

## Chapitre 12

# Addition sur les hydrocarbures insaturés

## I Hydratation acido-catalysée : synthèse d'alcools substitués

### I.1 Présentation

*Bilan* : Exemple sur l'éthène :

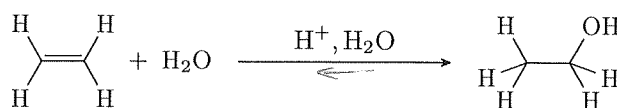


FIGURE 12.1 – Hydratation de l'éthène



$\text{H}^+$  est un catalyseur dans cette réaction. Cette réaction est appelée une hydratation, car on rajoute une molécule d'eau sur un alcène.

$\alpha$ ) **Rappel sur la déshydratation** : La déshydratation des alcools en alcène (donc la réaction inverse) est possible, comme vue en première année, mais elle nécessite des conditions beaucoup plus dures : acide sulfurique concentré et un chauffage intense.

*Si la réaction est facile dans un sens, alors elle est difficile dans l'autre sens ...*

$\beta$ ) **Attention !** Il faut être vigilant sur l'acide utilisé : le contre-ion ne doit pas être nucléophile, car il risque d'entrer en compétition avec l'eau lors de la deuxième étape. C'est par exemple le cas avec l'acide chlorhydrique concentré. L'acide généralement choisi est l'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

### Application :

Quel est le produit obtenu en utilisant de l'acide chlorhydrique concentré ? Donner son mécanisme.



## I.2 Régiosélectivité

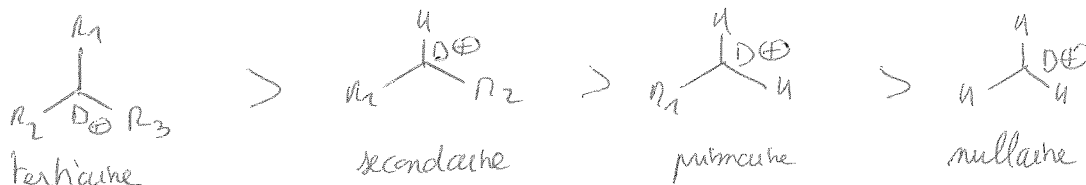
Lorsque l'on part du propène, deux carbocations sont possibles :



Le carbocation majoritaire est celui qui est le plus stable.

Rappels :

— Plus le carbocation est substitué (caractérisé par la classe du carbocation), plus il est stable.



Preuve : Les méthyls font des effets inductifs donneurs (par hyperconjugaison) qui stabilisent le carbocation.

— Attention aussi à la mésomérie, car cet argument prévaut sur la classe du carbocation (car mésomère  $>$  inductif). Plus un carbocation est stabilisé par mésomérie, plus il est stable.

On obtient alors la **règle de Markovnikov** :

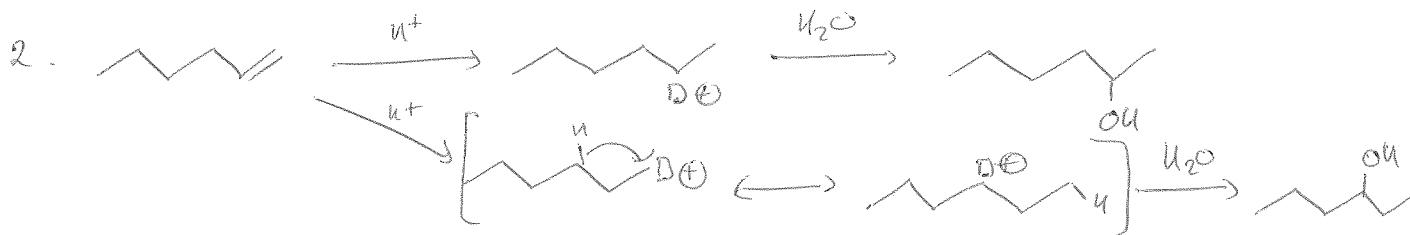
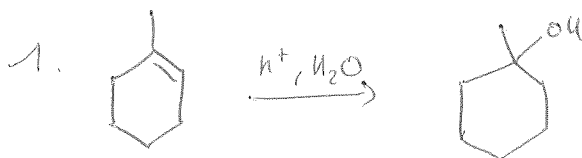
Lors de l'hydratation acido-catalysée d'un alcène, le produit majoritaire est celui issu du carbocation le plus stable.

Cette règle a été énoncée en 1869 par le chimiste russe Vladimir Markovnikov.

**Stéréosélectivité (HP) :** L'hydratation passe par un carbocation, donc il n'y a *a priori* pas de stéréosélectivité, l'attaque se faisant *a priori* de manière équiprobable.

**Application :**

- Donner le produit d'hydratation du 1-méthylcyclohex-1-ène.
- L'action de l'acide sulfurique à 85% dans l'eau sur l'hex-1-ène conduit à la formation de deux alcools : 70% d'hexan-2-ol et 30% d'hexan-3-ol. Interprétez les résultats expérimentaux en proposant un mécanisme.



### I.3 Réarrangements (ou transpositions) (HP)

**Remarque :** Les résultats suivants ne sont pas prédictibles, ils vous seront toujours données. Cependant, il pourrait vous être demandé de les analyser.

*Remarque :* Ces deux termes semblent maintenant équivalents. Réarrangement est beaucoup plus répandu, le terme de transposition a tendance à disparaître.

On observe parfois un produit inattendu :

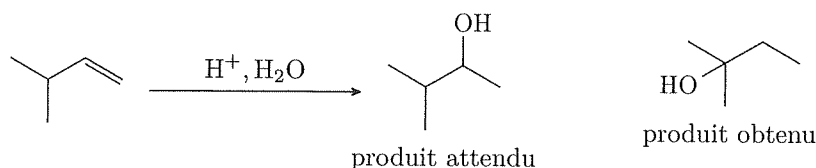
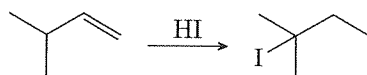


FIGURE 12.2 – Illustration de transposition

Comme il y a formation d'un carbocation, des réarrangements (ou transpositions) sont envisageables.

Dans notre cas, ce type de réaction est appelé un réarrangement de Wagner-Meerwein : réarrangement par migration 1,2 d'hydruure ou de groupement alkyle pour conduire au carbocation le plus stable.

*Exemple avec migration d'hydruure :*



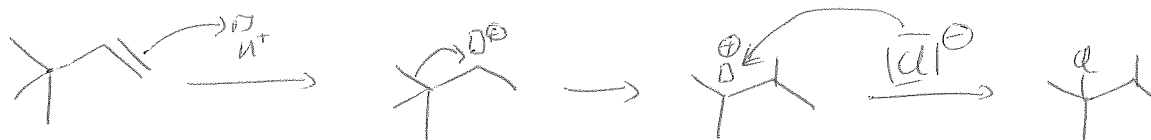
*Mécanisme :*



*Exemple avec migration d'alkyle :*



*Mécanisme :*



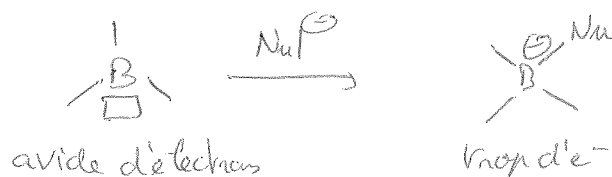
Les réarrangements de Wagner-Meerwein peuvent être difficiles à prédire : ils dépendent de nombreux facteurs (solvant, structure de l'alcène, conditions expérimentales).

## II Hydroboration-oxydation : synthèse d'alcools primaires

### II.1 Réactivité du bore

— Configuration électronique :  $Z = 5 : 1s^2 2s^2 2p^1$

- Electronegativité : 2.04 pour B ; 2.1 pour H ; 2.5 pour C : On retrouve un faible côté donneur d'hydrure.
- Le bore « n'est jamais content » :



- *Anecdote* : En réalité, on a pas de  $\text{BH}_3$  dans notre flacon, mais  $\text{B}_2\text{H}_6$  car il se dimérise. Il faut  $\text{Me}_2\text{S}$  pour le séparer.

Montrer comment  $\text{B}_2\text{H}_6$  est en Lewis, avec des "liaisons H" intramoléculaires. Car on a quasiment des  $\text{H}^-$  qui viennent "combler" la lacune.

## II.2 Hydroboration

### II.2.a Bilan et mécanisme

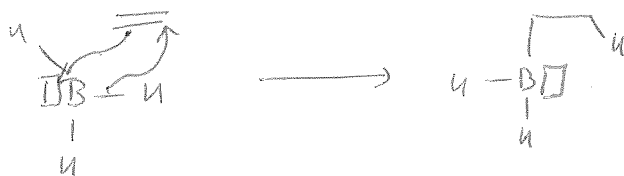


FIGURE 12.3 – Mécanisme de la réaction entre  $\text{BH}_3$  et l'éthène

Les liaisons C-B et C-H se rompent et se forment en une seule étape : c'est un mécanisme **concerté**.

Du point de vue de l'éthène, la réaction a permis d'ajouter un atome d'hydrogène sur un atome de carbone et un atome de bore sur l'autre atome de carbone : on parle d'**hydroboration**. Le produit obtenu est appelé un **alkylborane**.

Le produit obtenu peut encore réagir deux fois afin de former un trialkylborane.

### II.2.b Régiosélectivité

L'intérêt de la réaction d'hydroboration par rapport à l'hydratation réside dans sa régiosélectivité. Lorsque l'alcène est dissymétrique, l'atome de bore ne se fixe pas indifféremment sur les deux atomes de carbone qui portent la double liaison.

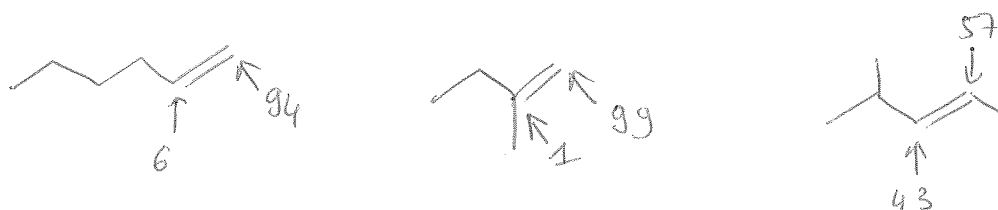


FIGURE 12.4 – Proportions des sites de fixation du bore

L'hydroboration est régiosélective : l'atome de bore se fixe préférentiellement sur l'atome de carbone le moins encombré.

**Remarque :** Plus le borane est encombré, meilleure est la sélectivité.

**Séréosélectivité (HP) :** Par le fait que la réaction soit concertée, l'hydroboration est une addition syn : l'addition du bore et de l'hydrogène se fait du même côté de la molécule.

### II.3 Hydrolyse oxydante

Maintenant, la seule liaison un peu réactive est la liaison C-B. On va jouer dessus.

*Principe général de l'oxydation/migration :*

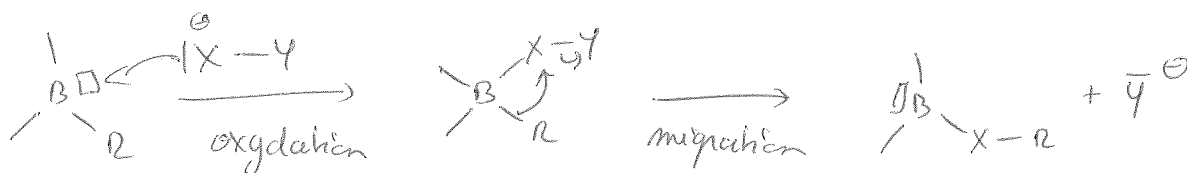
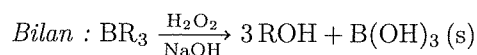
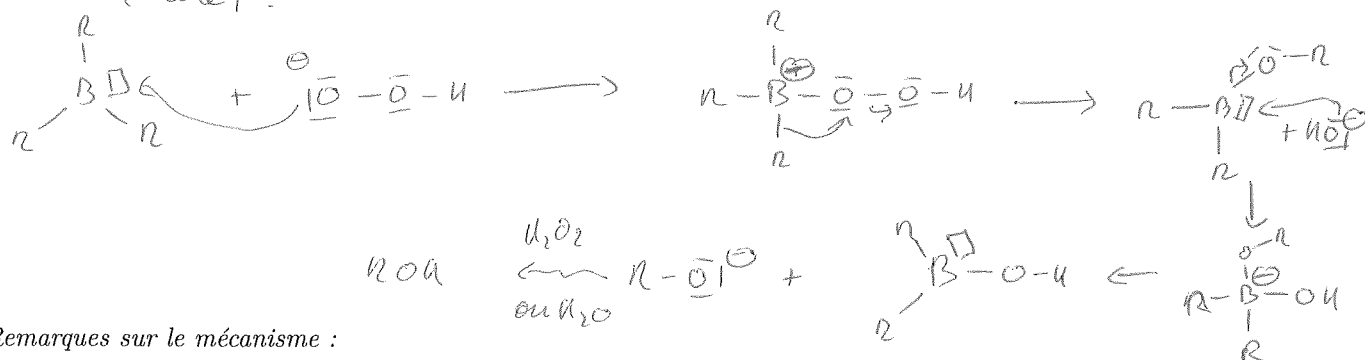


FIGURE 12.5 – Oxydation-migration

Dans notre cas :



Mécanisme (rare) !



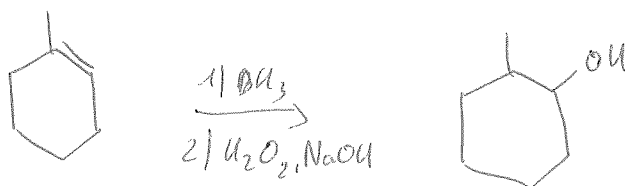
Remarques sur le mécanisme :

- D'où vient  $\text{HOO}^-$  ? De  $\text{H}_2\text{O}_2$  qui a été déprotonné par  $\text{NaOH}$  ( $\text{pK}_A (\text{H}_2\text{O}_2 / \text{HOO}^-) = 11.6$ )  
Parfois, aucune base n'est mentionnée, les auteurs sont parfois un peu négligeants.
- Pourquoi aller jusqu'à  $\text{B(OH)}_3$  ? Car le bore est finalement content, deux formes mésomères sont possibles :  $\text{HO-B(OH)}_2$  et  $\text{HO}^+-\text{B}^-(\text{OH})_2$ .
- On a réussi à synthétiser l'alcool le moins substitué. Cette régiosélectivité est qualifiée d'anti-Markovnikov.

**Séréosélectivité (HP) :** L'hydrolyse oxydante conserve la stéréosélectivité, donc le H et le OH sont du même côté de la molécule.

**Application :**

Donner le produit d'hydroboration + oxydation du 1-méthylcyclohex-1-ène.



### III Alcène - alcool - dérivé halogéné : diverses réactions

#### III.1 Protection d'un alcool par le dihydropyrane

Bilan :

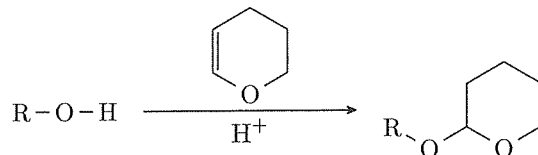
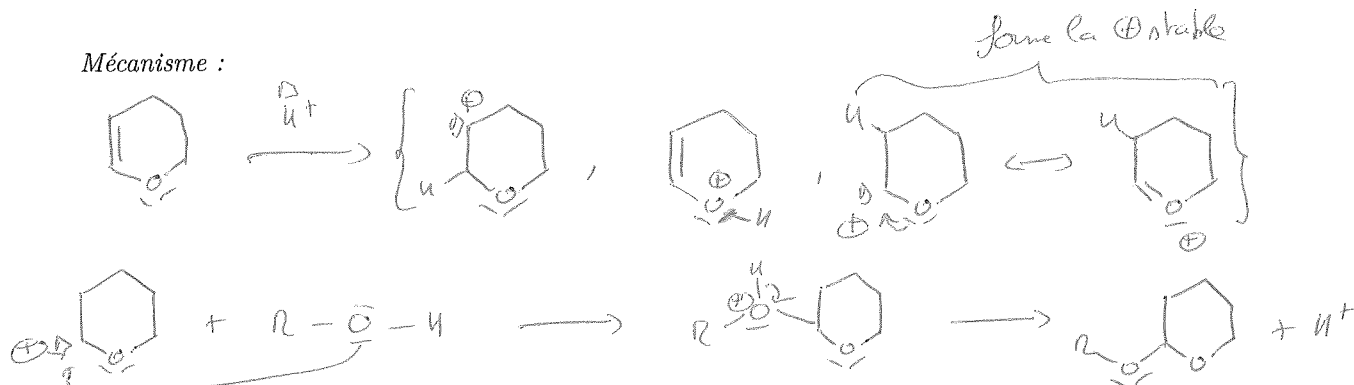


FIGURE 12.6 – Protection d'un alcool par le DHP

Mécanisme :



Déprotection : Il suffit d'une hydrolyse en milieu acide ( $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Remarque (un peu HP) : La réaction d'hydratation peut être étendue à tous les alcools.

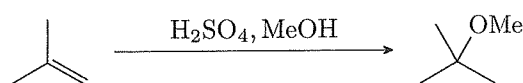


FIGURE 12.7 – Hydratation des alcènes avec un alcool

#### III.2 Addition de HX sur un alcène

Comme vu précédemment, il est possible d'ajouter HX (X un halogène) sur un alcène.

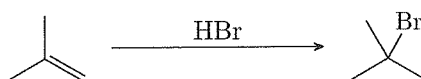


FIGURE 12.8 – (Mono)Halogénéation d'un alcène

Ce point a déjà été beaucoup développée au début du chapitre.

#### III.3 Addition de $\text{X}_2$ sur un alcène (HP)

Bilan :

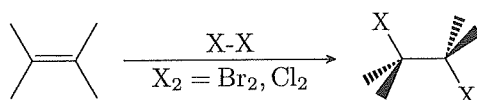


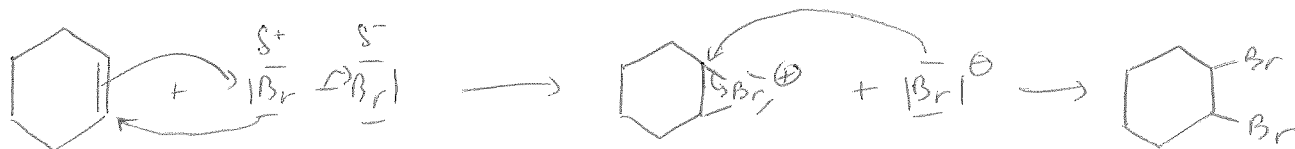
FIGURE 12.9 – Dihalogénéation d'un alcène

Remarques :

— Fonctionne mal avec l'iode

- Réaction trop violente avec  $F_2$  (souvent de manière explosive)

*Mécanisme* : Exemple sur le cyclohexène.



*Remarques* :

- $Br_2$  est assez gros pour se polariser et faire apparaître des charges partielles. C'est le même principe que les interactions de London.
- Ce principe de formation d'un cycle à 3 à partir d'un alcène puis ouverture sera revu avec les époxydes.
- Avec  $Cl_2$ , le mécanisme est un peu différent.

### III.4 De $RX$ à alcène voire alcyne

#### III.4.a Rappels de sup : l'élimination E2

Rappels :

- Passage d'un dérivé halogéné à un alcène, si on a une base forte et un H en alpha du carbone du dérivé halogéné.
- Régiosélectivité : suit la règle de Zaitsev
- Mécanisme : le H et l'halogène doivent être en anti.

Rappeler au pire les règles de Zaitsev. 1. Système conjugué ; 2. alcène le plus substitué ; 3. alcène E plutôt que Z.

#### III.4.b Formation d'alcyne par double E2 (Rare)

*Bilan* :

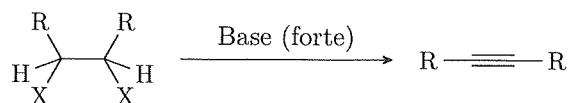


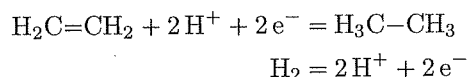
FIGURE 12.10 – Double E2

*Mécanisme* : Deux mécanismes E2

*Remarque* : Si R stabilise l'alcène/alcyne (formation d'un système conjugué), la base n'est pas obligé d'être très forte (ex :  $NaOH$ ) ; dans tous les autres cas, on utilise une base forte, comme le LDA (lithium diisopropylamide).

## IV Hydrogénation : jongler entre simple, double et triple liaison

Pour transformer une double liaison carbone-carbone en liaison simple, il faut ajouter un atome d'hydrogène sur chaque atome de carbone, soit globalement  $H_2$ . La réaction est appelée **hydrogénation**. Il s'agit d'une réduction, les demi-équations étant :

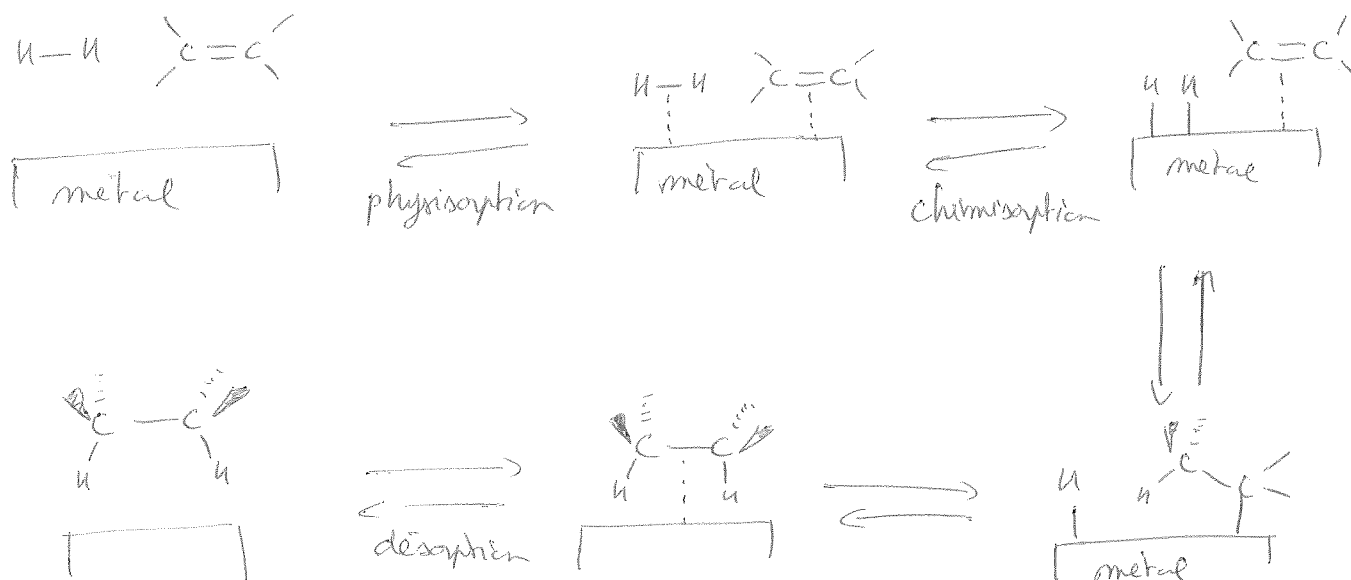


La liaison H-H est difficile à rompre ( $D(\text{H}-\text{H}) = 436 \text{ kJ/mol}$ ). Pour contourner ce problème, nous pouvons utiliser une catalyse.

## IV.1 Hydrogénation en catalyse hétérogène

L'astuce pour abaisser la barrière d'activation consiste à former des liaisons avec les atomes d'hydrogènes qui soient suffisamment faibles pour être rompues par la suite. La réalisation pratique consiste à utiliser un métal parmi le nickel (Ni), le palladium (Pd) et le platine (Pt).

### IV.1.a Mécanisme



- La première étape est l'approche des réactifs jusqu'à la surface du catalyseur par l'établissement d'interactions de faible énergie. C'est la physiosorption.
- Puis il se déroule un changement de structure électronique, les liaisons chimiques se forment entre les molécules et la surface au cours d'une étape nommée chimiosorption.

### IV.1.b Régiosélectivité et stéréosélectivité

$\alphaRégiosélectivité : La double liaison la plus simple à hydrogéner est la double (ou triple) liaison la moins substituée.$

$\betaCas des cycles aromatiques : Il est vraiment très compliqué d'hydrogéner un cycle aromatique car c'est vraiment très stable.$

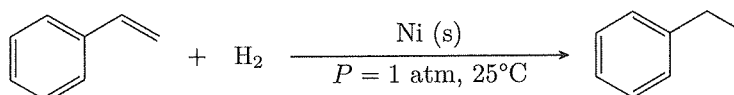


FIGURE 12.11 – Hydrogénation du styrène

$\gammaStéréosélectivité : Les deux atomes sont fixés du même côté de la double liaison initiale (addition syn). La réaction est stéréospécifique.$

### IV.1.c Préparation des métaux (HP)

L'idée principale est d'avoir une grande surface, et si possible une faible épaisseur à cause du coût de certains métaux.

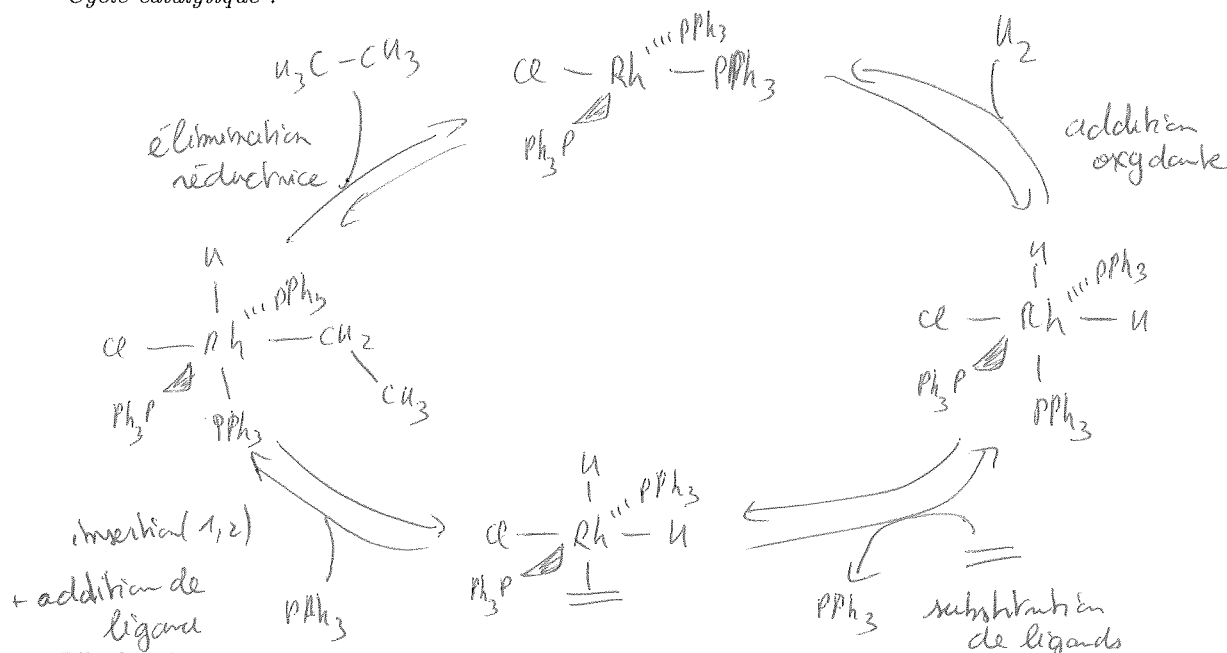
$\alpha$ ) **Pd/C** : Du palladium est déposé à la surface de charbon actif. Le palladium coûtant très cher, ce procédé permet d'en déposer très peu en ayant une faible épaisseur.

$\beta$ ) **Nickel de Raney** : Le nickel de Raney est préparé à partir d'un alliage aluminium / nickel 1 : 1 en poudre. L'aluminium de cet alliage est dissous dans une solution concentrée (jusqu'à 5 mol/L) d'hydroxyde de potassium (potasse). Tout l'aluminium part alors sous forme de  $\text{Al(OH)}_4^-$ , ce qui laisse alors beaucoup de "trous" dans la structure, augmentant alors grandement la surface.

## IV.2 Hydrogénation en catalyse homogène

*Remarque* : Le cycle n'est pas à connaître, mais vous devez pouvoir l'exploiter.

*Cycle catalytique :*



L'hydrogénation est également possible en catalyse homogène, en utilisant des complexes de métaux de transition. Cette méthode ouvre la voie aux hydrogénations énantiosélectives.

## IV.3 Hydrogénation des alcynes

Il est possible d'hydrogéner une triple liaison en plaçant un alcyne en présence de dihydrogène et d'un catalyseur métallique, tout comme les alcènes. La difficulté vient du fait que l'alcène formé par une première hydrogénation, peut lui aussi subir une hydrogénation pour donner l'alcane. Ainsi, l'hydrogénation des alcynes mène à un alcane.

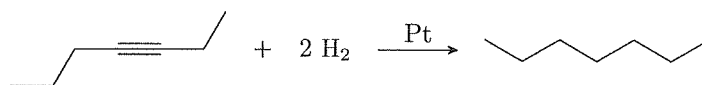


FIGURE 12.12 – Hydrogénation de l'hept-3-yne sur platine

Pour parvenir à s'arrêter à l'alcène, il a fallu rendre le catalyseur moins efficace, nous disons alors qu'il a été **empoisonné**. C'est le cas du **palladium de Lindlar**.

*Composition (HP)* : Il s'agit de palladium déposé sur du carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ), traité par de l'acétate de plomb ( $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ ) et de la quinoléine.

L'hydrogénation de l'hept-3-yne sur catalyseur de Lindlar permet d'obtenir 100% de (Z)-hept-3-ène.

L'hydrogénation des alcynes sur palladium de Lindlar permet la formation de doubles liaisons de configuration Z.

*Récapitulatif :*

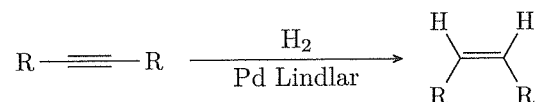


FIGURE 12.13 – Hydrogénation par le palladium de Lindlar

*Remarque (HP)* : Si vous voulez obtenir l'alcène (E), il faut faire la réaction de Birch.

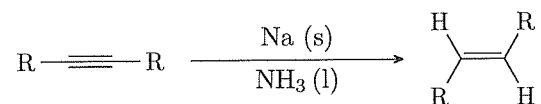


FIGURE 12.14 – (HP) Réaction de Birch