

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR –ANNABA-  
FACULTE DE MEDECINE  
DEPARTEMENT DE PHARMACIE



**Cours de Chimie organique pharmaceutique**

**Hydrocarbures  
insaturés  
Alcènes et Alcynes**

Présenté par : Dr. SOUDANI.W  
Maitre de conférences en Chimie thérapeutique  
E-mail: wafa24soud@gmail.com

Février 2020

## Définition

### ALCÈNES

Les **alcènes** (encore appelés **hydrocarbures éthyléniques** ou **oléfines**) sont des hydrocarbures à chaîne ouverte possédant une double liaison C=C.

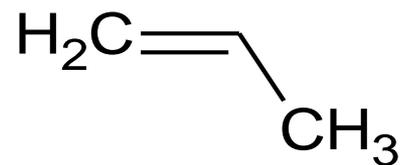


### ALCYNES

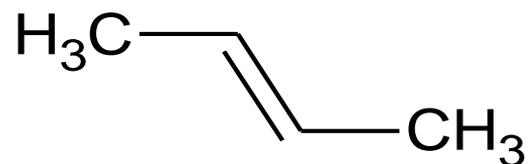
hydrocarbures ayant au moins une triple liaison  $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  
Le plus simple alcyne est l'acétylène ou éthyne  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ .



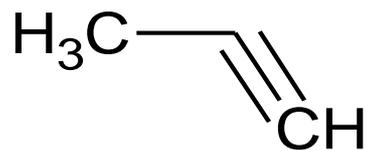
## Nomenclature



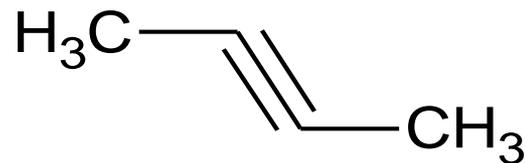
prop-1-ène



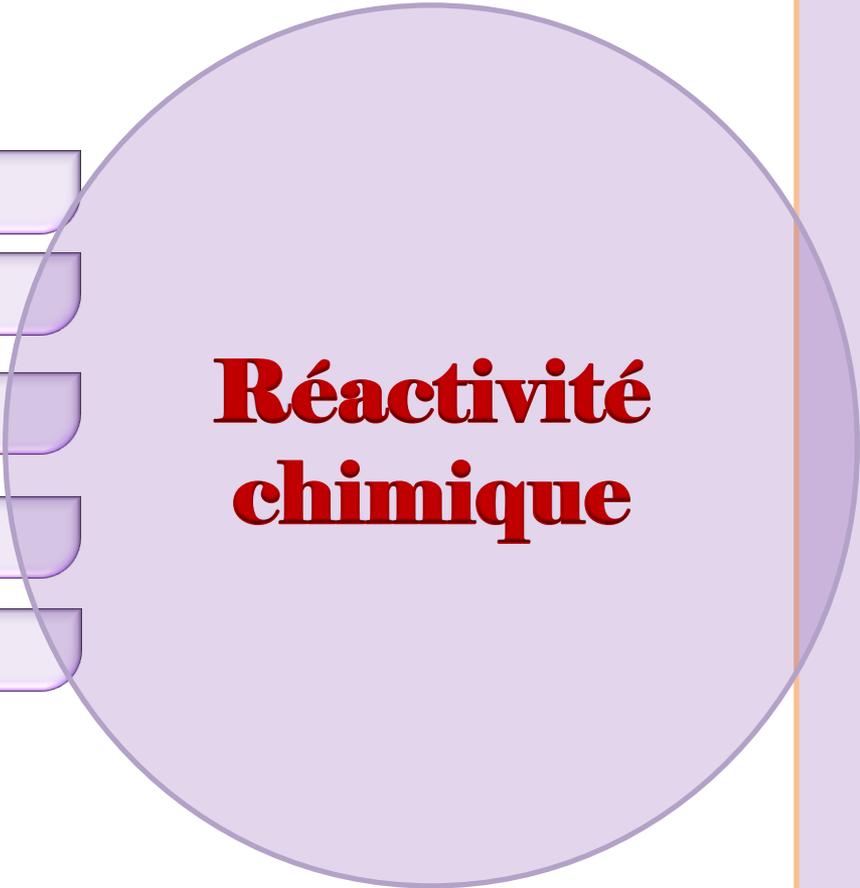
but-2-ène



prop-1-yne



but-2-yne



**Définition**

**Addition électrophile**

**Addition nucléophile (R.de *Michaël*)**

**Addition radicalaire**

**Hydrogénation catalytique**

# **Réactivité chimique**



## Réaction d'Addition

### *Les réactions d'addition sur les alcènes et alcynes*

- ❖ Dans les réactions d'addition d'une molécule sur des doubles ou triples liaisons, les deux constituants d'un réactif (HX, H<sub>2</sub>, X<sub>2</sub>, ...) sont fixés à chacun des éléments qui constituent ces liaisons.
- ❖ Elles peuvent avoir lieu sur toutes les doubles et triples liaisons : alcènes et alcynes, mais aussi les groupes fonctionnels comme C=O, C=S, C=N- et C ≡ N.
- ❖ Dans le cas des alcènes:
  - ✓ **addition électrophile** (addition d'une espèce électrophile ex: le proton)
  - ✓ **addition radicalaire** (attaque par un radical libre ex: Br•)
  - ✓ **addition nucléophile** ; sur les groupes fonctionnel

## Addition électrophile



### Définition

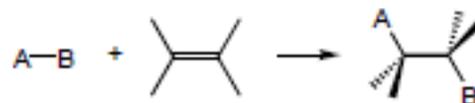
Il s'agit de réactions dans lesquelles un alcène réagit tout d'abord comme nucléophile avec une espèce chimique électrophile.

*Les réactions  
d'addition sur  
les alcènes et  
alcynes*

Les 2 électrons  $\pi$  sont plus libre que les 2 électrons  $\sigma$   $\Rightarrow$  plus polarisables

La = est un site nucléophile ( forte densité électronique )  $\Rightarrow$  attaque  $E^+$

D'une manière générale, le bilan de la réaction s'écrit :

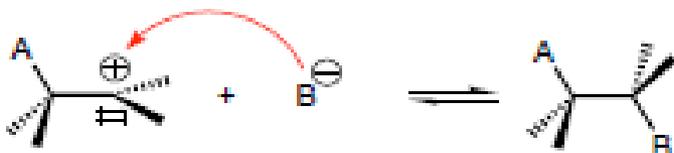


Et le mécanisme en deux étapes :

**Première étape** : attaque nucléophile de l'alcène sur le site électrophile du réactif



**Seconde étape** : attaque du réactif nucléophile sur le carbocation dérivé de l'alcène



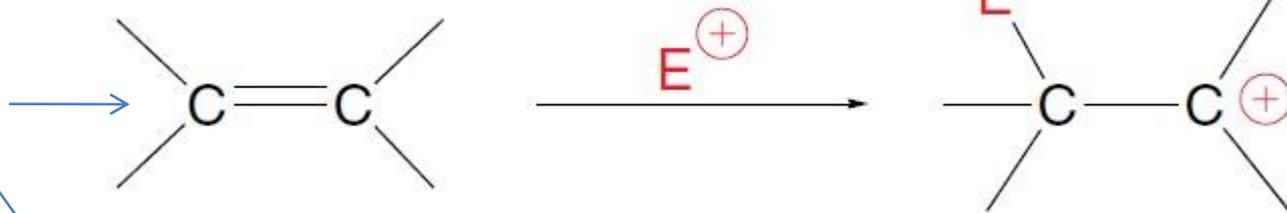
## Additions électrophiles

*Les réactions  
d'addition sur  
les alcènes et  
alcynes*

**Cinétique :**

**1) attaque de la double liaison par le groupe électrophile ou le proton**

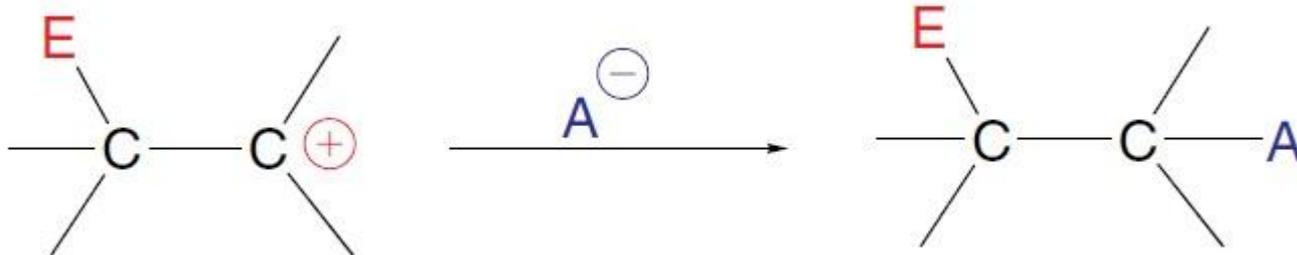
lente



la première étape de la réaction qui  
donne la vitesse globale de l'addition

**carbocation  
le plus stable**

**2) attaque du carbocation par l'anion du milieu**





## Additions électrophiles

### Stéréochimie :

## Les réactions d'addition sur les alcènes et alcynes

L'attaque du proton (ou de E<sup>+</sup>) est régiosélective

La formation du carbocation est facilitée par la présence de groupes à effet +I

Ainsi, la réaction avec le 2-méthylpropène, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>, est plus facile qu'avec l'éthylène CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>, car (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sup>+</sup> est plus stable que CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub><sup>+</sup>.

Dans le cas de 1-haloalcène comme le bromoéthène ou bromure de vinyle, BrCH=CH<sub>2</sub>, la présence du brome oriente l'addition du proton ce qui conduit à BrCH<sup>(+)</sup>-CH<sub>3</sub> (en raison de l'effet +M de Br).

L'addition de 2 HX sur un alcyne -C≡C- conduit à un gem-dihalogénure >CH<sub>2</sub>-CX<sub>2</sub><.

## Additions électrophiles

*Les réactions  
d'addition sur  
les alcènes et  
alcynes*

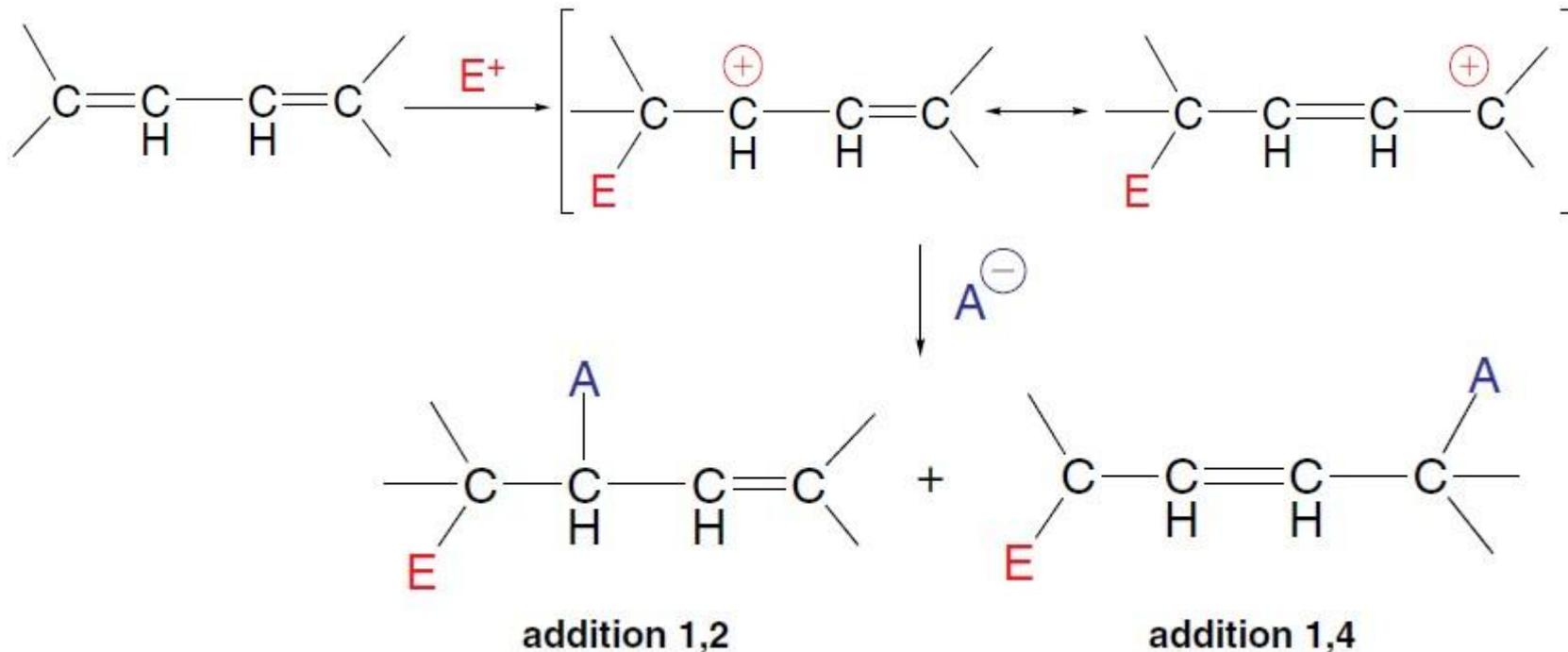
### Stéréochimie :

Sur les diènes conjugués

addition-1,2

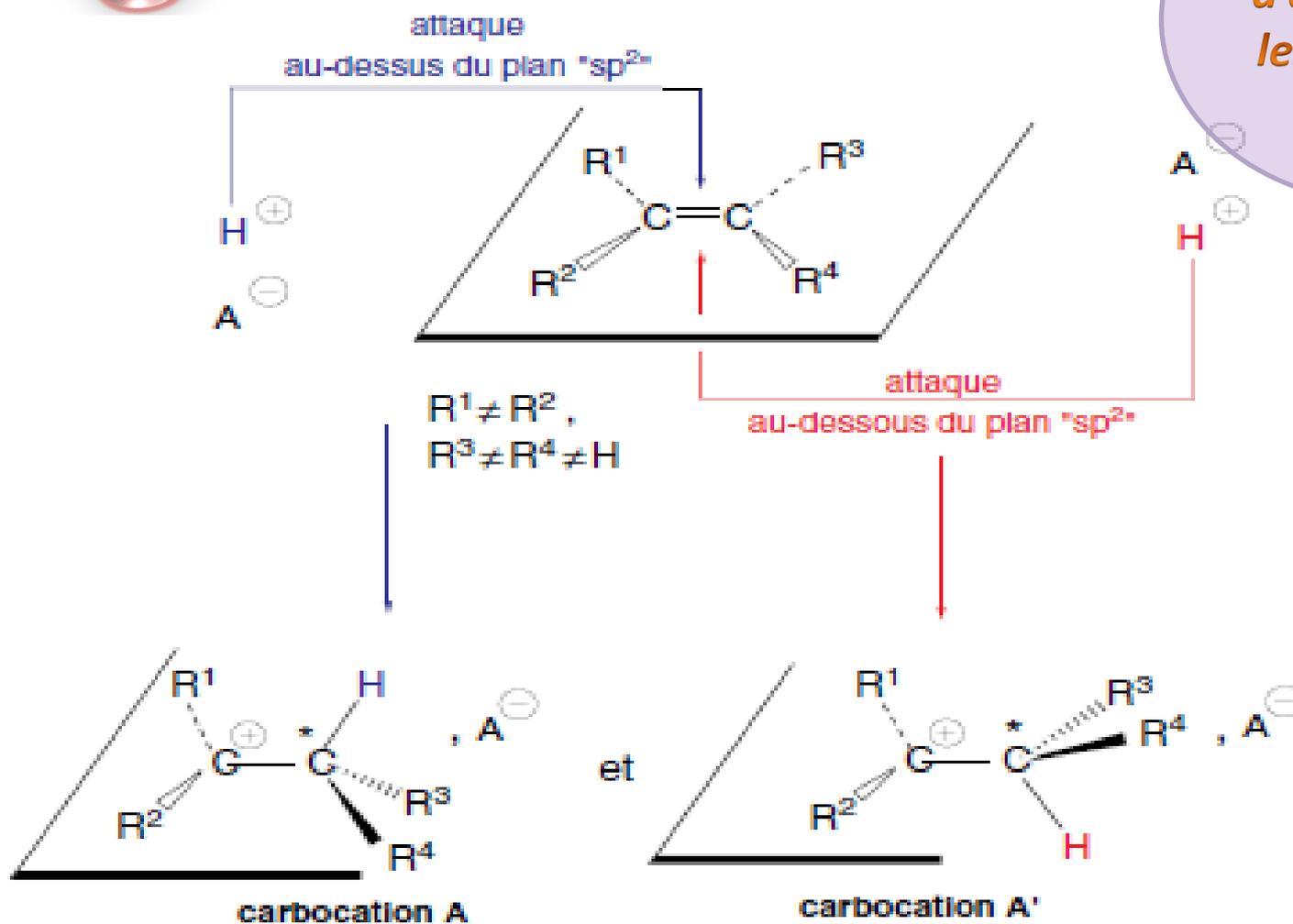
addition- 1,4 ( parfois majoritaires).

L'addition de  $E^+$  se fait toujours sur un carbone éthylénique terminal afin que le carbocation résultant soit stabilisé par résonance.



## Additions électrophiles

*Les réactions d'addition sur les alcènes et alcynes*

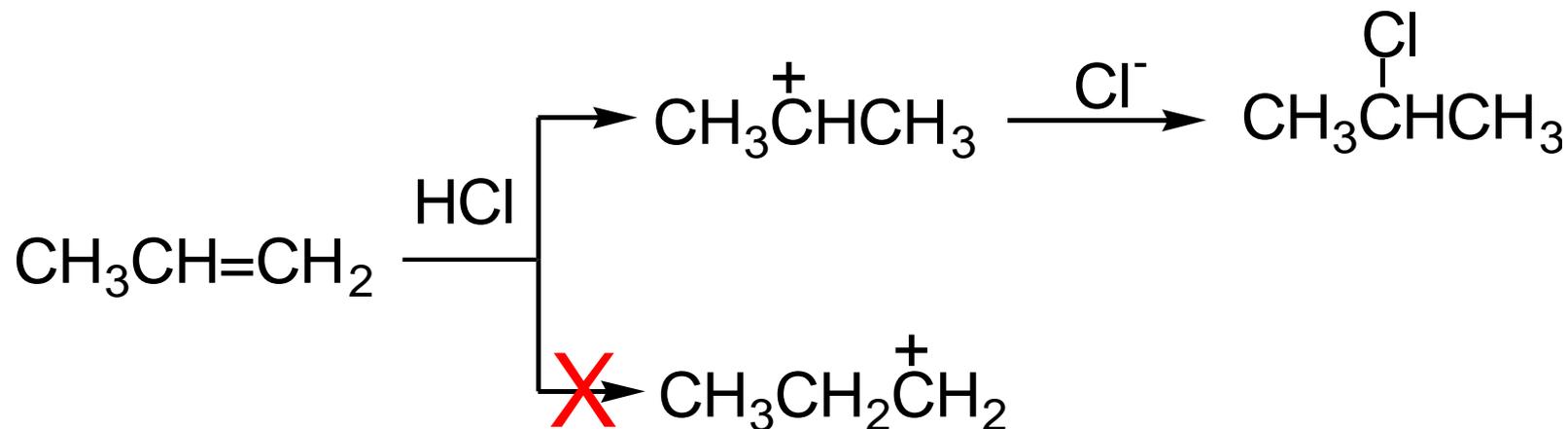


Formation des carbocations énantiomères les plus stables donc **les plus substitués en série aliphatique**.

## Additions électrophiles

*Les réactions  
d'addition sur  
les alcènes et  
alcynes*

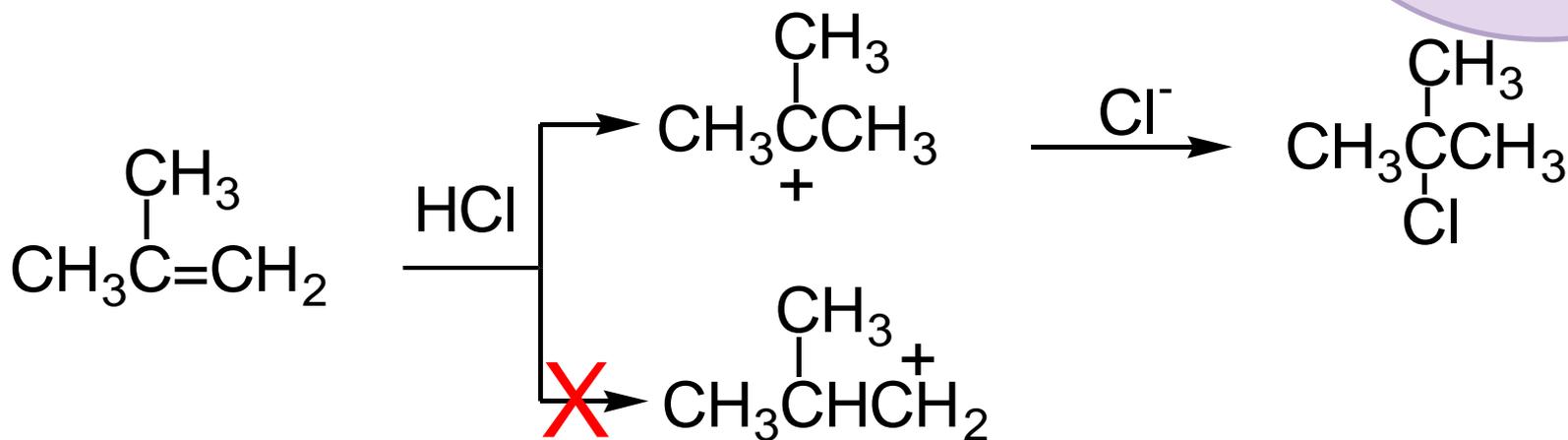
### Orientation



## Additions électrophiles

*Les réactions  
d'addition sur  
les alcènes et  
alcynes*

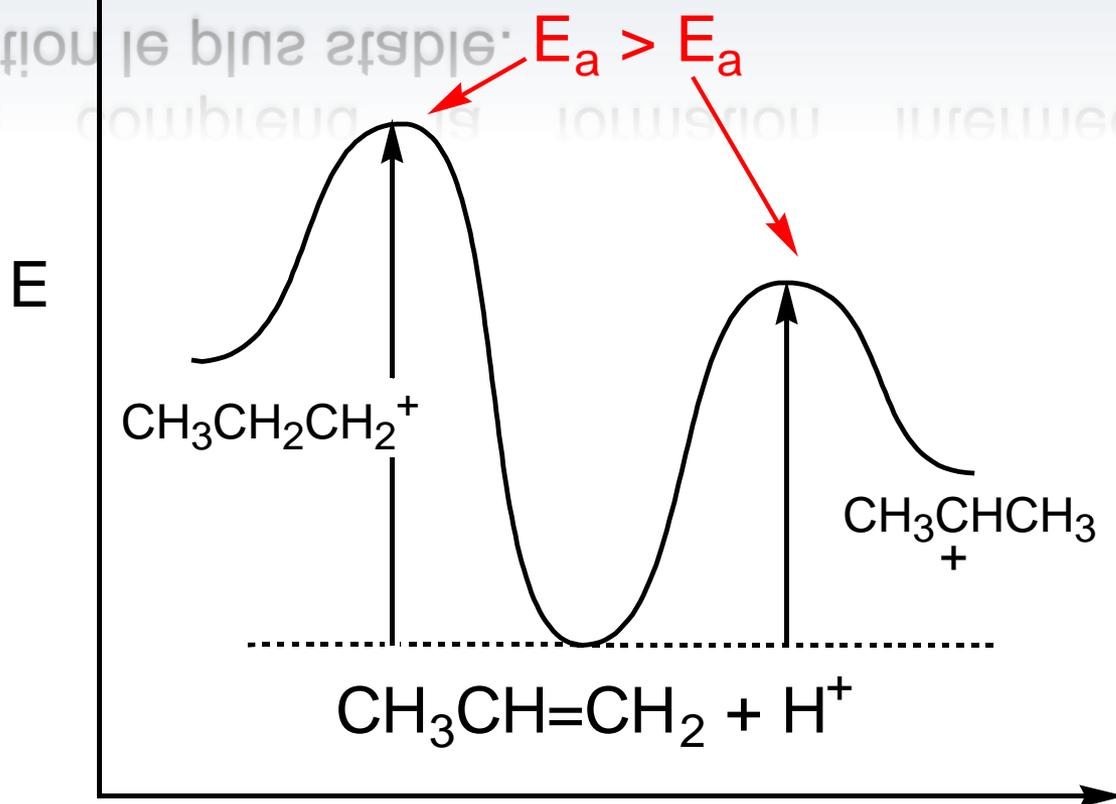
### Orientation



## Additions électrophiles

*Les réactions  
d'addition sur  
les alcènes et  
alcynes*

L'addition électrophile à une double liaison carbone-carbone comprend la formation intermédiaire du carbocation le plus stable.



## Additions électrophiles

*Les réactions  
d'addition sur  
les alcènes et  
alcynes*

Remarque :

- C  $\equiv$  C -  $\rightarrow$  Un site à forte densité électronique

**Le contraire**

Plus faible distance qui sépare les carbonnes ( $\equiv$ )  
par rapport à celle qui sépare les carbonnes ( $=$ )

L'accès limité aux électrons  $\pi$  .

- Toutefois, l'addition d'halogénures d'hydrogène (HX) et l'hydratation (H<sub>2</sub>O) en milieu acide se font à des vitesse comparables pour les alcènes et alcynes ayant des substituants de même nature.
- Les réactions des réactifs nucléophiles avec les alcynes sont plus faciles que celles avec les alcènes.



## Additions électrophiles

Sur les alcènes

Sur les alcynes

*Les réactions  
d'addition sur  
les alcènes et  
alcynes*



## Additions électrophiles

Sur les alcènes

Sur les alcynes

*Les réactions  
d'addition sur  
les alcènes et  
alcynes*

Acides halohydriques

Hydratations en milieu acide

Halogènes et acide hypohalogéneux



## Additions électrophiles

Sur les alcènes

Sur les alcynes

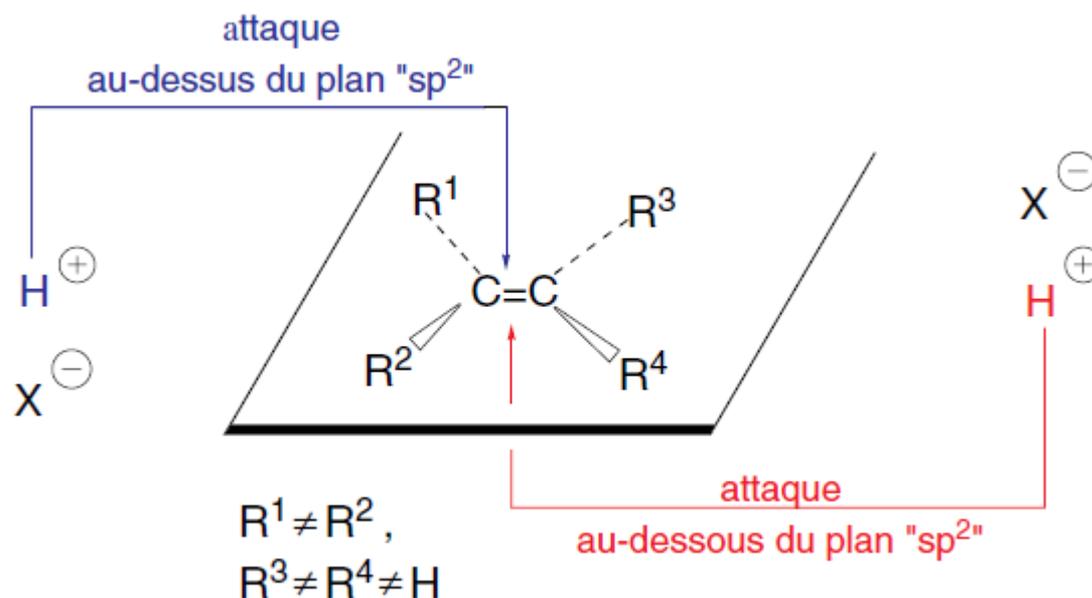
*Les réactions  
d'addition sur  
les alcènes et  
alcynes*

Acides halohydriques

Hydratations en milieu acide

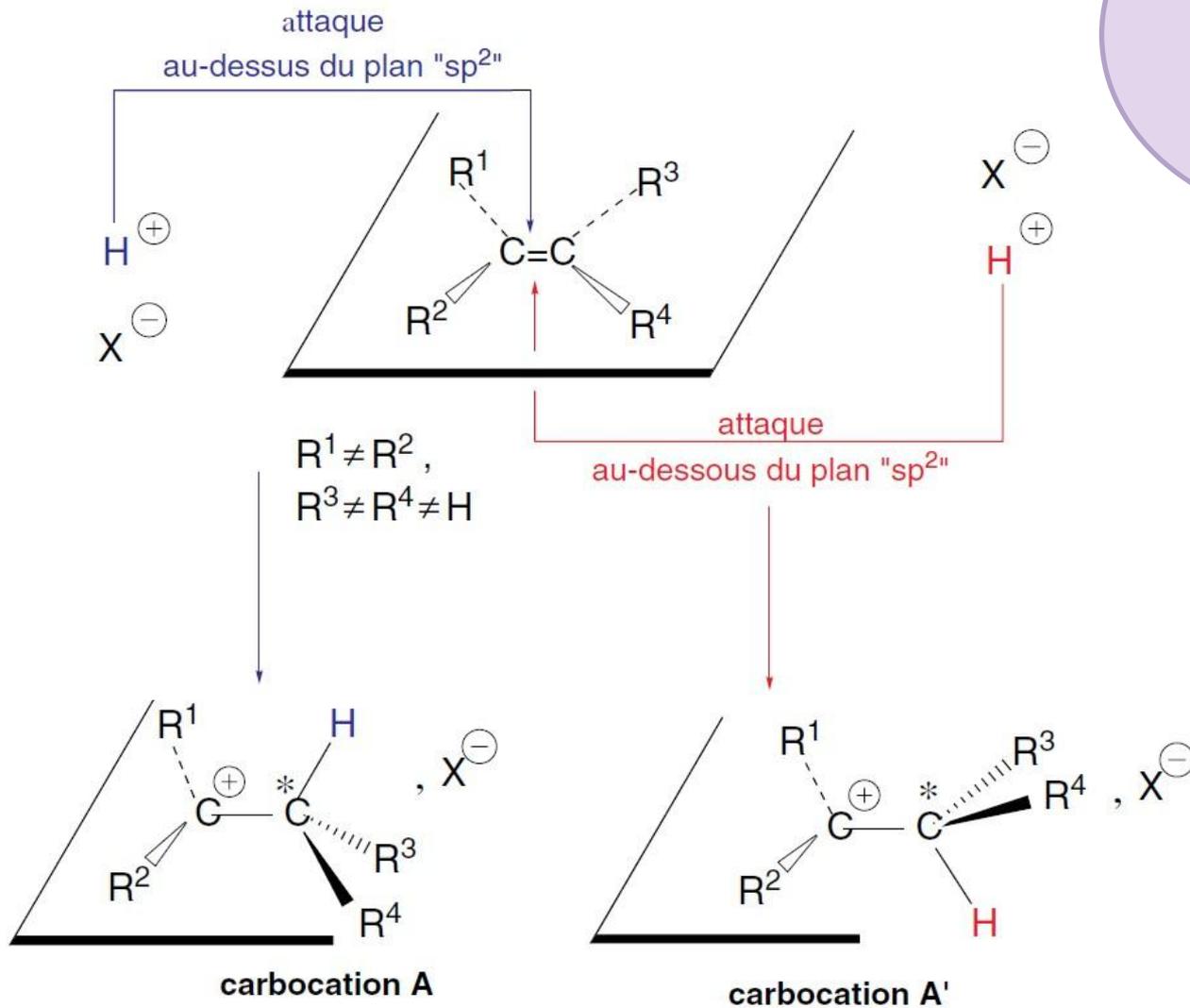
Halogènes et acide hypohalogéneux

Dans le cas d'une addition d'un acide halohydrique HX en milieu polaire sur un alcène ayant quatre groupes substituants différents, l'attaque de  $H^+$  par dessus ou par dessous le plan «  $sp^2$  » conduit à deux carbocations énantiomères en quantités égales (un racémique) .



## Acides halohydriques

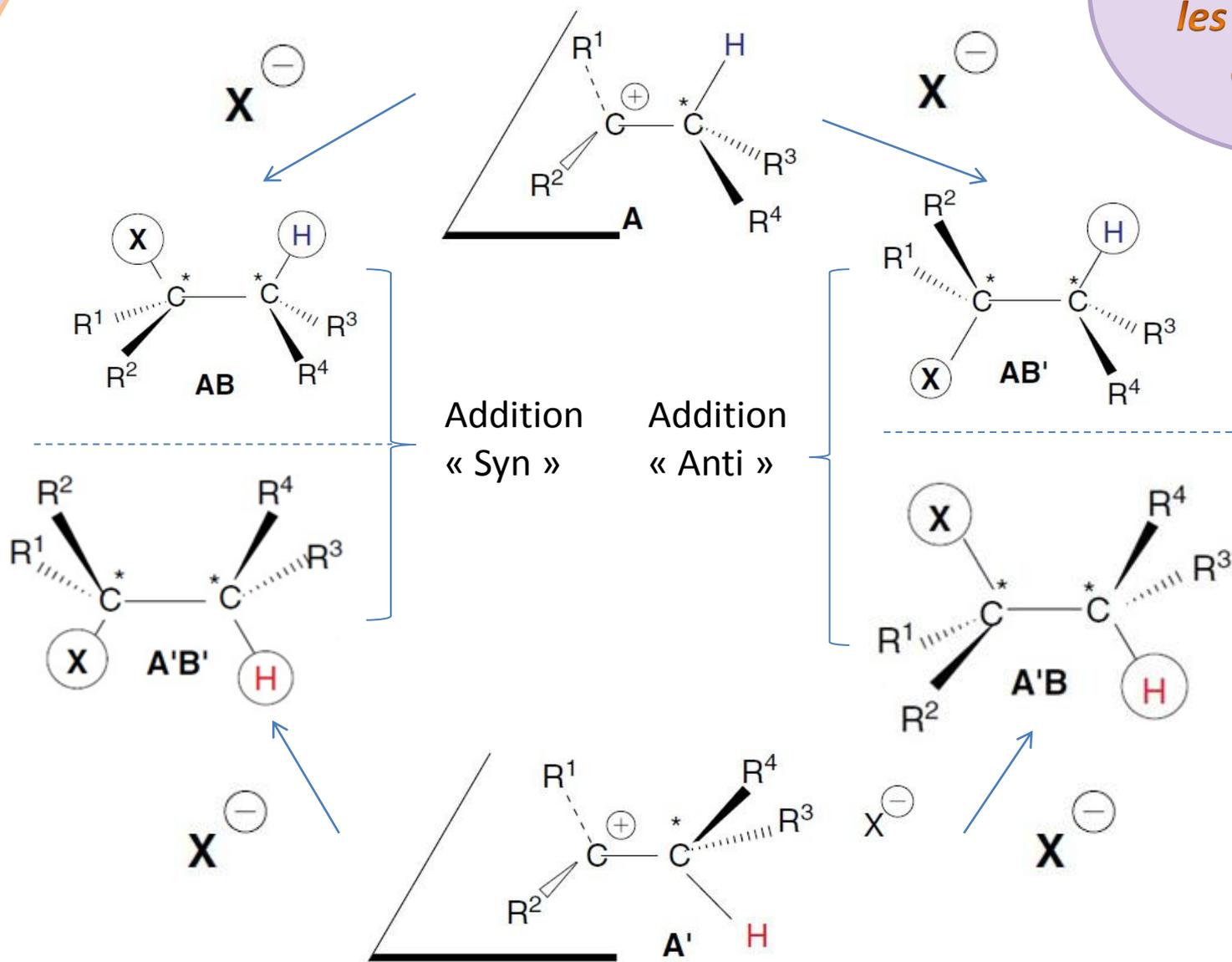
*Les réactions  
d'addition sur  
les alcènes et  
alcynes*



**carbocations énantiomères les plus stables**

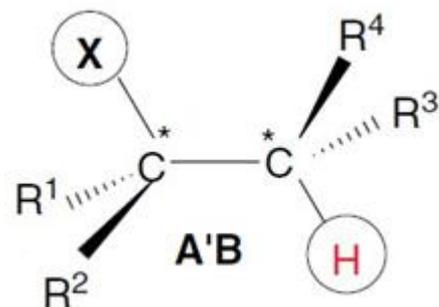
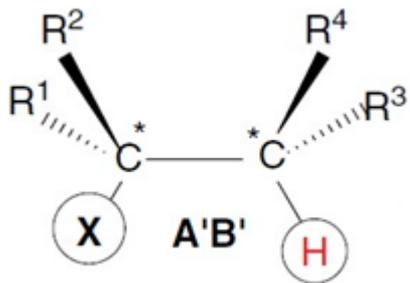
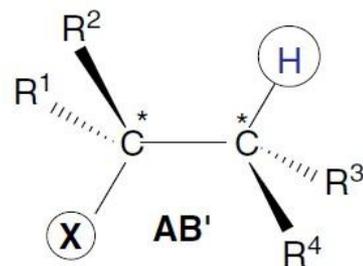
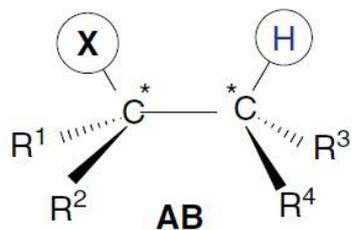
# Acides halohydriques

*Les réactions d'addition sur les alcènes et alcynes*



## Acides halohydriques

Les réactions  
d'addition sur  
les alcènes et  
alcynes



4 diastéréoisomères si l'addition de HX conduit à la formation de deux carbones asymétriques (sans forme *méso*)

## Acides halohydriques

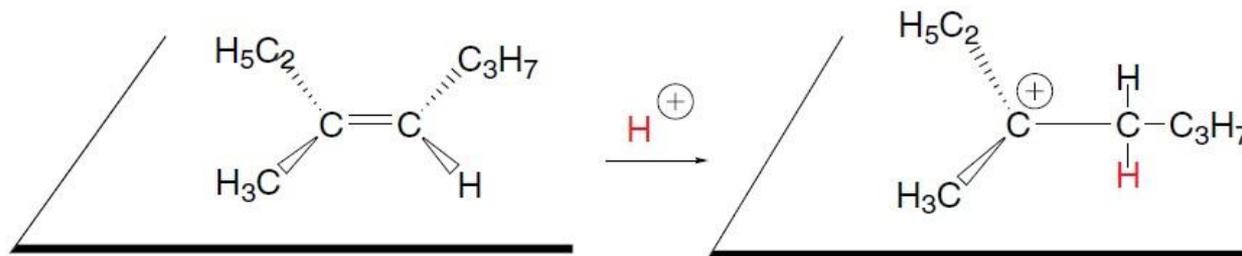
*Les réactions  
d'addition sur  
les alcènes et  
alcynes*

L'addition de HX sur un alcène est **régiosélective**  
mais pas **stéréospécifique**

(tous les stéréoisomères d'additions *syn* et *anti* sont présents).

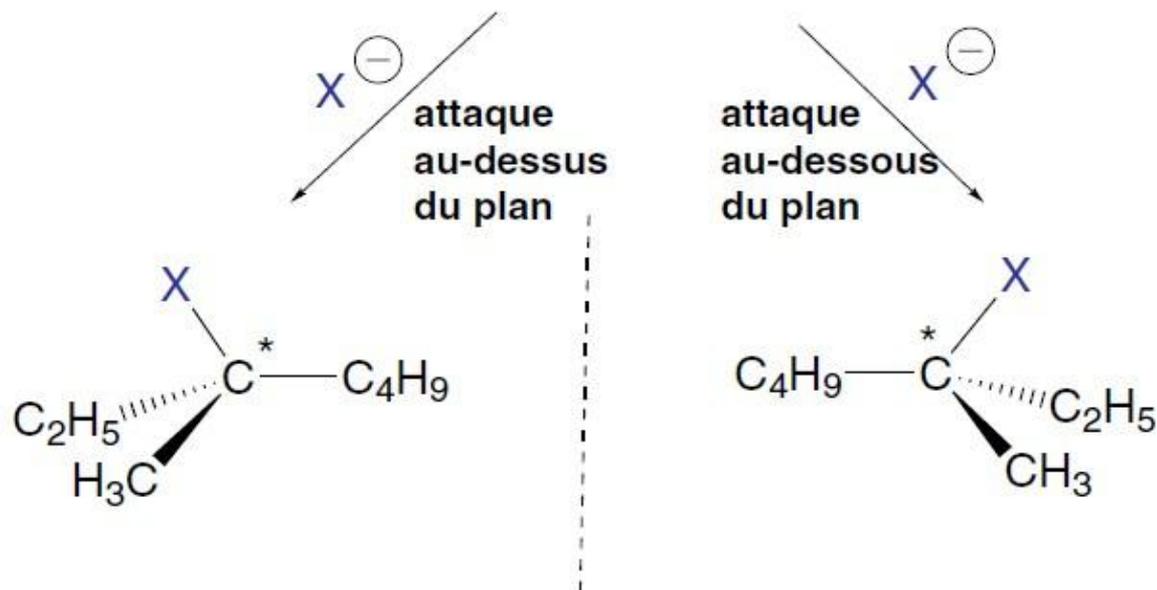
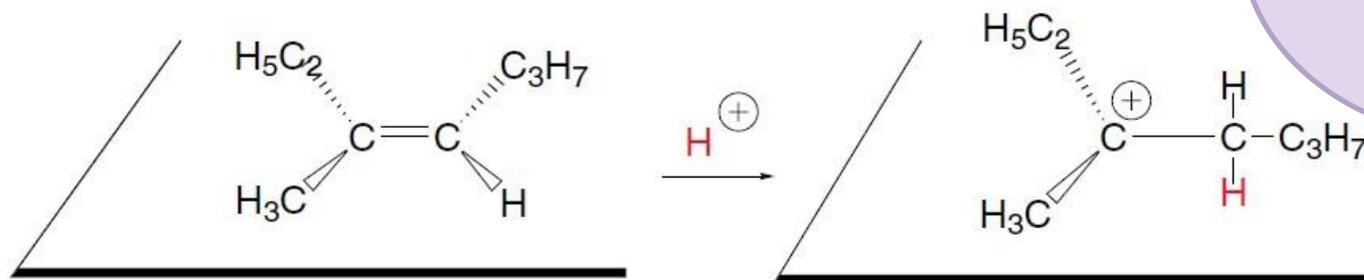
Exemple :

Dans le cas du 3-méthylhept-3-ène ; les composés finaux ne possèdent qu'un seul carbone asymétrique. Il se forme un couple d'énantiomères en quantités égales, c'est un racémique. Cette réaction d'addition est régiosélective et non stéréospécifique.



## Acides halohydriques

*Les réactions  
d'addition sur  
les alcènes et  
alcynes*



**couple d'énantiomères en quantités égales  
(racémique)**

## Acides halohydriques

## *Les réactions d'addition sur les alcènes et alcynes*

### Règle de Markovnikov

En raison de la formation préférentielle du carbocation le plus stable (tertiaire > secondaire > primaire), l'addition de HX conduit par ce mécanisme d'addition ionique, uniquement aux halogénures les plus substitués dérivés d'alcènes .

### Remarque

- ❑ D'une manière générale:
  - lorsque les quatre groupes substituants d'une double liaison sont différents
  - La **régiosélectivité** de l'attaque du proton sur la double liaison est conservée, les additions *syn et anti de HX sur les isomères Z et E* conduisent à **deux racémiques**.
  - S'il n'existe pas de **régiosélectivité** de l'attaque du proton en raison de la nature proche des groupes substituants (effets inducteurs ou mésomères équivalents), **quatre racémiques** sont susceptibles de se former.
- ❑ Les acides HI, HBr, s'additionnent sur les alcènes à température ordinaire, par contre, HCl nécessite un chauffage.
- ❑ HI s'additionne très lentement.
- ❑ Bien que HF puisse être additionné à température ordinaire, cette réaction parfois violente est souvent effectuée avec le réactif polyfluorure d'hydrogène-pyridine  $((\text{HF})_x, \text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ .



## Additions électrophiles

Sur les alcènes

Sur les alcynes

*Les réactions  
d'addition sur  
les alcènes et  
alcynes*

Acides halohydriques

Hydratations en milieu acide

Halogènes et acide hypohalogéneux

## Hydratations en milieu acide

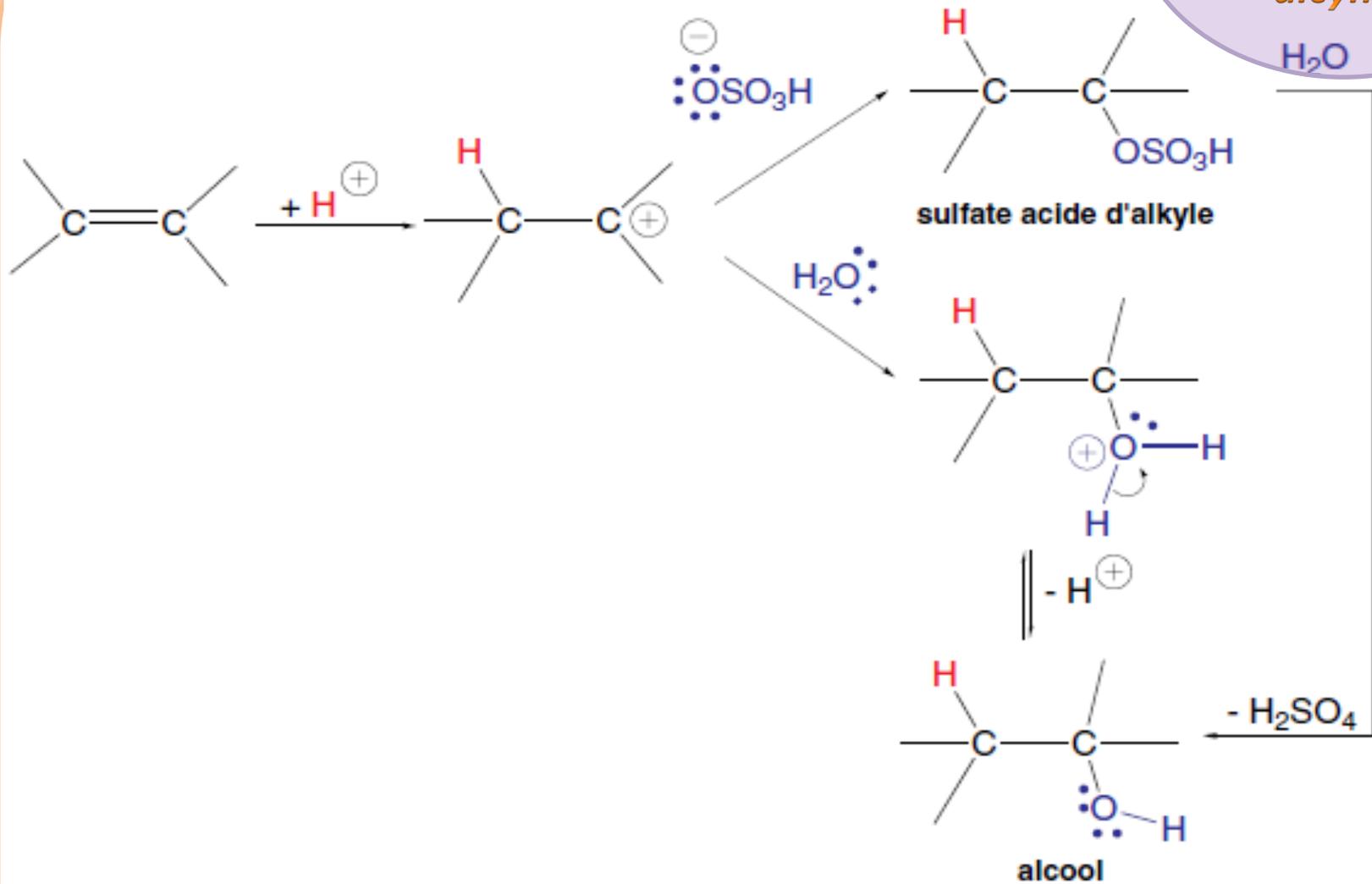
## *Les réactions d'addition sur les alcènes et alcynes*

Le carbocation intermédiaire formé dans l'addition d'un acide sur les alcènes est susceptible de donner lieu à toutes les réactions classiques de cette entité chimique et, en particulier, réagir avec le milieu s'il est nucléophile, comme l'eau, ou avec des anions en solution.

C'est la base d'une hydratation des alcènes qui représente une synthèse importante des alcools

## Hydratations en milieu acide

*Les réactions  
d'addition sur  
les alcènes et  
alcynes*





## Additions électrophiles

Sur les alcènes

Sur les alcynes

*Les réactions  
d'addition sur  
les alcènes et  
alcynes*

Acides halohydriques

Hydratations en milieu acide

Halogènes et acide hypohalogéneux

## Halogènes et acide hypohalogéneux

### Les réactions d'addition sur les alcènes et alcynes

#### Le brome

- la formation d'un dérivé -dibromé selon une addition *anti* de brome .

#### Le fluor

- Réaction violente ( coupure / la destruction ) .
- La fluoration de quelques alcènes est effectuée à basse température ( $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) par du fluor dilué dans de l'azote ou de l'argon dans un solvant inerte. Dans ces réactions, on remplace souvent le fluor par le fluorure de xénon,  $\text{XeF}_2$ .

## Halogènes et acide hypohalogéneux

*Les réactions  
d'addition sur  
les alcènes et  
alcynes*

### Le chlore

- se conduit le plus souvent comme le brome mais la stéréochimie de son addition est plus complexe

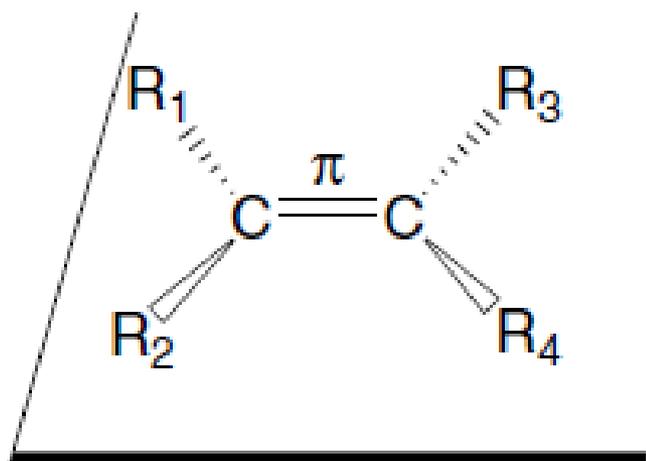
### L'iode

- la réaction est réversible.

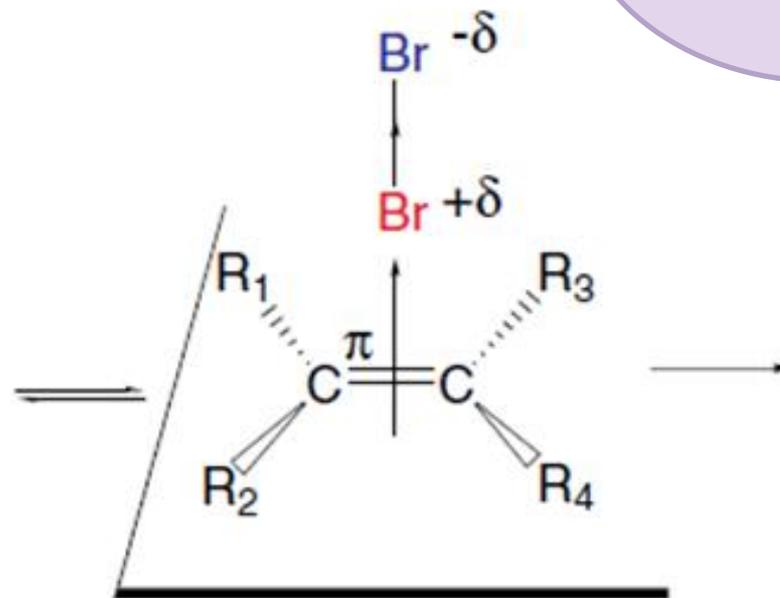
## Halogènes et acide hypohalogéneux

Le brome

*Les réactions  
d'addition sur  
les alcènes et  
alcynes*



et l'inverse  
par rapport au plan " $sp^2$ "



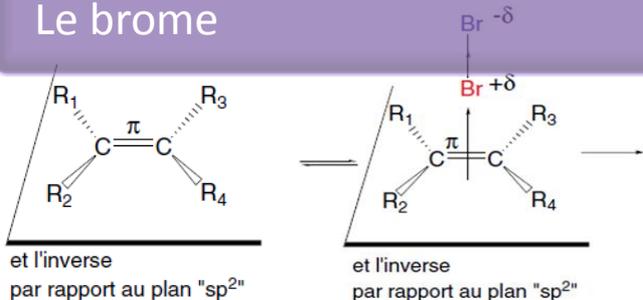
et l'inverse  
par rapport au plan " $sp^2$ "

**Complexe  $\pi$**

# Halogènes et acide hypohalogéneux

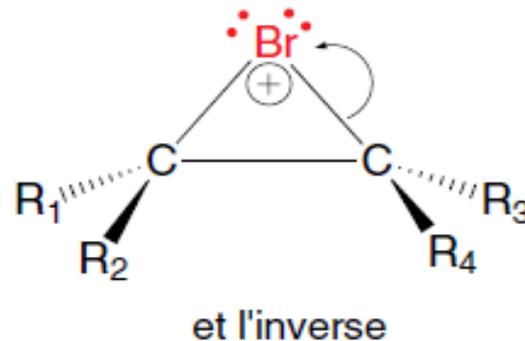
*Les réactions d'addition sur les alcènes et alcynes*

## Le brome

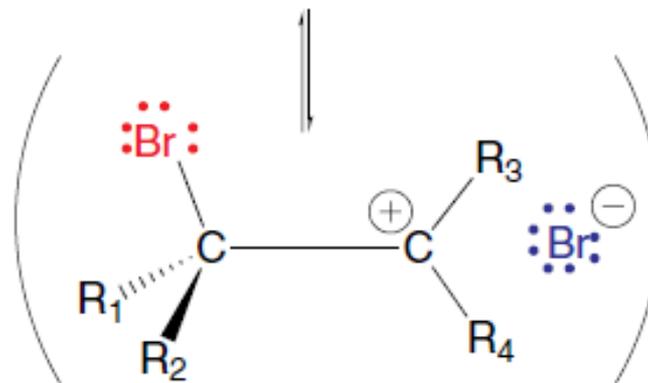
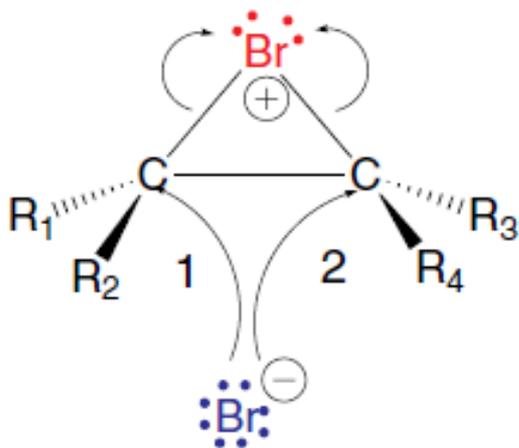


Complexe  $\pi$

(effet de champ)  
=> un dipole induit



**Ion cyclique bromonium**



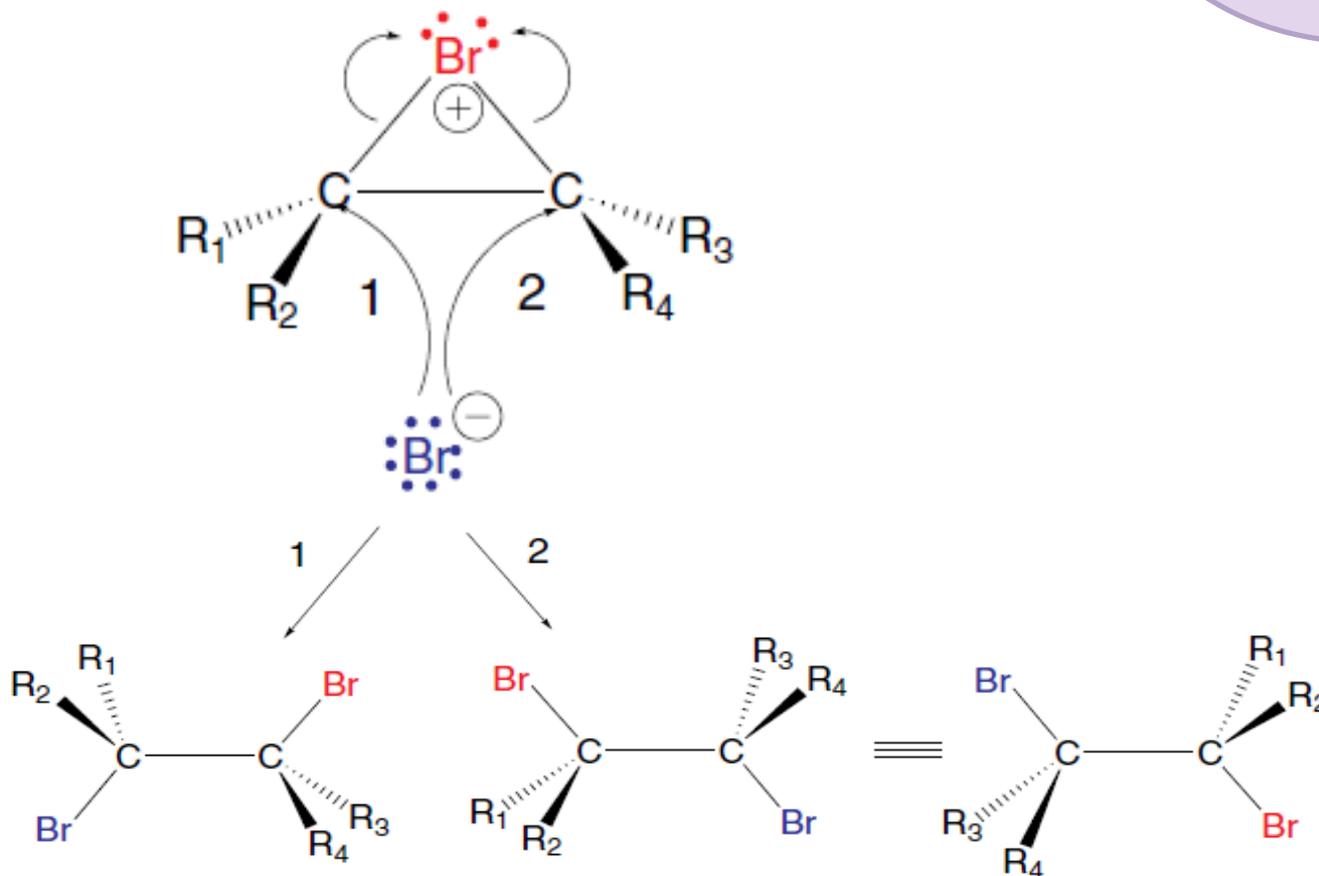
**Carbocation acyclique**

=> addition syn et anti sont possible

# Halogènes et acide hypohalogéneux

Le brome

Les réactions d'addition sur les alcènes et alcynes



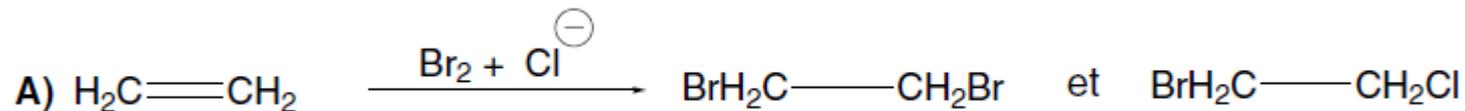
addition *anti*  
couple d'énantiomères  
racémique (*d*, *l*)

## Halogènes et acide hypohalogéneux

### Les réactions d'addition sur les alcènes et alcynes

Si la réaction d'un halogène ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  ou  $\text{I}_2$ ) avec un alcène est réalisée en présence d'un nucléophile comme l'eau (ce qui est l'équivalent d'un acide hypohalogéneux,  $\text{HO}^-$ ,  $\text{X}^+$ ), ou des anions minéraux comme l'ion nitrate  $\text{NO}_3^-$  en forte concentration (supérieure à celle de  $\text{X}^-$ ) => la seconde partie de l'addition fait intervenir ce nucléophile à la place de l'ion halogénure, et divers produits peuvent être préparés.

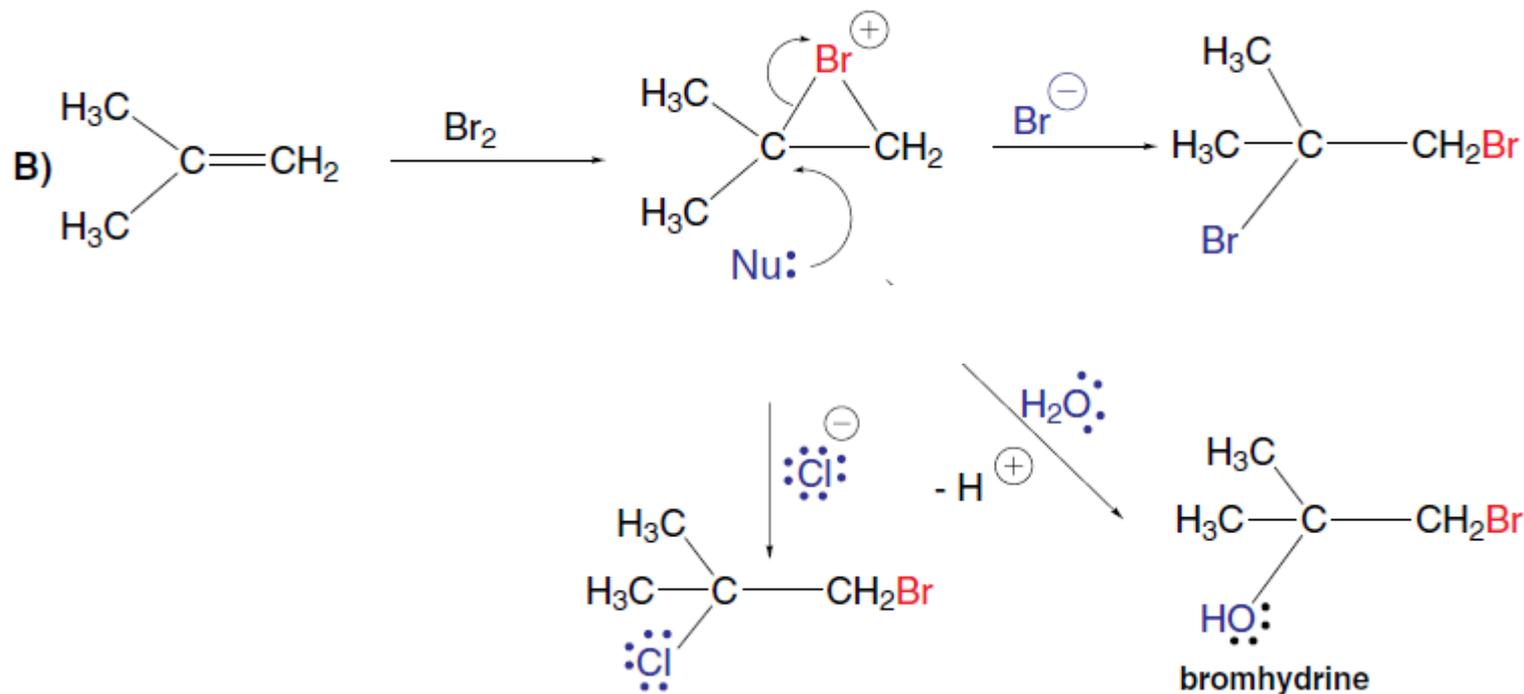
L'action du brome sur l'éthylène en présence d'ions chlorures produit à la fois le composé de l'addition normale de  $\text{Br}_2$ , le 1,2-dibromoéthane, et un composé qui résulte de l'attaque de  $\text{Cl}^-$ , à la place de  $\text{Br}^-$ , sur l'ion cyclique bromonium, le 1-bromo-2-chloroéthane



## Halogènes et acide hypohalogéneux

### Les réactions d'addition sur les alcènes et alcynes

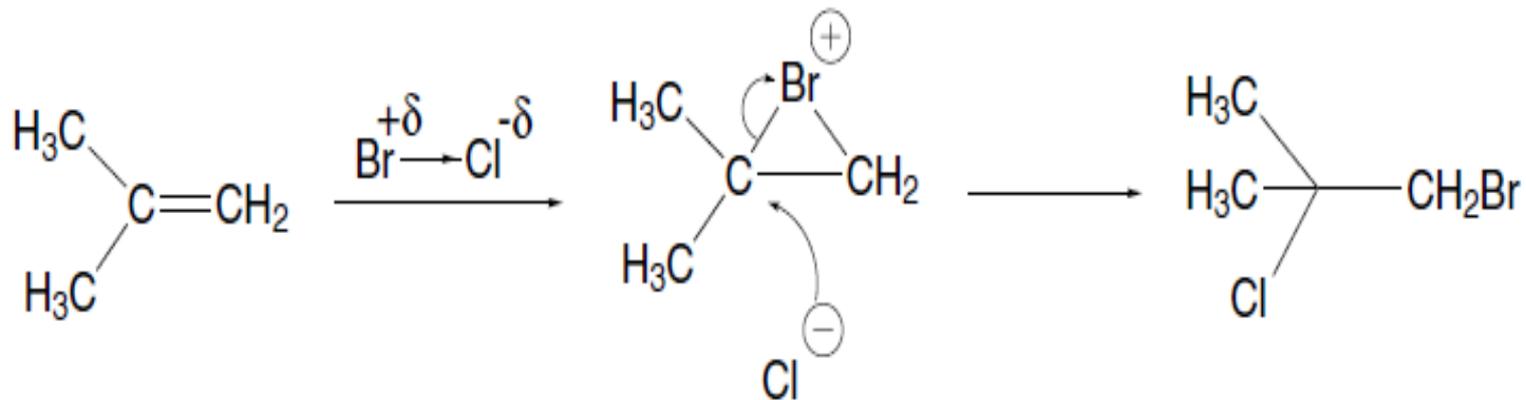
L'ouverture du cycle halonium (ou halogénium) est régiosélective comme le montre la réaction du 2-méthylpropène en présence de brome dans l'eau (B) qui conduit à **une bromhydrine**. Elle résulte de l'ouverture de l'ion bromonium par attaque d'une molécule d'eau sur le carbone le plus substitué du cycle (celui qui, en cas d'ouverture de celui-ci, fournirait le carbocation le plus stable).



## Halogènes et acide hypohalogéneux

### Les réactions d'addition sur les alcènes et alcynes

Des composés comme le chlorure de brome, BrCl, le chlorure d'iode ICl, ou le bromure d'iode, IBr, permettent des additions sur les alcènes. C'est l'atome d'halogène le moins électro-négatif qui débute la réaction pour former l'ion cyclique halonium. Dans le cas de BrCl, c'est l'atome de brome qui forme cet ion et le chlore intervient comme anion





## Additions électrophiles

Sur les alcènes

Sur les alcynes

*Les réactions  
d'addition sur  
les alcènes et  
alcynes*



## Additions électrophiles

Sur les alcènes

Sur les alcynes

*Les réactions  
d'addition sur  
les alcènes et  
alcynes*

Acides halohydriques

Hydratations en milieu acide

Halogènes et acide hypohalogéneux

## Acides halohydriques

## *Les réactions d'addition sur les alcènes et alcynes*

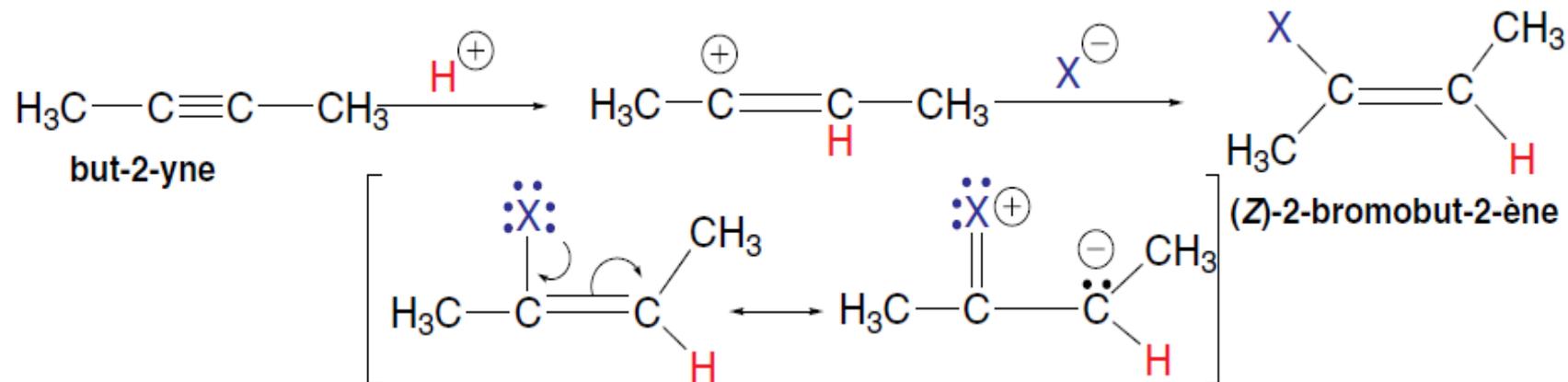
- La réactivité des halogénures d'hydrogène est dans l'ordre :  $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$ , et ce dernier ne s'additionne que sous pression.
- La présence d'ion halogénure catalyse la réaction.
- La réaction peut avoir lieu dans l'obscurité, mais la lumière et les halogénures métalliques la catalysent.

## Acides halohydriques

L'addition d'un équivalent de HX sur un alcyne interne conduit à un (Z)-bromoalcène.

*Les réactions d'addition sur les alcènes et alcynes*

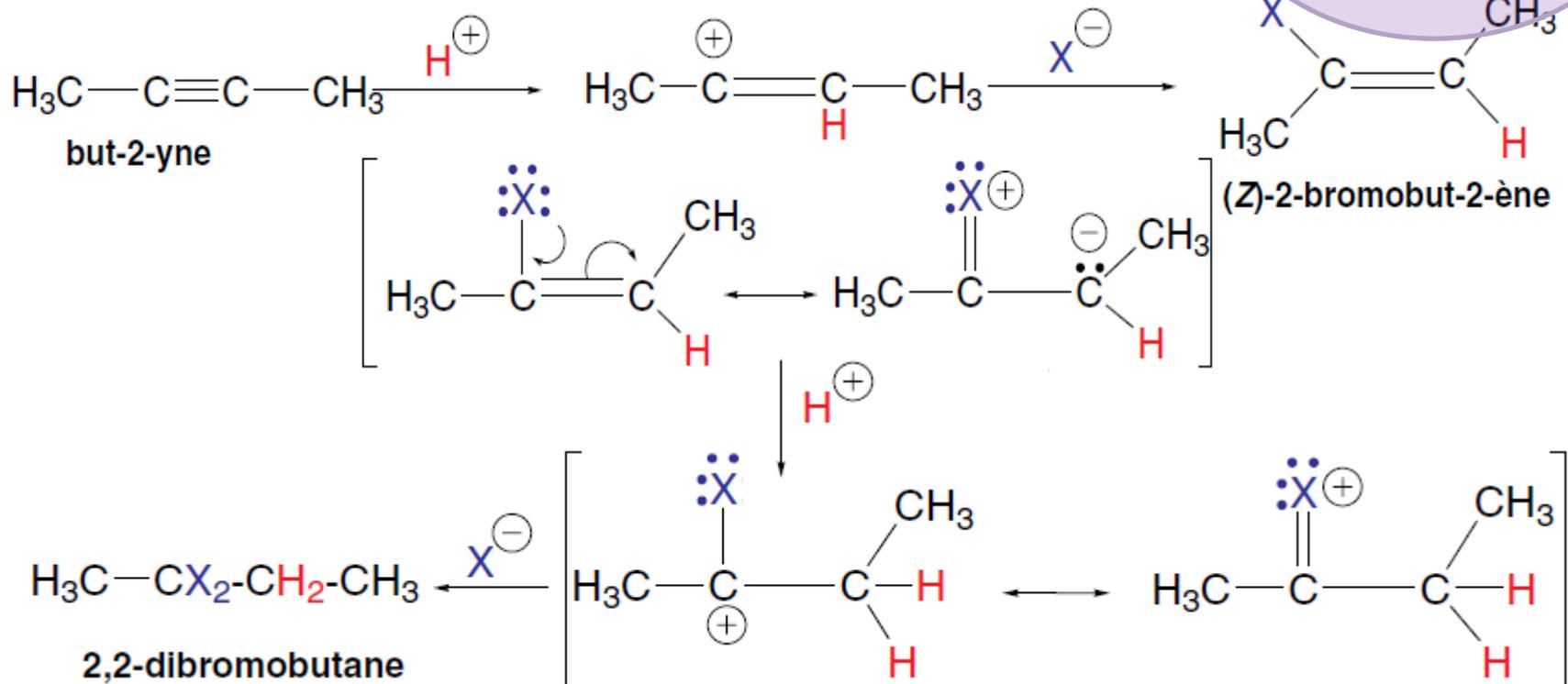
Le but-2-yne fournit par addition de HBr, en présence d'ion bromure, le (Z)-2-bromobut-2-ène, le résultat de l'addition est donc « *anti* ».



L'addition d'une seconde molécule de HX conduit à un dihalogénoalcane géminé selon un mécanisme régiosélectif qui suit la règle de *Markovnikov*.

## Acides halohydriques

*Les réactions  
d'addition sur  
les alcènes et  
alcynes*



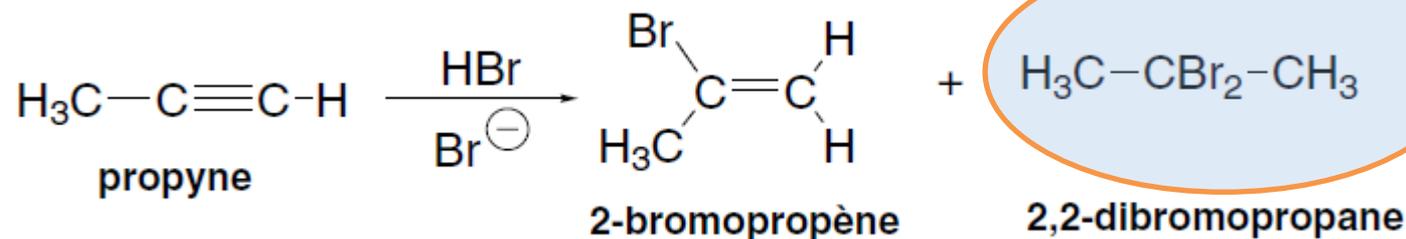
En effet, l'addition de  $\text{H}^+$  sur le (Z)-2-bromoprop-2-ène pourrait créer deux carbocations isomères mais l'un d'eux est stabilisé par mésomérie, ce qui oriente la réaction.

Dans le cas du but-2-yne, c'est le 2,2-dibromobutane qui est alors obtenu.

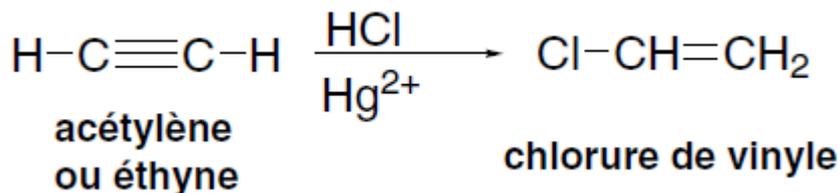
## Acides halohydriques

*Les réactions  
d'addition sur  
les alcènes et  
alcynes*

Sur un alcyne terminal comme le propyne, la réaction est rarement arrêtée après l'addition d'une seule molécule de HX et le résultat est un mélange d'halogénoalcène et de dihalogénoalcane **gémé**.



L'acétylène additionne HCl par barbotage, à 65 °C, en présence d'ions mercuriques, dans une solution d'acide diluée, pour produire le chlorure de vinyle,  $\text{ClCH}=\text{CH}_2$ , dont la polymérisation industrielle fournit le polychlorure de vinyle (PVC).





## Additions électrophiles

Sur les alcènes

Sur les alcynes

*Les réactions  
d'addition sur  
les alcènes et  
alcynes*

Acides halohydriques

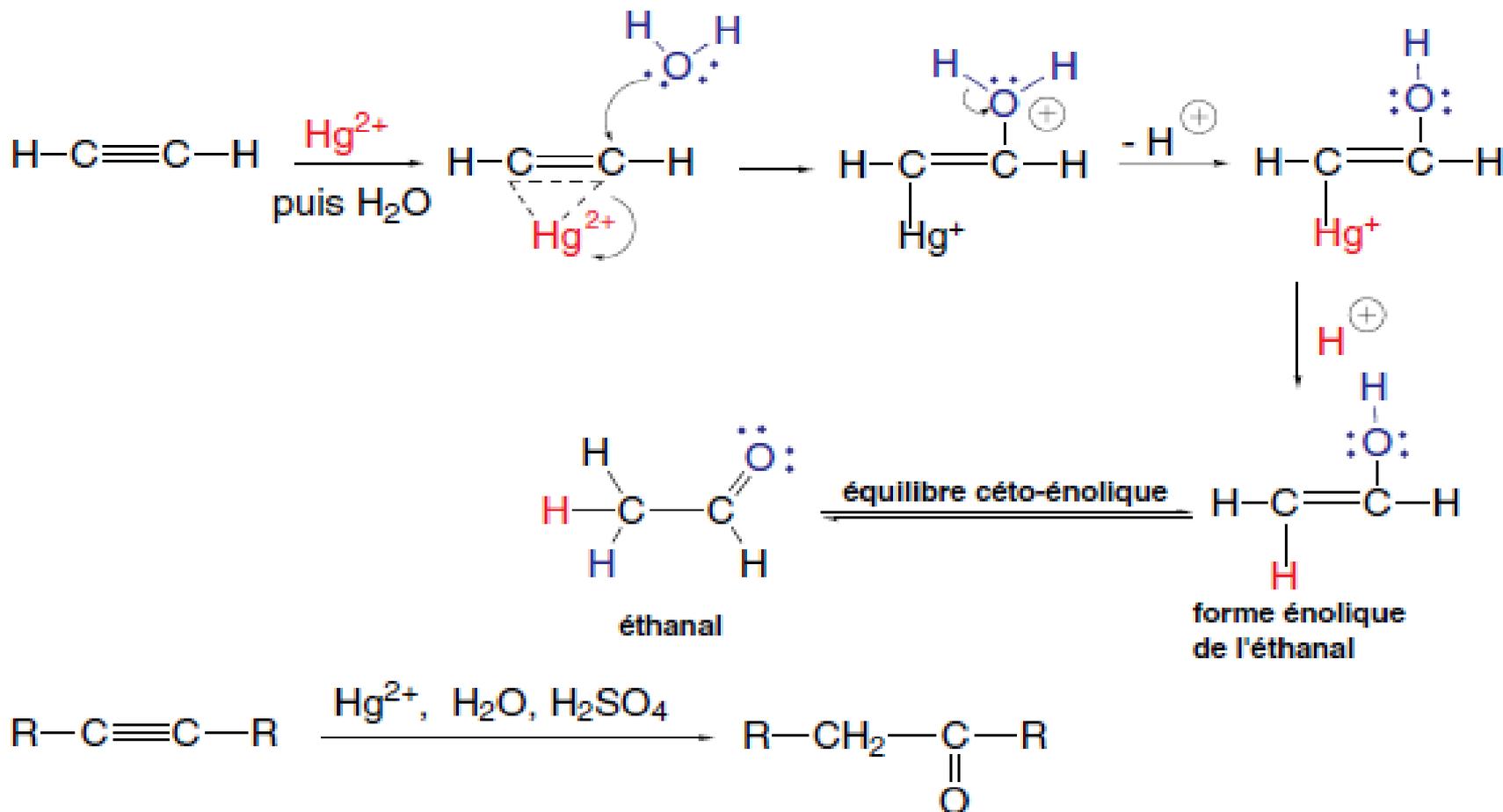
Hydratations en milieu acide

Halogènes et acide hypohalogéneux

## Hydratations en milieu acide

*Les réactions  
d'addition sur  
les alcènes et  
alcynes*

Lorsque l'acétylène est mis à barboter dans une solution diluée d'acide sulfurique en présence de sulfate mercurique à 60 °C, il additionne une molécule d'eau pour donner l'éthanal ou acétaldéhyde.





## Additions électrophiles

Sur les alcènes

Sur les alcynes

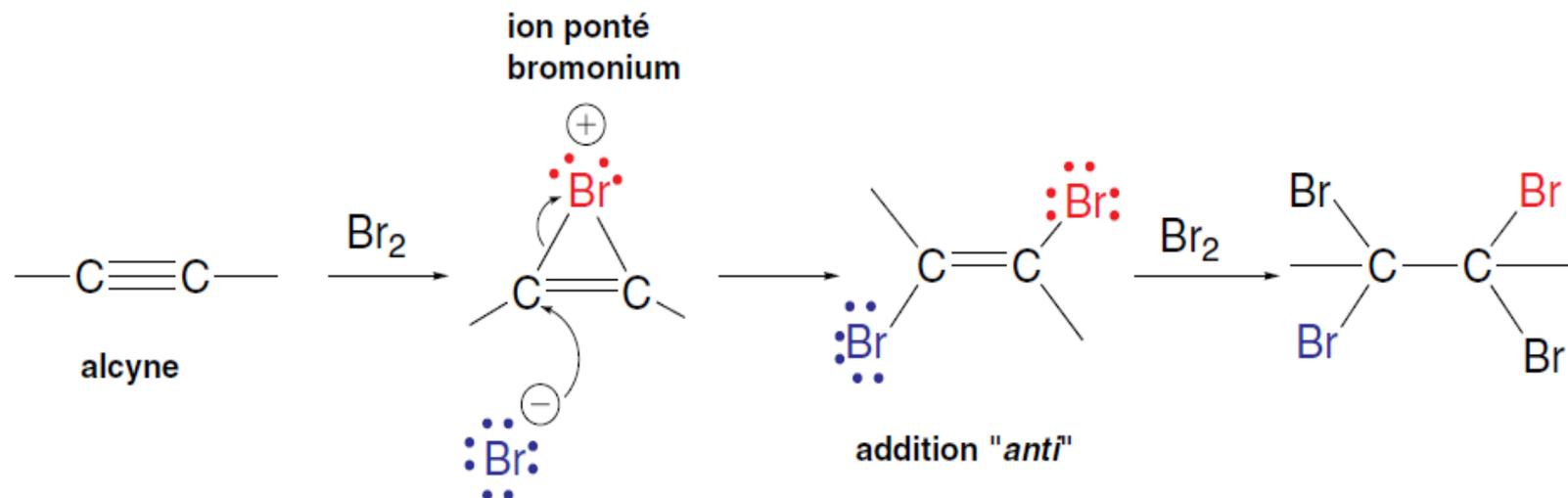
*Les réactions  
d'addition sur  
les alcènes et  
alcynes*

Acides halohydriques

Hydratations en milieu acide

Halogènes et acide hypohalogéneux

L'addition du brome (ou du chlore) sur un alcyne suit un mécanisme semblable à celui des alcènes avec la formation d'ion ponté bromonium. Relativement aux alcènes, celui-ci est plus difficile à former, en raison de la plus faible distance séparant les carbonnes triplement liés comparée à celle des carbonnes doublement liés, ce qui entraîne une plus grande rétention des électrons  $\pi$ .





**Additions nucléophiles (R.de Michaël)**

***Les réactions  
d'addition sur  
les alcènes et  
alcynes***



## Additions nucléophiles

*Les réactions  
d'addition sur  
les alcènes et  
alcynes*

### Définition

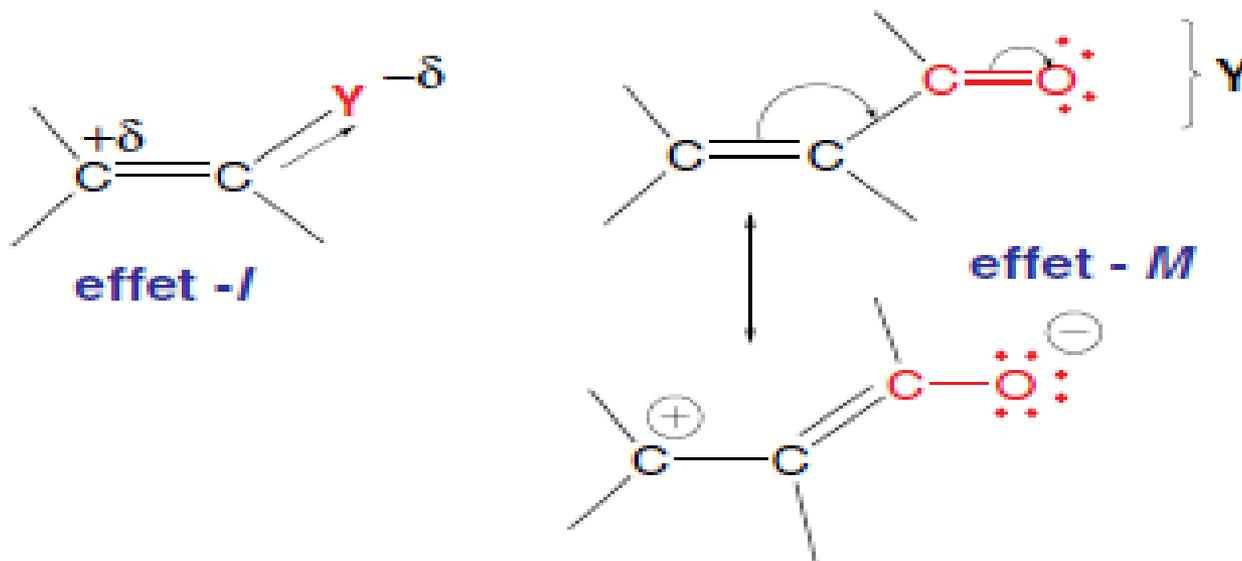
- Lorsqu'un ou plusieurs groupes Y à effet électroattracteur  $-M$  ou  $-I$  substitue(ent) l'un des deux carbones d'une double liaison, l'attaque d'un réactif électrophile devient difficile.
- Par contre, la diminution de la densité électronique du carbone éthylénique non substitué par ces groupes favorise l'attaque d'un réactif nucléophile.
- Parmi les groupes à effet  $-M$  les plus fréquents, on peut citer selon l'ordre de facilité de l'attaque du nucléophile  
$$-CHO > -COR > -CO_2R > -CN > -NO_2$$
- Certains groupes dérivés du soufre comme  $-SOR$ ,  $-SO_2R$ , ou le fluor exercent un effet électroattracteur qui permet ce type de réaction.



## Additions nucléophiles

## Les réactions d'addition sur les alcènes et alcynes

Ce type d'addition se rencontre dans les composés comportant des liaisons multiples mais où l'atome de carbone ( $sp^2$  ou  $sp$ ) est lié à un hétéroatome. C'est le cas des dérivés carbonyles du groupe carbonyle  $C=O$ , des dérivés azotés du groupe imine  $C=N$  ou du groupe nitrile  $C\equiv N$  ou d'un carbone éthylénique des carbonyles conjugués.





**Additions radicalaires**

*Les réactions  
d'addition sur  
les alcènes et  
alcynes*



## Additions radicalaires

### Définition

*Les réactions  
d'addition sur  
les alcènes et  
alcynes*

- Elle a lieu principalement avec les alcènes et les alcynes. La faible énergie de la liaison  $\pi$  permet sa rupture homolytique (symétrique).
- Ce sont des réactions qui sont généralement initiées par des radicaux, des peroxydes ou encore par la décomposition des substances précurseurs de radicaux.
- L'addition radicalaire est une addition homolytique et généralement une réaction en chaîne. Elle **s'autocatalyse** dans le sens où les peroxydes en particulier se transforment facilement en radicaux qui jouent le rôle de promoteurs, donc de catalyseurs.
- De telles réactions sont observées essentiellement avec le bromure d'hydrogène HBr qui s'additionne sur les alcènes, dans l'obscurité, en présence de *peroxydes organiques* (RCO—O—O—COR) pour donner le bromo-1 butane.



## Additions radicalaires

*Les réactions  
d'addition sur  
les alcènes et  
alcynes*

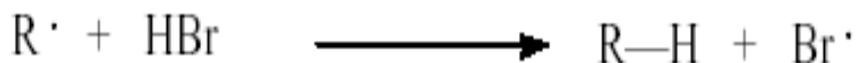
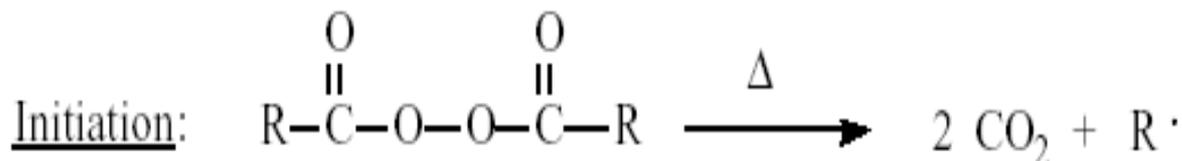
### Mécanisme :

Leur mécanisme comporte 3 étapes :

- initiation,
- propagation
- terminaison.

### 1- Initiation de la réaction :

Les peroxydes instables sont en général sources de radicaux qui amorcent la réaction. Leur rupture homolytique donne





## Additions radicalaires

*Les réactions  
d'addition sur  
les alcènes et  
alcynes*

Mécanisme :

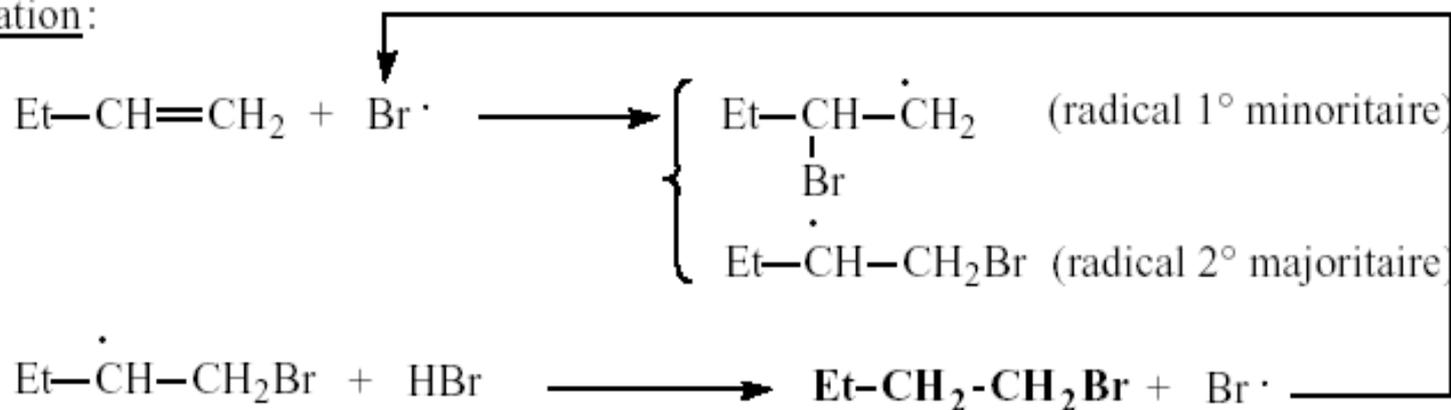
### **2- Propagation de la réaction :**

L'atome de brome  $\text{Br}\cdot$  attaque alors une molécule de substrat où il partage son électron célibataire avec un électron  $\pi$  de la double liaison. L'intermédiaire réactionnel le plus stable est de préférence engendré, soit ici, le radical secondaire.

Les radicaux une fois formés réagissent à leur tour avec le réactif  $\text{HBr}$ .

Puis la réaction se propage, le nouveau radical formé réagit sur une autre molécule de réactif.

Propagation:





## Additions radicalaires

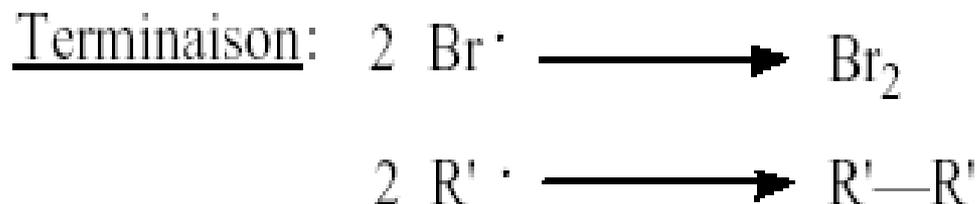
Mécanisme :

*Les réactions  
d'addition sur  
les alcènes et  
alcynes*

### **3- fin de la chaîne réactionnelle : terminaison:**

La réaction se termine par la recombinaison des espèces réactives présentes dans le milieu réactionnel (substrat ou radicaux dans le milieu réactionnel) ou par l'introduction de pièges à radicaux dans ce dernier.

Ces pièges sont des substances qui réagissent très facilement avec les radicaux pour engendrer soit des dérivés stables, soit encore des radicaux peu réactifs.





## Additions radicalaires

### Orientation :

*Les réactions  
d'addition sur  
les alcènes et  
alcynes*

L'orientation d'une addition radicalaire est à l'opposée de celle des additions électrophiles : on obtient un produit anti-Markovnikov qui s'explique aisément si on examine la stabilité relative du radical intermédiaire formé.

Le bilan d'une telle réaction est une addition anti-Markownikov appelée l'effet KHARASCH.



## Additions radicalaires

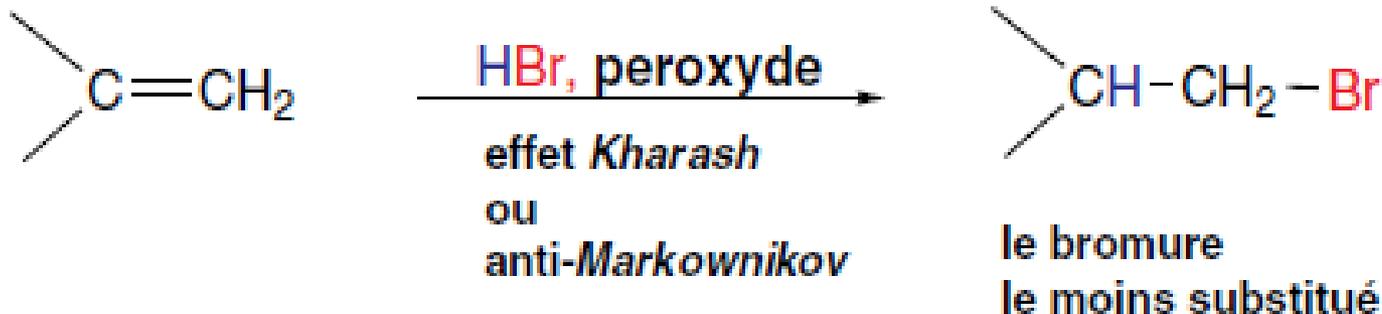
Bromure d'hydrogène en présence de peroxyde

Les réactions  
d'addition sur  
les alcènes et  
alcynes

Halogénations sous UV

Addition de HBr en présence de peroxyde (effet *Kharashet* addition *anti-Markovnikov*) :

le bromure d'alkyle formé est le moins substitué







*Les réactions  
d'addition sur  
les alcènes et  
alcynes*

*Hydrogénation catalytique*



## Hydrogénation catalytique

*Les réactions  
d'addition sur  
les alcènes et  
alcynes*

Les alcènes peuvent être réduits en alcanes correspondants par deux méthodes :

**en phases hétérogènes** => hydrogénation catalytique

**en phases homogènes** => avec des catalyseurs solubles dans le milieu  
( réduction chimique)



## *Hydrogénation catalytique*

**Phases hétérogènes**

**Phases homogènes**

*Les réactions  
d'addition sur  
les alcènes et  
alcynes*



## Hydrogénation catalytique

Phases hétérogènes

Phases homogènes

*Les réactions  
d'addition sur  
les alcènes et  
alcynes*



## Hydrogénation catalytique

Phases hétérogènes

Phases homogènes

Les réactions  
d'addition sur  
les alcènes et  
alcynes

- ❖ En phase hétérogène: un solide et un liquide Fait intervenir des métaux ou des composés métalliques :
  - le *nickel de Raney*
  - le platine ou son oxyde (catalyseur d'*Adams*)
  - le palladium déposé sur du carbone (Pd-C),
  - le rhodium, le ruthénium, et l'oxyde de zinc.
- ❖ Le catalyseur: poudre extrêmement fine afin d'augmenter la surface de contact avec les réactifs.
- ❖ Des groupes fonctionnels carbonylés CHO, COR, COOH, le groupe hydroxyle OH ou amino NH<sub>2</sub> ne sont pas une gêne à l'hydrogénation des doubles liaisons éthyléniques si les conditions expérimentales sont adéquates.
- ❖ La présence de groupes fonctionnels soufrés inhibe la réaction en raison de la forte affinité du soufre pour ces catalyseurs.



## Hydrogénation catalytique

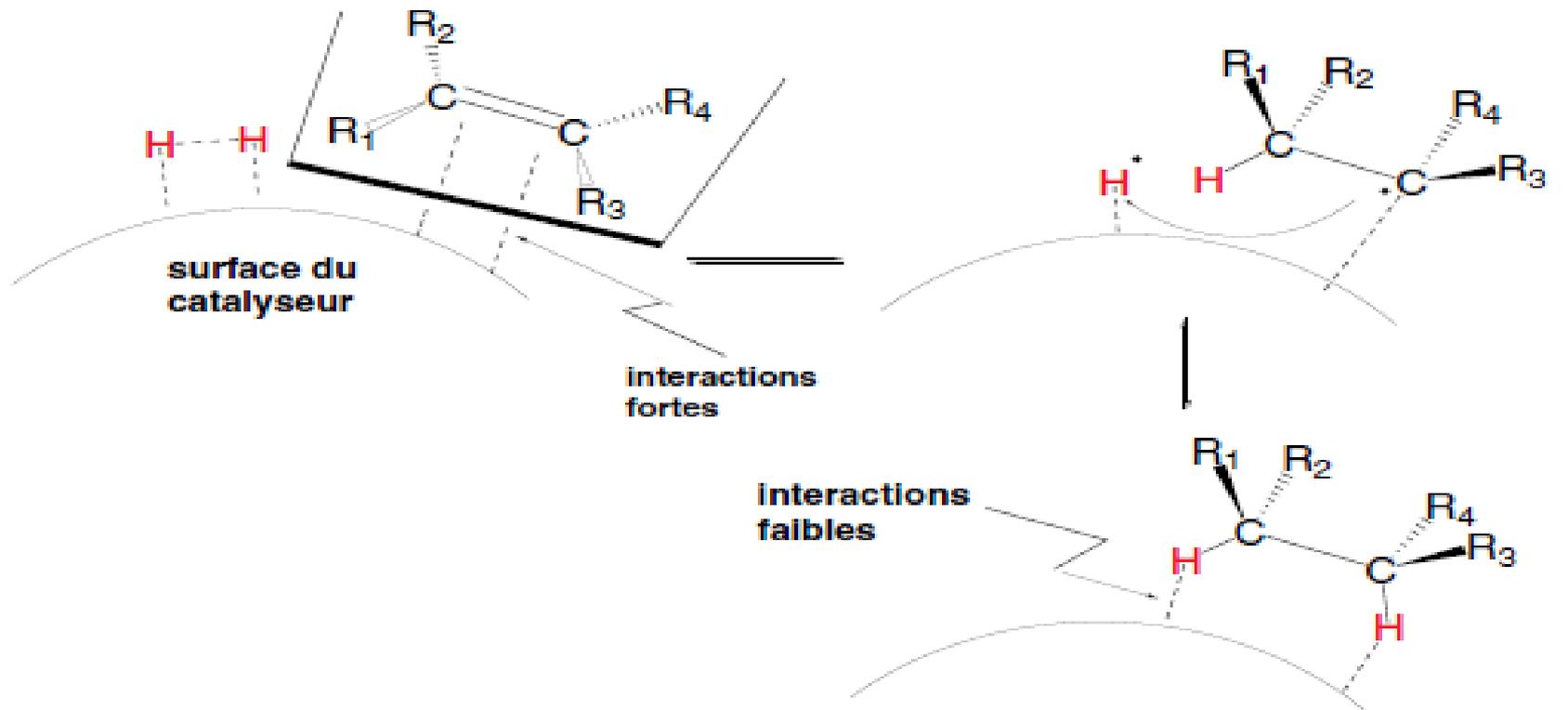
Phases hétérogènes

Phases homogènes

Mécanisme

Les réactions d'addition sur les alcènes et alcynes

- L'alcène et l'hydrogène sont d'abord **adsorbés** sur la surface du catalyseur. (retenu à celle-ci par des forces dites de *Van der Waals*)





## Hydrogénation catalytique

Phases hétérogènes

Phases homogènes

*Les réactions  
d'addition sur  
les alcènes et  
alcynes*

### Mécanisme

- Ces adsorptions ont lieu sur des « sites actifs » liés à l'hétérogénéité de la surface du catalyseur.
- Elles rendent les liaisons entre atomes retenus plus faibles, et plus particulièrement pour la molécule d'hydrogène.
- Cela permet à chaque atome d'hydrogène d'avoir une certaine liberté et lui permet de s'associer à un atome de carbone de l'alcène.
  
- Il se forme un radical qui reste retenu au catalyseur par le second carbone de l'alcène de départ.
- Le même phénomène se renouvelle avec un second atome d'hydrogène présent sur la surface catalytique ce qui conduit à l'alcane de la réaction qui est très peu adsorbé sur le catalyseur par rapport aux molécules d'alcènes.
- Une nouvelle molécule d'alcène vient alors prendre position sur les sites actifs libérés.



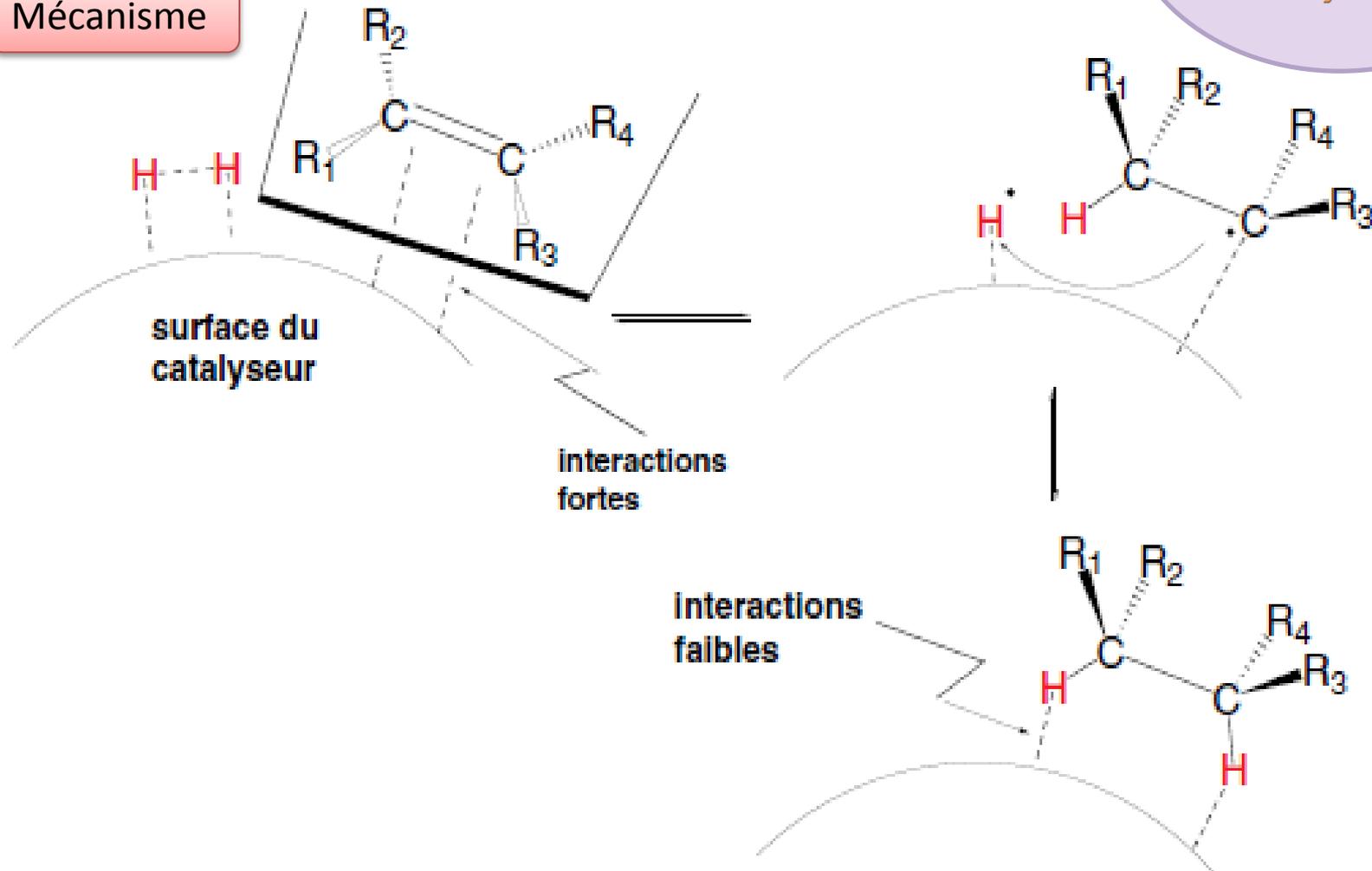
## Hydrogénation catalytique

*Les réactions  
d'addition sur  
les alcènes et  
alcynes*

Phases hétérogènes

Phases homogènes

Mécanisme





## Hydrogénation catalytique

Phases hétérogènes

Phases homogènes

Les réactions  
d'addition sur  
les alcènes et  
alcynes

Propriétés :

- La réaction est exothermique.
- Les échanges d'hydrogènes se font sur une même surface de catalyseur ce qui implique une addition *syn*.
- L'addition catalytique d'hydrogène est *syn* et stéréospécifique.
- Si 1 ou 2 C asymétriques sont créés dans la molécule à l'origine, achirale, un racémique en est le résultat stéréochimique.
- Ce type d'hydrogénation a un caractère réversible.
- les isomères *cis* sont plus rapidement hydrogénés que les isomères *trans*.



## Hydrogénation catalytique

Phases hétérogènes

Phases homogènes

Les réactions  
d'addition sur  
les alcènes et  
alcynes

Les alcynes sont réduits en alcanes correspondants par les catalyseurs utilisés pour les alcènes.  
L'hydrogénation en alcène utilise le *catalyseur de Lindlar* (palladium déposé sur du carbonate de calcium partiellement empoisonné par du



L'addition est encore *syn* et conduit de manière unique ou prépondérante à l'alcène *cis*, bien que thermodynamiquement l'isomère *trans* soit plus stable .



## Hydrogénation catalytique

Phases hétérogènes

Phases homogènes

Les réactions  
d'addition sur  
les alcènes et  
alcynes

La réduction en phase homogène peut être réalisée avec des catalyseurs solubles dans le milieu.

Elle présente une meilleure sélectivité que la catalyse hétérogène mais les catalyseurs sont plus difficiles à éliminer après réaction.

- ✓ Catalyseur de *Wilkinson* qui est le chlorotris(triphénylphosphine)rhodium  $\text{RhCl}(\text{PH}_3)_3$  : avec ce catalyseur, les groupes  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{COR}$  et  $\text{COOR}$  ne sont pas réduits.
- ✓ Le pentacyanocobaltate( II)  $\text{Co}(\text{CN})_5^{2-}$  réduit spécifiquement les doubles et triples liaisons conjuguées à un groupe carbonyle ou à un cycle aromatique.



## Hydrogénation catalytique

Phases hétérogènes

Phases homogènes

*Les réactions  
d'addition sur  
les alcènes et  
alcynes*

Dans le cas du diimide  $\text{HN}=\text{NH}$  fourni par oxydation ménagée de l'hydrazine  $\text{NH}_2\text{NH}_2$ , il s'agit d'une réaction de transfert d'hydrogène du diimide vers l'alcène .

