

CHAP O-3 : ADDITIONS SUR LES HYDROCARBURES INSATURES

I- Présentations :

A- Les hydrocarbures insaturés :

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

Ex :

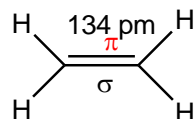
B- Les alcènes

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 \equiv C
D (kJ/mol)	346	611	835

Et $D\pi(\text{alcène}) = \dots\dots\dots$

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

- la liaison π est donc la plus fragile

- les e $^-$ π 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 s'agit des A_E : **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 côtés opposés
- **addition NON stéréosélective** si l'addition des 2 groupes est quelconque.

3- Aspect spectroscopique

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

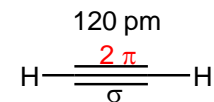
RMN : les protons sont très déblindés $\delta \sim 5-7 \text{ ppm}$

4- Obtention

C- Les alcynes

1- structure

Ethyne : molécule plane linéaire :



Comportant entre autre :

- HO :

- BV :

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

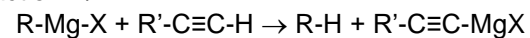
On a alors $I_{C\equiv C} < I_{C=C} < I_{C-C}$ et $D_{C-C} < D_{C=C} < D_{C\equiv C}$

- les liaisons π 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_E**
- 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 : $\sigma_{C\equiv C} \approx 2100 - 2200 \text{ cm}^{-1}$ $\sigma_{Cdi-H} \approx 3300 \text{ cm}^{-1}$

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

VI- Hydrogénation en catalyse homogène

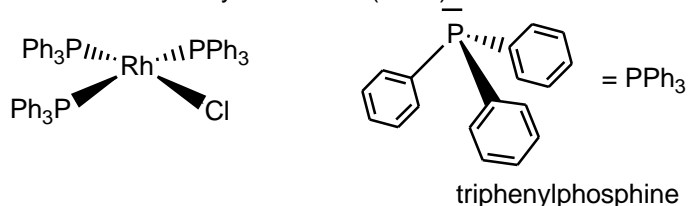
A- Caractéristiques :

- 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

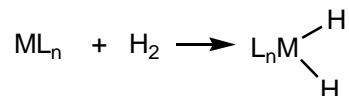
Type de catalyse	homogène	Hétérogène
propriétés	<ul style="list-style-type: none"> • Conditions douces • Réactions sélectives • Réactivité modulable en jouant sur le métal ou les ligands 	<ul style="list-style-type: none"> • Conditions plus dures • Réactions peu sélectives • Réactivité non modulable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

B- Catalyseur de Wilkinson

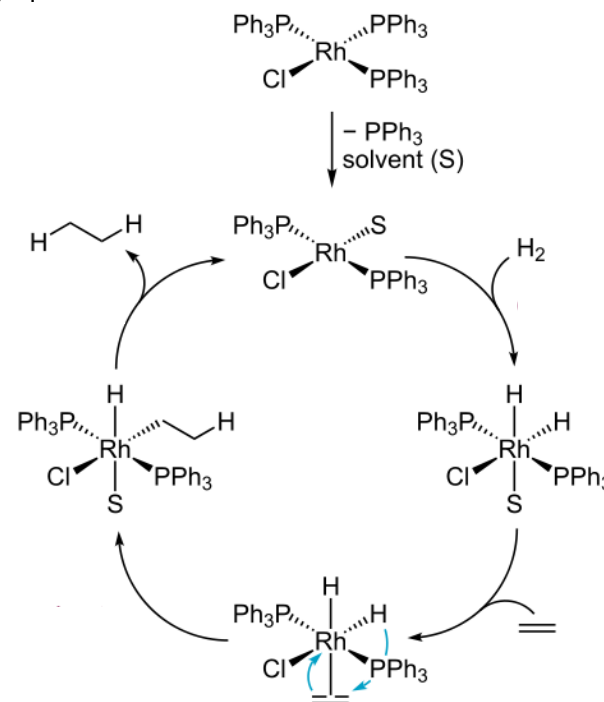
Le catalyseur de Wilkinson est le plus connu. C'est un complexe au rhodium dont le précurseur du catalyseur est $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$.



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



Cycle catalytique :



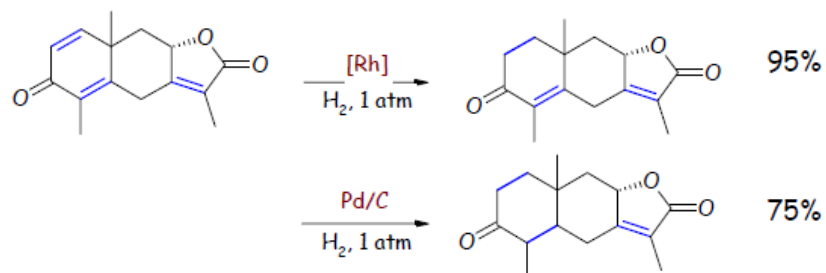
L'étude de ce cycle a été faite dans le chapitre C

C- Sélectivité - spécificité

1- Chimiosélectif

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

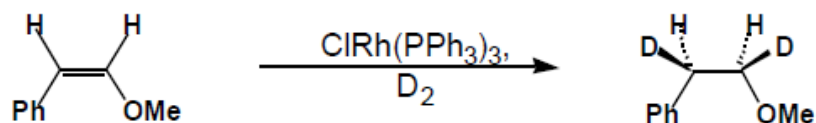
2- Régiosélectif



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 substitués sont NON réactives.

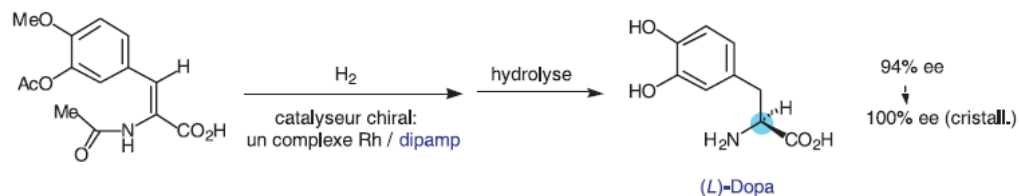
La sélectivité est plus marquée en catalyse homogène que hétérogène.

3- Diastéréospécifique :

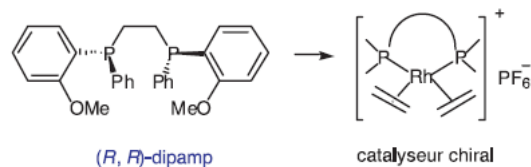


SYN addition, car se fait dans la sphère de coordination du métal

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