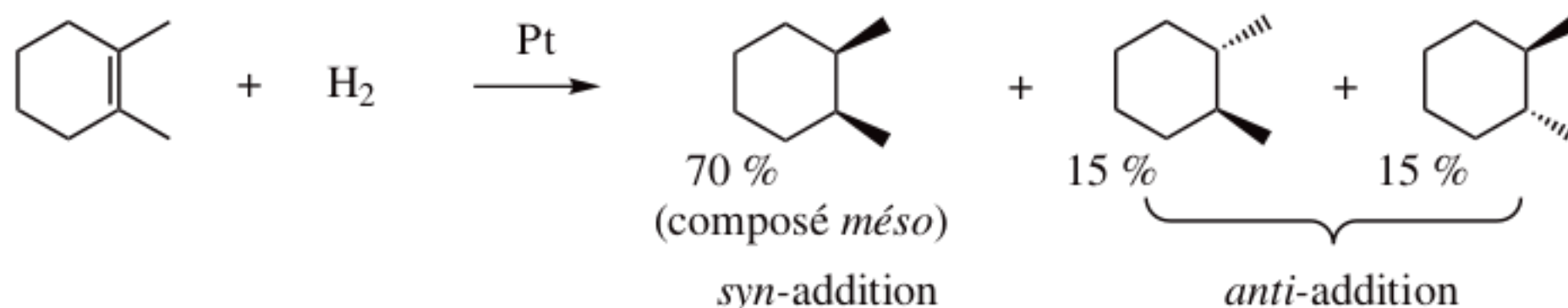


FIGURE 10.39 – Réduction stéréosélective d'une double liaison en série cyclique
Lorsque les deux demi-plans de part et d'autre de la double liaison C=C ne sont pas équivalents, le dihydrogène s'additionne majoritairement sur la face la plus accessible de la double liaison, comme le suggèrent les exemples de la figure 10.40 (l'utilisation de dihydrogène deutérié D₂ permet de montrer que l'addition est de type *syn* en différenciant l'atome d'hydrogène présent sur le réactif des atomes de deutérium qui s'additionnent).

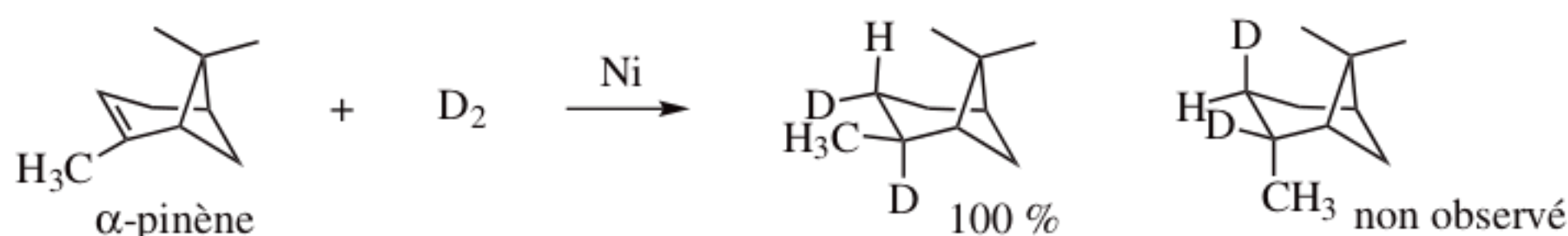


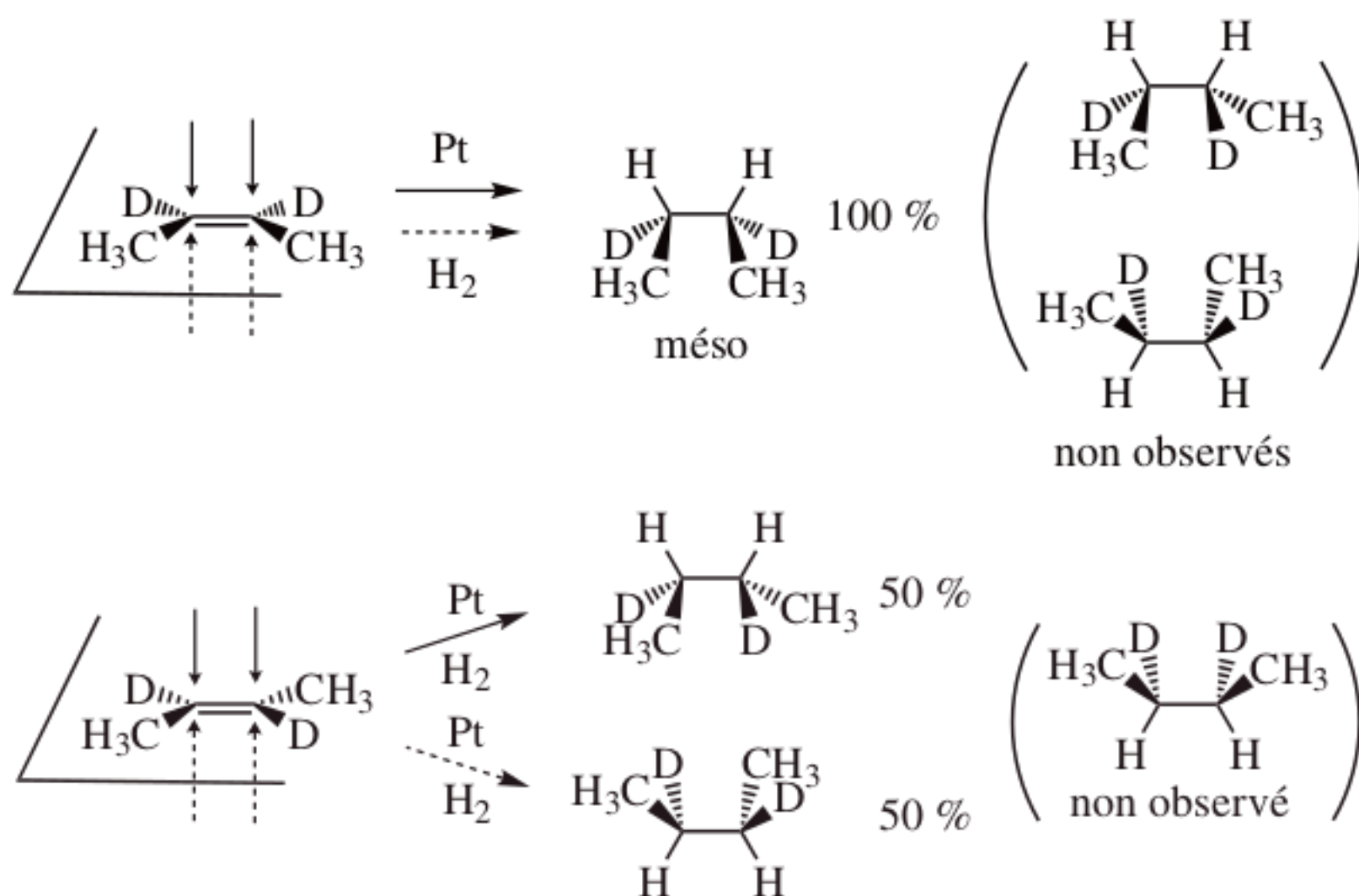
FIGURE 10.40 – Réduction stéréosélective d'une double liaison C=C par le dideutérium

Exercice résolu**Produits d'addition du dihydrogène sur les alcènes**

En faisant l'hypothèse d'une stéréosélectivité *syn* à 100 % lors de l'addition de dihydrogène sur une double liaison C=C, prévoir les produits obtenus et leurs proportions relatives lors de l'addition du dihydrogène, catalysée par le platine, sur les (*Z*)-(2D,3D)-but-2-ène et (*E*)-(2D,3D)-but-2-ène. Dans l'hypothèse de *syn*-addition, la réaction est-elle stéréospécifique ?

Réponse :

Lors de l'addition sur les but-2-ène, la *syn*-addition sur le composé *Z* conduit à la formation du composé *méso* (achiral) tandis que la *syn*-addition sur le composé *E* conduit à la formation d'un mélange racémique (dans les deux cas le milieu final est optiquement inactif).



La configuration des produits de la réaction dépend de la configuration du réactif, par conséquent la réaction est stéréospécifique.

3.3 Catalyse hétérogène

Les différents types de catalyse

L'hydrogénation d'une double liaison $C=C$ possède une enthalpie libre standard de la réaction négative ($\Delta_r G^\circ \approx -130 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) : la réaction est très déplacée dans le sens de formation de la liaison simple lorsque l'équilibre thermodynamique est réalisé. Expérimentalement, l'addition de dihydrogène sur une double liaison, en l'absence de catalyseur, est inobservable aux échelles de temps usuelles. Deux types de catalyse sont mises en œuvre :

- lorsque le catalyseur et le substrat de la réaction sont dans la même phase, la catalyse est dite **homogène**, ce type de catalyse a été examinée au chapitre 9 (*Chimie organométallique*) avec le catalyseur de WILKINSON ;
- lorsque le catalyseur et le substrat sont dans deux phases différentes, la catalyse est dite **hétérogène**. Le cas le plus fréquent est celui d'un catalyseur solide et d'un substrat liquide, en solution ou gazeux.

Dans le cadre de la réduction des composés éthyléniques par le dihydrogène, catalysée par un métal de transition solide tel que le nickel, le platine ou le palladium, plusieurs processus successifs modélisent l'acte catalytique : diffusion des réactifs vers le catalyseur, physisorption, chimisorption, réaction, désorption et diffusion des produits.

Diffusion des réactifs, état physique du catalyseur

L'utilisation d'un catalyseur permet d'accélérer une réaction par modification du chemin réactionnel (voir le chapitre 5, *Mécanismes réactionnels*, du livre de première année) : les réactifs entrent en interaction avec le catalyseur, modifiant ainsi leur nuage électronique. En catalyse hétérogène, cette interaction ne peut se produire qu'à l'interface solide-phase fluide (nous considérerons ici une phase liquide). La réaction est donc d'autant plus rapide que la **surface de contact** entre le catalyseur et les réactifs est grande, ce qui est obtenu au moyen d'un catalyseur **finement divisé**. Une première méthode d'obtention de métaux finement divisés est de réduire mécaniquement le solide en poudre. Cependant, le gain de surface de contact par rapport au métal en « bloc » reste faible, et des méthodes chimiques s'avèrent plus efficaces. Parmi elles, l'obtention d'un nickel présentant une grande surface de contact avec la phase liquide a été mise au point par RANEY : un alliage (solution solide d'un métal dans un autre métal) de nickel et d'aluminium en proportion massique 1/1 est traité par de l'hydroxyde de sodium concentré. L'aluminium est oxydé en ions aluminate ($[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$), solubles dans l'eau. Le nickel qui n'a pas réagi dans ces conditions présente alors de nombreuses lacunes, initialement occupées par les atomes d'aluminium. Cette méthode permet d'obtenir un catalyseur présentant une surface de contact de plusieurs centaines de mètres carrés par gramme de solide. La diffusion des réactifs vers le catalyseur dépend essentiellement du choix du solvant. Le processus d'approche des réactifs vers le solide est favorisé par une vive agitation.

Physisorption et chimisorption

Les réactifs entrants dans le processus catalytique se « fixent » sur la surface du catalyseur, phénomène appelé **adsorption**. Suivant la nature de l'interaction réactif-catalyseur, cette ad-

sorption est qualifiée de **physisorption** ou de **chimisorption**. Les deux processus sont décrits par la suite dans le cadre de l'adsorption de l'hydrogène sur une surface de nickel solide.

L'étude de la physisorption peut être réalisée sur le système $\{2\text{Ni} + \text{H}_2\}$. L'énergie potentielle de ce système est prise nulle pour le nickel et le dihydrogène séparés par une distance d infinie. Lors de l'approche de la molécule de dihydrogène, les interactions de VAN DER WAALS contribuent à abaisser l'énergie potentielle du système jusqu'à un minimum pour une distance de 320 pm, correspondant à la somme des rayons de VAN DER WAALS de l'atome de nickel et de la molécule de dihydrogène. Si la distance continue de diminuer, les forces de répulsion nucléaire deviennent prédominantes, contribuant à une élévation rapide de l'énergie potentielle.

Le système $\{2\text{Ni} + 2\text{H}\}$ est examiné en gardant la même origine des énergies potentielles : distance d infinie entre les atomes d'hydrogène et les atomes de nickel (pour des raisons de simplicité, l'arrivée des deux atomes d'hydrogène sur la surface de nickel est considérée comme simultanée). Pour une distance d infinie, l'énergie du système correspond à l'énergie de la liaison $E_{\text{H-H}}$ soit $435 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Lors de l'approche du dihydrogène de la surface métallique, l'énergie potentielle du système diminue jusqu'à un minimum de $-125 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour une distance d de 160 pm. À cette distance, une interaction entre les orbitales moléculaires du dihydrogène et celles du métal se développe (phénomène de chimisorption), interaction assimilable à une liaison chimique. La différence d'énergie entre le système dans son état le plus stable et le système pour une distance d infinie correspond ainsi à deux fois l'énergie de la liaison Ni-H (soit $560 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Les courbes d'énergie potentielle des deux systèmes $\{2\text{Ni} + \text{H}_2\}$ et $\{2\text{Ni} + 2\text{H}\}$ sont superposées figure 10.41.

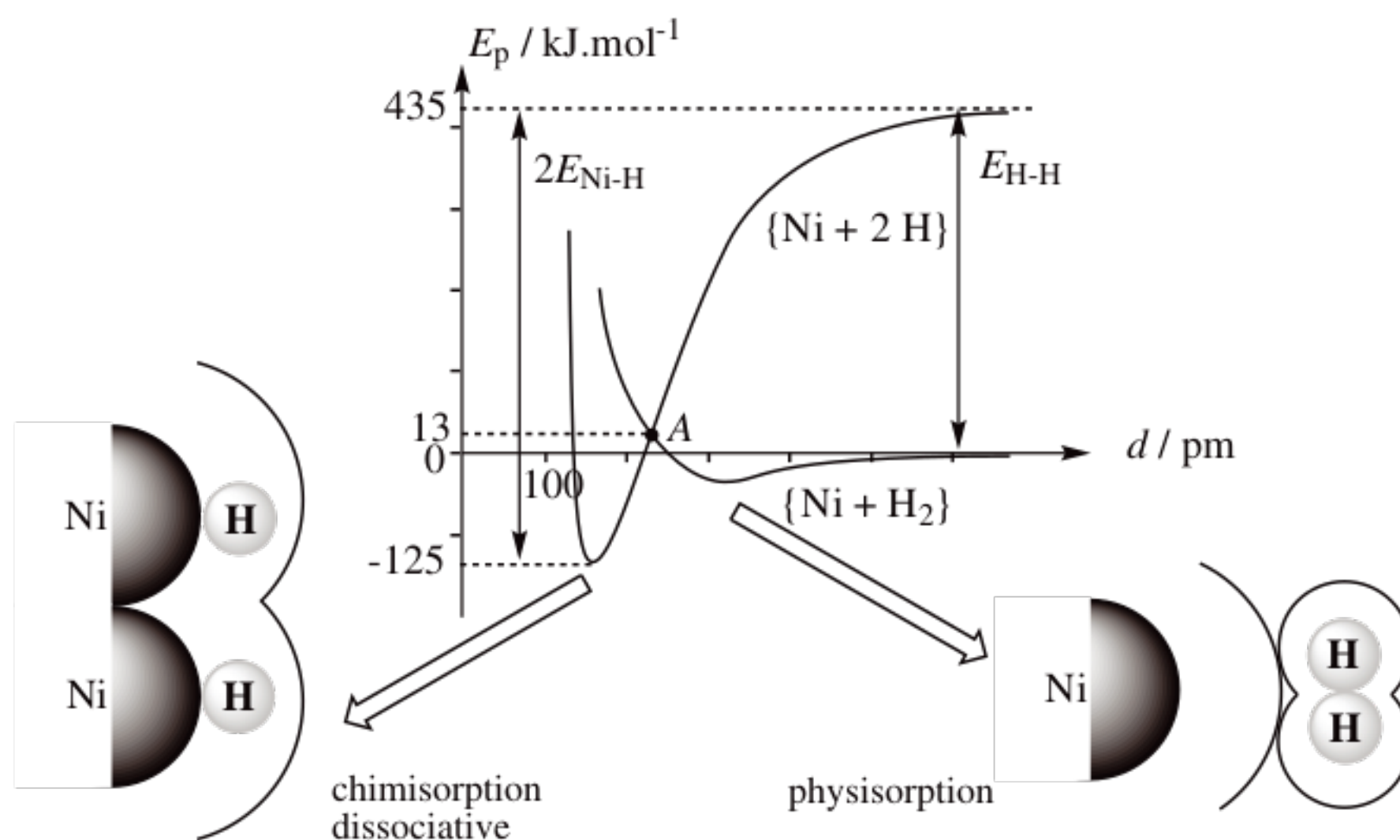


FIGURE 10.41 – Énergie potentielle de $\{2\text{Ni} + \text{H}_2\}$ et $\{2\text{Ni} + 2\text{H}\}$ en fonction de d

Les deux courbes d'énergie potentielle se croisent en un point A permettant d'établir un processus continu de l'état physisorbé vers l'état chimisorbé. L'énergie de ce point A vaut

$13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et apparaît comme l'état de transition du processus $\text{H}_{2,\text{physisorbé}} \rightarrow \text{H}_{2,\text{chimisorbé}}$.

Réaction en surface du catalyseur

L'interaction d'un alcène avec les métaux utilisés en catalyse d'hydrogénation peut se décrire de la manière simplifiée suivante. Les électrons libres du métal (voir sur ce point l'activité documentaire du chapitre 7, *Orbitales moléculaires*), peuplent les orbitales π^* des molécules d'alcènes qui s'adsorbent. Ce processus se traduit par un affaiblissement de la liaison $\text{C}=\text{C}$. D'autre part, les métaux utilisés sont connus pour former des hydrures $\text{M}-\text{H}$ qui ont la propriété d'être de stabilité intermédiaire : suffisamment stables pour se former de façon notable mais insuffisamment stables, ce qui leur permet de réagir avec les molécules d'alcène adsorbées. La réaction peut se produire et le composé réduit est ensuite désorbé et diffuse loin du catalyseur (figure 10.42), laissant la place à d'autres molécules d'alcène et de dihydrogène.

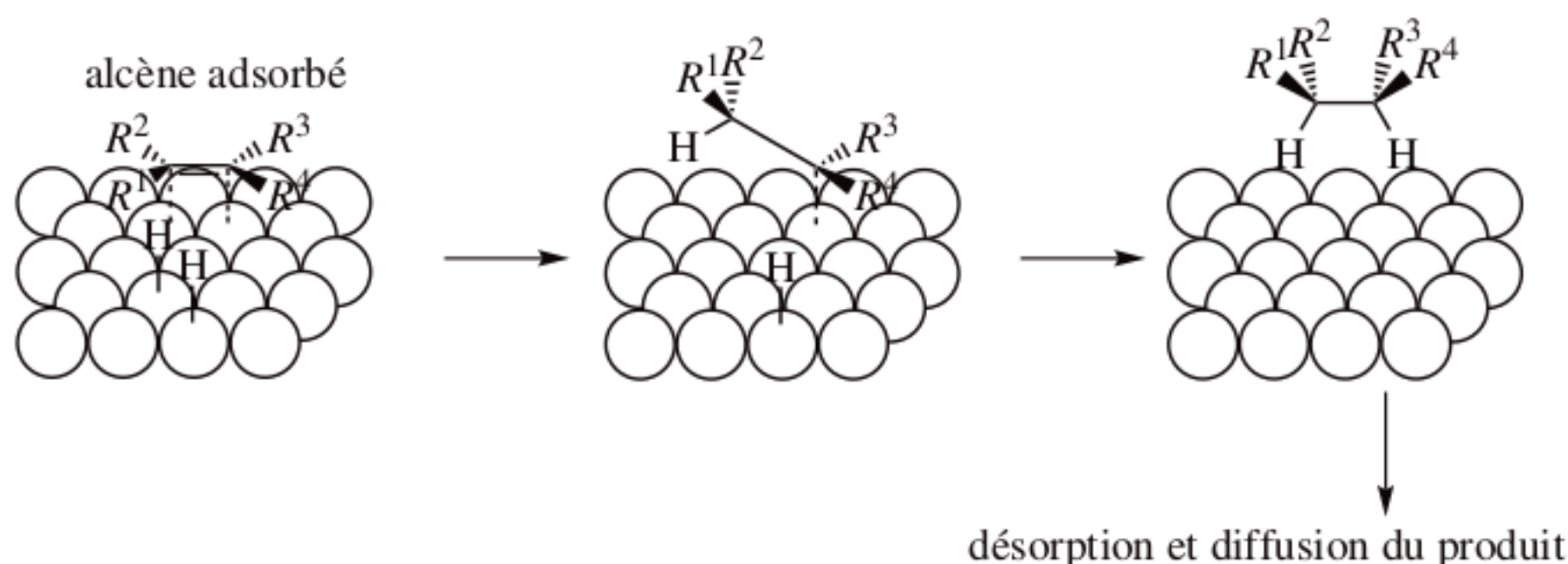


FIGURE 10.42 – Schématisation du processus catalytique sur la surface de nickel

L'interaction de la molécule d'alcène avec la surface du catalyseur s'effectue de manière préférentielle par la face la moins encombrée et les deux atomes d'hydrogène se fixent sur les atomes de carbone de l'alcène par la même face : ce qui explique la stéréospécificité de la réaction d'hydrogénation catalytique.

3.4 Hydrogénation des alcynes

Les alcynes, hydrocarbures présentant une triple liaison $\text{C}\equiv\text{C}$ peuvent subir une réduction analogue à celle des alcènes par hydrogénation catalytique (figure 10.43).

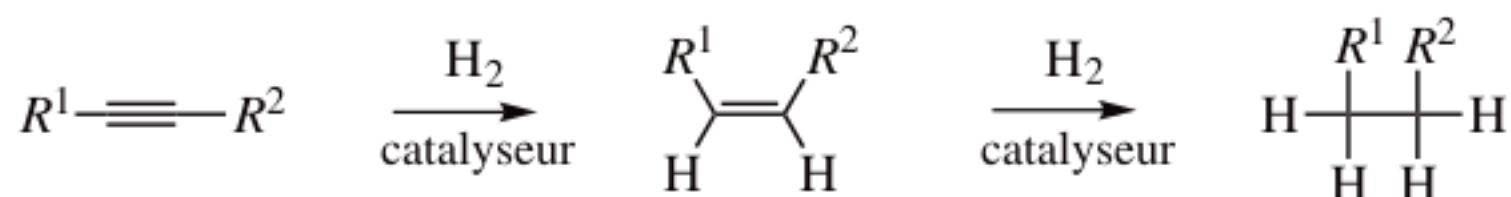


FIGURE 10.43 – Schéma général de l'hydrogénation totale des alcynes

Les catalyseurs employés pour hydrogéner les alcènes (nickel, palladium, platine) permettent de réaliser la réaction d'hydrogénation des alcynes en alcènes : il est difficile de s'arrêter à la formation des composés éthyléniques intermédiaires avec ces catalyseurs en raison de la faible différence de vitesse des deux réactions successives (alcyne $\rightarrow$ alcène et alcène $\rightarrow$ alcane). Il est toutefois possible de s'arrêter au stade de l'alcène en utilisant des catalyseurs

moins performants. C'est le cas par exemple du palladium de LINDLAR, catalyseur solide préparé à partir de palladium, de carbonate de calcium CaCO_3 et *empoisonné* par la quinoléine ou le plomb. Les faces cristallographiques susceptibles d'adsorber les réactifs sont ainsi moins actives et induisent une **chimiosélectivité** de la réaction : les alcynes sont hydrogénés en alcènes dans ces conditions opératoires, la vitesse d'hydrogénation alcène $\rightarrow$ alcane est très faible devant celle de la première hydrogénation (alcyne $\rightarrow$ alcène). Il est ainsi possible d'arrêter la réaction d'hydrogénation après consommation d'un équivalent de dihydrogène (mesuré par volumétrie) et d'isoler l'alcène. La réaction est diastéréosélective : l'alcène formé est très majoritairement l'alcène *Z*; un exemple est proposé figure 10.44.

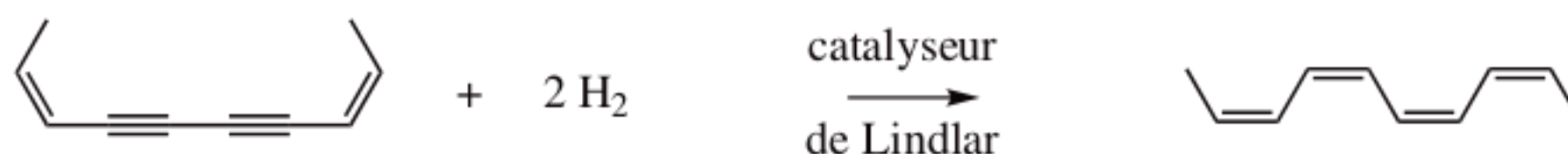


FIGURE 10.44 – Hydrogénation chimiosélective et diastéréosélective d'un alcyne

4 Oxydation des dérivés éthyléniques

Les réactions d'addition sur les alcènes ont permis de mettre en lumière des processus régiosélectifs et stéréosélectifs. La réactivité des alcènes est très riche et d'autres réactions électrophiles sont également possibles, avec les dihalogènes par exemple. Nous examinons ici une oxydation présentée figure 10.45 qui permet la transformation d'un alcène en oxacyclopropane, étheroxyde cyclique dont le cycle est composé de deux atomes de carbone et d'un atome d'oxygène ; communément appelé **époxyde** ou oxirane.

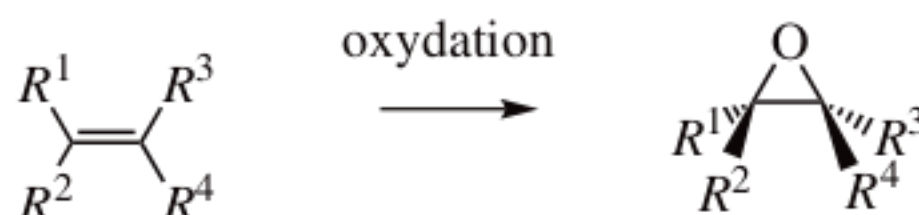


FIGURE 10.45 – Principe de la transformation d'un alcène en époxyde

4.1 Époxydation par un peroxyacide

Les composés présentant une simple liaison « peroxy » O–O sont le plus souvent des oxydants de fort potentiel standard d'oxydoréduction ($E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,76 \text{ V}$). Dans le peroxyde d'hydrogène HO–OH ou les peroxydes de dialcyle RO–OR, l'atome d'oxygène est au nombre d'oxydation –I. Les peroxyacides, aussi appelés acides peroxycarboxyliques ou **peracides**, possèdent eux aussi une liaison simple O–O ; les réactifs les plus couramment utilisés sont proposés figure 10.46. Parmi eux, l'acide 3-chloroperoxybenzoïque ou *méto*-chloroperoxybenzoïque (*m*-CPBA) est un solide cristallisé, donc aisément manipulable.

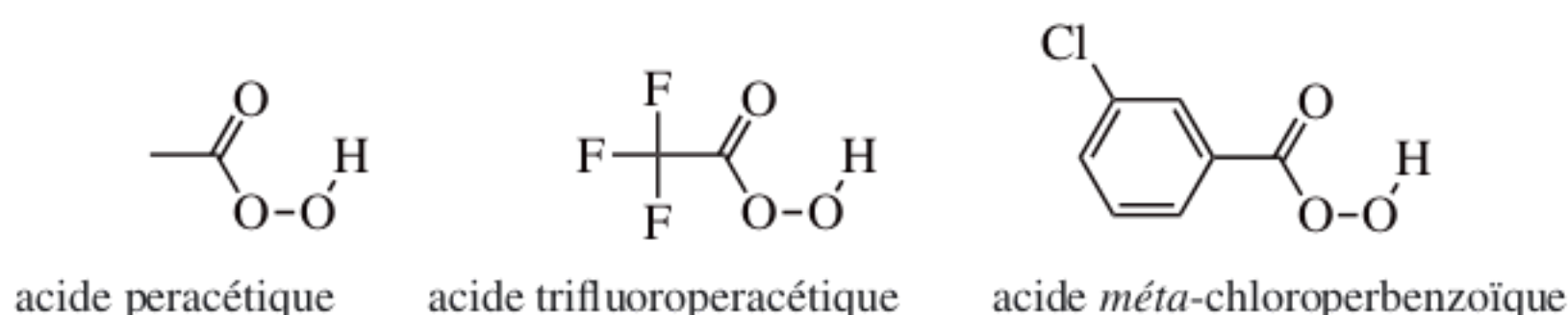


FIGURE 10.46 – Exemples de peroxyacides

Équation de réaction, stéréosélectivité et exemples

Les peroxyacides réagissent avec les doubles liaisons C=C des composés éthyléniques et les convertissent en oxacyclopropanes. L'équation de la réaction (découverte en 1909 par N. PRILESCHAJEW), dans le cas général, est présentée figure 10.47.

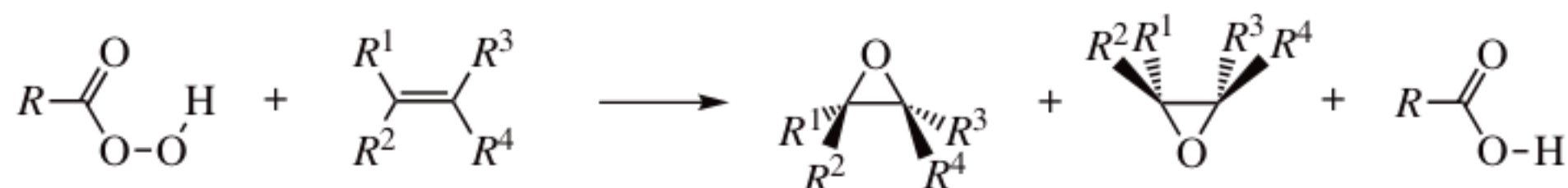


FIGURE 10.47 – Réaction d'époxydation d'un composé éthylénique par un peroxyacide
La réaction est une *syn*-addition : les deux liaisons C–O formées sont du même côté du plan de la double liaison oxydée. Un exemple est proposé figure 10.48.

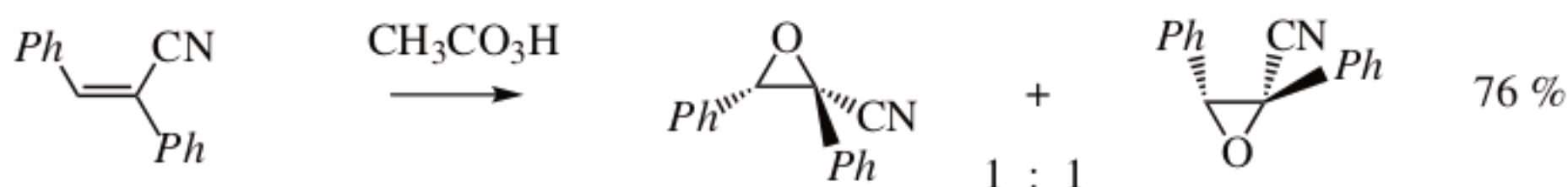


FIGURE 10.48 – Exemple de réaction d'époxydation d'un composé éthylénique
Lorsque les deux faces de la double liaison ne sont pas équivalentes, la réaction présente une **stéréosélectivité** faciale. Les résultats expérimentaux montrent des comportements variables selon la nature des substituants portés par l'alcène. Lorsqu'une des faces de l'alcène est encombrée par des groupes alkyles, l'époxyde se forme sur la face la moins encombrée de la double liaison. Cependant si une des deux faces est occupée en position allylique par un groupe hydroxyle (–OH), on observe la formation d'un époxyde dans lequel l'atome d'oxygène du cycle est positionné en *cis* par rapport au groupe –OH. Deux exemples illustrant ces aspects sont proposés figure 10.49.

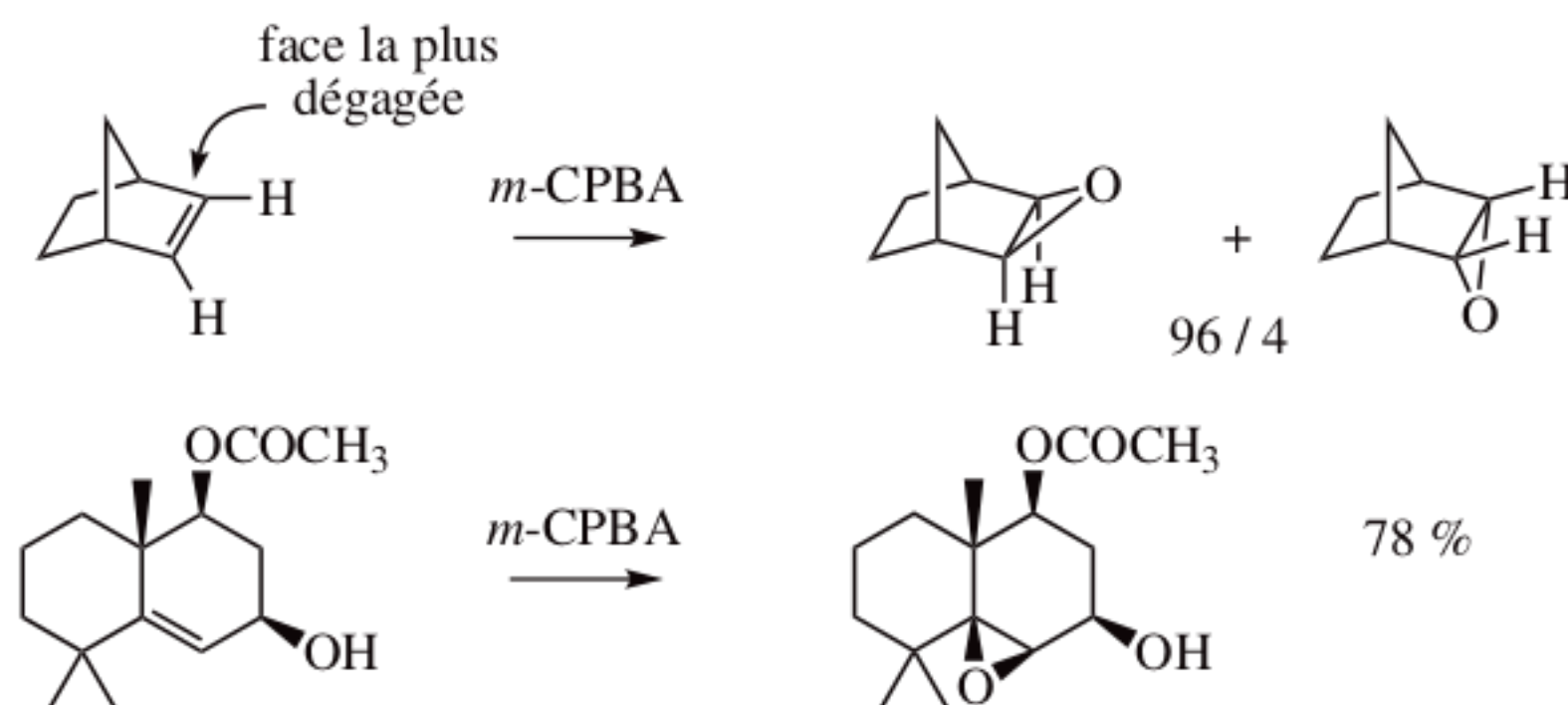


FIGURE 10.49 – Stéréosélectivité faciale de l'époxydation vis-à-vis d'un composé éthylénique

Mécanisme réactionnel

Plusieurs faits expérimentaux permettent de supposer que le mécanisme réactionnel est concerté (situation analogue à la réaction d'hydroboration), s'identifiant à l'équation de la réac-

tion. En effet :

- un changement de solvant n'a que peu d'influence sur la vitesse de la réaction ;
- aucun intermédiaire ionique n'a pu être mis en évidence ;
- la réaction est une *syn*-addition stéréosélective.

Les flèches de mouvements électroniques présentées figure 10.50 modélisent cet acte élémentaire. Remarquons le rôle original que joue l'atome d'oxygène du peracide, ici électrophile et non nucléophile comme habituellement. Cette réactivité particulière est liée à la faible énergie de la liaison O-O, combinée avec la présence d'un groupe nucléofuge voisin ($R\text{-COO}^-$).

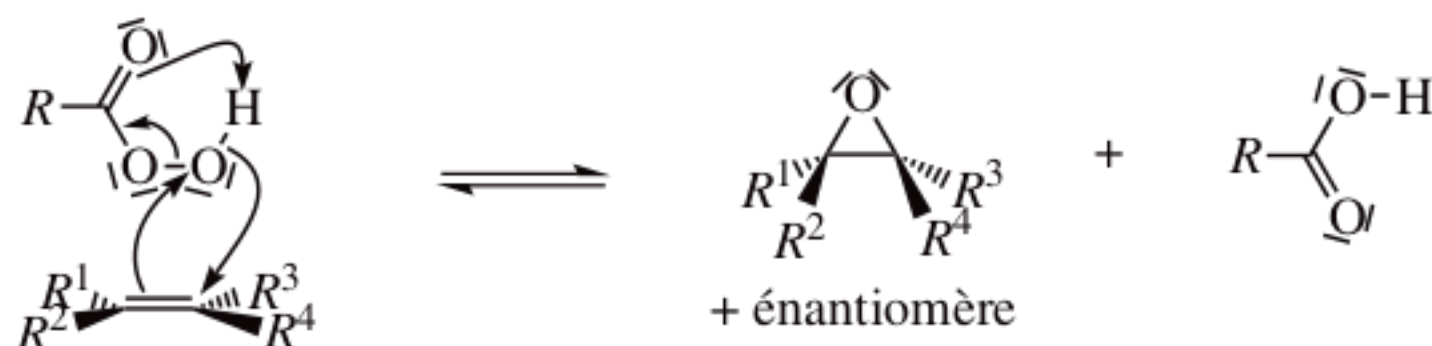


FIGURE 10.50 – Mécanisme de l'époxydation d'un composé éthylénique par un peroxyacide
Ce mécanisme permet d'expliquer la stéréosélectivité faciale lorsque l'alcène porte un groupe hydroxy en position allylique. En ce cas particulier, il existe une liaison hydrogène entre le groupe hydroxyle et un atome d'oxygène du peroxyacide qui n'est présente que lorsque le peroxyacide approche de l'alcène par la face qui porte le groupe hydroxyle (voir figure 10.51).

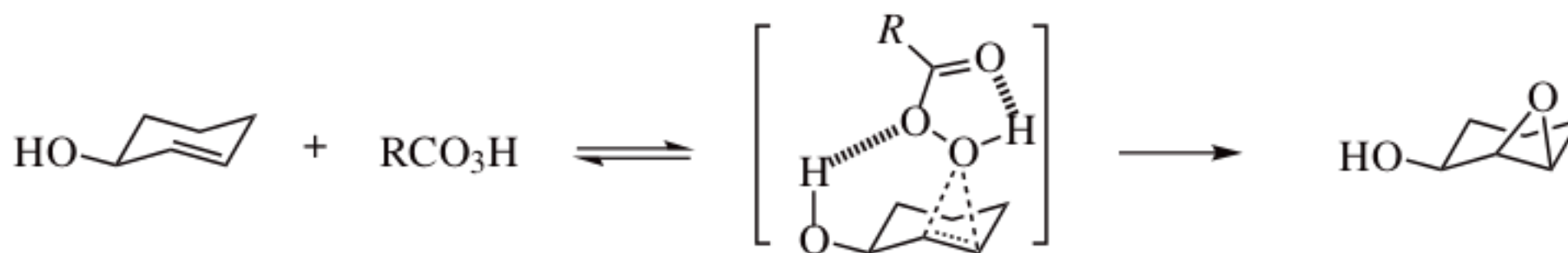


FIGURE 10.51 – Interprétation de la stéréosélectivité faciale de l'époxydation

Cette interaction supplémentaire stabilise l'état de transition *cis* par rapport à l'état de transition *trans* et augmente la constante de vitesse du processus.

Influence des substituants de la double liaison et de la nature du peroxyacide

Les constantes de vitesse relatives de la réaction d'époxydation d'un alcène par l'acide peroxyéthanoïque, dans l'acide éthanoïque à 26 °C (constantes ramenées à 1 pour l'éthène) sont rassemblées dans le tableau 10.6 :

Alcène	formule	k_{rel}
éthène	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	1
propène	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	22
2-méthylpropène	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	484
2-méthylbut-2-ène	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_3)$	6526

TABLE 10.6 – Constantes de vitesses relatives de la réaction d'époxydation d'un alcène

On constate expérimentalement que la vitesse de la réaction augmente lorsque la double

liaison est substituée par des groupes alkyles. L'effet est identique lorsque les atomes de carbone de l'alcène sont substitués par des groupes électrodonneurs. De même, la réaction est accélérée lorsque le peroxyacide porte des groupes électroattracteurs par exemple le groupe trifluorométhyle $-\text{CF}_3$. Ces observations expérimentales indiquent que le peroxyacide joue le rôle d'électrophile et l'alcène le rôle de nucléophile dans le mécanisme de la réaction.

4.2 Réactivité des époxydes

De façon générale, les étheroxydes sont des espèces peu sensibles aux nucléophiles (ils servent de solvants lors de la préparation des organomagnésiens mixtes) ; les époxydes, par contre, peuvent subir facilement une ouverture du cycle par rupture de la liaison carbone-oxygène, le doublet étant emporté par l'atome d'oxygène, plus électronégatif que le carbone. Cette réactivité est liée à la **tension du cycle** à trois atomes. En effet, les liaisons formant le cycle des époxydes font un angle entre elles voisin de 60° . Les atomes de carbone sont de type AX_4E_0 , tandis que l'atome d'oxygène est de type AX_2E_2 . Le polyèdre de coordination normal des atomes du cycle est donc le tétraèdre, pour lequel l'angle entre liaisons est proche de 109° . Cette tension interne conduit à faciliter l'ouverture des cycles à 3 atomes ; les réactions d'ouverture de cycles tendus présentent une diminution de leur enthalpie standard de réaction par rapport aux réactions identiques en série acyclique. De nombreux nucléophiles sont capables de réagir avec les époxydes, nous en présentons quelques exemples ci-dessous.

Hydrolyse en milieu basique

Lorsque le nucléophile est une molécule d'eau ou un ion hydroxyde en milieu aqueux, la réaction s'appelle une hydrolyse et conduit à un diol.

Les oxacyclopropanes s'hydrolysent en milieu acide ou basique pour fournir des diols pour lesquels les groupes hydroxyle sont en position relative 1,2 (diols vicinaux).

L'hydrolyse en milieu basique est conduite dans le diméthylsulfoxyde $(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}$, solvant polaire aprotogène, permettant une bonne dissolution de l'hydroxyde de sodium. La stéréosélectivité de la réaction suggère l'existence d'un processus d'ouverture analogue à une substitution nucléophile du deuxième ordre ($\text{S}_\text{N}2$) sans activation préalable de l'atome d'oxygène du cycle (figure 10.52) qui s'effectue avec inversion de configuration de l'atome de carbone.

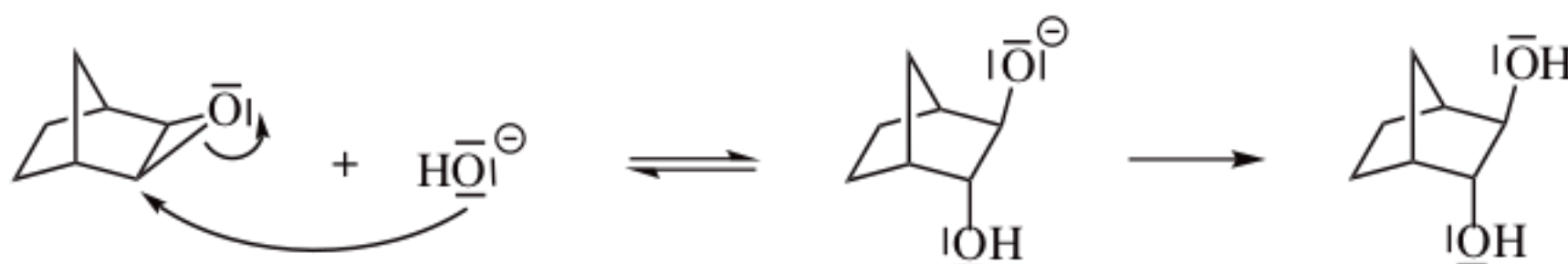


FIGURE 10.52 – Mécanisme de l'hydrolyse en milieu basique d'un oxacyclopropane

En raison de l'identité des substituants portés par les deux atomes de carbone à l'issue de la réaction (groupe $-\text{OH}$), la réaction ne présente pas de régiosélectivité.

Les réactions précédentes permettent d'établir un schéma global de synthèse des diols-1,2 à partir des composés éthyléniques par la séquence époxydation-hydrolyse. Compte tenu

de la *syn*-addition lors de la synthèse de l'époxyde puis de l'inversion de configuration de l'atome de carbone lors de l'ouverture du cycle, le résultat global correspond à une *anti*-dihydroxylation, résumée sur le schéma de la figure 10.53.

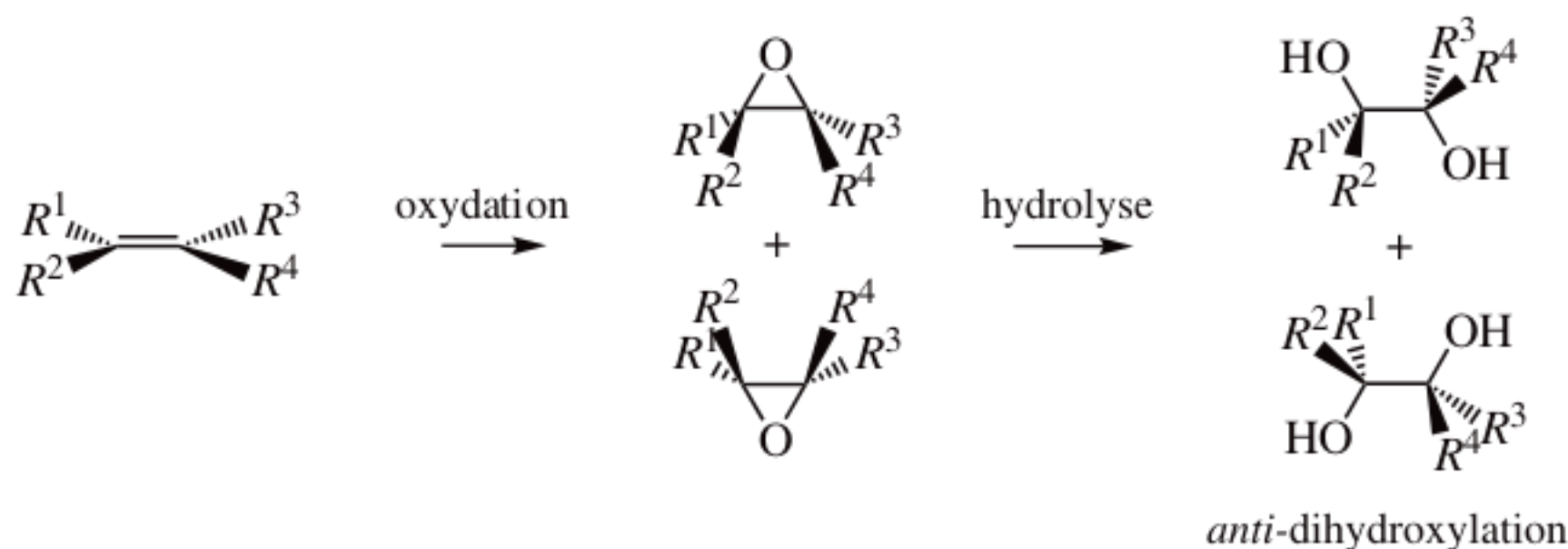


FIGURE 10.53 – Analyse stéréochimique de l'*anti*-dihydroxylation des alcènes

Exercice résolu

Formation de diols

Proposer une méthode d'obtention des diols de la figure ci-dessous à partir du (Z)-but-2-ène. Quelle est la relation d'isomérisie entre ces deux diols ?



Réponse :

Les diols correspondent à une *anti*-dihydroxylation sur le Z-but-2-ène. Ils peuvent être obtenus par la séquence époxidation-hydrolyse. Ces diols sont dans une relation d'énantiomérisie : ils sont images l'un de l'autre.

Ouverture des époxydes par les organomagnésiens mixtes

Les époxydes peuvent subir également une ouverture du cycle par rupture de la liaison carbone-oxygène sous l'effet d'un nucléophile tel qu'un organomagnésien mixte.

Équation de réaction et conditions opératoires

La réaction d'ouverture d'un époxyde par un organomagnésien mixte conduit, après hydrolyse, à la formation d'un alcool.

L'équation de la transformation est présentée figure 10.54.

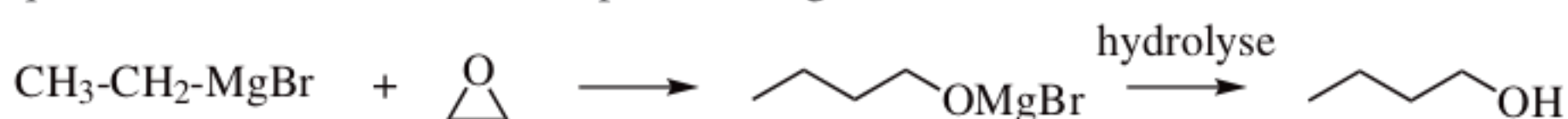


FIGURE 10.54 – Transformation d'un époxyde avec un organomagnésien mixte

La réaction permet de synthétiser des alcools primaires avec une augmentation de deux atomes de carbone de la chaîne carbonée, alors que l'addition de méthanal, seule méthode de synthèse d'un alcool primaire examinée jusqu'ici, ne permettait l'augmentation de la chaîne carbonée que d'une seule unité. Un exemple est proposé figure 10.55.

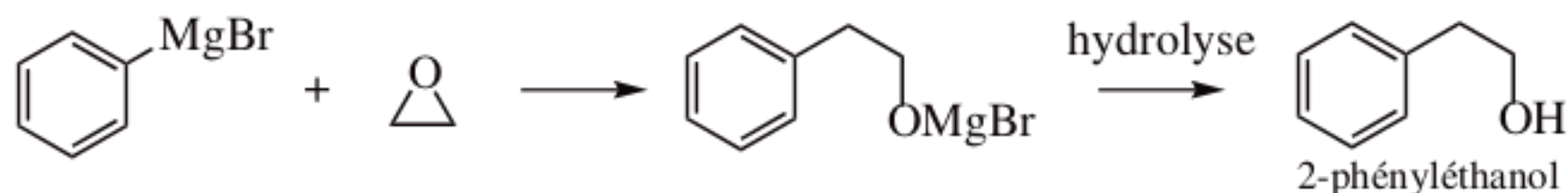


FIGURE 10.55 – Préparation du 2-phényléthanol par ouverture d'un époxyde

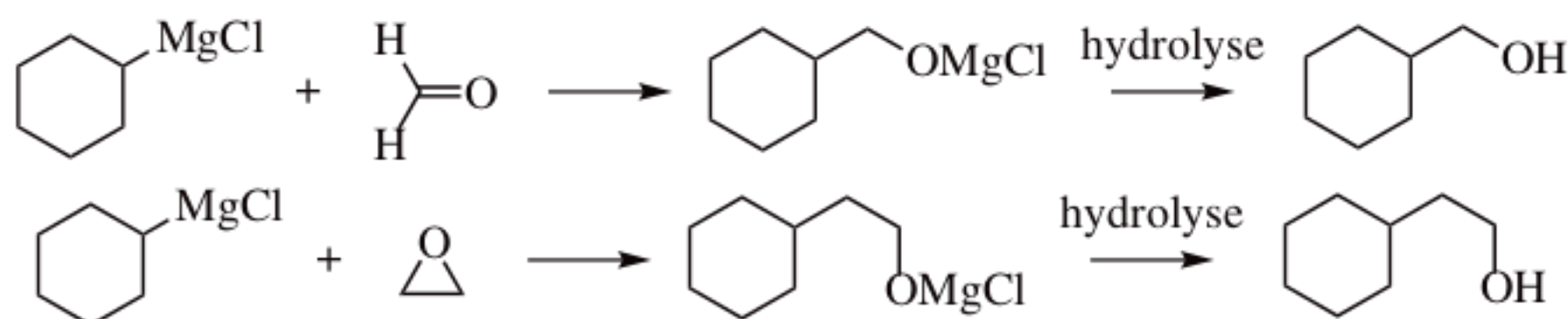
Exercice résolu

Rétrosynthèse d'alcool primaire

Proposer des réactifs pour synthétiser le cyclohexylméthanol et le 2-cyclohexyléthan-1-ol à partir de chlorure de cyclohexylmagnésium

Réponse :

Dans les deux cas, il s'agit de synthétiser des alcools primaires. Dans le premier cas, la chaîne carbonée est augmentée d'une unité, par conséquent la réaction est réalisée avec du méthanal. Dans le second cas, la chaîne carbonée est augmentée de deux unités. La réaction est donc menée grâce à l'oxirane.



Mécanisme simplifié

L'étape-clé du mécanisme est une réaction de type substitution nucléophile, le groupe nucléofuge étant l'ion alcoolate (voir figure 10.56); l'ouverture du cycle tendu est facilitée par une complexation du magnésium avec un doublet non liant de l'époxyde (analogue à la complexation entre un éther et l'organomagnésien mixte). L'ion alcoolate obtenu est converti en alcool lors de l'hydrolyse acide.

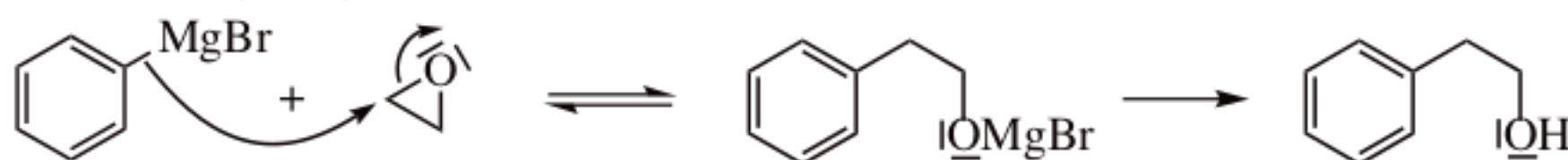


FIGURE 10.56 – Mécanisme de la réaction d'un époxyde avec un organomagnésien mixte
En raison de ce mécanisme de type S_N2 , la stéréosélectivité de la réaction est largement déterminée par l'approche du nucléophile en *anti* de la liaison carbone-oxygène rompue durant le processus, ce qui conduit à une inversion de configuration sur l'atome de carbone éventuellement stéréogène sur lequel réagit l'organomagnésien.

Régiosélectivité

L'étape de substitution nucléophile est très sensible à l'encombrement stérique de l'atome de carbone qui subit la substitution. Dans le cas d'époxydes dissymétriques, l'atome de carbone le moins encombré subit la substitution, comme cela est présenté dans le cas de la réaction de la figure 10.57.

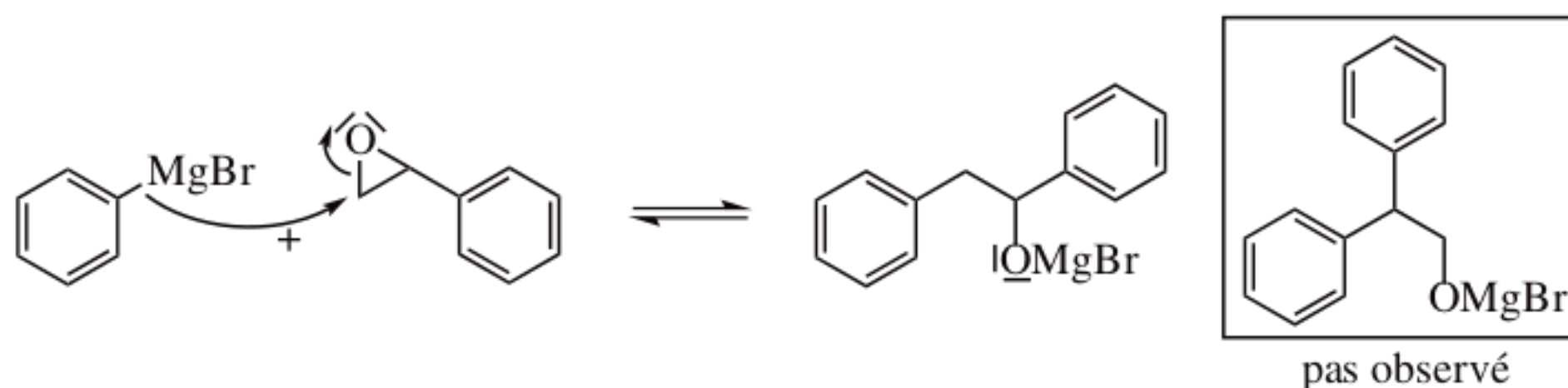


FIGURE 10.57 – Régiosélectivité de l'ouverture d'un époxyde

Autres substitutions nucléophiles sur les oxacyclopropanes

De nombreux autres nucléophiles peuvent ouvrir le cycle de l'époxyde; ces réactions présentent des régio- et stéréosélectivités variées selon les conditions employées (milieu acide ou basique) et la structure des époxydes. Des nucléophiles tels les ions cyanure (CN^-), les ions thiocyanate (SCN^-), les ions hydruure (H^- , issu d'un réducteur tel que LiAlH_4), les ions azoture (N_3^-) ou les amines (R-NH_2) sont capables d'effectuer la réaction d'ouverture des époxydes. Quelques exemples sont proposés figure 10.58.

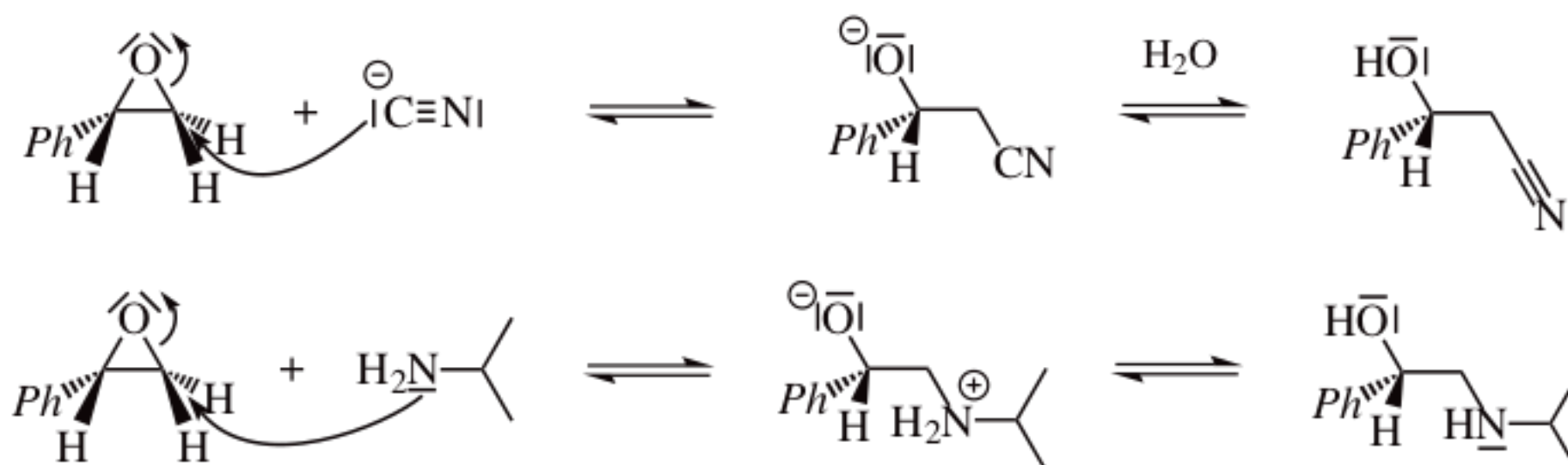


FIGURE 10.58 – Ouvertures régiosélectives d'époxydes par des nucléophiles variés

Dans le cas d'une réaction effectuée en milieu basique, la régiosélectivité de la réaction d'ouverture est gouvernée par l'encombrement stérique sur l'époxyde comme dans le cas des organomagnésiens mixtes. Le nucléophile réagit préférentiellement sur l'atome de carbone le moins substitué. La stéréosélectivité de la réaction est principalement déterminée par l'approche du nucléophile en *anti* de la liaison carbone-oxygène rompue durant le processus ce qui conduit à une inversion de configuration sur l'atome de carbone éventuellement stéréogène.