

**CHAP O-3 : ADDITIONS SUR LES HYDROCARBURES INSATURÉS**

**I- Présentations :**

**A- Les hydrocarbures insaturés :**

- Les alcènes :  $C=C$
- Les alcynes :  $C\equiv C$
- Les aromatiques : molécules comportant  $4n+2$   $e^-$   $\pi$  délocalisés cycliquement. Molécules très stables : très difficile (voire impossible) de faire des additions  $\Rightarrow$  pas l'objet de ce cours.

Ex :

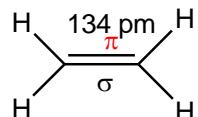
**B- Les alcènes**

**1- Nomenclature et structure**

**Nomenclature** : il existe 2 diastéréoisomères (Z) et (E), le (E) étant le plus stable.

**Structure :**

Ethène : molécule plane



Comportant entre autre :

- HO :

- BV :

	C-C	C=C	C≡C
D (kJ/mol)	346	611	835

Et  $D\pi(\text{alcène}) = \dots$

Rappelons que  $I_{C-C} < I_{C-C}$  et  $D_{C-C} < D_{C=C} < 2D_{C-C}$

- la liaison  $\pi$  est donc la plus fragile

- les  $e^-$   $\pi$  sont situés de part et d'autre du plan de l'alcène et sont les plus polarisables.

**2- Réactivité**

- Site riche en  $e^-$  : site basique de Lewis (aspect thermo)  
Site Nu (aspect cinétique)
- Site comportant une insaturation : réaction d'addition

$\Rightarrow$  il subit des **A<sub>E</sub>** : **Addition Electrophiles**

On parle de :

- **syn-addition** si les 2 substituants s'additionnent du même côté
- **anti-addition** si les 2 substituants s'additionnent sur des cotés opposés
- **addition NON stéréosélective** si l'addition des 2 groupes est quelconque.

**3- Aspect spectroscopique**

IR :  $\sigma_{C=C} \sim 1650 \text{ cm}^{-1}$     $\sigma_{C-H} \sim 3100 \text{ cm}^{-1}$

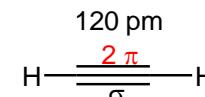
RMN : les protons sont très déblindés  $\delta \sim 5-7 \text{ ppm}$

**4- Obtention**

**C- Les alcynes**

**1- structure**

Ethyne : molécule plane linéaire :



Comportant entre autre :

- HO :

- BV :

Et  $D_{1\pi}(\text{alcyne}) = \dots$

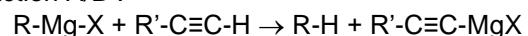
On a alors  $I_{c\equiv c} < I_{c=c} < I_{c-c}$  et  $D_{c-c} < D_{c=c} < D_{c\equiv c}$

- les liaisons  $\pi$  sont les plus fragiles

## 2- Réactivité

- Site riche en e- : site basique de Lewis (aspect thermo)  
Site Nu (aspect cinétique)
- Site comportant 2 insaturation : **réaction d'A<sub>E</sub>**
- Site acide de Brönsted si l'alcyne est terminal ou encore appelée vrai :  $R-C\equiv C-H$

$pK_a(R-C\equiv C-H/R-C\equiv C^-) \approx 25$  : fabrication d'organomagnésiens acétyléniques par réaction A/B :



## 3- Aspect spectroscopique

**IR** :  $\sigma_{C\equiv C} \approx 2100 - 2200 \text{ cm}^{-1}$        $\sigma_{C\text{di-H}} \approx 3300 \text{ cm}^{-1}$

**RMN** : les protons sont peu déblindés  $\delta \approx 2-3 \text{ ppm}$

## VI- Hydrogénéation en catalyse homogène

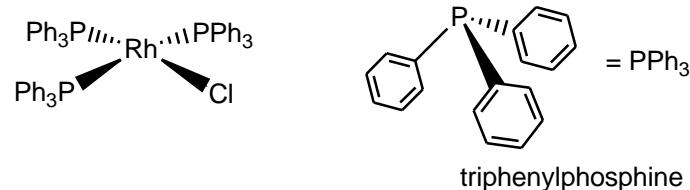
### A- Caractéristiques :

- Catalyse homogène : le catalyseur est liquide ou en solution (même phase que réactifs et produits).
- Utilise des complexes de métaux de transition.
- Plus récente que la catalyse homogène (60's).
- Utilisée industriellement quand la sélectivité est importante

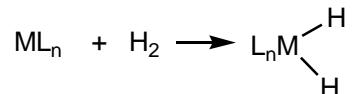
Type de catalyse	homogène	Hétérogène
propriétés	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Conditions douces</li> <li>• Réactions sélectives</li> <li>• Réactivité modulable en jouant sur le métal ou les ligands</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Conditions plus dures</li> <li>• Réactions peu sélectives</li> <li>• Réactivité non modulable</li> </ul>
séparation	difficile	facile

### B- Catalyseur de Wilkinson

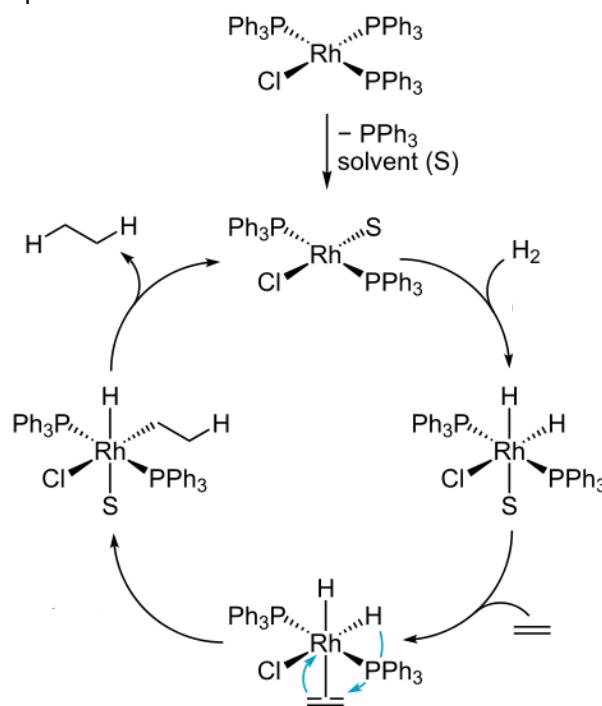
Le catalyseur de Wilkinson est le plus connu. C'est un complexe au rhodium dont le précurseur du catalyseur est  $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ .



L'activation de la liaison H-H se fait lors de l'étape .....



Cycle catalytique :



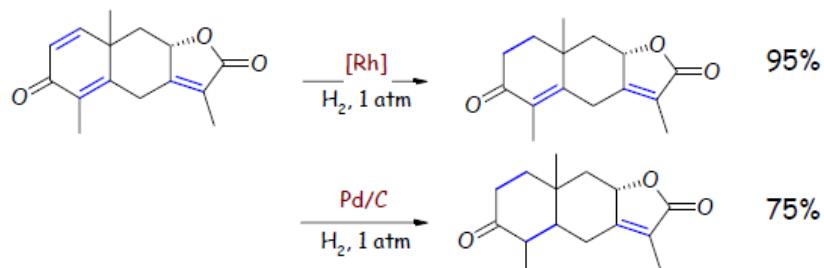
L'étude de ce cycle a été faite dans le chapitre C

### C- Sélectivité - spécificité

#### 1- Chimiosélectif

Ne réagit que sur les C=C (éventuellement les alcynes), pas les C=O ou C=N

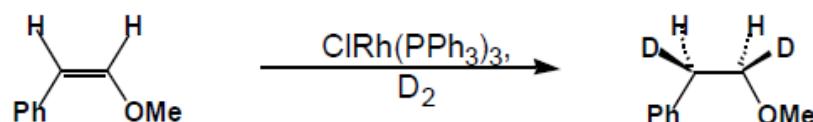
2- Régiosélectif



Cette réaction en catalyse homogène est **sensible à l'encombrement car se fait dans la sphère de coordination du métal** : les C=C quadruplement ou triplement substituées sont **NON** réactives.

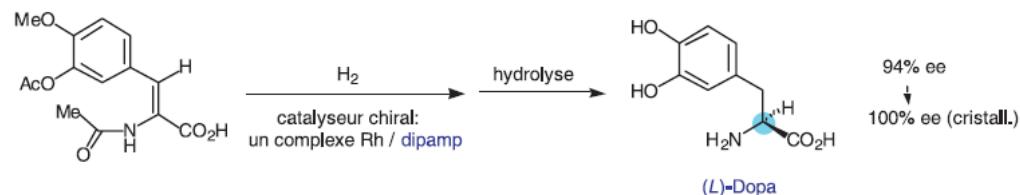
La sélectivité est plus marquée en catalyse homogène que hétérogène.

3- Diastéréospécifique :

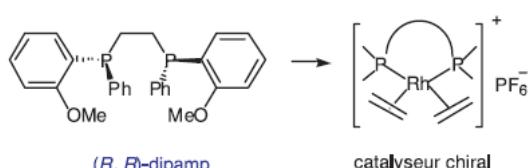


**SYN addition**, car se fait dans la sphère de coordination du métal

4- Enantiosélectivité :



Société Monsanto, 1975  
(W. S. Knowles)



L'emploi d'un ligand chiral permet de faire une **catalyse asymétrique**, induisant une **énantiosélectivité**.

KAGAN Henry. « La synthèse asymétrique de composés biologiquement actifs », *L'Actualité chimique*, vol. 269-270, dec 2002, p. 10-14  
[http://www.lactualitechimique.org/spip.php?numero\\_article502](http://www.lactualitechimique.org/spip.php?numero_article502)