



Partie 2. Additions sur hydrocarbures insaturés

2.2. Hydrogénation : de l'alcène à l'alcane, de l'alcyne à l'alcène

Objectifs du chapitre

→ Notions à connaître :

- Hydrogénation en catalyse hétérogène : aspects stéréochimiques, mécanisme.
- Hydrogénation en catalyse homogène.

→ Capacités exigibles :

- Identifier les différents types d'interactions entre le catalyseur hétérogène et les réactifs.
- Interpréter la stéréospécificité syn de l'addition à l'aide du mécanisme en catalyse hétérogène.
- Identifier les processus élémentaires intervenant lors de l'hydrogénation en catalyse homogène.

L'industrie pétrochimique produit beaucoup d'alcènes (tout particulièrement l'éthène). La première partie de ce chapitre a permis de développer des moyens pour fonctionnaliser les doubles liaisons (conversion en alcool ou en époxyde). Cette fois, on s'intéresse au passage d'une liaison multiple à une liaison simple.

La transformation d'un alcène en un alcane est-elle une réduction ou une oxydation ?



Problématique :

Comment réduire la multiplicité d'une liaison CC ?

1. Les grandes tendances

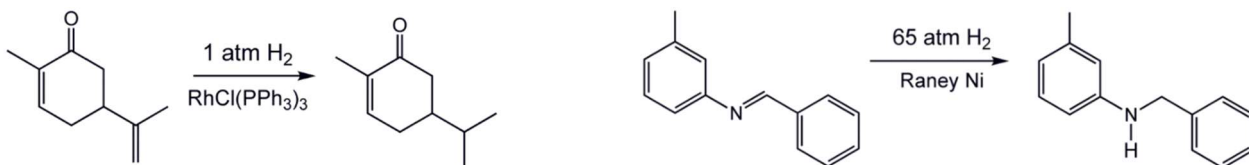
1.1. Bilan de la réaction



Hydrogénation :

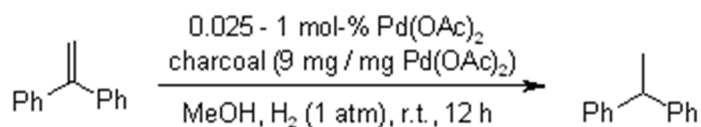
Les réactions d'hydrogénation consistent à additionner du dihydrogène H_2 sur une liaison multiple, chaque atome recevant un H.

Expl.:



Écrire l'équation de la réaction :

Dans l'exemple suivant, expliciter les conditions expérimentales qui ont été retenues.



1.2. Aspect thermodynamique

Que peut-on conclure des valeurs d'enthalpies standard d'hydrogénation tabulées pour les alcènes suivants ?

	propène	(Z)-but-2-ène	(E)-but-2-ène
$\Delta_r H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	- 125	- 120	- 115

Montrer que ces valeurs permettent d'établir que l'isomère (E) est plus stable que l'isomère (Z) dans le cas du but-2-ène.

1.3. Aspect cinétique : nécessité d'une catalyse

Infiniment lente, la réaction devient rapide grâce à l'utilisation d'un catalyseur à base de métal de transition. Le catalyseur est, selon le cas, soluble (*catalyse homogène*) ou insoluble (*catalyse hétérogène*) dans le milieu réactionnel généralement liquide.

a. Catalyse hétérogène :

Découverte par le chimiste français Paul Sabatier qui a reçu le prix Nobel en 1912 (en même temps que Victor Grignard qui avait montré l'utilité des composés organomagnésiens mixtes).

Le catalyseur est réalisé à base de **métal de transition** (nickel Ni, platine Pt, palladium Pd, ...). Le métal est :

- soit à l'état de poudre,
- soit déposé à la surface d'un autre solide

Pourquoi un catalyseur hétérogène est-il utilisé sous forme dispersée ?

Catalyseurs classiques pour la catalyse hétérogène :

- **Nickel de Raney :**



Le Nickel de Raney est préparé par traitement en milieu fortement basique d'un alliage Ni-Al. L'aluminium est ainsi oxydé et se dissout sous forme d'ions complexes $[Al(OH)_4]^-$. Le nickel subsiste alors sous forme d'une poudre noire très fine.

- Catalyseur d'Adams : Oxyde de **platine** PtO_2 réduit in situ en platine par le dihydrogène
- **Palladium déposé sur charbon** (noté Pd/C)

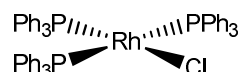
b. Catalyse homogène :

La catalyse homogène par les complexes des métaux de transition est plus récente. Le solvant est alors choisi pour permettre la dissolution des réactifs, produits et catalyseur.

Exemple de catalyseur pour la catalyse hétérogène :

Catalyseur de Wilkinson dont le **précurseur** est reproduit ci-contre.

Elaboré à base de rhodium qui est un des éléments les plus rares → coût très élevé.



Dans les exemples de la page précédente, repérer les cas de catalyse homogène ou hétérogène.

c. Comparaison homogène/hétérogène :



Forces de la catalyse homogène :

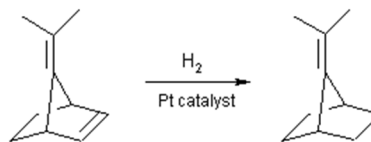
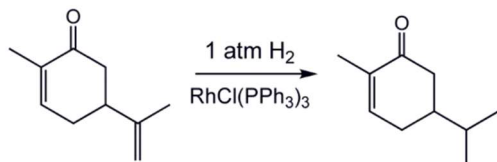
En modifiant le centre métallique ou les ligands dans le complexe, il est possible de moduler les propriétés du catalyseur pour les adapter à la transformation souhaitée.

- Amélioration de toutes les formes de sélectivité (voir plus loin)
- Meilleure efficacité à plus basse température.

Cependant, la catalyse hétérogène reste très majoritairement utilisée à l'échelle industrielle. Pourquoi ?

1.4. Une transformation hautement sélective

Proposer une justification à la régiosélectivité observée dans les exemples suivants :

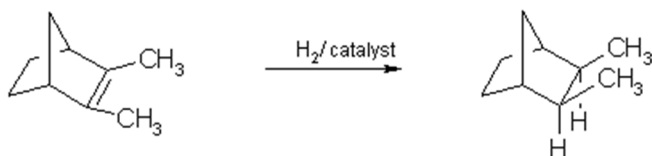


Régiosélectivité de l'hydrogénation :

L'hydrogénation des alcènes est fortement régiosélective.

Critère :

Quelles informations peut-on tirer de l'obtention d'un unique produit lors de la transformation suivante ?



Montrer sur l'exemple du but-2-ène que l'hydrogénation des alcènes est stéréospécifique.



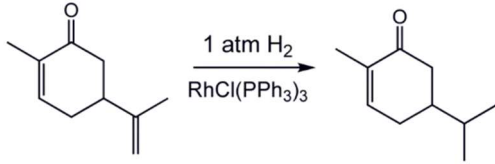
Stéréosélectivité de l'hydrogénation :


L'hydrogénation des alcènes est fortement **stéréosélective** :

- Addition *syn* des deux atomes d'hydrogènes sur la double liaison.
- Si les deux faces ne sont pas d'encombrement équivalent, l'addition se déroule préférentiellement par la face la plus accessible.

L'hydrogénation est par ailleurs **stéréospécifique**.

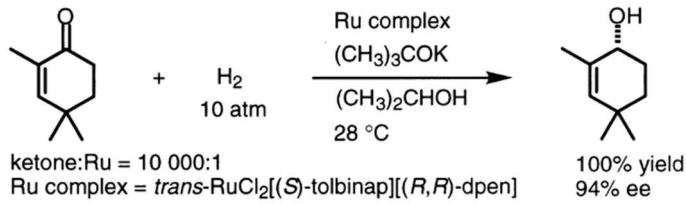
Pourquoi peut-on qualifier l'hydrogénation de chimiosélective ?





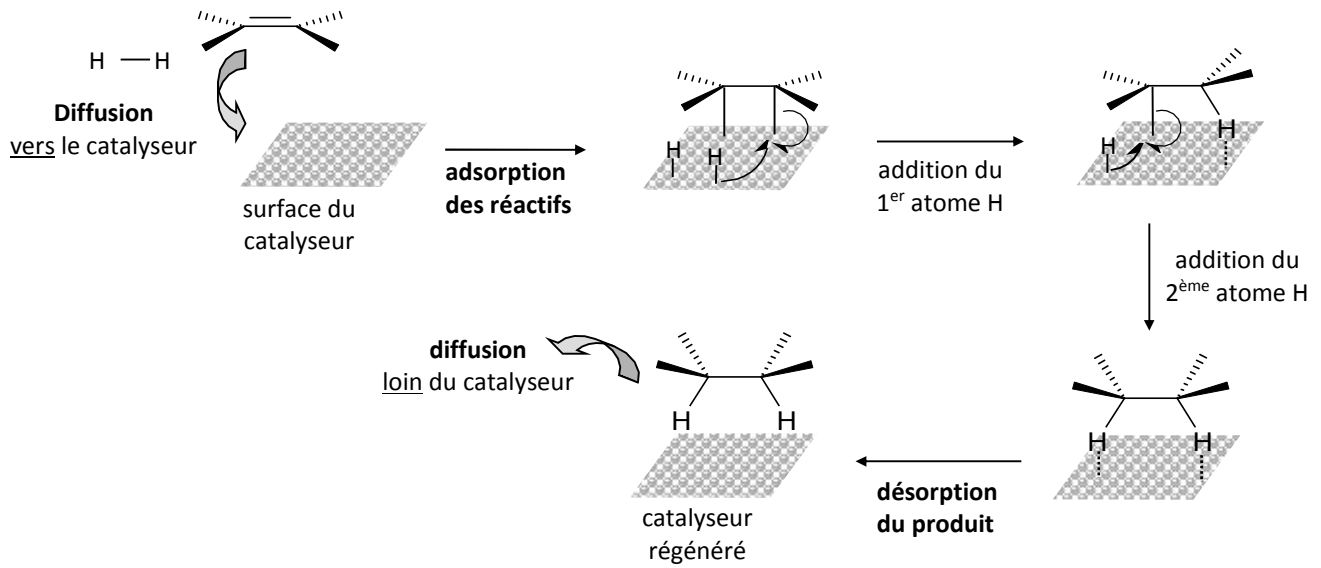
Chimiosélectivité de l'hydrogénation :
 La présence de groupements insaturés n'est pas incompatible avec l'hydrogénation des doubles liaisons C=C. Le choix du catalyseur permet d'orienter l'hydrogénation sur un groupe fonctionnel plutôt que sur l'autre.

Remarque : La catalyse homogène présente ici un intérêt majeur. La modulation des propriétés du complexe (par le changement du centre métallique et/ou des ligands) permet d'orienter l'hydrogénation sur un autre groupe que le site éthylénique.



2. Mécanisme de la réaction en catalyse hétérogène

Le mécanisme proposé pour l'hydrogénation des alcènes sur catalyseur solide est reproduit ci-après : (à connaître)



Identifier les différents types d'interactions entre le catalyseur hétérogène et les réactifs.

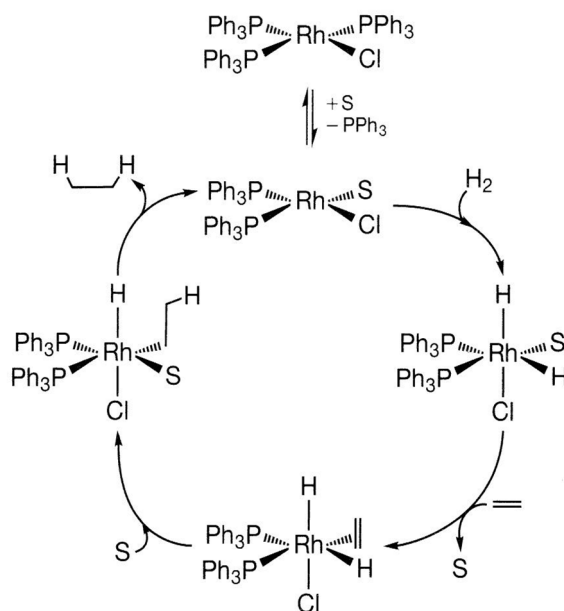
Interpréter la stéréospécificité syn de l'addition à l'aide du mécanisme en catalyse hétérogène.

Interpréter le contrôle stérique de la sélectivité observé pour cette réaction à l'aide du mécanisme en catalyse hétérogène.

3. Mécanisme de la réaction en catalyse homogène

Le mécanisme proposé pour l'hydrogénation des alcènes avec le catalyseur de Wilkinson est reproduit ci-après : (connaissance non exigée). L'étude des étapes de ce mécanisme sera réalisée dans un chapitre consacré à la catalyse homogène par les complexes de métaux de transition.

Identifier le catalyseur, son précurseur, les réactifs et produits. Comment retrouver l'équation de la réaction ?



4. Hydrogénation des alcynes



Rappel :

La vitesse de l'hydrogénation dépend principalement de l'accessibilité du doublet π (contrôle stérique).

Prévoir si les alcynes sont plus ou moins réactifs que les alcènes vis-à-vis de l'hydrogénation catalytique.

L'hydrogénation des alcynes répond à des contraintes nouvelles :

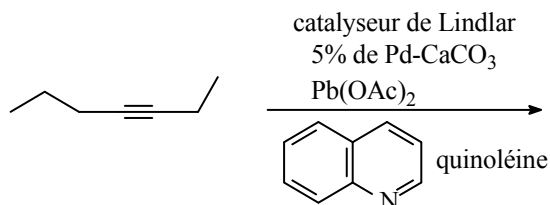
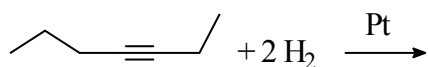


Hydrogénation des alcynes :

- Les catalyseurs classiques de l'hydrogénation des alcènes (nickel de Raney, ...) engendrent l'hydrogénation totale de l'alcyne en alcane.
- Pour pouvoir s'arrêter au stade intermédiaire de l'alcène, il est nécessaire d'utiliser un catalyseur empoisonné, comme le palladium de Lindlar.

Qu'est-ce qu'un catalyseur empoisonné ? Pourquoi permettent-ils de réaliser l'hydrogénation partielle des alcynes ?

Prévoir le produit obtenu dans les deux cas suivants. Prévoir la stéréochimie de l'alcène obtenu.



Stéréosélectivité de l'hydrogénation des alcynes :

L'hydrogénation d'un alcyne fournit un alcène de configuration

Argument :