



CHAPITRE O6

ALCÈNES ET POLYÈNES CONJUGUÉS

Les alcènes sont des hydrocarbures acycliques insaturés, de formule C_nH_{2n} , possédant une double liaison carbone-carbone. Leurs homologues cycliques sont les cyclènes. Les polyènes possèdent quant à eux plusieurs doubles liaisons.

Nous avons, en première année, abordé la réactivité des alcènes sous l'angle des additions électrophiles ioniques et radicalaires. La chimie des alcènes et des polyènes conjugués sera complétée dans ce chapitre par l'étude de l'hydrogénation catalytique, de l'hydroboration et de l'oxydation. La réaction de Diels-Alder – cycloaddition mettant en jeu un alcène et un diène – a déjà été étudiée.

1. PROPRIÉTÉS SPECTROSCOPIQUES

La structure électronique de l'éthène a été étudiée au chapitre 2. Rappelons que la réactivité est due à l'existence des orbitales π et π^* localisées sur la liaison $C=C$.

La bande d'absorption en IR pour la vibration d'élongation de la liaison $C=C$ se situe vers 1650 cm^{-1} . Mais l'intensité de celle-ci est nulle pour les alcènes symétriques comme l'éthène [chapitre 1]. En pratique, seule la présence d'un motif de type vinyle [$H_2C=CH-$] est réellement observable sur un spectre IR.

En résonance magnétique nucléaire, les noyaux d'atomes d'hydrogène portés par la double liaison $C=C$ sont particulièrement déblindés : leur déplacement chimique est de l'ordre de 5 à 7 ppm. L'explication relativement délicate, liée à des phénomènes d'anisotropie de la distribution électronique autour de la double liaison, sort du cadre de ce cours. Les massifs correspondants sont en général complexes, du fait de la non-équivalence à la fois chimique et magnétique des noyaux et de fréquents couplages de type 4J .

Le spectre du propénoate de méthyle est représenté ci-dessous [figure O6.1]. Le massif des noyaux d'hydrogène portés par la double liaison est de type ABC et ne peut être résolu au premier ordre. La courbe d'intégration est tracée et permet de préciser le nombre de noyaux d'hydrogène responsables du massif.

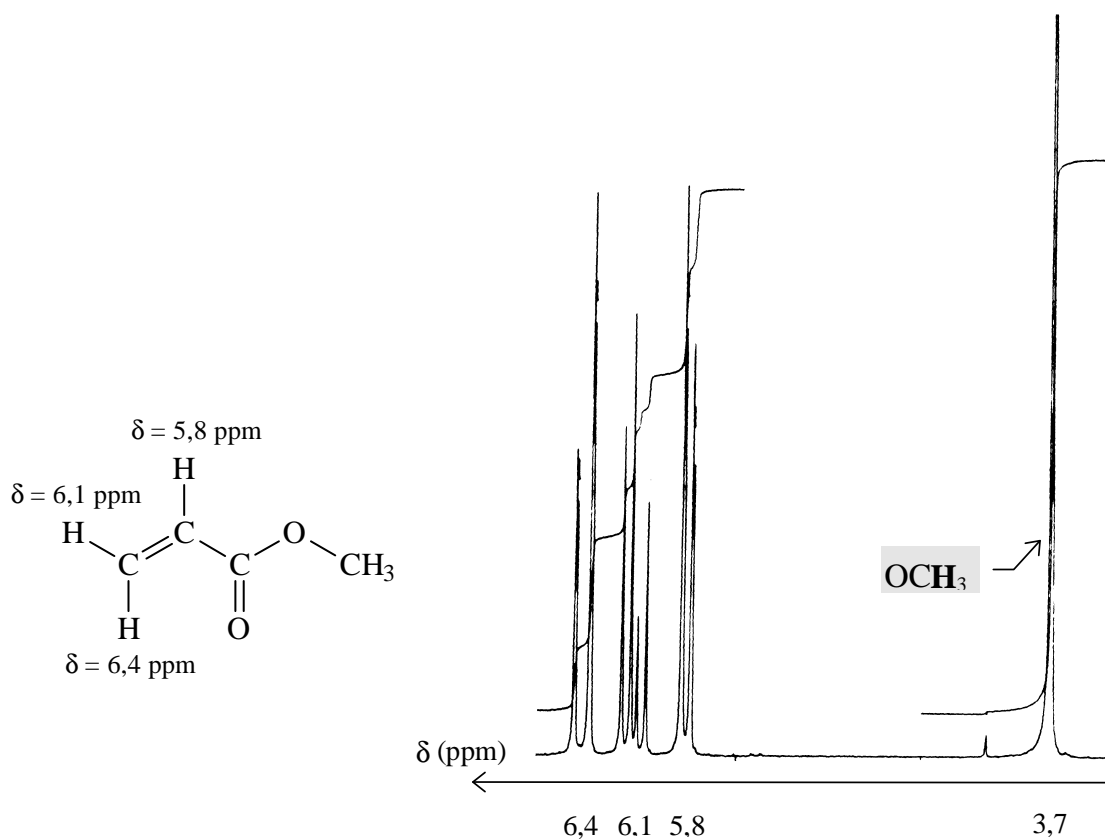
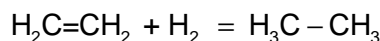


Figure O6.1 – Spectre RMN du propénoate de méthyle, enregistré à 200 MHz dans $DCCl_3$

2. HYDROGÉNATION CATALYTIQUE DES ALCÈNES

2.1. Aspects thermodynamiques

Il s'agit de l'addition mole à mole de dihydrogène gazeux sur un alcène selon l'équation de réaction suivante, écrite sur l'éthène :

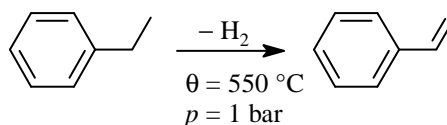


La transformation est *totale* (le rendement dépasse en général 90 %), mais *renversible* : il est en effet possible de déshydrogéner un alcane.



ATTENTION ! En général, la déshydrogénation n'est pas une réaction utilisable sur le plan synthétique : elle conduit à des mélanges d'alcènes car plusieurs sites de déshydrogénation sont envisageables.

NOTE : un rare contre-exemple est la déshydrogénation de l'éthylbenzène en styrène, méthode industrielle de préparation de ce composé indispensable dans l'industrie des polymères [cf chapitre 8].



En effet, aucune autre possibilité de déshydrogénation n'est envisageable.

L'hydrogénation est *exothermique* et *exergonique*. Ainsi, pour l'hydrogénation de l'éthène, les tables de thermodynamique donnent $\Delta_r G^\circ = -101 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à une température de 298 K. En première approximation, l'enthalpie standard attachée à l'équation peut, quant à elle, être assimilée à la différence des enthalpies molaires de dissociation de liaisons :

$$\Delta_r H^\circ = -D_{\text{C-C}} - 2 D_{\text{C-H}} + D_{\text{C=C}} + D_{\text{H-H}}$$

Pour l'éthène elle est de l'ordre de $-110 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2.2. Aspects cinétiques : catalyse hétérogène

👤 **Geoffrey Wilkinson** (né en 1921), chimiste anglais, obtint le Prix Nobel de Chimie 1973 pour ses travaux sur la chimie organométallique, conjointement avec **Ernst O. Fischer** (né en 1918).

Cette transformation est extrêmement *lente* en l'absence de catalyseur, du fait de la très grande force de la liaison H-H, difficile à rompre. Il faudra donc envisager une catalyse de type rédox qui pourra être :

- ⚡ soit une catalyse *homogène* à l'aide d'un complexe à base de **métal de transition**, comme le catalyseur de **Wilkinson** 👤 – chlorure de [tris(triphénylphosphane)]-rhodium(I) de formule $\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3$,
- ⚡ soit une catalyse *hétérogène* sur métal de transition : nickel, platine, palladium, etc.

Conformément à notre programme, nous nous limitons à l'étude du deuxième mode de catalyse.

Il faut bien entendu utiliser un *métal le plus divisé possible* pour que l'activité spécifique du catalyseur (définie par unité de surface) soit maximale. Plusieurs catalyseurs classiques sont à la disposition de l'opérateur, citons :

⚠ Le nickel de Raney est conservé dans l'eau sous peine d'inflammation spontanée.

- ✚ le *nickel de Raney*, préparé par oxydation d'un alliage nickel-aluminium par une solution concentrée d'hydroxyde de sodium. Dans cette opération, le nickel n'est pas oxydé alors que l'aluminium est transformé en ions tétrahydroxoaluminate(III) $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. Il se forme ainsi une « éponge de nickel » extrêmement réactive ⚠.
- ✚ le *catalyseur d'Adams*, préparé par réduction *in situ* du dioxyde de platine PtO_2 par le dihydrogène,
- ✚ le palladium déposé sur charbon.

Les conditions expérimentales sont en général relativement douces : température ordinaire, pression de quelques bars en dihydrogène. Pour les doubles liaisons plus encombrées, moins réactives, il faut aller jusqu'à 100 bars à 275 °C.

Mécanisme de la catalyse

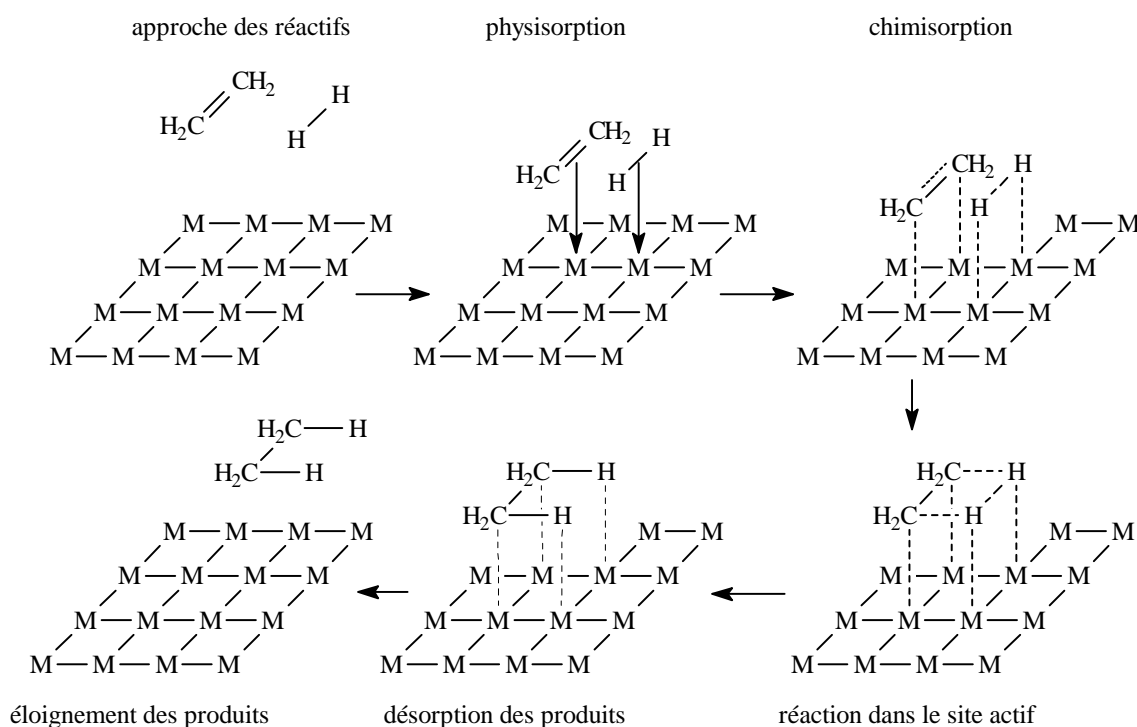


Figure O6.2 – Étapes successives de l'hydrogénation d'un alcène en catalyse hétérogène

Le mécanisme de la transformation [figure O6.2] suit les caractères classiques d'une catalyse hétérogène :

- ✚ l'*adsorption* préalable des réactifs sur la surface, avec :
 - la *physisorption* (interaction faible entre le catalyseur et les réactifs), puis
 - la *chimisorption* partielle des réactifs (établissement de liaisons entre le catalyseur et les réactifs ou des fragments résultant de leur dissociation).

Dès lors il y a affaiblissement des liaisons, éventuellement coupure de celles-ci (les spécialistes ne sont pas tous d'accord sur ce point), ce qui permet :

- ✚ la *réaction* dans le site actif, puis
- ✚ la *désorption* des produits.

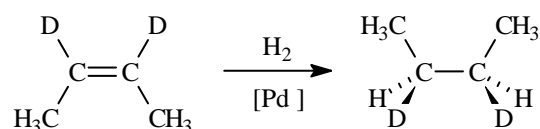
L'alcène nucléophile est adsorbé sur la surface du catalyseur qui comporte des atomes de métal (ou, plus précisément, des ions positifs, donc des sites électrophiles). En ce qui concerne la fixation du dihydrogène, les spécialistes sont partagés entre la formation d'atomes d'hydrogène chimisorbés sur la surface active du catalyseur ou seulement la physisorption de la molécule de dihydrogène.

NOTE : en vertu du principe de microréversibilité, le catalyseur d'hydrogénation est aussi un catalyseur de déshydrogénation. Nous comprenons alors pourquoi, lorsque la réaction d'hydrogénation est stoppée avant épuisement du substrat, il est retrouvé dans le réactif non consommé différents isomères de l'alcène initial.

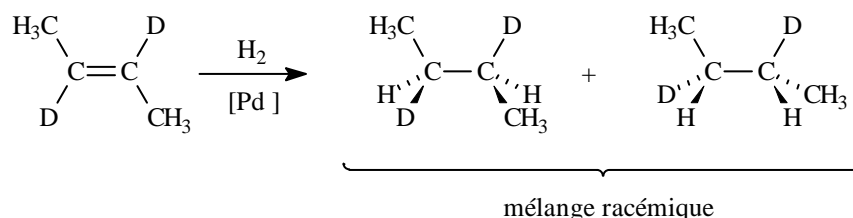
2.3. Aspects stéréochimiques de l'hydrogénation

Résultats expérimentaux

L'expérience montre que les deux atomes d'hydrogène se fixent du même côté du plan de la double liaison. Ainsi l'hydrogénation du (*Z*)-2,3-didéutérobut-2-ène conduit à un composé unique, le (*R*^{*}, *S*^{*})-2,3-didéutérobutane, de type *méso* :



De même l'hydrogénation du (*E*)-2,3-didéutérobut-2-ène conduit à un mélange racémique de (*R,R*) et (*S,S*)-2,3-didéutérobutane :



Nous constatons sur ces résultats que la transformation est fortement *diastéréosélective*. Par ailleurs, l'alcène de configuration absolue *E*, diastéroisomère de l'alcène de configuration absolue *Z*, conduit dans les mêmes conditions à un composé (ou mélange de composés) diastéroisomère de celui issu de l'alcène *Z*: la réaction est *diastéréospécifique*.

- REMARQUE : si l'alcène est *prochiral*⁽¹²⁾, les deux faces *énantiotopiques*⁽¹³⁾ ne sont pas différenciées par le dihydrogène et il se forme un produit globalement achiral. Il en est ainsi dans le cas du (*Z*)-2,3-didéutérobut-2-ène, où l'alcane obtenu est achiral (composé *R*^{*}*S*^{*} de type *méso*) et dans le cas du (*E*)-2,3-didéutérobut-2-ène, où l'on obtient les deux énantiomères *RR* et *SS* en proportions égales (mélange racémique).

⁽¹²⁾ Un réactif prochiral est un composé qui n'est pas chiral, mais qui est susceptible de conduire à des produits chiraux par des réactions où se créent des centres stéréogéniques de chiralité.

⁽¹³⁾ Rappelons que deux atomes, groupes ou faces d'une molécule sont dits *énantiotopiques* s'ils ont une relation topologique d'énantiomérisation. Dans le cas où la relation est de type diastéroisomérique, ils sont dits *diastéréotopiques*.

Retenons les résultats importants :

Hydrogénation catalytique

L'hydrogénation catalytique d'un alcène sur métal de transition est une addition *diastéréospécifique syn*, très fortement diastéréosélective.

Interprétation mécanistique

Ces résultats s'expliquent aisément en considérant les positions relatives des réactifs adsorbés à la surface du catalyseur [figure O6.2]. L'alcène et le dihydrogène sont physisorbés (et éventuellement chimisorbés) l'un près de l'autre. Les deux atomes d'hydrogène se fixent donc du même côté du plan de la double liaison initiale, simultanément ou non, selon les conditions expérimentales.

2.4. Réactivité comparée des alcènes

⚡ Aussi bien en catalyse hétérogène qu'en catalyse homogène.

L'expérience montre que plus l'alcène est substitué, plus l'hydrogénation ⚡ de la double liaison est difficile. Il est donc possible d'hydrogéner sélectivement une double liaison mono-, di- ou même trisubstituée en présence de doubles liaisons tétrasubstituées.

Si nous admettons que l'étape déterminante dans la transformation est l'adsorption de l'alcène sur le catalyseur, ce résultat s'explique aisément : plus l'alcène est substitué, plus il lui est difficile de s'introduire dans le site catalytique.

2.5. Hydrogénation catalytique des alcynes

Les alcynes sont des hydrocarbures insaturés comportant une *triple* liaison $C \equiv C$ et qui ont pour formule C_nH_{2n-2} .

NOTE : ils sont aussi qualifiés d'*hydrocarbures acétyléniques* car ils dérivent formellement de l'éthyne dont le nom trivial est l'acétylène.

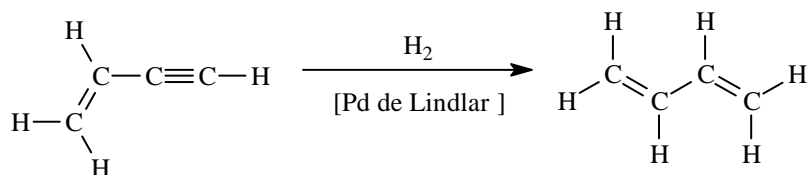
Distinguons dès lors deux types d'alcynes :

⚡ Et non pas « alcynes vrais » car il n'y a pas de « faux » alcynes...

- ⚡ les *alcynes* terminaux ou *acétyléniques vrais* ⚡, de formule $R-C \equiv C-H$ où R est un groupe hydrocarboné,
- ⚡ les acétyléniques disubstitués $R_1-C \equiv C-R_2$

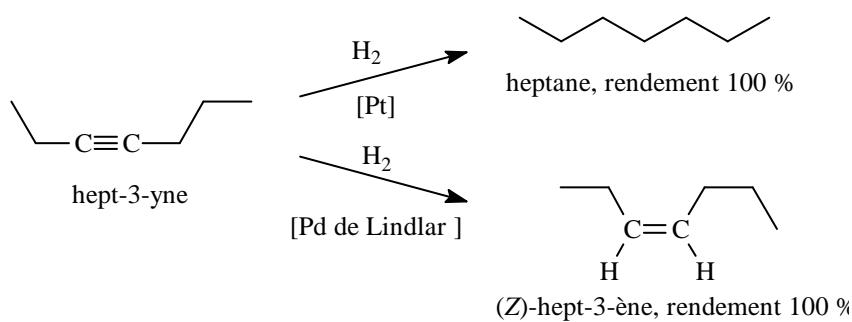
La réactivité générale des alcynes est aisément prévisible. Ce sont des composés insaturés qui, tout comme les alcènes, peuvent subir des *additions électrophiles* ioniques ou radicalaires. Selon les cas, nous observons une ou deux additions du réactif, avec une diastéréosélectivité et une régiosélectivité plus ou moins définies.

L'expérience montre que les alcynes sont plus réactifs que les alcènes vis-à-vis de l'hydrogénation catalytique, alors qu'ils sont moins réactifs dans les additions électrophiles ioniques. Ainsi, dans des conditions bien choisies, l'hydrogénation du vinylacétylène (but-3-én-1-yne) permet d'obtenir du buta-1,3-diène :



Bilan selon le choix du catalyseur

Selon les conditions expérimentales, les alcynes réagissent avec le dihydrogène pour donner, selon le choix du catalyseur, des alcanes et/ou des alcènes. En présence de platine, de nickel de Raney ou de palladium, l'alcyne est totalement hydrogéné en alcane.



En revanche, en présence d'un catalyseur *désactivé*, comme le *catalyseur de Lindlar*, à base de palladium déposé sur carbonate de calcium, désactivé par de l'acétate de plomb et de la quinoléine, il est possible de limiter la transformation au stade de l'alcène. Nous constatons en outre que, dans le cas où l'on obtient un alcène, la double liaison possède le descripteur *Z* si l'alcyne initial était disubstitué : les deux atomes d'hydrogène se sont fixés « du même côté » de la triple liaison, conduisant à un alcène de type *cis*.

Interprétation mécanistique

Deux phénomènes jouent en faveur d'une plus grande réactivité de l'alcyne par rapport à l'alcène :

- ⊕ un facteur *thermodynamique* : l'hydrogénation de l'alcyne en alcène est plus favorable que celle de l'alcène en alcane mais, comme les deux transformations sont très favorables, ce facteur n'a pas beaucoup d'influence.
- ⊕ un facteur *cinétique* : puisque l'étape cinétiquement déterminante est l'adsorption de l'hydrocarbure sur le catalyseur, l'alcyne plus petit et plus riche en électrons se fixe plus facilement que l'alcène dans le site catalytique.

Diastéréosélectivité *syn* de l'addition

Pour justifier l'observation expérimentale, nous sommes conduits, comme pour l'hydrogénation de l'alcène, à envisager l'adsorption de l'alcyne et du dihydrogène sur des sites immédiatement voisins.

La réaction est donc *fortement diastéréosélective*. Il n'est pas possible ici de parler de stéréospécificité puisque l'alcyne n'existe que sous une seule configuration géométrique.

3. OXYDATION DES ALCÈNES

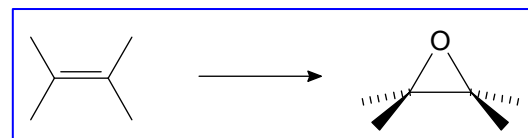
Les alcènes peuvent être oxydés :

- ✚ de façon ménagée, avec conservation du squelette : conformément aux instructions du programme, nous nous limiterons à l'*époxydation* et à la *dihydroxylation*.
- ✚ avec rupture de la chaîne carbonée : il s'agit d'une oxydation brutale, avec dégradation du squelette. Nous laissons de côté l'oxydation brutale par le dioxygène (combustion), au profit de l'*ozonolyse* et des coupures oxydantes réalisées par les oxydants puissants usuels comme le permanganate de potassium en solution aqueuse acide.

3.1. Préparation des époxydes

Il s'agit d'oxyder l'alcène en *époxyde*, composé doté d'un cycle oxacyclopropanique.

Plusieurs méthodes sont possibles, plus ou moins directes, plus ou moins faciles à mettre en œuvre et plus ou moins économiques.

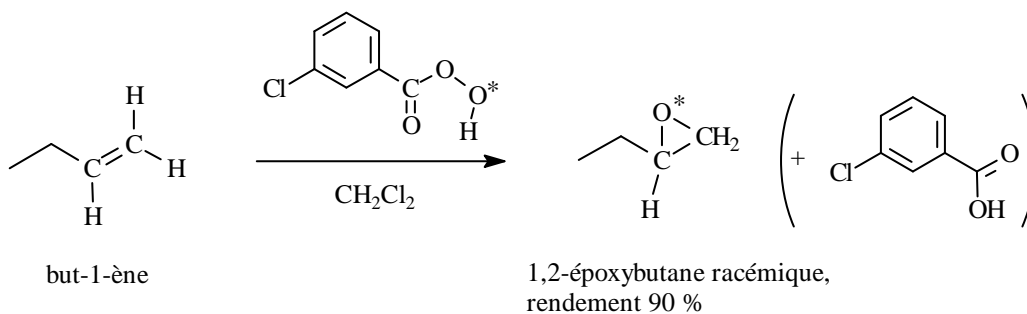


Cyclisation d'une halohydrine

Cette transformation consiste à oxyder l'alcène en *halohydrine*, par exemple par action d'une solution aqueuse de dihalogène comme « l'eau de chlore » ou « l'eau de brome ». Le 2-halogénoalcool obtenu subit ensuite une *réaction de Williamson* intramoléculaire au cours de laquelle, en présence d'une base, il se forme l'époxyde.

Oxydation de l'alcène par un peroxyacide

La seconde méthode, utilisée au laboratoire ou dans l'industrie, consiste à traiter l'alcène par un *peroxyacide* RCOO-OH ou un *hydroperoxyde* RO-OH . Il se forme alors l'époxyde, en un seul acte élémentaire. La réaction est *diastéréospécifique syn* et conserve la configuration géométrique initiale de l'alcène. Si l'alcène initial est prochiral et si l'époxyde formé est chiral, nous l'obtenons sous forme d'un mélange racémique.



La transformation précédente met en jeu l'un des peroxyacides les plus utilisés, l'acide 3-chlorobenzèneperoxyacétique (ou encore *métachloroperoxybenzoïque*, souvent noté MCPBA dans la littérature anglosaxonne). C'est l'atome d'oxygène marqué d'une étoile qui est sélectivement transféré à l'alcène, par un *processus péricyclique*, en un acte élémentaire.

À l'échelle industrielle, le 1,2-époxypropane ou « oxyde de propylène », intermédiaire de synthèse important dans l'industrie des matières plastiques, est préparé par cette méthode. L'oxydant est l'hydroperoxyde de *tert*-butyle *t*-BuOOH.

NOTE : signalons qu'il est possible d'obtenir des époxydes énantiomériquement purs à partir d'alcools allyliques prochiraux. Ainsi, la *méthode de SHARPLESS* (prix Nobel de chimie 2001) met en œuvre l'action d'un hydroperoxyde sur un alcène, en présence de tétraisopropanolate de titane(IV) et d'un auxiliaire chiral, le tartrate de vanadium.

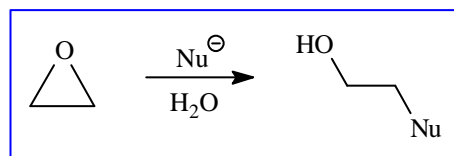
Oxydation par le dioxygène

Cette est limitée à l'oxydation de l'éthène pour la préparation industrielle de « l'oxyde d'éthylène » ou époxyéthane. La transformation met en jeu le dioxygène de l'air et est catalysée par l'argent. Elle est réalisée sous pression – de 10 à 20 bar – vers 250 °C.

La transformation est, ici aussi, *diastéréospécifique syn* et conserve la configuration géométrique initiale de l'alcène.

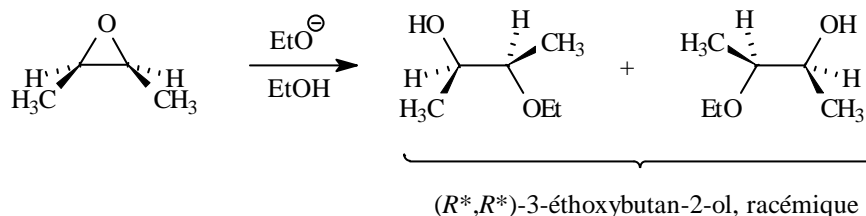
3.2. Ouverture nucléophile des époxydes

Les époxydes jouent de façon générale un rôle très important comme intermédiaires en synthèse organique : en effet, l'ouverture d'un époxyde par un nucléophile conduit à un composé, en général difonctionnel, selon le bilan schématique présenté ci-contre. Ainsi, dans le cours de première année, nous avons rencontré l'ouverture nucléophile des époxydes par les organomagnésiens, réaction qui conduit à la formation d'un alcool.

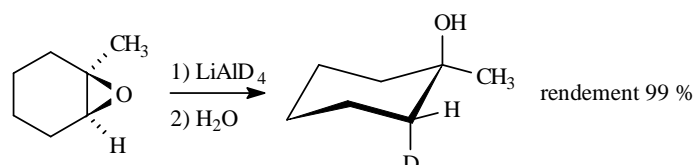


Nous nous limitons ici à l'étude de l'ouverture des époxydes en l'absence d'activateur acide, de LEWIS comme de BRONSTED.

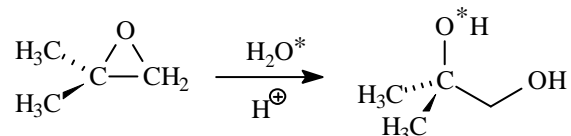
Le mécanisme de la réaction est une *ouverture concertée* de type S_N2. Si l'atome de carbone de l'époxyde qui subit la réaction est asymétrique, il y a inversion de configuration (inversion de WALDEN) comme le montre l'exemple suivant. Le composé obtenu est racémique car les attaques sur les deux atomes de carbone sont équiprobables (les deux sites sont énantiotopiques).



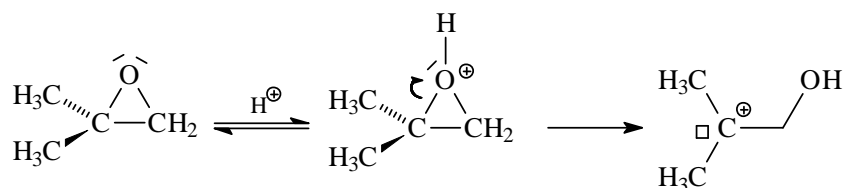
Si l'époxyde est dissymétrique, l'ouverture conduit majoritairement au composé résultant de l'attaque nucléophile sur l'atome de carbone le moins encombré, ce qui est conforme au caractère S_N2 de la réaction. Il en est ainsi dans l'exemple suivant, où LiAlD₄ se comporte comme un donneur d'ions D⁻ :



NOTE : si l'ouverture nucléophile de l'époxyde est réalisée en milieu acide ou, plus généralement, en présence d'un acide de Lewis, la régiosélectivité de la réaction est souvent inversée. Par exemple, considérons le bilan suivant, où il est fait usage d'eau marquée avec un isotope radioactif (O^*) de l'oxygène :



Le mécanisme fait intervenir une réaction initiale entre l'acide de LEWIS (ou de BRØNSTED) et l'époxyde, base de LEWIS (et de BRØNSTED).

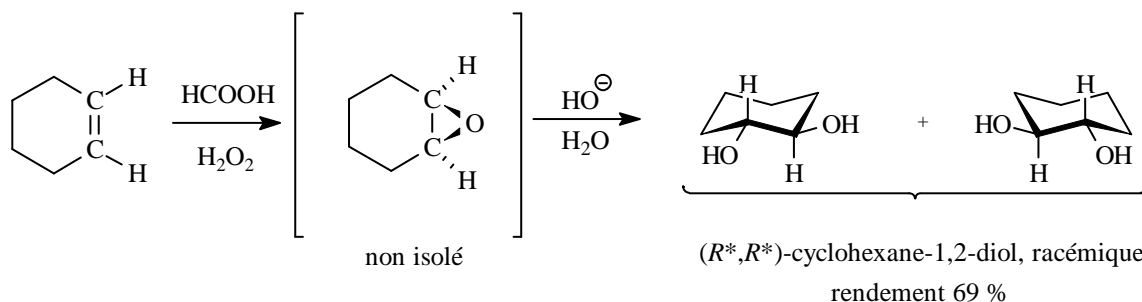


Dans l'intermédiaire réactionnel obtenu, la liaison C – O voit sa polarisabilité augmentée (par exemple, en milieu acide, le groupe ROH est un bien meilleur groupe partant qu'un groupe RO^-). En outre, un tel cycle est très fortement dissymétrique, la liaison entre l'atome de carbone tertiaire et l'atome d'oxygène étant beaucoup plus longue que la liaison entre l'atome primaire et l'atome d'oxygène.

Sur l'exemple indiqué, la suite du mécanisme peut être assimilée à une ouverture spontanée de l'époxyde protoné, suivie de la fixation du nucléophile sur la lacune électronique. Signalons aussi que ces réactions conduisent souvent à des composés imprévus, par suite de la transposition favorable de l'ion carbénium précédent.

Intérêt synthétique

Nous pouvons ainsi, en deux étapes, préparer un *diol* à partir d'un alcène, par époxydation suivie d'une ouverture de l'époxyde en milieu basique.



Globalement, nous réalisons une dihydroxylation de type *anti*, comme le montre l'exemple ci-avant. Cette transformation complète la préparation des diols par *syn-hydroxylation* que nous allons étudier dans la sous-section suivante.

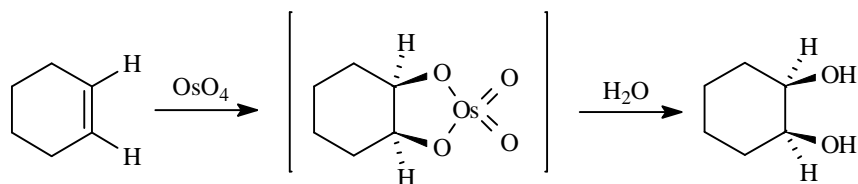
3.3. Syn-hydroxylation : élaboration de diols

Plusieurs réactifs peuvent être utilisés pour transformer un alcène en *diol vicinal* dont le permanganate de potassium et le tétraoxyde d'osmium OsO_4 .

Action du tétraoxyde d'osmium

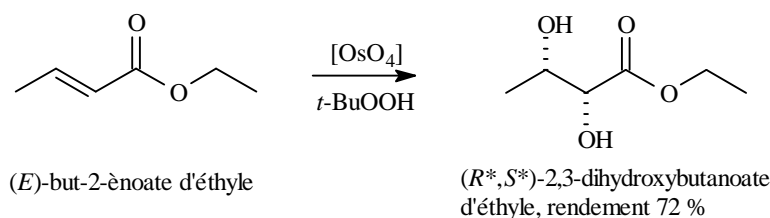
Il s'agit d'un oxydant puissant, capable d'oxyder un alcène en 1,2-diols. Le principe de la

transformation est le suivant :



Entre crochets figure l'intermédiaire réactionnel, non isolé, dont l'existence est postulée pour la justification des résultats expérimentaux.

Au vu du coût élevé du tétraoxyde d'osmium (il vaut plus de 150 € par gramme !) et de sa grande toxicité, les chimistes ont développé des méthodes d'oxydation utilisant ce composé en quantité très faible, l'oxydant « stœchiométrique » pouvant être l'hydroperoxyde de *tert*-butyle, comme dans l'exemple synthétique suivant :

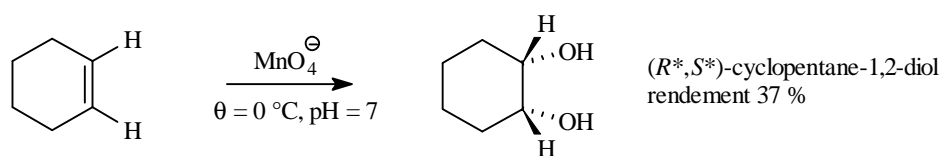


L'oxydant peut être aussi un oxyde d'amine, ce qui permet de rendre la réaction énantiosélective, si l'amine utilisée est chirale et énantiomériquement pure, comme la cinchonine par exemple.

Remarque : action du permanganate de potassium

Il est impératif d'utiliser une solution *diluée, froide, en milieu neutre*, de ce réactif. En effet, le passage en milieu acide avec une solution plus concentrée conduit à la coupure oxydante de l'alcène, comme nous le verrons dans la sous-section suivante.

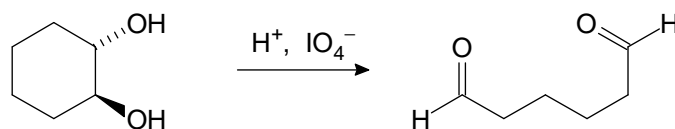
Le bilan de la transformation est le suivant :



La transformation est *diastéréospécifique syn* (ce sont les atomes d'oxygène de l'ion permanganate qui se fixent sur l'alcène). Le rendement est assez faible.

3.4. Coupure oxydante du diol

Signalons que les 1,2-diols (obtenus par l'une ou l'autre des méthodes précédentes) peuvent être oxydés avec rupture de la liaison C–C en composés carbonylés, par action d'une solution aqueuse d'acide periodique HIO_4 ou de periodate de sodium $\text{Na}^+, \text{IO}_4^-$. Voici un exemple synthétique :

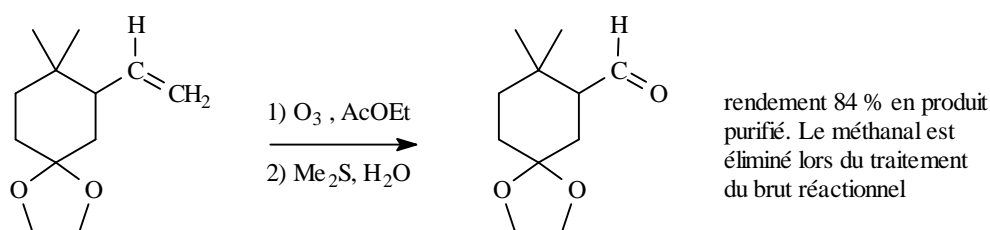


En présence d'un excès d'acide periodique, les aldéhydes peuvent être oxydés en acides carboxyliques après formation d'un diol-1,1 intermédiaire.

Le mécanisme de ces transformations n'est pas au programme.

3.5. Ozonolyses

L'ozonolyse des alcènes est une oxydation avec rupture du squelette. Il s'agit d'un processus qui se déroule en deux étapes successives. Voici un exemple synthétique :



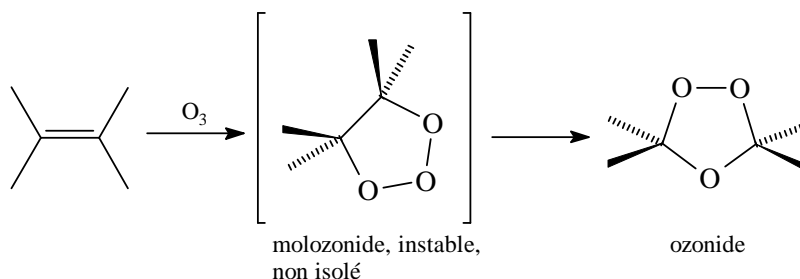
Dans tous les cas, nous observons une *coupure* de la double liaison C=C, avec formation de composés carbonylés et/ou d'acides carboxyliques.

- tout d'abord l'action de l'ozone O_3 sur un alcène : c'est une addition électrophile, dénommée *ozonation*, qui conduit à la formation d'un *ozonide*,
- puis la *destruction* de l'ozonide qui peut être réalisée de diverses manières selon les produits que l'on cherche à obtenir.

Ozonation

☞ L'application de la méthode des orbitales frontières permet de rendre compte de l'addition de l'ozone sur un alcène.

Elle est réalisée à basse température, généralement vers $-78\text{ }^\circ\text{C}$: on fait barboter dans une solution de l'alcène en solvant inerte, comme l'acétate d'éthyle, un courant de dioxygène ozonisé (4 % en ozone), issu d'un ozoniseur où l'ozone est obtenu par décharges électriques dans le courant de dioxygène. Le mécanisme de l'ozonation n'est pas à notre programme. Indiquons néanmoins qu'il se forme un premier composé intermédiaire instable, le *molozonide* ☞, qui évolue spontanément par fragmentation et recombinaison pour donner un *ozonide* :



Destruction de l'ozonide et obtention des produits de réaction

Deux méthodes sont envisageables pour cette opération.

- Réduction de l'ozonide

Ajoutons au brut réactionnel contenant l'ozonide un réducteur, comme le méthylsulfanylméthane (ou diméthylsulfure) $S(CH_3)_2$ ou le triphénylphosphane Ph_3P .

L'ozonide est alors réduit (au niveau de la liaison peroxy) et nous obtenons des composés carbonylés. Le milieu est ensuite dilué dans l'eau et les produits organiques sont isolés.

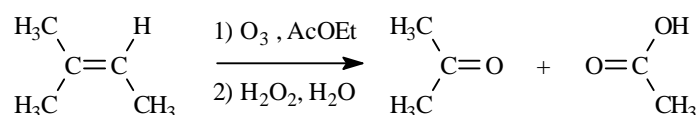
⚠ Le diméthyl-sulfure dégage une odeur inoubliable de très vieux chou-fleur...

La réduction de l'ozonide par le zinc dans l'acide acétique ou son hydrogénation catalytique sont des alternatives moins déplaisantes pour l'odorat ⚠, quoique de moins en moins utilisées. Dans certains cas, la réduction de l'ozonide est effectuée par le tétrahydroborate de sodium NaBH_4 et l'on obtient deux alcools.

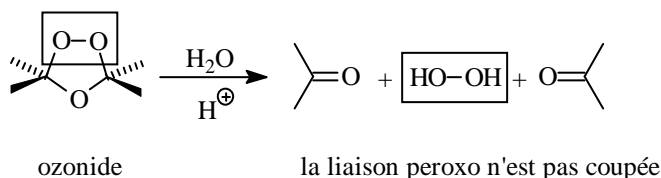
- REMARQUE : l'ensemble du processus – l'ozonation suivie du traitement réducteur de l'ozonide – est souvent appelé « ozonolyse réductrice », expression consacrée qui ne veut pas dire grand-chose...

• *Hydrolyse oxydante*

Pour détruire l'ozonide, nous pouvons aussi ajouter un oxydant en milieu aqueux – en général une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène. Les aldéhydes obtenus par hydrolyse de l'ozonide sont alors quantitativement oxydés en acides carboxyliques. Considérons l'exemple suivant :



NOTE : l'hydrolyse simple de l'ozonide est rarement effectuée car elle donne des résultats peu exploitables.



En effet, elle conduit à la formation de peroxyde d'hydrogène et de composés carbonylés qui, si ce sont des aldéhydes, sont oxydables par le peroxyde d'hydrogène. La quantité de peroxyde d'hydrogène formée pouvant être inférieure à celle nécessaire pour l'oxydation totale des aldéhydes, on obtient dans l'hydrolyse simple des mélanges inexploitables. C'est pourquoi on pratique en général soit la réduction de l'ozonide, soit son oxydation.

Applications

L'ozonolyse permet une analyse des groupes portés par la double liaison : les aldéhydes et/ou cétones obtenus sont facilement identifiables en spectroscopie ou par leurs dérivés caractéristiques. Signalons deux cas particuliers :

- ⊕ si l'alcène initial est symétrique, il ne conduit qu'à un seul composé carbonylé,
- ⊕ si l'alcène initial est cyclique, il conduit à un composé *dicarbonylé*.

L'ozonolyse permet aussi la synthèse de composés carbonylés, notamment d'aldéhydes difficiles à obtenir (l'oxydation des alcools primaires conduit en général à la formation d'acides carboxyliques et la réduction des dérivés d'acide conduit aux alcools primaires).

3.6. Oxydation des alcènes par les oxydants usuels

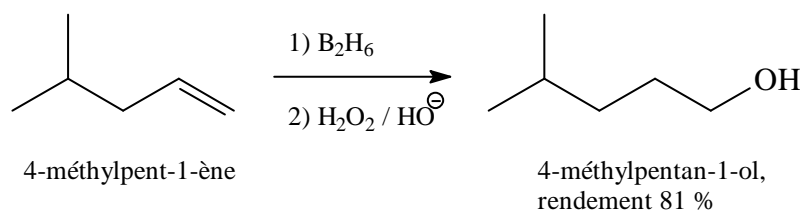
D'autres oxydants plus usuels, comme le permanganate de potassium ou le dichromate de potassium, tous deux utilisés en milieu acide, conduisent à la rupture oxydante de la

molécule, avec formation de cétones et/ou d'acides carboxyliques. Les transformations sont essentiellement utilisées comme tests analytiques. Nous pouvons raisonnablement penser que l'action du permanganate de potassium sur l'alcène commence par la formation d'un diol *syn* qui est lui-même oxydé en composés carbonylés.

4. HYDROBORATION DES ALCÈNES

4.1. Principe

L'*hydroboration* d'un alcène consiste en une addition d'eau avec régiosélectivité inverse de l'addition électrophile ionique en milieu acide. Le réactif utilisé est le *diborane* B_2H_6 – dimère du *borane* BH_3 – et éventuellement le borane lui-même, sous forme de complexe acide-base de Lewis avec un nucléophile comme le méthylsulfanylméthane $S(CH_3)_2$ ou le THF. Voici un exemple :



👤 *Herbert C. BROWN*, 1912-2004. Prix partagé avec *G. WITTIG*.

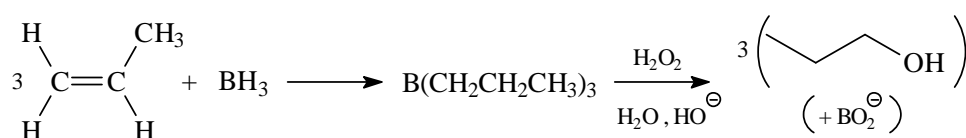


La mise au point de ces réactions a valu à H.C. BROWN l'obtention du prix Nobel de Chimie 1979 👏.

L'hydroboration se déroule en deux étapes (le mécanisme détaillé de la transformation n'est pas à notre programme) :

- dans un premier temps, l'alcène réagit avec la solution de borane ou de diborane. Nous obtenons alors un trialkylborane.
- le trialkylborane est ensuite oxydé par une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène en milieu basique. Cette réaction conduit à l'alcool.

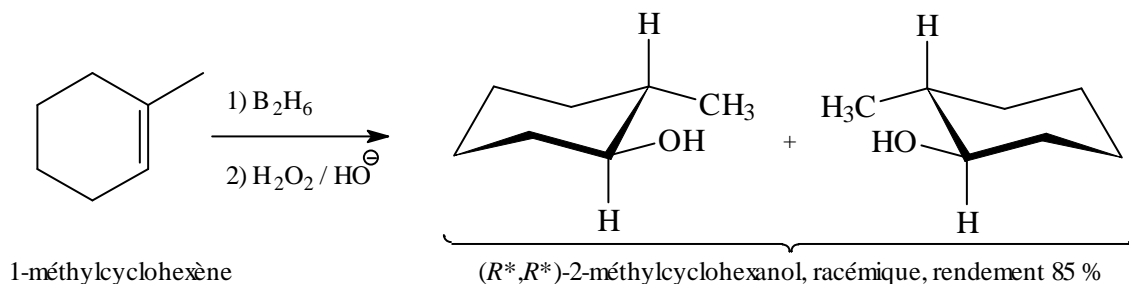
Le schéma réactionnel est le suivant, sur l'exemple du propène :



4.2. Régio- et stéréosélectivité

Résultats expérimentaux

Comme nous l'avons indiqué, la régiosélectivité est inverse de celle observée en hydratation acide.



Elle est encore augmentée si l'on remplace le borane BH_3 par un dialkylborane encombré R_2BH . La réaction est *diastéréosélective* et *diastéréospécifique syn*. Ces caractéristiques sont manifestes sur l'exemple précédent.

Retenons les résultats essentiels :

Hydroboration

L'hydroboration est diastéréospécifique *syn* et possède une régiosélectivité très marquée, de type anti-Markovnikoff.

Interprétation simplifiée

L'addition du borane sur l'alcène est régiosélective : la liaison $B-H$ est polarisée $\delta^+B-H\delta^-$, ce qui montre que la partie électrophile du réactif est le bore. L'interaction entre la double liaison (*via* la HO de type π) et le bore (*via* la BV de type p) se fait sur l'atome de carbone pour lequel la HO a le plus gros coefficient. Un calcul de type Hückel mené sur le propène montre que le plus gros coefficient de la HO est sur l'atome terminal de la double liaison, ce qui va dans le sens de la formation du borane terminal. Notons que ce résultat est aussi compatible avec un contrôle de type stérique.

Les spécialistes considèrent actuellement que l'addition du borane sur la double liaison se déroule dans un processus concerté, compatible avec la diastéréospécificité *syn*.

L'hydrolyse oxydante du trialkylborane suit un mécanisme complexe qui sera évoqué en exercice.

NOTE : le traitement du trialkylborane peut être effectué par de nombreux réactifs. Il est ainsi possible d'accéder à des composés aussi divers qu'intéressants : en particulier, le traitement du borane en milieu aqueux conduit simplement à l'hydrolyse de celui-ci et fixation d'un atome d'hydrogène sur le groupe alkyle, ce qui permet globalement de réaliser une hydrogénation de l'alcène.