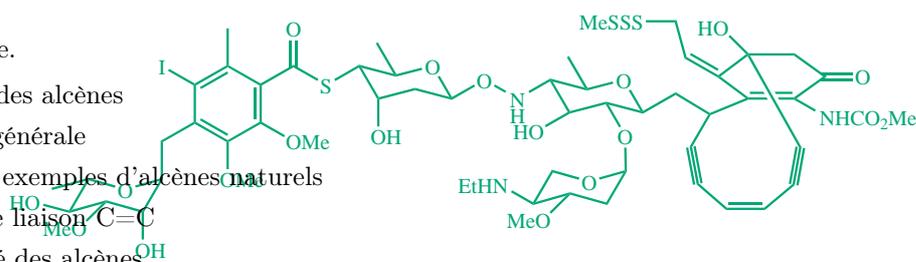


Alcènes

Les alcènes sont des molécules comportant une double liaison C=C. Cette double liaison est réactive, et permet des réactions variées en synthèse organique. C'est pourquoi les alcènes sont des produits de départ intéressants pour la fabrication de nombreuses molécules. L'industrie pétrolière fournit, après craquage du pétrole brut, des alcènes légers, en particulier l'éthène (ou éthylène) et le propène. La chimie des alcènes est très riche ; une première partie des réactions sera vue dans ce chapitre, le plus gros faisant partie du programme de spéciales. En outre, les alcènes constituent des molécules de choix pour l'élaboration de théories sur la réactivité en chimie organique.

Plan du chapitre.

1. Présentation des alcènes
 - 1.1 Formule générale
 - 1.2 Quelques exemples d'alcènes naturels
 - 1.3 La double liaison C=C
 - 1.4 Réactivité des alcènes
2. Addition ionique électrophile sur la double liaison C=C
 - 2.1 Addition des halogénures d'hydrogène
 - 2.2 Addition d'eau : hydratation
3. Dihalogénéation
 - 3.1 Faits expérimentaux
 - 3.2 Mécanisme proposé
 - 3.3 Analyse stéréochimique du mécanisme
4. Hydrogénation catalytique
 - 4.1 Équation bilan et mécanisme
 - 4.2 Conséquences sur la stéréochimie

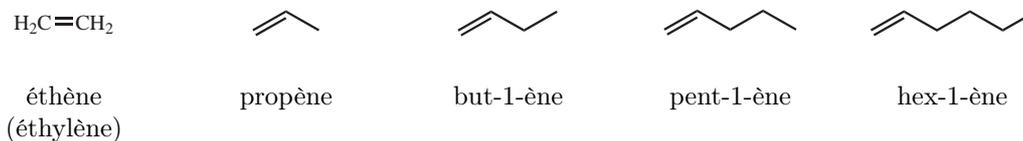


certains droits réservés
ne peut pas être vendu

1 Présentation des alcènes.

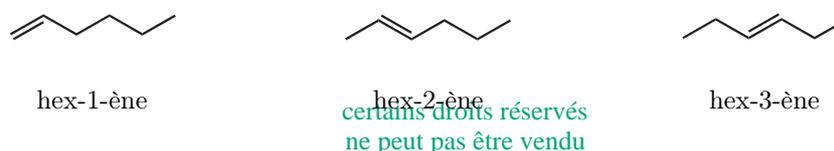
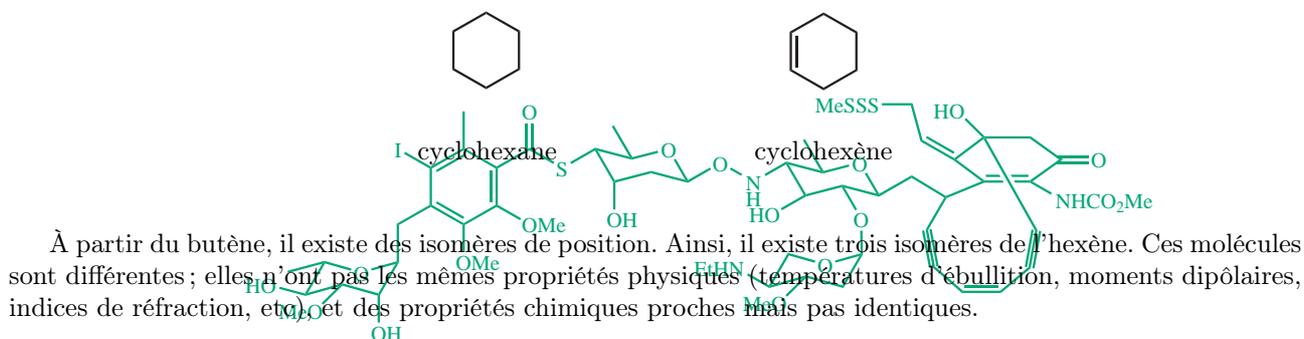
1.1 Formule générale.

Les alcènes sont des hydrocarbures, c'est-à-dire des composés ne comportant que des atomes de carbone et d'hydrogène, ont pour formule générale C_nH_{2n} , et comportant une double liaison $C=C$. Les alcènes les plus légers sont gazeux à température ambiante; ils sont liquides à partir de cinq atomes de carbone.



Attention! la formule générale C_nH_{2n} est également celle des alcanes cycliques. Par exemple, C_6H_{12} peut être l'hexène ou le cyclohexane. Par ailleurs, il existe des alcènes cycliques, de formule générale C_nH_{2n-2} (identique à celle des alcynes, hydrocarbures comportant une triple liaison entre deux atomes de carbone).

BCPST1 Fenerlon
Nicolas Clatin 2007

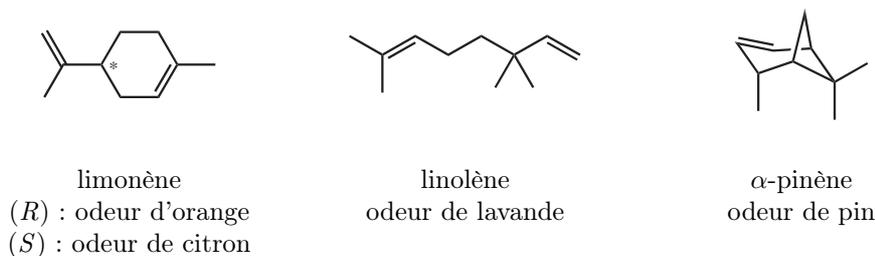


certains droits réservés
ne peut pas être vendu

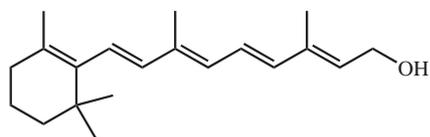
Par extension, on appelle **fonction alcène** la double liaison $C=C$ dans une molécule (qui peut par ailleurs comporter d'autres fonctions chimiques).

1.2 Quelques exemples d'alcènes naturels.

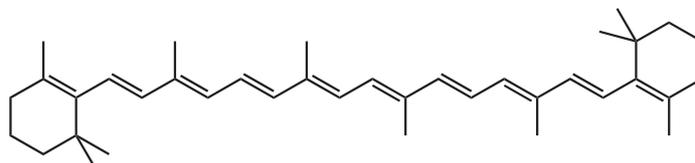
De nombreuses molécules naturelles présentent une fonction alcène. Les alcènes sont souvent des produits odorants; de nombreux parfums naturels sont des alcènes, et la plupart de ceux-ci appartiennent à la famille des terpènes.



Par ailleurs, certaines vitamines sont des alcènes, ou plus exactement des **polyènes** (plusieurs fonctions alcène). Dans la plupart des cas, les doubles liaisons sont conjuguées (alternance de liaisons simples C-C et de liaisons doubles C=C). Les doubles liaisons conjuguées confèrent une coloration intense aux molécules. La vitamine A est nécessaire au fonctionnement de l'œil. On la trouve dans le beurre (mais pas dans la margarine). Le β -carotène est un précurseur de la vitamine A ; on le trouve dans les tomates et les carottes (les carottes donnent de bons yeux, c'est bien connu). Le β -carotène est rouge.

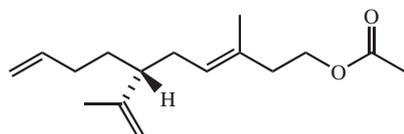
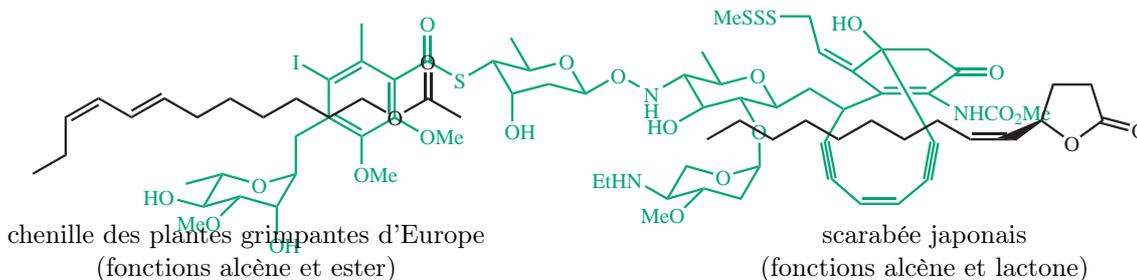


vitamine A



β -carotène

Enfin, de nombreuses *phéromones* d'insectes sont des alcènes. Les phéromones sont des hormones qui servent à transmettre des messages entre deux individus. Un émet une phéromone volatile, et l'autre la reçoit au niveau de capteurs spécialisés. Les phéromones peuvent avoir de nombreuses fonctions : phéromones d'alarme, de défense, sexuelles... La plupart du temps, les phéromones possèdent d'autres fonctions chimiques en plus de la fonction alcène, afin d'avoir une plus grande sélectivité.

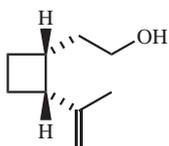


cochenille californienne
(fonctions alcène et ester)

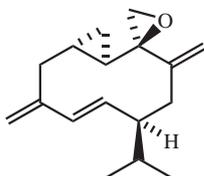
certains droits réservés
ne peut pas être vendu



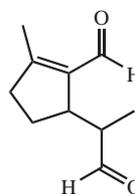
phéromone de défense de la termitine
(fonctions alcène et nitro)



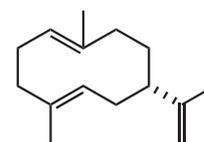
anthomone mâle
du cotonnier
(alcène et alcool)



blatte américaine
(alcène et époxyde)



phéromone de défense
des larves de scarabées
chrysomélide
(alcène et aldéhyde)

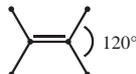


phéromone d'alarme
du puceron
(alcène)

Les phéromones sont des composés intéressants à plus d'un titre. Outre leur rôle dans la communication entre individus, leur étude donnent de précieuses indications sur les mécanismes de reconnaissance moléculaires. D'un point de vue pratique, ils pourraient servir de substituts à certains insecticides.

1.3 La double liaison C=C.

Un alcène est **localement plan** autour de la double liaison C=C : les cinq liaisons qui se rattachent aux deux atomes de carbone, soit six atomes en tout, sont coplanaires. Les angles sont d'environ 120°, comme prévu par la théorie VSEPR.



L'énergie de la liaison C=C est d'environ 610 kJ · mol⁻¹ dans l'éthène. Elle est donc nettement plus forte que l'énergie d'une simple liaison C-C (350 kJ · mol⁻¹ dans l'éthane). En conséquence, les deux atomes de carbone sont plus fermement liés l'un à l'autre, et sont plus proches : 134 pm dans l'éthène contre 154 pm dans l'éthane.

La double liaison C=C est constituée de deux liaisons très différentes :

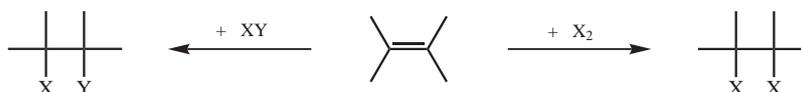
- la liaison σ , assurée par deux électrons localisés sur l'axe interatomique, est forte (340 kJ · mol⁻¹ dans l'éthène) ;
- la liaison π , assurée par deux électrons localisés latéralement, est moins forte (270 kJ · mol⁻¹ dans l'éthène).

La présence du recouvrement latéral π **empêche la libre rotation** autour de l'axe de la liaison. Il existe donc une **isomérie de configuration Z/E** dans les alcènes ayant deux substituants différents sur chaque carbone de la double liaison. Les deux isomères sont des **diastéréoisomères**. Ils ont des propriétés physiques et chimiques différentes.

1.4 Réactivité des alcènes.

Les alcènes sont surtout **solubles dans les solvants organiques**, et généralement insolubles dans l'eau ; en conséquence, ils sont lipophiles et hydrophobes. Les alcènes polaires sont plus solubles que les autres dans les solvants polaires.

La liaison π étant plus faible que la liaison σ , elle est responsable de la réactivité des alcènes. Dans le cadre du programme de première année, on étudie l'**addition sur la double liaison C=C**. Le bilan de l'addition peut être dissymétrique ou symétrique :



On peut classer les réactions d'addition sur la double liaison en fonction du mécanisme :

- réactions de type **addition électrophile** : la double liaison étant riche en électrons se comporte comme un **site nucléophile**, qui peut réagir sur un site pauvre en électrons, appelé **site électrophile** (un acide de Lewis ou atome appauvri en électrons),
- réactions **radicalaires en chaîne**, dans lesquelles un des électrons de la liaison π réagit sur un électron célibataire d'une autre molécule (non étudiées en BCPST mais d'importance considérable en particulier pour la synthèse de matières plastiques),
- réactions avec des métaux (non étudiées en BCPST).

Par ailleurs, la double liaison étant riche en électrons, elle peut se comporter en **site réducteur**, et donc réagir avec des oxydants (permanganate MnO₄⁻, tétraoxyde d'osmium OsO₄, ozone O₃). Cela conduit, après rupture de la liaison π , et même de la liaison σ dans le cas de la réaction avec l'ozone, à des composés oxygénés (alcools, aldéhydes, cétones ou acides carboxyliques). Ces réactions seront étudiées en deuxième année.

2 Addition ionique électrophile sur la double liaison C=C.

2.1 Addition des halogénures d'hydrogène.

2.1.1 Faits expérimentaux.

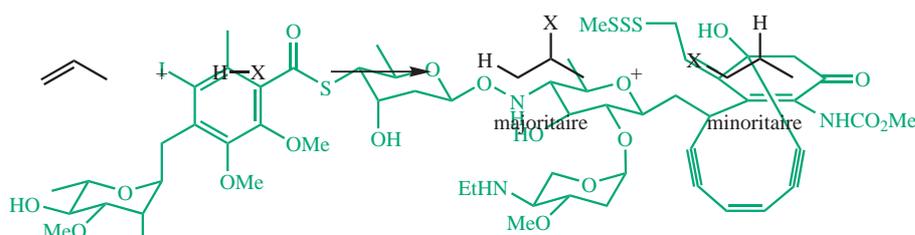
Un alcène peut réagir sur un composé de type HX, où X est un halogène (Cl, Br ou I), en phase gazeuse ou dans un solvant comme l'éther ou l'acide éthanoïque. Les acides HX sont de plus en plus réactifs quand on descend la colonne des halogènes (de Cl à I), la molécule HX se dissociant de plus en plus facilement. On obtient un composé halogéné, selon l'équation-bilan :



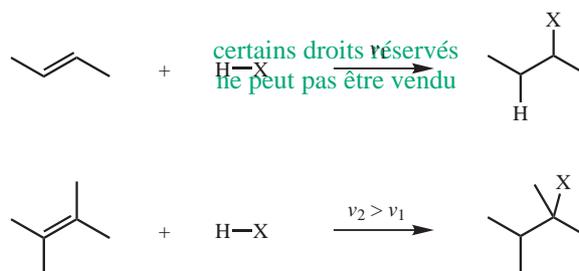
Il existe une réaction apparentée avec l'acide nitrique HNO_3 , qui mène à un composé nitré, c'est-à-dire ayant une fonction chimique $-\text{NO}_2$.

BCPST1 Fénelon
Nicolas Clatin 2007

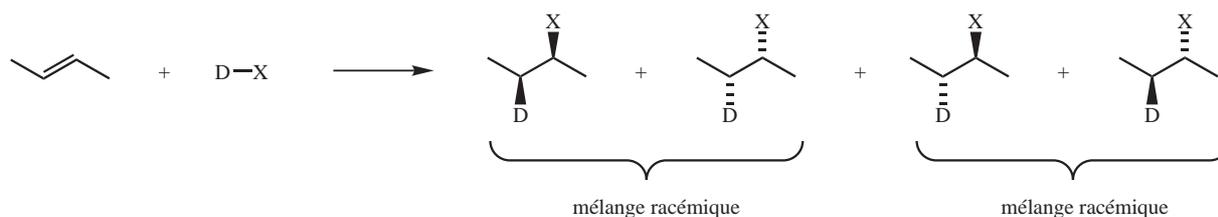
Observation 1. Sur un alcène dissymétrique, on constate que l'halogène s'additionne en général sur le carbone **le plus substitué**, c'est-à-dire **celui qui porte le moins d'atomes d'hydrogène**. Parmi les sites possibles d'addition de l'halogène X, un est privilégié ; on dit que la réaction est **régiosélective**.



Observation 2. On constate **que** la réaction est plus rapide sur le 2,3-diméthylbut-2-ène que sur le but-2-ène. D'une façon générale, la vitesse augmente quand on remplace les atomes d'hydrogène sur la double liaison par des atomes de carbone, c'est-à-dire quand on augmente la **substitution de l'alcène**.



Observation 3. Si l'addition entraîne la formation d'un ou deux atome(s) de carbone asymétrique(s), il y a **racémisation** au niveau de cet (ces) atome(s) :



2.1.2 Mécanisme de la réaction.

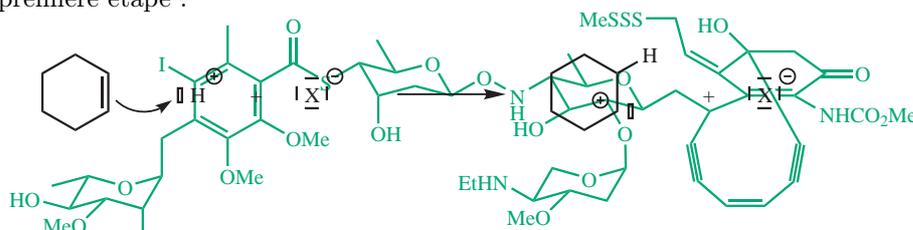
Dans une première étape, la liaison π , riche en électrons, interagit avec la molécule d'halogénure d'hydrogène : la molécule HX, qui est polaire, présente son côté chargé positivement à la double liaison. Les électrons de la liaison H-X sont alors repoussés par ceux de la double liaison. Il s'ensuit une exaltation de la polarité de la liaison H-X, qui en facilite la rupture. Cet effet est d'autant plus important que le nuage électronique de la liaison H-X est polarisable, c'est-à-dire apte à se déformer. Or, la polarisabilité de la liaison H-X augmente de Cl à I avec la taille de l'atome d'halogène. La réactivité augmente donc de HCl à HI.

Au cours de la réaction proprement dite, la double liaison se comporte comme un **site nucléophile**, c'est-à-dire apte à mettre en commun un doublet d'électrons, vis-à-vis de l'hydrogène de HX qui est site appauvri en électrons et se comporte donc en **site électrophile**. En conséquence, la première étape consiste en une addition d'un H^+ sur la double liaison :

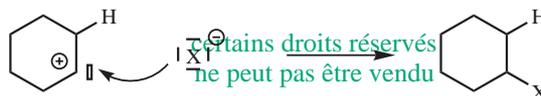


BCPST1 Fénelon
Nicolas Clatin 2007

Dans le cas où la réaction se déroule dans un solvant très dissociant (ce qui suppose que l'alcène y soit soluble, les solvants très dissociants étant la plupart du temps également très polaires), l'halogénure est dissocié préalablement à la première étape :



Il y a en définitive formation d'un **carbocation**, entité possédant un **atome de carbone lacunaire** et chargé positivement. Dans une seconde étape, l'ion halogénure X^- libéré à la première étape, qui est un nucléophile, réagit sur le carbone lacunaire qui est électrophile :

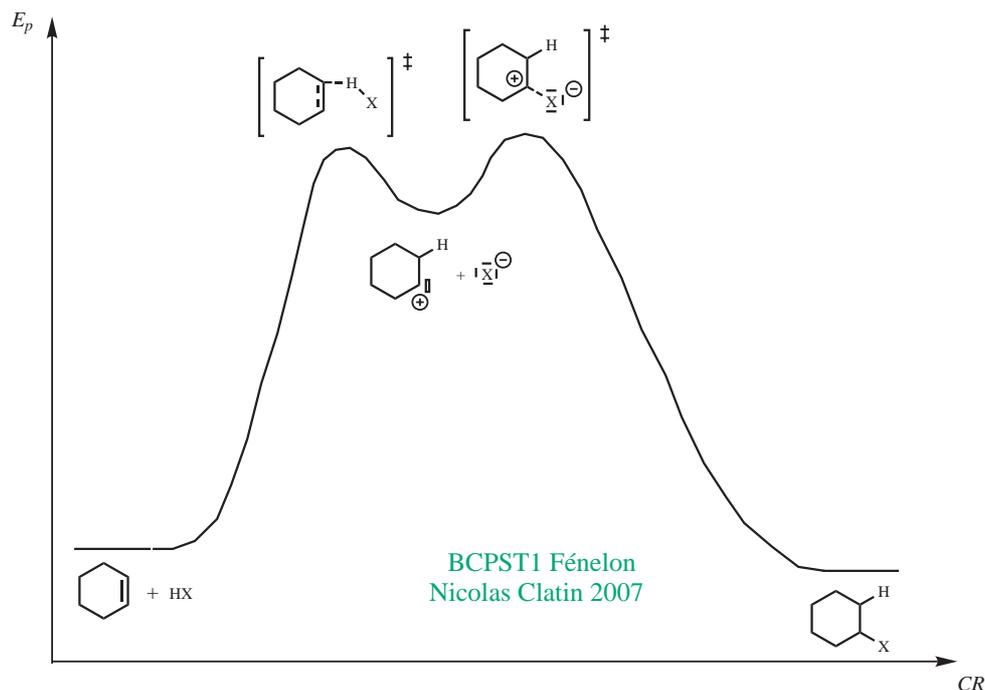


2.1.3 Profil réactionnel.

Le **profil réactionnel** représente les **variations de l'énergie potentielle** du système au cours de la réaction. C'est un schéma sur lequel on trace les variations de l'énergie potentielle du système en réaction, en fonction d'une **coordonnée de réaction**, qui est un paramètre à l'échelle atomique variant continûment au cours de la transformation. La coordonnée de réaction peut être la distance entre deux atomes, ou un angle entre deux liaisons, etc, qui est modifié lors de la réaction.

La première étape du mécanisme conduit des réactifs, espèces stables, à un intermédiaire beaucoup moins stable, le carbocation. En conséquence, l'énergie potentielle du système augmente. Cette augmentation n'est pas monotone ; le système passe par un maximum d'énergie potentielle, appelé **état de transition**, repéré par le signe ‡, de structure généralement difficile à établir.

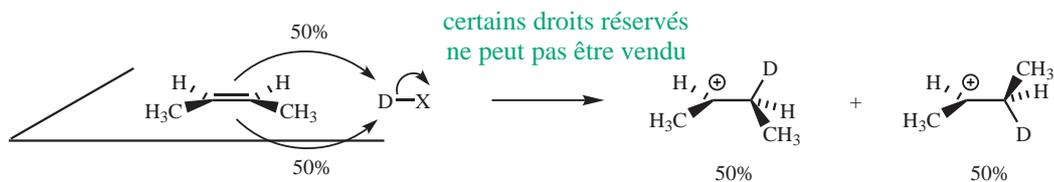
Dans la seconde étape, on passe du carbocation peu stable aux produits finaux de la réaction, qui sont eux beaucoup plus stables. Il y a donc une diminution d'énergie potentielle, avec cependant passage par un second état de transition.



L'étape limitante du mécanisme, c'est-à-dire l'étape la plus difficile et qui en limite donc la vitesse, est la formation du carbocation. En effet, cette étape requiert un apport important d'énergie.

2.1.4 Stéréochimie de la réaction.

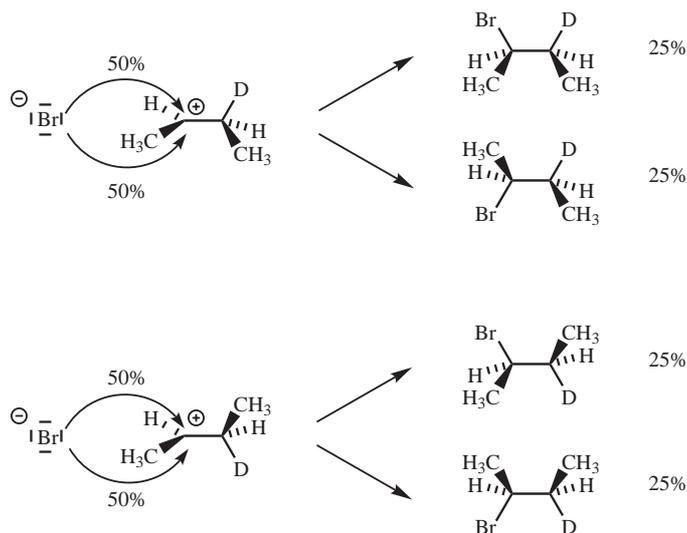
Considérons la première étape. L'alcène étant plan, l'arrivée de l'hydrogène se fait de façon équiprobable d'un côté ou de l'autre. Il n'y a donc pas de stéréochimie privilégiée au niveau de ce carbone. Dans le cas de l'addition de DX sur le but-2-ène, la première étape est donc :



Au cours du processus, le carbone sur lequel D s'additionne passe d'une géométrie AX₃ trigonale plane à une géométrie AX₄ tétraédrique; il y a donc un basculement des deux groupes H et CH₃ dans la direction opposée à celle par laquelle D arrive.

En revanche, le carbone lacunaire reste de type AX₃. La géométrie au niveau de ce carbone reste donc trigonale, avec les trois liaisons dans un même plan. Le **carbocation est localement plan** au niveau du carbone chargé. De ce fait, l'arrivée de l'ion halogénure est équiprobable d'un côté ou de l'autre.

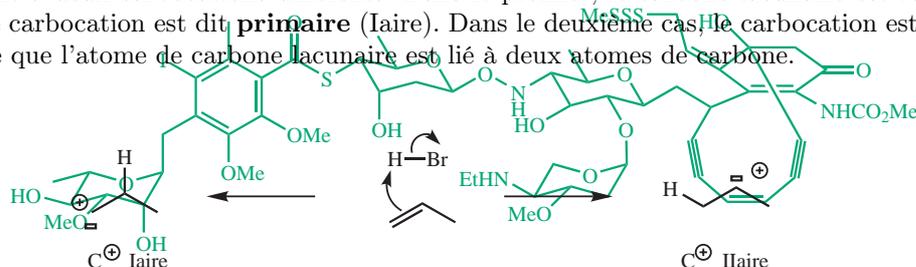
En conséquence, si les atomes de carbone de la double liaison sont asymétriques dans le composé final, ils sont obtenus en quantité égale en configuration *R* et en configuration *S*; il y a donc racémisation totale.



BCPST1 Fénelon
 Nicolas Clatin 2007

2.1.5 Régiosélectivité de la réaction.

Considérons l'addition de HBr sur le propène. Il y a *a priori* deux sites possibles d'addition de l'atome d'hydrogène, menant à deux carbocations différents. Dans le premier, le carbone lacunaire est relié à un seul autre carbone, et le carbocation est dit **primaire** (Iaire). Dans le deuxième cas, le carbocation est **secondaire** (IIaire), c'est-à-dire que l'atome de carbone lacunaire est lié à deux atomes de carbone.



Les deux carbocations sont peu stables. Cependant, le carbocation primaire est beaucoup moins stable que le carbocation secondaire. En effet, les groupes alkyles sont riches en électrons et ont la propriété de pouvoir en céder une partie par l'intermédiaire de la liaison σ C-C : ils sont **donneurs par effet inductif** (effet +I). De ce fait, la charge positive est partiellement compensée, ou, autre façon de le dire, elle est partiellement répartie sur plusieurs atomes. Cet effet peut être expliqué rigoureusement par la théorie quantique (phénomène d'*hyperconjugaison*).



D'une façon générale, un carbocation est d'autant plus stable que sa classe est élevée. Si le symbole < signifie « moins stable que », on a donc :



Il peut cependant y avoir des exceptions. Un carbocation primaire peut être stabilisé par des effets particuliers, en particulier la délocalisation électronique, comme dans le cas suivant :



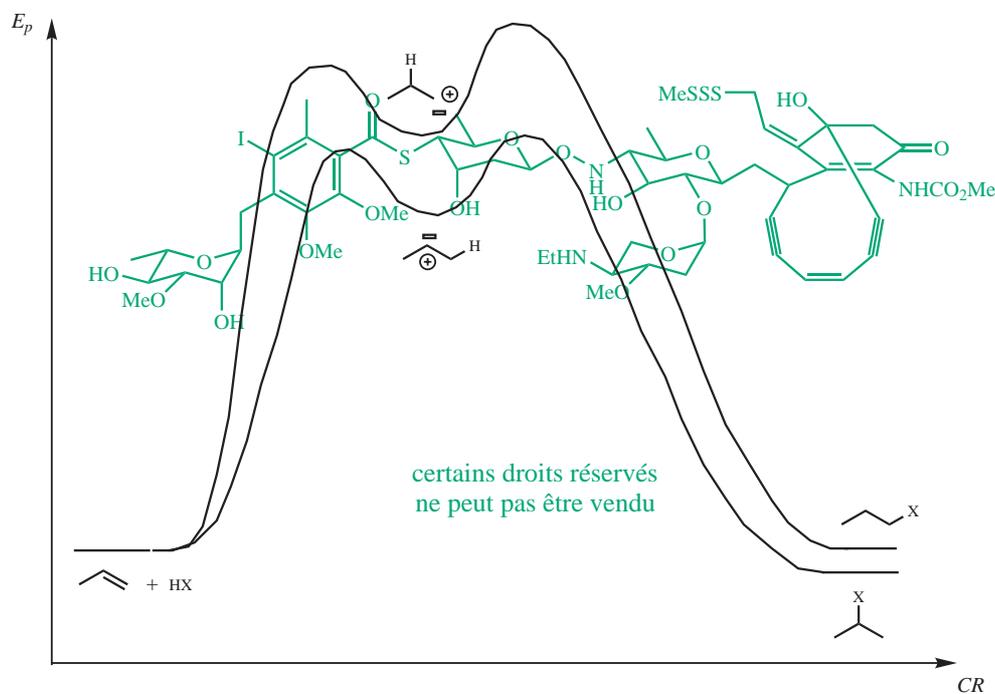
Un carbocation est très stabilisé si la lacune électronique est conjuguée avec un ou plusieurs doublets π , et la stabilisation est d'autant plus importante que la délocalisation est importante.

Les positions relatives des états de transition peuvent être estimées à l'aide du **postulat de Hammond**.

Si le produit est plus haut en énergie que le réactif, l'énergie de l'état de transition est proche de celle du produit. Inversement, si le réactif est plus haut en énergie que le produit, l'énergie de l'état de transition est proche de celle du réactif.

Dans le cas présent, l'intermédiaire réactionnel (carbocation) est plus haut en énergie que le système {propène + HBr}, donc l'état de transition est proche en énergie de l'intermédiaire. On en déduit que la barrière d'énergie à franchir est moins importante au cours du processus passant par le carbocation secondaire qu'au cours du processus passant par le carbocation primaire.

BCPST1 Fénelon
Nicolas Clatin 2007



D'une façon générale, la réaction suit la **règle de Markovnikov** :

l'addition de HX se fait *via* le carbocation le plus **stable**, qui est souvent le plus substitué ou, s'il y a délocalisation électronique, le plus conjugué.

Au cours de cette réaction, on passe par l'intermédiaire formé le plus facilement ; on dit que la réaction est **sous contrôle cinétique**.

2.1.6 Influence du solvant.

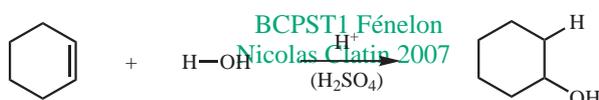
Dans le cas où la réaction se fait en solution, on constate que la vitesse augmente si la polarité du solvant augmente, ce qui signifie que l'énergie d'activation est moindre, donc que l'énergie de l'état de transition est plus petite. D'après le postulat de Hammond, l'énergie de l'intermédiaire (le carbocation) est également plus petite.

Cela est attendu. En effet, si le solvant est polaire, il possède une dissymétrie de charge, et son extrémité négative peut engager des interactions électrostatiques favorables avec le carbocation; celui-ci est solvato. Ces interactions contribuent à le stabiliser, donc abaissent son énergie.

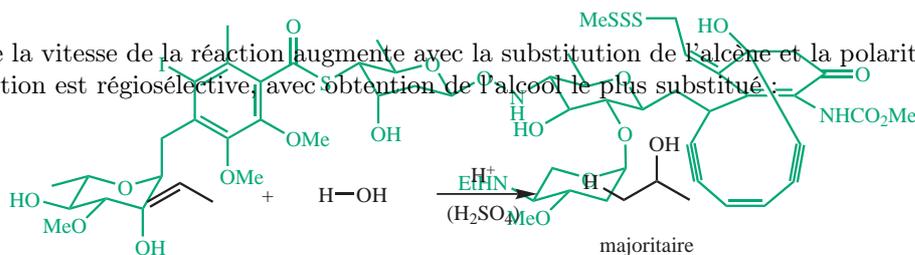
2.2 Addition d'eau : hydratation.

2.2.1 Faits expérimentaux.

L'hydratation d'un alcène mène à un alcool. C'est une réaction catalysée par les ions H^+ , apportés par l'acide sulfurique. Cette réaction ressemble beaucoup à la précédente :



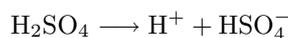
On constate que la vitesse de la réaction augmente avec la substitution de l'alcène et la polarité du solvant. Par ailleurs, la réaction est régiosélective, avec obtention de l'alcool le plus substitué :



Enfin, la réaction ne présente pas de stéréochimie particulière. Ces trois faits, analogues à ceux observés pour l'addition de HX sur un alcène, suggèrent un mécanisme de même nature, avec passage par un carbocation, et suivant la règle de Markovnikov. En réalité, certains droits réservés ne sont pas à vendre il faut distinguer deux mécanismes légèrement différents, selon qu'on travaille en milieu acide sulfurique dilué (à 50% dans l'eau), ou en milieu acide sulfurique concentré (80% dans l'eau); on n'étudie que la réaction en milieu dilué, la réaction en milieu concentré n'étant utilisée que pour des synthèses industrielles d'alcools légers.

2.2.2 Mécanisme en milieu acide sulfurique dilué.

L'acide sulfurique étant un acide fort, il est dissocié dans l'eau :



Le milieu contient donc des ions H^+ . La première étape est la formation du carbocation par addition de l'ion H^+ , site électrophile, sur la double liaison, site nucléophile. L'intermédiaire obtenu étant peu stable, cette étape est difficile; c'est l'étape limitante :



Dans la seconde étape, il y a addition d'une molécule d'eau, qui est nucléophile, sur le carbocation, qui est électrophile :



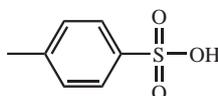
La troisième étape est un équilibre acido-basique, qui libère un ion H^+ . Cet équilibre est très déplacé vers la formation de l'alcool, dans lequel l'atome d'oxygène n'est plus porteur d'une charge formelle positive. L'ion H^+ est ainsi régénéré ; il joue le rôle de catalyseur.



Dans le cas de l'addition de HX, celui-ci fournit à la fois l'atome d'hydrogène et l'atome d'halogène. Dans le cas de l'eau, en revanche, l'atome d'hydrogène doit être fourni par un acide, introduit en plus de l'eau. Ceci est dû à la différence d'acidité de HX et de l'eau. En effet, HCl, HBr ou HI sont des acides forts, qui libèrent facilement un proton H^+ . Il n'en est pas du tout de même pour l'eau, qui est un acide très faible. [Nicolas Clatin 2007](#)

Pourquoi choisir l'acide sulfurique comme catalyseur, plutôt qu'un autre acide ? Si on utilisait un acide de type HX, où X est un halogène, on aurait compétition entre l'ion halogénure X^- et l'eau H_2O lors de l'addition sur le carbocation, et on obtiendrait un mélange d'halogénoalcane et d'alcool, ce qui diminuerait le rendement. L'avantage de l'acide sulfurique est que l'ion hydrogénéosulfate HSO_4^- libéré est un très mauvais nucléophile, du fait de la délocalisation électronique importante. En conséquence, il est chimiquement inerte au cours de la réaction. [Nicolas Clatin 2007](#)

Dans la pratique actuelle de la synthèse organique, on tend à remplacer l'acide sulfurique par l'acide paratoluènesulfonique (APTS), qui est également un acide fort dont la base conjuguée est très peu nucléophile. Il a cependant l'avantage d'être bien soluble dans les solvants organiques. Sa formule est la suivante :



[certains droits réservés
ne peut pas être vendu](#)

2.2.3 Régiosélectivité et stéréosélectivité.

L'étape limitante du mécanisme étant la même que lors de l'addition de HX, toutes les considérations sur la régiosélectivité sont identiques : la règle de Markovnikov s'applique, et le carbocation obtenu majoritairement est le plus stable (souvent le plus substitué) parmi les deux possibles. On obtient alors l'alcool le plus substitué dans le cas général (sauf effets électroniques particuliers). La réaction est régiosélective.

Pour ce qui concerne l'aspect stéréochimique, le carbocation étant plan, l'alcool, s'il est chiral, est obtenu sous forme d'un mélange racémique ; en effet, l'ion H^+ peut s'additionner de façon équiprobable d'un côté ou de l'autre de la double liaison, et la molécule d'eau peut s'additionner de façon équiprobable d'un côté ou de l'autre du plan du carbocation.

3 Dihalogénéation.

3.1 Faits expérimentaux.

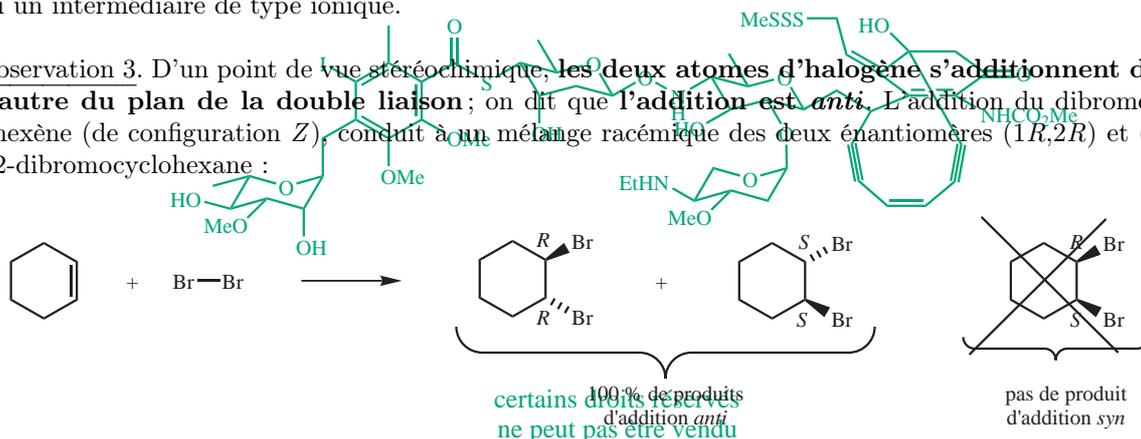
Observation 1. L'eau de brome, solution aqueuse de dibrome Br₂, est rouge. En présence d'un excès d'alcène, elle se décolore immédiatement : le dibrome est rapidement et totalement consommé. Cette réaction constitue un **test caractéristique des alcènes**, car elle ne se produit quasiment qu'avec une double liaison C=C ; si le test est positif, la molécule testée contient très certainement au moins une fonction alcène (en réalité, les triples liaisons C≡C réagissent également). La même réaction se produit avec Cl₂, mais de façon moins spectaculaire qu'avec Br₂ ; en effet les solutions d'eau de chlore sont peu colorées, et le changement de teinte est moins flagrant. La réaction avec le diiode est possible, mais généralement peu avancée, et est peu utilisée en pratique.

Pour des synthèses, on travaille généralement dans un solvant autre que l'eau, par exemple le tétrachlorométhane CCl₄, dans lequel les alcènes sont bien plus solubles. Le bilan montre qu'il y a addition d'un atome d'halogène sur chacun des atomes de carbone de la double liaison :



Observation 2. La réactivité augmente avec la polarité du solvant ; on peut donc penser que la réaction met en jeu un intermédiaire de type ionique.

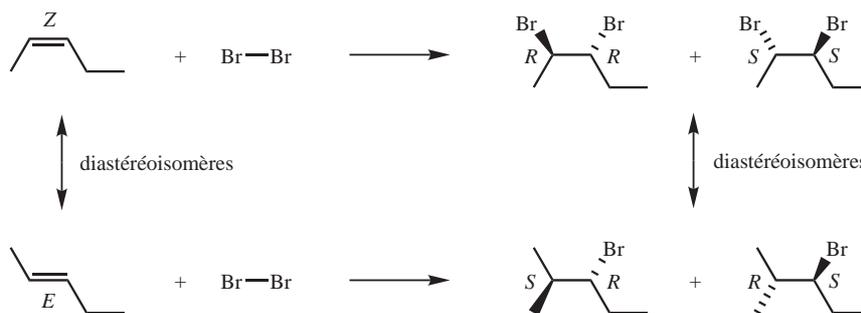
Observation 3. D'un point de vue stéréochimique, **les deux atomes d'halogène s'ajoutent de part et d'autre du plan de la double liaison** ; on dit que **l'addition est anti**. L'addition du dibrome sur le cyclohexène (de configuration *Z*), conduit à un mélange racémique des deux énantiomères (1*R*,2*R*) et (1*S*,2*S*) du 1,2-dibromocyclohexane :



mais on n'observe **jamais d'addition *syn***, qui, dans le cas du cyclohexène, conduirait au composé *meso*. La réaction ne mène qu'à deux stéréoisomères du produit final parmi les trois stéréoisomères possibles.

Quand une réaction qui peut *a priori* conduire à plusieurs stéréoisomères ne mène majoritairement qu'à certains d'entre eux, on dit qu'elle est **stéréosélective**. Si la réaction mène exclusivement à certains stéréoisomères, elle est stéréosélective à 100% ; c'est le cas de la dihalogénéation des alcènes.

La réaction est ici **diastéréosélective** à 100%. Prenons maintenant le cas de deux alcènes diastéréoisomères : le (*Z*)-pent-2-ène et le (*E*)-pent-2-ène. Partant du stéréoisomère (*Z*), on obtient un mélange racémique des énantiomères (2*R*,3*R*) et (2*S*,3*S*), à l'exclusion des deux autres stéréoisomères.

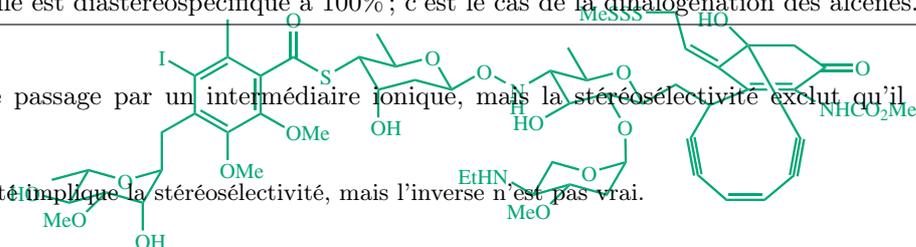


A *contrario*, partant du diastéréoisomère (*E*), on obtient un mélange racémique des énantiomères (*2R,3S*) et (*2S,3R*), à l'exclusion des deux autres stéréoisomères. Les deux diastéréoisomères de l'alcène de départ conduisent donc à des diastéroisomères différents du composé dihalogéné final.

Quand, au cours d'une réaction, un diastéréoisomère du produit initial conduit majoritairement à certains diastéréoisomères du produit final et qu'un autre diastéréoisomère du produit initial conduit majoritairement à d'autres diastéréoisomères du produit final, la réaction est dite **diastéréospécifique**. Lorsque les deux diastéréoisomères du produit initial conduisent exclusivement à des diastéréoisomères différents du produit final, elle est diastéréospécifique à 100% ; c'est le cas de la dihalogénéation des alcènes.

On a postulé le passage par un intermédiaire ionique, mais la stéréosélectivité exclut qu'il s'agisse d'un carbocation.

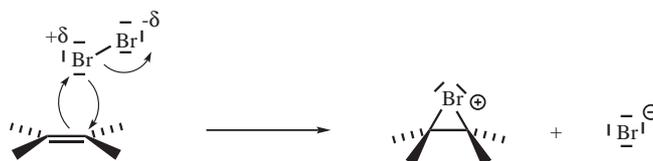
La stéréospécificité implique la stéréosélectivité, mais l'inverse n'est pas vrai.



3.2 Mécanisme proposé.

La molécule de dihalogène n'est pas polaire. Cependant, elle est polarisable, et même très polarisable dans le cas du dibrome. En conséquence, au voisinage de la double liaison, qui est riche en électrons, son nuage électronique se déforme, et la molécule présente un moment dipolaire induit. Un des atomes d'halogène porte une charge partielle $+\delta$ et l'autre une charge partielle $-\delta$.

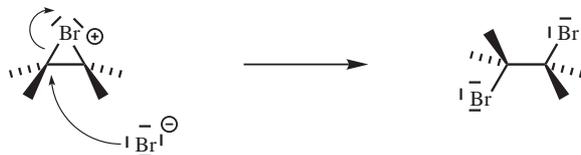
Dans une première étape, la double liaison C=C, riche en électrons, attaque l'atome d'halogène X qui porte la charge partielle $+\delta$, formant une liaison entre un des atomes de carbone de la double liaison et cet atome d'halogène. Lors du processus, la liaison X-X est rompue, et un doublet non liant de l'halogène chargé $+\delta$ forme une liaison avec l'autre carbone de la double liaison. Il se forme un cycle à trois atomes, les deux atomes de carbone de la double liaison et un atome d'halogène chargé positivement : c'est l'**ion ponté**, dont le nom systématique est **ion bromonium** dans le cas du brome, et **ion chloronium** dans le cas du chlore. Cet ion n'est pas plan, puisque les atomes de carbone du cycle sont de géométrie AX₄ déformée.



L'ion ponté est un intermédiaire ionique, qui, comme toutes les espèces chargées, est stabilisé dans les solvants polaires ; la réaction est donc plus rapide en milieu polaire qu'en milieu apolaire.

Les halogènes sont plutôt électronégatifs ; or l'halogène de l'ion ponté est chargé positivement. En conséquence, il exerce sur les liaisons X-C du cycle un effet inductif attracteur, qui appauvrit les atomes de carbone en électrons. Ceux-ci sont donc des sites électrophiles.

Dans une deuxième étape, l'ion halogénure libéré agit alors comme nucléophile sur un des atomes de carbone du cycle. L'halogène pontant étant volumineux, et l'ion halogénure également, l'approche de celui-ci se fait **par le côté le moins encombré**, qui est le **côté opposé à l'halogène pontant**; l'addition est donc **anti**. En outre, l'arrivée de l'ion halogénure entraîne le basculement des autres liaisons du carbone impliqué, à la manière du retournement d'un parapluie.



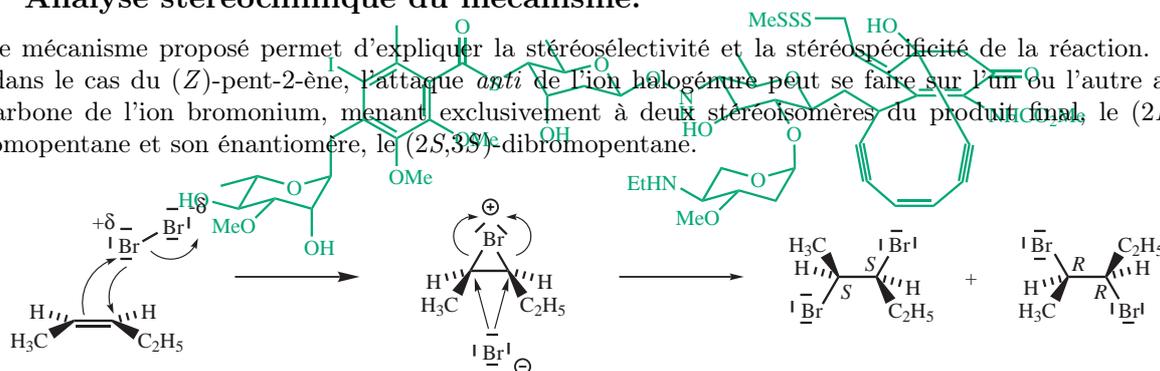
Si l'alcène est symétrique, l'ion ponté l'est également, et l'ion halogénure X^- peut attaquer sur les deux atomes de carbone du cycle de façon équiprobable. Dans le cas contraire, l'addition de X^- peut être favorisée sur l'un des deux atomes de carbone; cependant, on obtient la plupart du temps un mélange.

Si le milieu réactionnel contient un autre nucléophile que l'ion halogénure, il peut y avoir compétition entre eux lors de la deuxième étape. On obtient alors un mélange de produits.

BCPST1 Féalou
Nicolas Clatin 2007

3.3 Analyse stéréochimique du mécanisme.

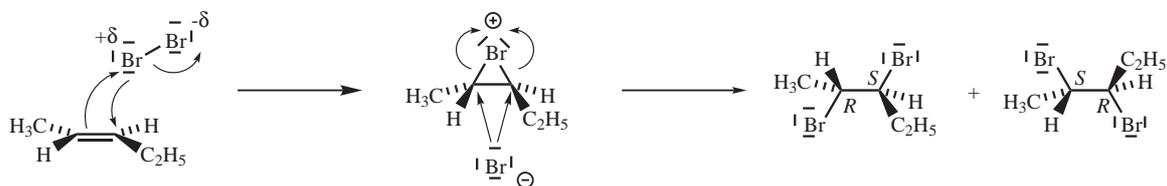
Le mécanisme proposé permet d'expliquer la stéréosélectivité et la stéréospécificité de la réaction. En effet, dans le cas du (*Z*)-pent-2-ène, l'attaque *anti* de l'ion halogénure peut se faire sur l'un ou l'autre atomes de carbone de l'ion bromonium, menant exclusivement à deux stéréoisomères du produit final, le (*2R,3R*)-dibromopentane et son énantiomère, le (*2S,3S*)-dibromopentane.



certains droits réservés
ne peut pas être vendu

On vérifie sans peine que l'arrivée du dibrome sur l'autre face de l'alcène conduit à un ion bromonium énantiomère du précédent, mais qu'à l'issue de l'addition de l'ion bromure, on forme les deux mêmes stéréoisomères.

Le cas du (*E*)-pent-2-ène est analogue et conduit au (*2R,3S*)-dibromopentane et au (*2S,3R*)-dibromopentane.



La stéréochimie de la réaction est parfaitement expliquée par ce mécanisme.

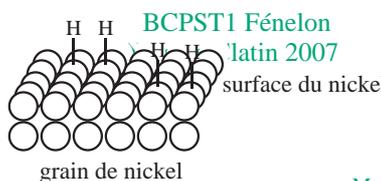
4 Hydrogénation catalytique.

4.1 Équation bilan et mécanisme.

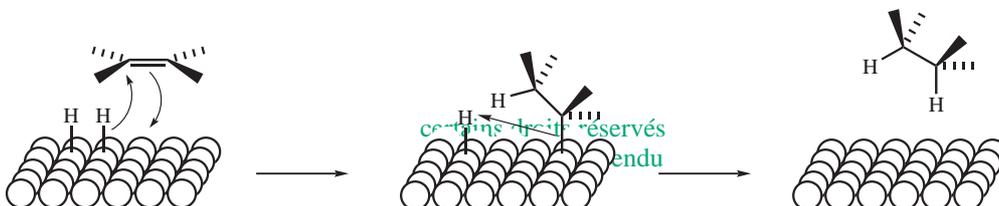
En présence de métaux de transition de la colonne 10, en particulier le **nickel** correctement préparé (nickel de Raney), le platine (catalyseur d'Adams) ou le **palladium**, qui jouent le rôle de catalyseur, le dihydrogène s'additionne sur les doubles liaisons C=C, selon l'équation-bilan :



Le catalyseur, sous forme d'une poudre finement divisée, est préalablement mis en contact avec le dihydrogène gazeux sous pression. On observe alors **chimisorption** de H₂ sur le métal, c'est-à-dire que les atomes d'hydrogène engagent des liaisons chimiques avec les atomes de la **surface du métal**. Lors du processus, la liaison H-H est rompue. Le catalyseur présente alors une surface hérissée d'atomes d'hydrogène.

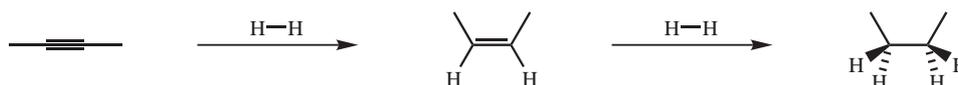


La réaction proprement dite se fait en **catalyse hétérogène** : l'alcène est en phase gazeuse ou liquide, alors que le catalyseur est un solide. L'alcène est localement plan autour de la double liaison ; pour des raisons de gênes stériques, son approche se fait avec sa partie plane parallèle à la surface du catalyseur. Il y a alors un transfert de deux atomes d'hydrogène de la surface du métal aux atomes de carbone de la double liaison. Le mécanisme, décrit ci-dessous, n'est pas au programme.



Dans le cas où plusieurs doubles liaisons C=C sont présentes dans une molécule, il est possible d'hydrogéner sélectivement la moins encombrée des deux en utilisant un catalyseur partiellement désactivé, comme le nickel de Sabatier. La surface du catalyseur est rendue moins réactive par dépôt de composés bien choisis ; c'est un *empoisonnement* contrôlé du catalyseur.

La triple liaison C≡C (fonction *alcyne*) étant plus réactive que la double liaison C=C, elle est hydrogénée sur le nickel, d'abord en alcène puis en alcane :

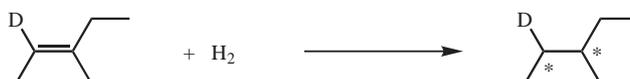


Il est possible de réaliser l'hydrogénation d'un alcyne (triple liaison) en alcène (double liaison), sans aller jusqu'à l'alcane, en utilisant un catalyseur moins réactif, comme du palladium partiellement empoisonné à l'éthanoate de plomb et à la quinoléine (palladium de Lindlar)

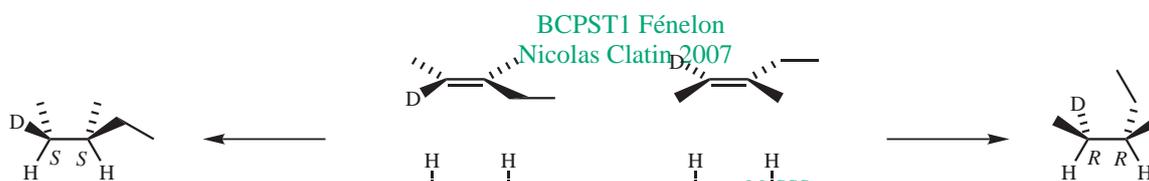
4.2 Conséquences sur la stéréochimie.

Le mécanisme montre que, lors de son approche, l'alcène présente toujours la même face au catalyseur. En conséquence, **les deux atomes d'hydrogène s'additionnent sur l'alcène du même côté**; c'est une **syn-addition**.

Prenons le cas du 2-deutéro-3-méthylpent-2-ène; après addition du dihydrogène, on obtient l'alcane correspondant, le 2-deutéro-3-méthylpentane, qui comporte deux atomes de carbone asymétriques (n°2 et 3).



Dans le cas du stéréoisomère de configuration (*E*), on obtient uniquement le couple d'énantiomères (*2R,3R*) et (*2S,3S*). Ce mélange est racémique si l'alcène peut présenter au catalyseur l'une ou l'autre de ses faces de façon équiprobable :



Il y a donc ici stéréosélectivité, puisque seul 2 stéréoisomères du produit final sont obtenus, sur les 4 existants. Partant du stéréoisomère de configuration (*Z*), on obtient les deux autres stéréoisomères du produit final :



En définitive, les deux diastéréoisomères (*E*) et (*Z*) du composé initial conduisent à des diastéréoisomères différents du produit final. La réaction est donc **diastéréospécifique** à 100%.

Lors de la *syn*-addition de H_2 sur un alcyne en présence de palladium de Lindlar, on obtient exclusivement l'alcène de configuration (*Z*). La réaction est diastéréosélective.