

Chapitre ORG 11

Réactivité des alcènes

Sommaire

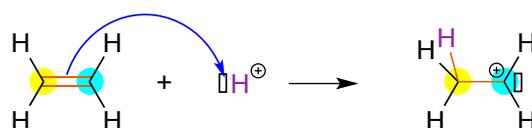
- I. Hydratation : synthèse d'alcools substitués**
 - I.1. Bilan et cinétique
 - I.2. Régiosélectivité
 - II. Hydroboration-oxydation : synthèse d'alcools primaires**
 - II.1. Réactivité du borane
 - II.2. Régiosélectivité
 - II.3. Hydrolyse oxydante
 - III. Hydrogénation : synthèse d'alcanes**
 - III.1. Hydrogénation en catalyse hétérogène
 - III.2. Hydrogénation des alcynes
-

I. Hydratation : synthèse d'alcools substitués

Dans cette partie, nous allons transformer les alcènes en alcools secondaires ou tertiaires.

I.1. Bilan et cinétique

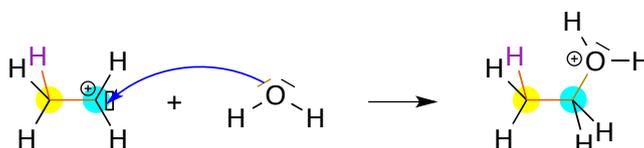
Considérons la transformation de l'éthène en éthanol. Formellement, il faut ajouter une molécule d'eau à l'éthène pour obtenir l'éthanol. La réaction est donc une hydratation. Néanmoins rien ne se produit en mettant en contact l'éthène et l'eau, puisque les deux molécules sont nucléophiles. L'idée va être de protoner la double liaison carbone-carbone, ce qui va créer une dissymétrie et former un site électrodéficient.



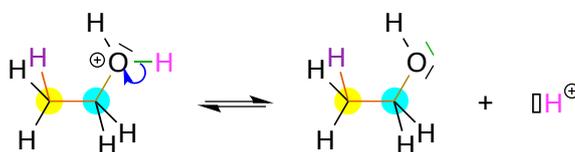
🔍 Remarque

Ici la molécule de départ est symétrique donc il n'est pas nécessaire de s'interroger sur la nature de l'atome de carbone (gauche ou droite) qui portera la lacune.

L'atome de carbone qui porte la lacune est maintenant électrophile, ce qui signifie que le carbocation formé peut réagir avec l'eau.



Le mécanisme s'achève par une réaction acido-basique pour former l'alcool.



H^+ était bien un catalyseur puisqu'il est régénéré dans cette dernière étape.

♥ A retenir

L'hydratation des alcènes, qui conduit aux alcools, s'effectue en présence d'un catalyseur acide.

Il faut être vigilant dans le choix de l'acide utilisé : le contre-ion ne doit pas être nucléophile, au risque d'entrer en compétition avec l'eau lors de la deuxième étape. C'est par exemple le cas pour l'acide chlorhydrique concentré. L'acide généralement choisi est l'acide sulfurique H_2SO_4 .

Application 1 Quel est le produit obtenu en utilisant de l'acide chlorhydrique concentré ?

La réaction d'hydratation des alcènes est d'autant plus rapide que ceux-ci sont nucléophiles. Le tableau suivant répertorie les constantes de vitesse d'hydratation de différents alcènes¹.

Alcène			
k ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$1,46 \times 10^{-15}$	$2,38 \times 10^{-8}$	$2,14 \times 10^{-3}$

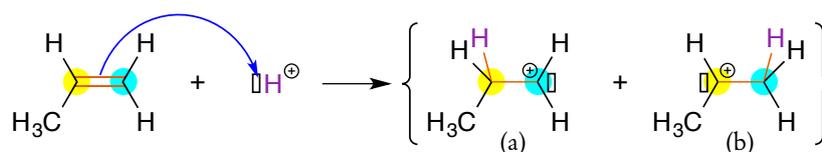
L'ajout d'un substituant méthyle augmente considérablement la vitesse de réaction. La théorie des orbitales frontalières fournit la même tendance : la HO de l'éthène a pour énergie $-10,6$ eV, celle du propène $-10,0$ eV et celle du méthylpropène $-9,6$ eV. Les substituants méthyle augmentent donc l'énergie de la HO, ce qui rend l'alcène plus nucléophile, ce qui est cohérent avec le résultat expérimental observé. Les substituants méthyle, et plus généralement alkyle, se comportent comme des donneurs d'électrons.

♥ A retenir

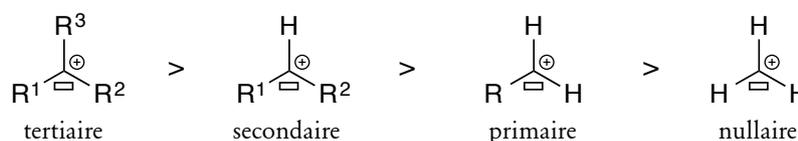
Un alcène substitué par des chaînes alkyles est plus nucléophile que l'éthène. Les chaînes alkyles se comportent donc comme si elles avaient un effet donneur d'électrons.

I.2. Régiosélectivité

Le fait d'utiliser un alcène substitué n'entraîne pas seulement une modification de la vitesse de réaction : les deux atomes de la liaison double carbone-carbone ne sont généralement plus équivalents. Il faut alors savoir à quel atome se lie préférentiellement le proton lors de la première étape. C'est un problème de régiosélectivité. Soit par exemple le propène :



D'après le paragraphe précédent, les substituants méthyle se comportent comme donneurs d'électrons. Ils contribuent donc à stabiliser la lacune électronique, qui représente un déficit d'électrons par rapport à la règle de l'octet. Le déficit est donc moins marqué lorsque le nombre de chaînes alkyle augmente. C'est pourquoi le carbocation (b) est plus stable que le carbocation (a). Ce résultat a déjà été abordé dans le chapitre ORG 02 concernant les substitutions nucléophiles : la $\text{S}_{\text{N}}1$ n'est envisageable que s'il existe des facteurs de stabilisation du carbocation, par exemple le fait d'être tertiaire.



1. F.A. Carey et R.J. Sundberg, *Chimie organique avancée*, tome 1, 3^{ème} éd., De Boeck, 1996, page 349.

Application 2 Quel carbocation est majoritairement formé par protonation du 2-méthylbut-2-ène ?

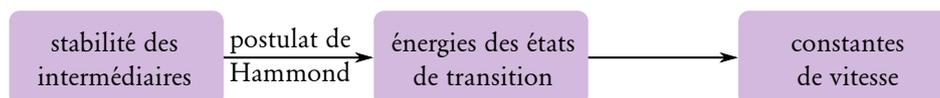
 **Attention !**

Cette règle ne tient pas compte de l'éventuelle stabilisation par délocalisation électronique (mésomérie), qui est alors l'effet prédominant.

 **A retenir**

Les carbocations tertiaires sont plus stables que les carbocations secondaires, eux-mêmes plus stables que les primaires. Cette règle n'est pas vérifiée en présence de délocalisation électronique (formes mésomères).

Le carbocation (b) est donc plus stable que le carbocation (a). D'après le postulat de Hammond, l'état de transition conduisant au carbocation (b) est donc plus bas en énergie que celui conduisant au carbocation (a). L'énergie d'activation est alors plus faible, ce qui conduit à une vitesse de réaction plus élevée, donc à un produit majoritaire sous contrôle cinétique.



La réaction étant sous contrôle cinétique, le produit majoritaire sera celui formé le plus rapidement. En supposant que c'est la formation de carbocation qui limite la cinétique, cela signifie que le produit majoritaire est celui issu du carbocation le plus stable. C'est ce qui est observé expérimentalement, cette règle est appelée "règle de Markovnikov".

 **A retenir**

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

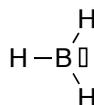
Application 3 Quel produit est obtenu majoritairement par hydratation du but-1-ène ?

II. Hydroboration-oxydation : synthèse d'alcools primaires

La règle de Markovnikov empêche de former des alcènes primaires par hydratation acido-catalysée. Ainsi l'hydratation du propène forme majoritairement le propan-2-ol, et non le propan-1-ol. Il faut donc mettre au point une stratégie de synthèse d'alcools peu substitués. C'est l'idée directrice de la séquence hydroboration-oxydation.

II.1. Réactivité du borane

Nous allons utiliser un élément que nous n'avons pas encore abordé en chimie organique : le bore, dont le symbole est B et le numéro atomique vaut 5. Sa configuration électronique à l'état fondamental est $1s^2 2s^2 2p^1$. Il forme avec des atomes d'hydrogène le borane BH_3 .



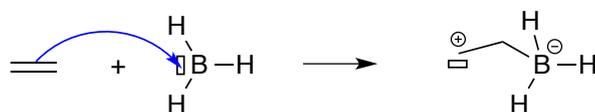
Attention !

Il ne faut pas confondre le bore B (3 électrons de valence) et le brome Br (7 électrons de valence).

L'atome de bore porte donc une lacune électronique (*mais pas de charge positive*), ce qui lui confère une réactivité comme électrophile. Les alcènes vont donc pouvoir réagir directement avec le borane, sans catalyseur acide. La figure suivante représente le mécanisme que nous pourrions envisager, sur l'exemple de l'éthène.

Remarque

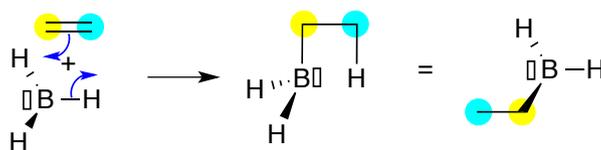
En pratique du fait de la lacune électronique le borane est stabilisé par une base de Lewis comme l'éthoxyéthane ou dimérise sous forme de diborane B_2H_6 , mais nous n'en tiendrons pas compte par la suite.



Cependant, ce n'est pas ce qui se produit réellement, d'après des informations expérimentales de stéréosélectivité sur les réactions sur d'autres alcènes. En effet, un point remarquable est la polarité de la liaison bore-hydrogène : dans l'échelle de Pauling, les électronégativités sont $\chi(\text{H}) = 2,20$ et $\chi(\text{B}) = 2,04^2$. L'hydrogène est donc plus électronégatif que le bore. Les atomes d'hydrogène dans le borane sont au degré d'oxydation +I, c'est-à-dire formellement des ions H^- .

Ce qui se produit en réalité est le transfert simultané d'un ion H^- à l'atome de carbone électrodéficient, selon un mécanisme dit concerté.

2. W.H. Haynes, *Handbook of chemistry and physics*, 94^{ème} éd., 2013, CRC Press, page 9-97.



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, elle est donc appelée hydroboration. Le produit obtenu est appelé alkylborane, il peut à nouveau réagir compte tenu du fait que l'atome possède à nouveau une lacune électronique. Au total ce sont donc trois molécules d'éthène qui peuvent réagir avec une molécule de borane, pour former un trialkylborane.



♥ A retenir

La réaction entre un alcène et le borane BH_3 permet de former un trialkylborane BR_3 .

II.2. Régiosélectivité

L'intérêt de la réaction d'hydroboration 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. La figure suivante montre les proportions des sites de fixation du bore pour trois alcènes différents ³.



L'atome de bore se fixe sur le carbone le moins encombré. Le raisonnement ici est seulement sur l'effet stérique, même si les facteurs électroniques interviennent sans doute pour partie. La sélectivité est d'autant plus marquée que la différence d'encombrement est importante.

♥ A retenir

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

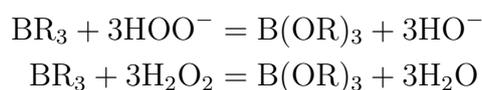
Application 4 Sur quel atome se fixe préférentiellement le bore pour le but-1-ène?

A la fin de l'hydroboration, du point de vue de l'alcène, l'atome de carbone le plus encombré porte un atome d'hydrogène supplémentaire et n'est plus fonctionnalisé. L'atome de carbone le moins encombré porte une liaison carbone-bore, ce qui va permettre d'envisager de poursuivre des réactions sur cette position.

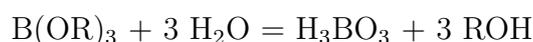
3. F.A. Carey et R.J. Sundberg, *Chimie organique avancée*, tome 2, 3^{ème} éd., De Boeck, 1999, page 201.

II.3. Hydrolyse oxydante

Le trialkylborane obtenu est traité par du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 en milieu basique. Cette réaction a pour conséquence d'insérer un atome d'oxygène sur chaque liaison carbone-bore. Le processus se déroule trois fois, jusqu'à obtenir un trialkoxyborane ou trialkylborate $\text{B}(\text{OR})_3$. Dans le produit l'atome de bore est relié à des atomes d'oxygène, eux-mêmes reliés aux atomes de carbone. Compte-tenu du pK_a du couple $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}_2^-$, égal à 11,6 à 25 °C, la forme prédominante en milieu très basique est HO_2^- . L'équation de réaction associée à cette étape peut s'écrire de deux manières :



La dernière étape du mécanisme est l'hydrolyse du trialkylborate $\text{B}(\text{OR})_3$ qui conduit à l'acide borique H_3BO_3 :

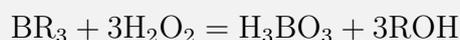


Remarque

Il est aussi envisageable d'écrire comme produit la base conjuguée H_2BO_3^- , le pK_a du couple étant égal à 9,27 à 20°C. Celui du couple $\text{H}_2\text{BO}_3^-/\text{HBO}_3^{2-}$ est supérieur à 14.

A retenir

L'ensemble de l'hydrolyse oxydante a donc conduit à remplacer la liaison carbone-bore par une liaison carbone-O(-H), selon l'équation :



En considérant l'intégralité des opérations, l'alcool le moins substitué a été obtenu à partir de l'alcène. Cette régiosélectivité est parfois qualifiée d'anti-Markovnikov.

A retenir

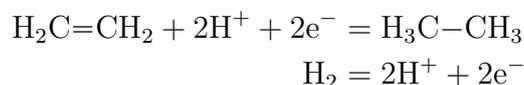
L'ensemble hydroboration-oxydation permet la synthèse d'alcools primaires à partir d'alcènes terminaux.

Application 5 Quel produit obtient-on par hydroboration-oxydation du propène ?

III. Hydrogénation : synthèse d'alcanes

III.1. Hydrogénation en catalyse hétérogène

Pour transformer une liaison double carbone-carbone en une 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 (sur l'exemple de l'éthène) :



Ceci est cohérent avec l'expression "réduction de la multiplicité de la liaison" qu'il est également possible d'employer pour qualifier le passage de la liaison double à la liaison simple.

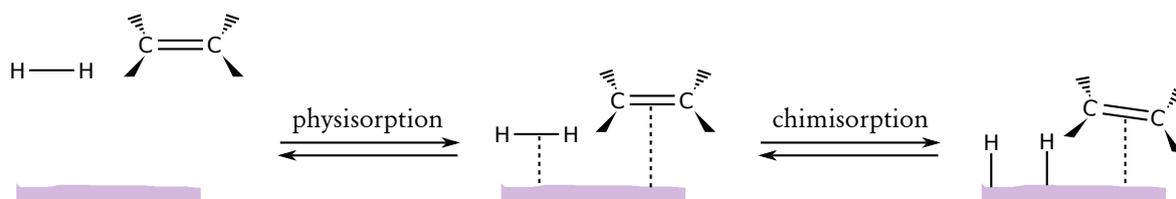
La liaison hydrogène-hydrogène est difficile à rompre (l'énergie de dissociation de liaison vaut $436 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). La réaction présente donc un problème cinétique, qu'il faut contourner par une catalyse, d'où le terme hydrogénation catalytique.

L'astuce pour abaisser la barrière d'activation consiste à former des liaisons avec les atomes d'hydrogène qui soient suffisamment fortes pour induire un gain énergétique, mais 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).

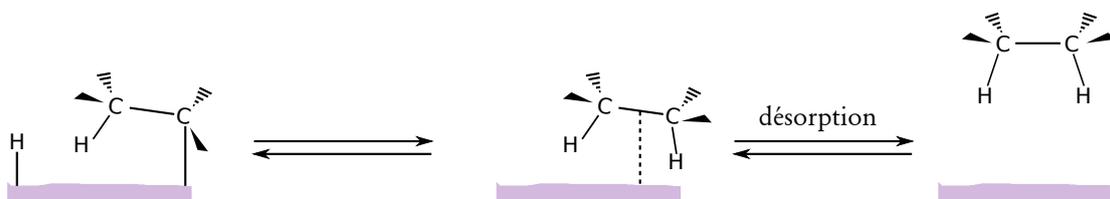
Ces métaux sont solides dans les conditions usuelles, le milieu réactionnel est donc triphasique, le dihydrogène étant gazeux. La catalyse est alors dite hétérogène. L'avantage industriel de ce procédé est qu'il permet de séparer facilement le catalyseur.

Le platine est généralement produit par réduction par le dihydrogène de l'oxyde de platine PtO_2 (souvent appelé catalyseur d'Adams), directement dans le milieu réactionnel. Le palladium est déposé à la surface de carbone, ce qui est noté Pd/C. Le nickel vient d'un alliage aluminium-nickel dans lequel l'aluminium a été éliminé à la soude, ce qui permet d'obtenir une structure poreuse appelée nickel de Raney.

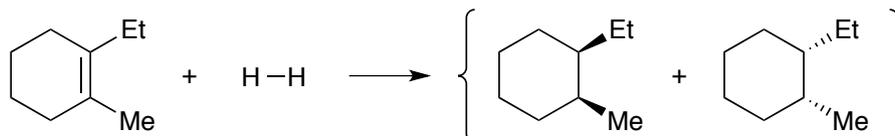
En ce qui concerne le mécanisme, il faut tenir compte de la phase d'approche des réactifs jusqu'à la surface métallique, comme dans le chapitre TRF15 sur la cinétique électrochimique. La première étape est donc l'approche des réactifs jusqu'à la surface du catalyseur, par l'établissement d'interactions de faibles énergies. Ce processus est appelé physisorption. Puis il se déroule un changement de structure électronique, des liaisons chimiques se forment entre les molécules et la surface, au cours d'une étape nommée chimisorption.



Ce n'est qu'ensuite que la réaction chimique à proprement parler peut avoir lieu : un atome d'hydrogène est transféré à un atome de carbone, quand l'autre atome de carbone établit une liaison chimique avec la surface métallique. Puis le deuxième atome d'hydrogène est transféré, très rapidement après le premier, de sorte qu'il n'y ait pas de rotation autour de la liaison simple carbone-carbone. L'alcane formé peut ensuite se désorber, et s'éloigner de la surface du catalyseur.



Ce mécanisme a une conséquence stéréochimique forte : les deux atomes d'hydrogène sont fixés du même côté de la double liaison initiale. Lorsque l'alcène est dissymétrique, cela signifie qu'un stéréoisomère est formé préférentiellement, donc que la réaction est stéréosélective. La figure suivante montre ainsi les deux stéréoisomères préférentiellement formés par hydrogénation du 1-éthyl-2-méthylcyclohexène. Ces deux stéréoisomères forment un couple d'énantiomères.



Application 6 Quel est le produit d'hydrogénation catalytique du (*Z*)-hex-3-ène ? Et du (*E*)-hex-3-ène ?

Lorsqu'une réaction est stéréosélective, comme c'est le cas ici, il faut se demander si elle est stéréospécifique, c'est-à-dire si la stéréochimie du produit majoritaire dépend ou non de la stéréochimie du réactif. Ici il est possible de deviner quelle est la molécule de départ en regardant la stéréochimie du produit, la réaction est donc stéréospécifique. Comme les deux atomes d'hydrogène sont fixés du même côté de la double liaison, la réaction est dite stéréospécifique *syn*.

♥ A retenir

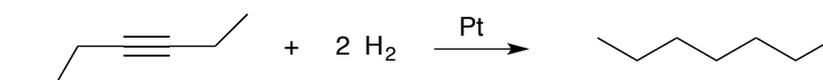
La réduction des alcènes par hydrogénation en catalyse hétérogène est stéréosélective (addition *syn*) et stéréospécifique.

III.2. Hydrogénation des alcynes

Une variante consiste à vouloir effectuer la réduction de triple liaison, dans un alcyne ? L'idée générale de la chimie des alcynes est simple : ils présentent la même réactivité que les alcènes. La troisième liaison de la triple liaison est plus faible énergétiquement que la deuxième : les énergies de dissociation sont indiquées tableau suivant. La différence d'énergie entre la liaison triple et la liaison double est donc de $234 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, alors que celle entre la double et la simple vaut $347 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Espèce	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{HC}\equiv\text{CH}$
<i>D</i>	$377 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$724 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$958 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Il est donc possible d'hydrogéner la triple liaison en plaçant l'alcyne sous une pression de dihydrogène de 1 bar, avec un catalyseur métallique, comme pour les alcènes. La difficulté vient du fait que l'alcène formé peut lui même réagir et donner l'alcane. C'est ce qui observé lors de l'hydrogénation de l'hept-3-yne sur platine, intégralement converti en heptane.



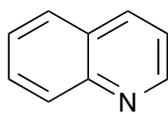
Attention !

Les atomes de carbone de la triple liaison sont de type AX_2E_0 en méthode VSEPR, donc de géométrie linéaire.

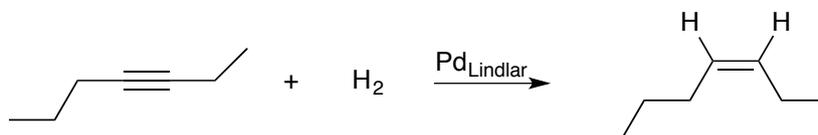
Remarque

La démarche de s'interroger sur la stabilité du produit dans le milieu réactionnel, comme ici l'alcène en présence de dihydrogène, doit devenir un réflexe en chimie organique. Elle est aussi utilisée pour l'addition d'un organomagnésien sur un ester, par exemple.

Pour parvenir à s'arrêter à l'alcène, il a fallu rendre le catalyseur moins efficace : il est dit empoisonné. C'est le cas du palladium de Lindlar : il s'agit de palladium déposé sur du carbonate de calcium $CaCO_3$, traité par de l'acétate de plomb $Pb(OAc)_2$ ($Pb(OCOCH_3)_2$) et de la quinoléine, représentée figure suivante.



L'hydrogénation de l'hept-3-yne sur catalyseur de Lindlar permet d'obtenir 100 % de (*Z*)-hept-3-ène. C'est ici l'intérêt synthétique de cette méthode : l'hydrogénation catalytique des alcynes sur palladium de Lindlar permet la formation de doubles liaisons de configuration *Z*, ce qui n'est pas possible par élimination sur les alcools d'après la règle de Zaitsev, les alcènes *E* étant plus stables que les alcènes *Z*.



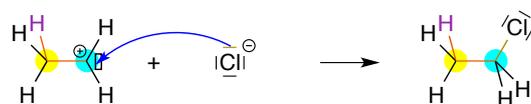
Application 7 Quelle serait la composition finale d'un mélange de 1,0 mol de but-2-yne et de 1,0 mol de dihydrogène sur platine ? Sur palladium de Lindlar ?

♥ A retenir

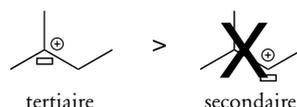
L'hydrogénation des alcynes conduit aux alcanes, sauf sur palladium de Lindlar où elle permet la formation d'alcènes *Z*, difficiles à obtenir par ailleurs (produits minoritaires lors des éliminations).

Corrections

Application 1 Du chloroéthane, du fait de l'étape suivante :



Application 2

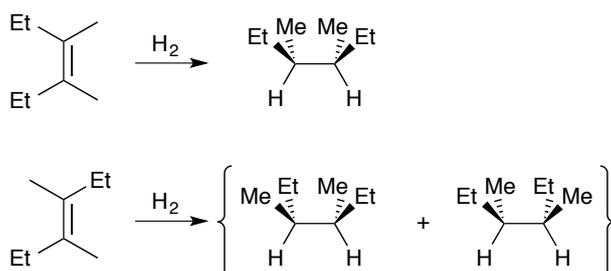


Application 3 Le butan-1-ol (le produit minoritaire est le butan-2-ol).

Application 4 L'atome de bore se fixe sur l'atome de carbone 1 selon la nomenclature.

Application 5 Le propan-1-ol, qu'il n'était pas possible d'obtenir majoritairement par hydratation acido-catalysée.

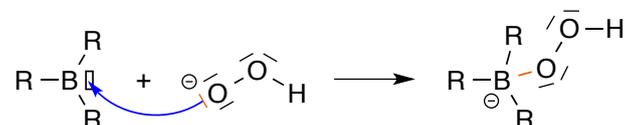
Application 6



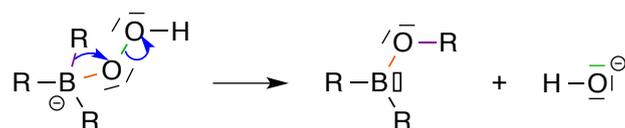
Application 7 Sur platine, chaque molécule de but-2-yne réagit avec deux molécules de dihydrogène, il y a donc finalement : 0,5 mol de but-2-yne qui n'a pas réagi et 0,5 mol de butane. Sur palladium de Lindlar le milieu final est constitué de 1,0 mol de (*Z*)-but-2-ène.

Annexe : Début de mécanisme d'hydrolyse oxydante

HOO^- est une espèce nucléophile par l'atome d'oxygène terminal (ce constat expérimental est parfois appelé effet α), et globalement meilleur nucléophile que l'ion hydroxyde. Le trialkylborane étant électrophile par l'atome de bore, la première étape d'hydrolyse oxydante est celle représentée figure suivante.



Le produit obtenu n'est pas stable, et présente une manière originale de se stabiliser. La liaison simple oxygène-oxygène est faible, et le bore est un grand hésitant : neutre il ne respecte la règle de l'octet, mais une fois celle-ci vérifiée l'atome de bore possède une charge négative peu conforme à son électronégativité. La deuxième étape est donc la migration d'une chaîne carbonée de l'atome de bore à l'atome d'oxygène voisin (le carbone est plus électronégatif que le bore, les électrons de la liaison carbone-bore migrent donc avec le carbone), avec simultanément la rupture de la liaison oxygène-oxygène, comme représenté figure suivante.



Puis le processus recommence : un deuxième HO_2^- réagit, puis une chaîne alkyle est transposée.