

# L'hydrogénation catalytique sélective des alcynes

## Utilisation du catalyseur de Lindlar en travaux pratiques

Olivier Perraud, Florence Laibe et Charlène Valmalle

**Résumé** L'hydrogénation fait partie des réactions classiques de chimie organique enseignées aux étudiants lors du premier cycle universitaire. Cependant, elle est peu réalisée en séances de travaux pratiques (TP), notamment à cause de temps de réaction relativement longs. Cet article présente un mode opératoire pour une réaction d'hydrogénation d'un alcyne (le 2-nonynoate de méthyle) à l'aide du catalyseur de Lindlar réalisable en une séance de TP. Cette manipulation, rapide à effectuer (2 h, caractérisations incluses) et facile à mettre en œuvre, a été réalisée lors de TP proposés dans le cadre de la préparation à l'agrégation de sciences physiques option chimie de l'École Normale Supérieure de Lyon. L'obtention majoritaire de l'alcène Z sans modification de la fonction ester illustre la stéréosélectivité et la chimiosélectivité de cette réaction. Par ailleurs, l'explication des différents traitements ainsi que l'analyse détaillée des caractérisations du produit obtenu (CCM, CPG, IR, RMN <sup>1</sup>H) sont présentées.

**Mots-clés** Enseignement, travaux pratiques, hydrogénation, sélectivité, catalyse, Lindlar.

**Abstract** **Selective catalytic hydrogenation of alkynes: use of Lindlar's catalyst during practical works** Hydrogenation is a famous organic chemical reaction taught to undergraduate students. However, this reaction is not much carried out during practical works due to long reaction times. That is why, in this article, a fast procedure (2 hours work, characterisations included) of an alkyne (methyl 2-nonynoate) hydrogenation into alkene with Lindlar's palladium is presented. This work has been succeeded during practical works at the École Normale Supérieure de Lyon by students preparing the French exam of the "Agrégation" in Physical Sciences with Chemistry major. The Z alkene is obtained predominantly without any modification of the ester function, illustrating the stereoselectivity and the chemoselectivity of this reaction. Finally, the work-up of the reaction and the full characterisation of the product (TLC, GC, IR, <sup>1</sup>H NMR) are detailed.

**Keywords** Teaching, practical work, hydrogenation, selectivity, catalysis, Lindlar.

Les alcynes sont des composés carbonés insaturés possédant une liaison triple C≡C : ils peuvent donc être réduits en alcène par ajout d'un équivalent de dihydrogène, puis en alcane après ajout d'un deuxième équivalent de dihydrogène (figure 1). Cependant, la dissociation de la liaison H-H du dihydrogène présente une énergie d'activation très élevée (436 kJ.mol<sup>-1</sup>) [1], bloquant cinétiquement ces réactions d'hydrogénation. L'utilisation d'un catalyseur s'avère donc nécessaire. Le premier exemple de catalyseur utilisé pour l'hydrogénation a été proposé par le chimiste français Paul Sabatier (prix Nobel de chimie en 1912) : il s'agit d'un catalyseur à base de Ni<sup>0</sup> formé *in situ* par réduction de l'oxyde de nickel NiO.

Depuis, les catalyseurs utilisés sont généralement composés de métaux de transition tels que le palladium, le

platine ou le nickel. Ils se présentent soit sous la forme de complexes pour permettre une catalyse homogène, soit dispersés sur un support solide inerte pour permettre une catalyse hétérogène. Cette dernière est en général préférée pour deux principales raisons : d'une part, la dispersion sur support solide permet d'obtenir de très grandes surfaces spécifiques (jusqu'à plusieurs centaines de m<sup>2</sup> pour 1 g de métal), offrant ainsi une très forte réactivité, et d'autre part, le catalyseur est facilement éliminé par filtration.

L'hydrogénation d'un alcyne par un équivalent de dihydrogène en présence de catalyseur conduit à un mélange alcène/alcane. Les conditions de réduction sélective d'un alcyne en alcène sont donc difficiles à trouver. Cependant, les alcènes étant plus encombrés stériquement que les alcynes, l'utilisation de catalyseurs moins réactifs permet l'hydrogénation sélective des alcynes. Cette méthode a été proposée en 1952 par Herbert Lindlar [2]. Le « catalyseur de Lindlar » ou « palladium de Lindlar » est composé de palladium (5 % en masse) et de plomb (3,5 % en masse) supporté sur CaCO<sub>3</sub>. Le palladium est l'entité catalytique tandis que le

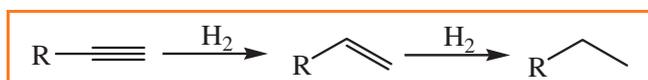


Figure 1 - Hydrogénation d'un alcyne en alcène ou en alcane.

plomb est l'entité qui diminue la réactivité en éloignant les sites catalytiques les uns des autres : le catalyseur est dit « empoisonné au plomb ». Le support inerte choisi, le carbonate de calcium, permet une désorption plus rapide des produits à la différence du charbon actif, réduisant ainsi le phénomène de surréduction [3]. Actuellement, ce catalyseur est utilisé en présence de quinoléine qui s'adsorbe à la surface des sites métalliques. L'activité du catalyseur est encore plus réduite, permettant ainsi une meilleure sélectivité vis-à-vis de la formation d'alcènes [4].

L'hydrogénation d'alcynes disubstitués peut concrètement aboutir à la formation d'alcènes *Z* ou *E* ; cependant, le produit *Z* est généralement obtenu très majoritairement avec une sélectivité comprise entre 20:1 et 40:1 [5]. Cette réaction est donc très avantageuse puisqu'elle permet d'obtenir le produit thermodynamiquement défavorable avec une très bonne stéréosélectivité.

Au niveau industriel, cette réaction est également très utilisée, notamment dans le domaine de la parfumerie (synthèse de molécules responsables de l'odeur du jasmin, de la rose ou de la violette). La réaction d'hydrogénation d'un alcyne sert aussi pour synthétiser la japonilure (*figure 2*), une phéromone produite par la femelle de la coccinelle japonaise, *Popillia japonica*. Cette dernière étant un parasite pour une grande variété d'arbres et de cultures, la japonilure est utilisée dans des pièges pour attirer les mâles. Les industriels doivent cependant obtenir la japonilure sous la forme d'un seul stéréoisomère car l'effet de cette phéromone est inhibé par la présence d'un autre stéréoisomère. Parmi les différentes voies envisagées pour synthétiser la japonilure (réactions de Wittig, hydrogénation catalytique), l'hydrogénation catalytique s'est révélée être la plus intéressante ; elle permet en effet d'obtenir la fonction alcène *Z* avec la meilleure stéréosélectivité [3].

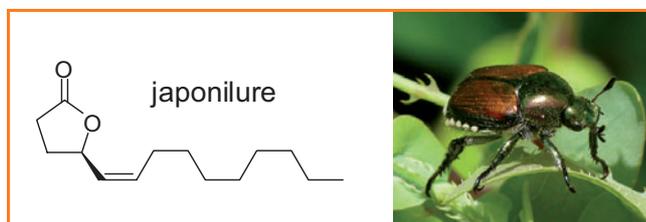


Figure 2 - La japonilure est une phéromone produite par la *Popillia japonica*.

Étant très utilisée en laboratoire de recherche et en industrie, l'hydrogénation catalytique des alcynes en alcènes est largement enseignée aux étudiants du premier cycle universitaire. Cependant, elle reste peu réalisée lors d'activités expérimentales à cause de temps de réaction relativement longs et des risques liés à la manipulation de bouteilles de dihydrogène. Pour pallier ce manque, nous proposons ici un protocole d'hydrogénation du 2-nonyoate de méthyle en (*Z*)-2-nonénoate de méthyle à l'aide du catalyseur de Lindlar (*figure 3*). Le mode opératoire proposé est facile à mettre en œuvre et la manipulation n'excède pas deux heures (caractérisations incluses). De plus, cette réaction, effectuée à l'aide d'un hydrogénateur, permet de mettre en évidence la chimiosélectivité et la stéréosélectivité de l'hydrogénation.

## Présentation de l'hydrogénateur

L'hydrogénateur employé – modèle BR-200 de chez Berghof – permet de réaliser des hydrogénations sous

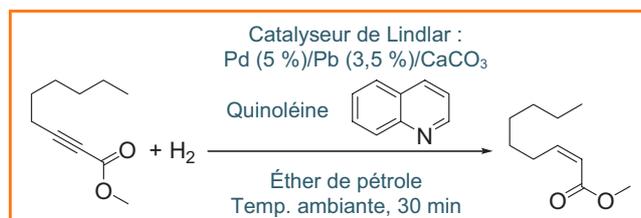


Figure 3 - Équation-bilan de la réaction d'hydrogénation.

pression et à haute température. Le dispositif utilisé pour réaliser une hydrogénation et les composants du réacteur sont présentés *figure 4*. L'agitation du mélange réactionnel est réalisée à l'aide d'un agitateur magnétique placé sous le réacteur. La température et la pression dans le milieu réactionnel sont mesurées à l'aide d'une sonde thermométrique et d'un capteur de pression dont l'affichage s'effectue sur un boîtier électronique. La cuve en inox peut résister à des pressions allant jusqu'à 200 bars. Au-delà, un dispositif de sécurité constitué d'un disque de rupture s'ouvre et permet l'évacuation du gaz contenu dans le réacteur. Pour des raisons de sécurité, il est conseillé de

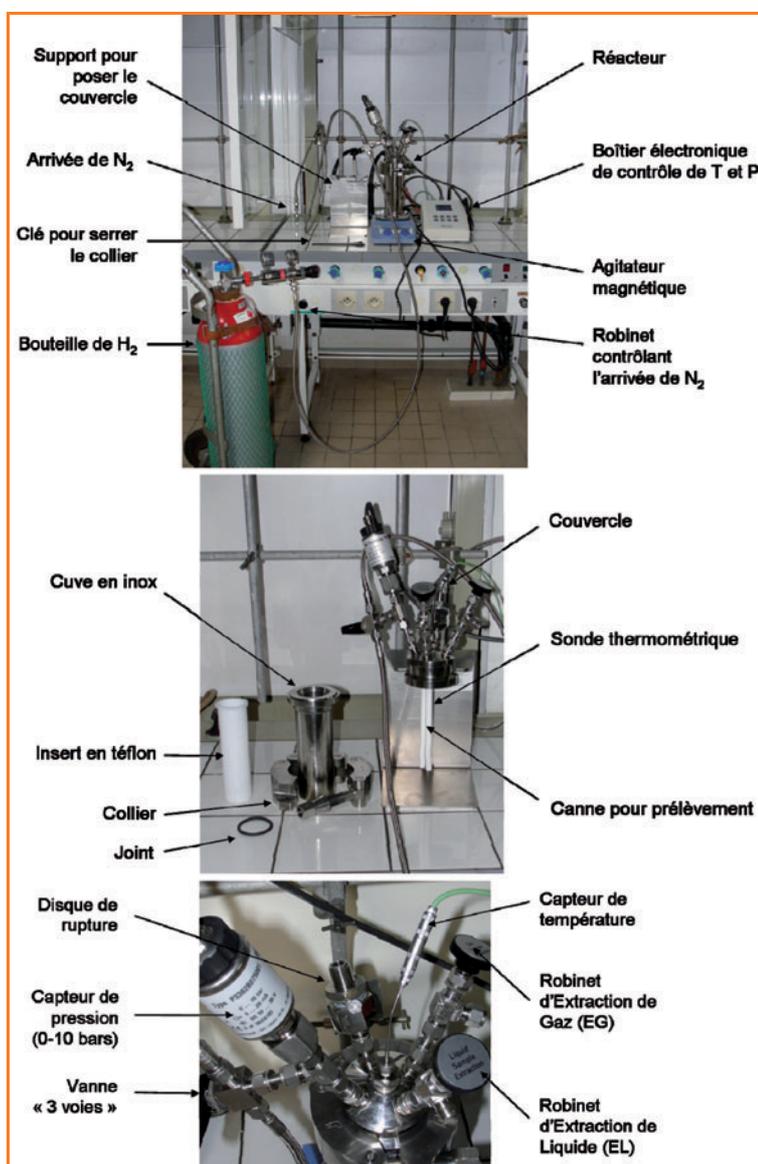


Figure 4 - L'hydrogénateur (haut), le réacteur (milieu) et le couvercle (bas).

placer le disque de rupture plutôt vers l'arrière de la hotte. Le capteur de pression relié au boîtier électronique ne peut résister, quant à lui, qu'à des pressions allant jusqu'à 10 bars. Il est donc important de bien contrôler la pression indiquée sur le boîtier.

## Mode opératoire

### • Produits chimiques

2-nonynoate de méthyle ; Quinoléine ; Catalyseur de Lindlar (5 % en Pd) ; Éther de pétrole 40-60 ; Éther diéthylique ; Célite ; Sulfate de sodium anhydre ; Solution HCl 1 mol.L<sup>-1</sup> ; Solution saturée en NaCl ; Bouteilles de dihydrogène et de diazote.

### • Données sur les réactifs

L'ensemble des caractéristiques des réactifs – masse molaire (M), stœchiométrie (Éq.), densité (d), indice de réfraction ( $n_D^{20}$ ), température de fusion ( $T_f$ ), température d'ébullition ( $T_{éb}$ ) ainsi que les données sécurité – sont rassemblées dans le *tableau* à la page suivante.

### • Protocole

Dans l'insert en téflon de l'hydrogénateur, introduire 1 mL de 2-nonynoate de méthyle (5,4 mmol), 0,8 mL de quinoléine (6,7 mmol), 100 mg de catalyseur de Lindlar (0,047 mmol de Pd) et 50 mL d'éther de pétrole. Fermer l'hydrogénateur et vérifier que l'agitation s'effectue correctement.

Réaliser trois purges avec du diazote, puis trois purges avec du dihydrogène (2 bars). Introduire du dihydrogène et vérifier que la pression à l'intérieur de l'hydrogénateur est bien de 2 bars (si besoin, ouvrir le robinet d'extraction de gaz pour obtenir une pression de 2 bars) [6]. Fermer tous les robinets et déclencher le chronomètre. Lire et noter la pression toutes les minutes.

Une fois que la pression s'est stabilisée, ouvrir le robinet d'extraction de gaz pour éliminer le dihydrogène puis effectuer trois purges au diazote [7]. Ouvrir l'hydrogénateur.

Filter le milieu réactionnel sur célite [8]. Introduire 20 mL d'éther diéthylique dans la cuve en téflon pour la rincer et transférer le contenu sur la célite. Renouveler cette opération. Transférer le filtrat dans une ampoule à décanter. Effectuer un lavage avec une solution d'acide chlorhydrique 1 mol.L<sup>-1</sup> (2 × 50 mL) [9], puis avec une solution saturée de chlorure de sodium (1 × 50 mL). Sécher la phase organique avec du sulfate de sodium anhydre, filtrer la solution et éliminer le solvant à l'aide d'un évaporateur rotatif.

## Analyse des résultats

### • Suivi de la réaction

La réaction est suivie en mesurant l'évolution de la pression en dihydrogène au sein du réacteur au cours du temps. Le dihydrogène étant consommé lors de la réaction, P(H<sub>2</sub>) diminue. La réaction est terminée lorsque la pression n'évolue plus. La fin de la réaction peut ainsi être mise en évidence par l'apparition d'un palier de pression sur la courbe P = f(t).

Cette manipulation a été réalisée et exploitée par dix binômes lors de travaux pratiques proposés dans le cadre de la préparation à l'agrégation de sciences physiques option chimie de l'ENS de Lyon. Un exemple de courbe P = f(t) obtenue est donné *figure 5*. Le temps de la réaction a varié de 7 à 28 minutes, avec un temps moyen de 19 minutes et un écart type de 6 minutes.

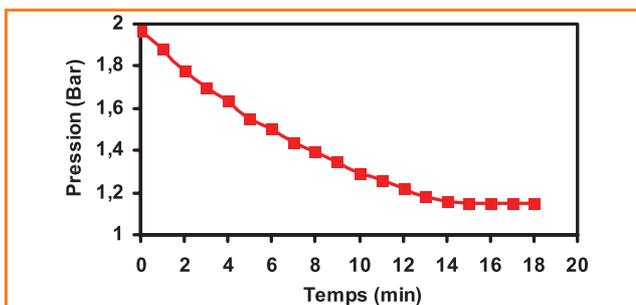


Figure 5 - Évolution de la pression en dihydrogène au cours du temps.

### • Rendement

Les étudiants ont obtenu le produit final sous la forme d'une huile incolore avec des masses comprises entre 643 et 903 mg (avec une moyenne de 780 mg). La masse théorique attendue étant de 918 mg, ceci correspond à des rendements compris entre 70 et 98 % (avec une moyenne de 85 % et un écart type de 13 %).

### • Caractérisations

*Chromatographie sur couche mince (CCM)*

L'éluant utilisé est un mélange éther de pétrole/éther diéthylique 40/1 (V/V). La révélation s'effectue sous lampe UV mais peut être améliorée avec de l'acide phosphomolybdique (*figure 6*). L'alcyne présente un rapport frontal de 0,19 alors que le produit obtenu (alcène Z) présente un rapport frontal de 0,25.

*Chromatographie en phase gaz (CPG)*

Le produit obtenu a été analysé par chromatographie en phase gaz et comparé à l'alcyne ainsi qu'à l'alcène E commercial. Les conditions opératoires sont les suivantes : colonne apolaire (SE30) ; T<sub>four</sub> = 130 °C ; T<sub>injecteur</sub> = T<sub>détecteur</sub> = 210 °C ; P<sub>gaz vecteur</sub> = 1 bar ; détecteur à ionisation de flamme. Les composés ont des temps de rétention suffisamment différents pour être séparés : 9,3 min pour l'alcyne, 8,1 min pour l'alcène E et 6,2 min pour l'alcène Z.

Le chromatogramme du produit issu de l'hydrogénation présente deux pics : l'un à 6,2 min, caractéristique de l'alcène Z, l'autre à 8,1 min, caractéristique de l'alcène E. Les produits ayant une structure proche, les coefficients de réponse sont relativement proches ; ainsi la comparaison des aires des pics donne une information sur le ratio des deux alcènes qui est de 97/3 en faveur de l'alcène Z.

### *Spectroscopie infrarouge*

Les spectres infrarouge du produit obtenu, de l'alcyne de départ et de l'alcène E commercial ont été réalisés (*figure 7*). L'obtention d'un alcène est mise en évidence par :



Figure 6 - La plaque CCM révélée par l'acide phosphomolybdique (éluant : éther de pétrole/éther diéthylique 40/1 V/V). Dépôts : produit (à gauche) ; alcène (à droite) et co-dépôt (au centre).

Tableau - Caractéristiques des réactifs.

Réactifs	M (g.mol <sup>-1</sup> )	Éq.	d	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>éb</sub> (°C)	Sécurité
2-nonynoate de méthyle	168,24	1	0,915	1,4480	-	120-122	R36/37/38 S26-37/39
Quinoléine	129,16	1,3	1,090	1,6245	-15	237	R21/22-38-40-41 S26-36/37/39
Catalyseur de Lindlar (5 % en Pd)	M <sub>Pd</sub> = 106,42	0,009	-	-	-	-	R61-33-36/37/38 S26-28a-36/37-45
Éther de pétrole	-	solvant	0,640	1,3630	-49	35-60	R45-11-65 S53-45

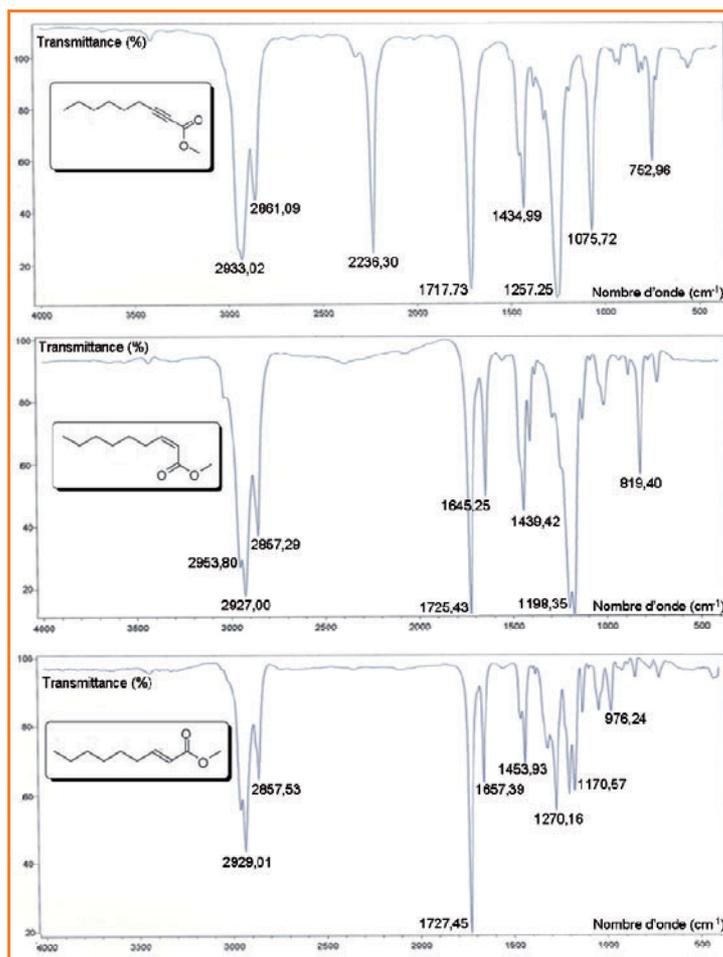


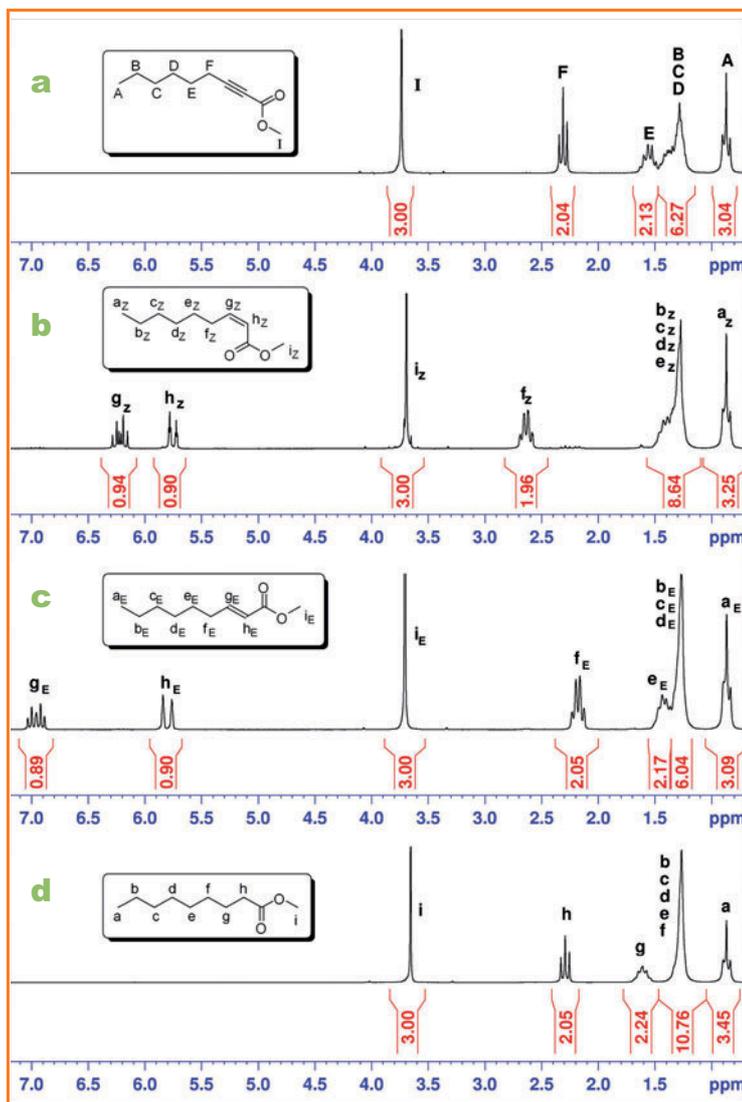
Figure 7 - Spectres infrarouge de l'alkyne (haut), du produit de la réaction (milieu) et de l'alcène E commercial (bas).

- la disparition de la bande de vibration d'élongation de la triple liaison C≡C de l'alkyne de départ vers 2 236 cm<sup>-1</sup> ;
- l'apparition d'une bande vers 1 645 cm<sup>-1</sup> correspondant à la vibration d'élongation de la double liaison C=C conjuguée avec la liaison C=O de la fonction ester ;
- le déplacement de la bande de vibration d'élongation de la double liaison C=C de la fonction ester conjuguée avec la liaison C≡C puis C=C de 1 717 à 1 725 cm<sup>-1</sup>.

La stéréochimie Z de l'alcène obtenu est confirmée par la présence d'une bande vers 819 cm<sup>-1</sup> correspondant à la vibration de déformation hors du plan des liaisons C-H de l'alcène. Cette bande est caractéristique des alcènes Z disubstitués et conjugués avec une liaison C=O [10]. Dans le cas de l'alcène E commercial, cette bande est située dans les nombres d'onde plus élevés vers 976 cm<sup>-1</sup>.

### Spectroscopie RMN <sup>1</sup>H

Les spectres RMN <sup>1</sup>H de l'alkyne, du produit de la réaction, de l'alcène E commercial et de l'alcane ont été effectués (figure 8). Les protons éthyléniques des alcènes Z et E ont des déplacements chimiques différents. De plus, les constantes de couplage (11,5 Hz pour le composé synthétisé contre 15,7 Hz pour l'alcène E) prouvent que le produit synthétisé est de configuration Z [3]. Ces observations sont donc en accord avec la stéréochimie prévue pour les réactions d'hydrogénation catalytique des alcynes.

Figure 8 - Spectres RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz, 25 °C) de l'alkyne (a), du produit synthétisé (alcène Z) (b), de l'alcène E commercial (c) et de l'alcane (d).

L'étude des spectres dans la zone 2-3 ppm indique la présence d'une faible quantité d'alcène *E* (environ 5 %) et d'alcane (environ 3 %) (figure 9).

Sur le spectre du produit synthétisé, la présence d'un pic caractéristique de la fonction ester (vers 3,7 ppm) indique que celle-ci n'a pas réagi, prouvant ainsi que l'hydrogénation en présence du catalyseur de Lindlar est chimiosélective.

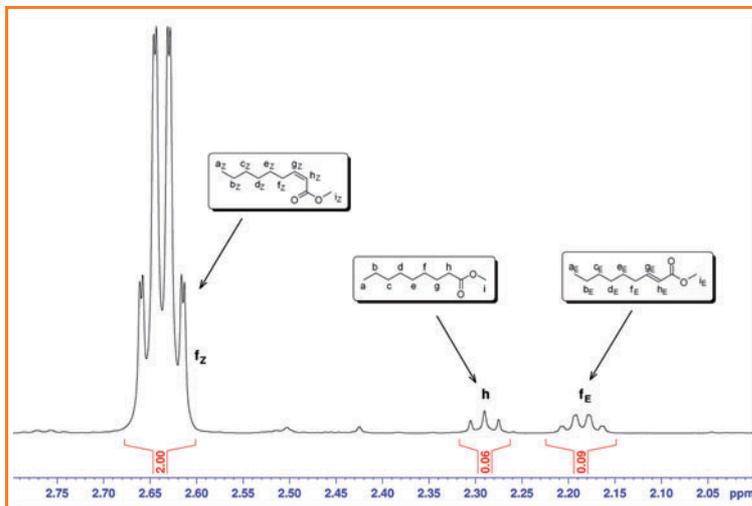


Figure 9 - Agrandissement du spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, 25 °C) du produit synthétisé.

## Conclusion

La manipulation proposée permet donc d'effectuer l'hydrogénation du 2-nonyoate de méthyle en (*Z*)-2-nonénoate de méthyle à l'aide du catalyseur de Lindlar. Ce protocole est rapide à mettre en œuvre et son avancement peut être suivi par mesure de la pression. La manipulation a été réalisée de manière reproductible lors de séances de travaux pratiques proposés dans le cadre de la préparation à l'agrégation de sciences physiques option chimie de l'ENS de Lyon.

Les caractérisations effectuées lors de ces séances (CCM, CPG, IR, RMN  $^1\text{H}$ ) permettent de mettre en évidence :

- une conversion quantitative par disparition de la fonction alcyne ;
- une hydrogénation sélective de la fonction alcyne en fonction alcène, l'alcane n'étant obtenu qu'à 3 % ;
- une chimiosélectivité importante du catalyseur, la fonction ester restant intacte ;

- une stéréosélectivité importante par obtention de l'alcène *Z* avec un ratio supérieur à 25:1 par rapport à l'alcène *E*.

## Notes et références

- [1] Borghi R., Destriau M., *La combustion et les flammes*, Editions Technip, 1995.
- [2] Lindlar H., *Helv. Chim. Acta*, **1952**, 35, p. 446.
- [3] Clayden J., Greeves N., Warren S., Wothers P., *Chimie Organique*, De Boeck, 2003.
- [4] Lindlar H., Dubois R., *Org. Synth.*, **1973**, 5, p. 880.
- [5] Drouin J., *Introduction à la Chimie Organique*, Librairie du Cèdre, 2005.
- [6] Dans des conditions plus dures (pression en dihydrogène de 3 bars et 0,03 équivalent de catalyseur), l'hydrogénation s'effectue jusqu'à l'alcane.
- [7] Les purges au diazote permettent d'éliminer l'hydrogène présent dans le réacteur et à la surface du catalyseur ; ce dernier devient alors inactif et ne risque pas de s'enflammer à l'air.
- [8] Le catalyseur est une poudre très fine qui est éliminée par filtration. L'utilisation directe d'un fritté est déconseillée car le catalyseur peut y pénétrer et le dégrader. De la célite est donc utilisée pour protéger le fritté. Pour cela, réaliser une couche de célite de 2 cm d'épaisseur sur le fritté, la tasser en versant 30 mL d'éther diéthylique, puis effectuer la filtration.
- [9] Ce lavage acide permet d'éliminer la quinoléine présente dans le milieu réactionnel en la protonant au niveau de l'atome d'azote pour la faire passer en phase aqueuse. Si la séparation des phases est difficile à visualiser, quelques gouttes d'hélianthine peuvent être ajoutées dans l'ampoule à décanter afin de colorer la phase aqueuse acide.
- [10] Pretsch E., Bühlmann P., Affolter C., *Structure Determination of Organic Compounds*, Springer, 2000, p. 249.



O. Perraud



F. Laibe



C. Valmalle

**Olivier Perraud** est doctorant contractuel et **Charlène Valmalle** est agrégée préparatrice à l'École Normale Supérieure de Lyon\*.

**Florence Laibe**, anciennement agrégée préparatrice à l'ENS de Lyon\*, enseigne actuellement à Monash University (Melbourne, Australie).

\* École Normale Supérieure, 46 allée d'Italie, F-69364 Lyon Cedex 7.  
Courriels : olivier.perraud@ens-lyon.fr,  
charlene.valmalle@ens-lyon.org

<http://culturesciences.chimie.ens.fr>

Le site CultureSciences-Chimie est conçu pour assurer une formation scientifique de haut niveau, accessible à tout utilisateur, en particulier aux enseignants.

Ce site constitue un centre de ressources pour enseigner la chimie, en lien direct avec l'avancement des connaissances au sein des laboratoires de recherche.

**Alors vite à vos souris !**