**DS n°5 – CORRECTION**
**CONCOURS BLANC**

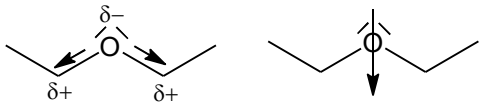
**Correction : Ethers-oxydes (CCINP TPC 2018)**

**Q1.**
L'éther (ou éthoxyéthane) est un solvant :
- aprotique
- polaire ($\mu$ = 1,15 D)
- peu dispersant ($\varepsilon_r$ = 4,3)
- base de Lewis (grâce au doublet non liant sur O).

L'éther ne peut donc **pas faire de liaisons hydrogène** car il est **aprotique**.
Il réalise des **interactions de Van der Waals** avec les solutés assez fortes car il est **polaire**.
Etant **base de Lewis**, il peut faire des **liaisons avec les acides de Lewis** (solutés comportant une lacune électronique).
Etant **peu dispersant**, il **dissocie mal les paires d'ions**.

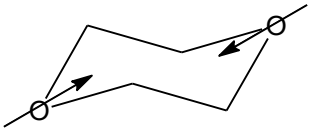
**L'éther est donc un bon solvant des espèces organiques neutres et des acide de Lewis, en revanche il n'est pas adapté pour les espèces ioniques.**

**Q2.**
La géométrie autour de O est du type $AX_2E_2$ c'est à dire **coudée**.
**Les liaisons C-O sont polarisées** car O est plus électronégatif que C.
Les deux moments dipolaires des liaisons C-O s'ajoutent, **la molécule d'éther est polaire**.



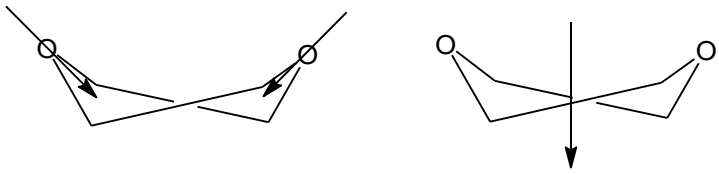

**Q3.**
**On remarque que le dioxane présente un moment dipolaire non nul mais faible (0,45 D) en comparaison de celui de l'éther (1,15 D).**

La conformation la plus stable du dioxane est la conformation chaise :



Dans cette conformation, les deux moments dipolaires se compensent.

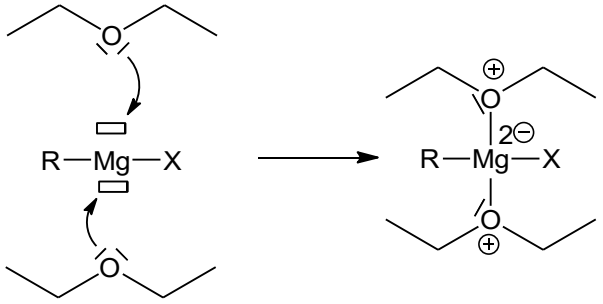
Mais il existe une autre conformation stable, la conformation bâteau-croisée :



Dans cette conformation, les moments dipolaires ne se compensent pas.

**Comme le dioxane passe sans cesse d'une conformation chaise à une autre chaise apolaire via des conformations présentant un moment dipolaire, la molécule au final présente un faible moment dipolaire.**

**Q4.**
Les éthers-oxydes sont des **bases de Lewis** car ils possèdent un doublet non liant sur O.
Ils peuvent ainsi **fortement solvater les organomagnésiens** qui sont des **acides de Lewis** à cause de leurs lacunes sur Mg. Cela est indispensable pour stabiliser l'organomagnésien formé.



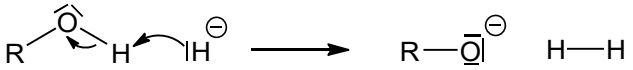

**Q5.**
**La réduction des esters en alcool nécessite l'utilisation de $LiAlH_4$ dans un solvant éther-oxyde.** Le solvant éther-oxyde permet de bien solvater $Li^+$.

**Q6.**
Un avantage du THF est **sa plus haute température d'ébullition** (THF : 66°C ; éther 35°C), il permet ainsi de travailler au reflux à plus haute température ce qui permet **d'améliorer la cinétique des réactions**.
Cependant, il est alors **plus difficile à évaporer** en fin de synthèse que l'éther.
Un autre inconvénient est son caractère **cancérigène**.

**Q7.**
La méthode pour préparer les éthers est **la synthèse de Williamson**.

<u>1ère étape :</u> formation de l'alcoolate par réaction acide-base pour augmenter la nucléophilie de l'alcool.
**Bilan : R-O-H + $H^-$ → R-$O^-$ + $H_{2(g)}$**
$H^-$ est apporté par NaH.
Rem : il est aussi possible d'utiliser $NaNH_2$ ou $Na_{(s)}$

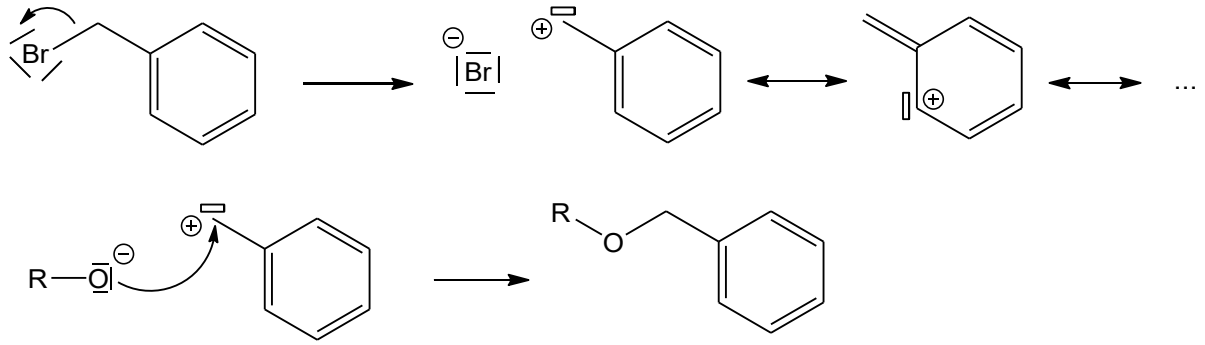
mécanisme :




<u>2ème étape :</u> substitution nucléophile sur Ph-$CH_2$-Br
**Bilan : R-$O^-$ + Ph-$CH_2$-Br → R-O-$CH_2$-Ph + $Br^-$**

Le mécanisme est de type **$SN_1$ car Ph-$CH_2^+$ est un carbocation stabilisé par délocalisation de la charge** +.

mécanisme :



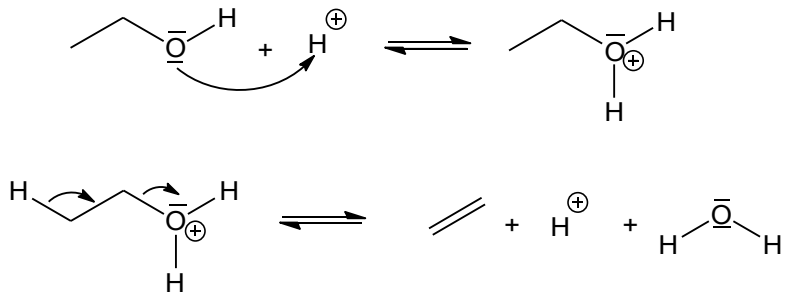

Il vaut mieux partir de **R-OH et Ph-$CH_2$-Br** que de R-Br et Ph-$CH_2$-OH. En effet, Ph-$CH_2$-Br ne possède par de H en $C_\beta$ et il n'y a donc **pas d'élimination concurrente**.

**Q8.**
La fonction phénol de **7** est **protégée en éther benzylique pour ne pas interférer avec la réduction de la cétone** lors du passage de **6** à **5**.
En effet, **la fonction phénol est relativement acide ($pK_a$ = 10) et pourrait réagir avec $NaBH_4$** pour former $H_2$.

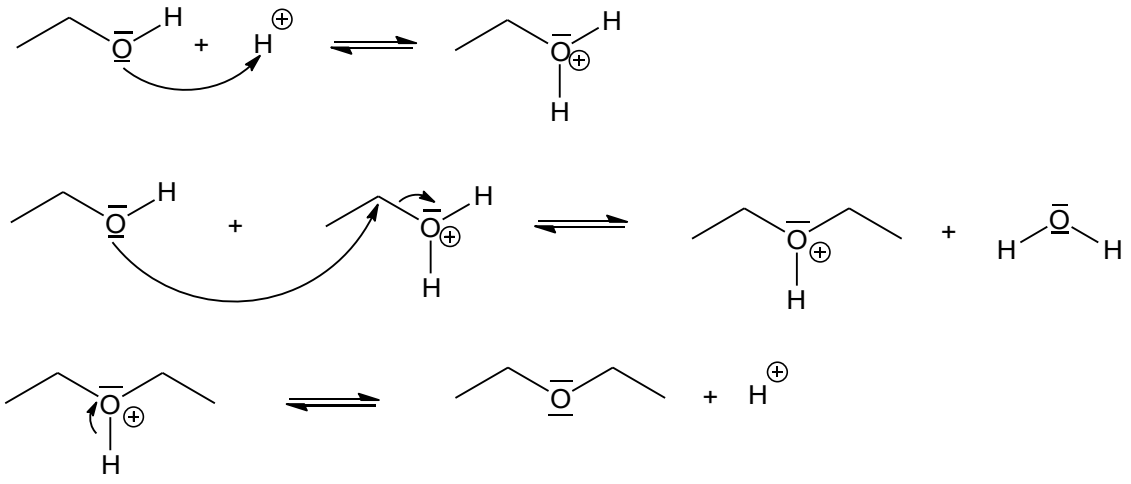
On remarque ensuite que la fonction alcool de **5** est protégée en -OC. Lors du passage de **3** à **2**, **il est possible de déprotéger sélectivement l'éther benzylique sans déprotéger -OC**. Les deux protections -OA et -OC sont dites orthogonales.

**Q9.**
La déprotection s'effectue par **hydrogénation catalytique** avec **$H_{2(g)}$ et $Ni_{(s)}$**.

**Q10.**
Mécanisme de déshydratation intramoléculaire de **type $E_2$ car le carbocation primaire n'a pas de stabilité particulière** pour justifier une $E_1$.



**Q11.**
Mécanisme de déshydratation intermoléculaire de **type $SN_2$ car le carbocation primaire n'a pas de stabilité particulière** pour justifier une $SN_1$.



**Q12.**
Il faut avoir pris connaissance du document 4 pour répondre à cette question et tenir compte de la solubilité de l'éthanol dans l'eau et dans l'éther.

<u>Nombre de paramètres intensifs X :</u>
T ; P ; $x(EtOH_{\ell,eau})$ ; $x(EtOH_{\ell,éther})$ ;$x(EtOEt_{\ell})$ ; $x(EtOEt_g)$ ; $x(H_2O_{\ell})$ ; $x(CH_2CH_{2g})$
X = 8

<u>Nombre de relations entre les paramètres intensifs : Y</u>
3 phases (2 liquides et 1 gazeuse)

$x(EtOH_{\ell,eau}) + x(H_2O_{\ell}) = 1$
$x(EtOH_{\ell,éther}) + x(EtOEt_{\ell}) = 1$
$x(EtOEt_g) + x(CH_2CH_{2g}) = 1$

4 équilibres (les 3 équilibres du document 3 et l'équilibre $EtOH_{\ell,eau} = EtOH_{\ell,éther}$ qui donnent 4 lois d'action des masses
Y = 7

v = X – Y = 8 – 7 = 1
**La variance vaut 1, il n'est donc pas possible de fixer la température et la pression et d'avoir la coexistence des 3 équilibres présentés dans le docuement 3.**

En présence d'un gaz inerte ($N_{2(g)}$ par exemple), X = 9 donc **v = 2**.
**Il est alors possible de fixer T et P.**

**Q13.**
En réalisant une distillation, on retire du milieu réactionnel le composé **le plus volatil** qui est l'éther ($T_{éb}$ = 35°C contre 79°C pour l'éthanol et 100°C pour l'eau).
**En retirant l'éther du milieu, on déplace l'équilibre (1) dans le sens du production de l'éther.**

**Q14.**
On souhaite limiter la réaction 3 :
$EtOH_\ell = CH_2{=}CH_{2g} + H_2O_\ell$
$\Delta_rH°_3 = \Sigma\ \nu_i\ \Delta_fH°_i$
$\Delta_rH°_3 = 52,47 + (-285,8) - (-277,4)$
$\mathbf{\Delta_rH°_3 = 44,07\ kJ{\cdot}mol^{-1}}$

Partant d'un état d'équilibre $Q = K°_3$
On souhaite déplacer l'équilibre 3 dans le sens indirect donc avoir $K°_3 < Q$.
Il faut diminuer $K°_3$.
D'après la loi de Van t'Hoff : $d\ln K°_3/dT = \Delta_rH°_3 / RT^2$
Pour avoir $d\ln K°_3 < 0$ avec $\Delta_rH°_3 > 0$ , il faut $dT < 0$.

**Il faut donc se placer à basse température pour éviter la formation d'alcène.**

Il est possible de claucler la température d'inversion $T_i$ pour laquelle $K°(T_i) = 1$.

$\Delta_rS°_3 = \Sigma\ \nu_i\ S°_{m,i}$
$\Delta_rS°_3 = 219,3 + 69,95 – 159,9$
$\Delta_rS°_3 = 129,35\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$

$\Delta_rG°_3(T_i) = \Delta_rH°_3 - T_i.\ \Delta_rS°_3$
en se plaçant dans l'approximation d'Ellingham avec $\Delta_rH°_3$ et $\Delta_rS°_3$ indépendants de T.
$\Delta_rG°_3(T_i) = - R.T_i.\ln K°_3 = 0$

$T_i = \Delta_rH°_3 / \Delta_rS°_3$
$T_i = 44,07.103 / 129,35$
$\mathbf{T_i = 341\ K = 68°C}$

**Cela permet de préciser ce que l'on étend comme « basse température », en se plaçant en-dessous de 68°C, l'équilibre (3) devient défavorable pour la production d'alcène.**

**Q15.**
soit l'équilibre $EtOH_{(aq)} = EtOH_{(org)}$ K
$K = [EtOH_{(org)}] / [EtOH_{(aq)}] = 0,28$

$$[EtOH] = \frac{n(EtOH)}{V}$$

$$x(EtOH) = \frac{n(EtOH)}{n(EtOH) + n(solvant)}$$

pour des concentrations faibles : n(EtOH) + n(solvant) = n(solvant)

$$x(EtOH) = \frac{n(EtOH)}{n(solvant)}$$

$V = n(solvant) \times V_m(solvant)$

$$[EtOH] = \frac{n(EtOH)}{n(solvant) \times V_m(solvant)}$$

$$[EtOH] = \frac{x(EtOH)}{V_m(solvant)}$$

$$K=\frac{[EtOH]_{(org)}}{[EtOH]_{(aq)}}=\frac{\frac{x^{org}(EtOH)}{V_m(\text{éther})}}{\frac{x^{aq}(EtOH)}{V_m(H_2O)}}=\frac{x^{org}(EtOH)}{x^{aq}(EtOH)}\times\frac{V_m(H_2O)}{V_m(\text{éther})}$$

$$\mathbf{\frac{x^{org}(EtOH)}{x^{aq}(EtOH)}=K\times\frac{V_m(\text{éther})}{V_m(H_2O)}}$$

$$\frac{x^{org}(EtOH)}{x^{aq}(EtOH)}=0{,}28\times\frac{103}{18}$$

**On rerouve bien $x^{org}(EtOH)/x^{aq}(EtOH) = 1{,}6$.**

**Q16.**

Pour une espèce en solution dans un solvant, le potentiel chimique s'écrit :

$\mu_{i(solvant)} = \mu°_{i(solvant)} + RT.\ln([i_{(solvant)}])$

$\mu_{EtOH(org)} = \mu°_{EtOH(org)} + RT.\ln([EtOH_{(org)}])$

$\mu_{EtOH(aq)} = \mu°_{EtOH(aq)} + RT.\ln([EtOH_{(aq)}])$

L'éthanol étant en équilibre entre les deux phases : $\mu_{EtOH(org)} = \mu_{EtOH(aq)}$

$\mu°_{EtOH(org)} + RT.\ln([EtOH_{(org)}]) = \mu°_{EtOH(aq)} + RT.\ln([EtOH_{(org)}])$

$\mu°_{EtOH(aq)} - \mu°_{EtOH(org)} = RT.\ln([EtOH_{(org)}]) – RT.\ln([EtOH_{(aq)}])$

$\mu°_{EtOH(aq)} - \mu°_{EtOH(org)} = RT.\ln([EtOH_{(org)}]/[EtOH_{(aq)}])$

$\mu°_{EtOH(aq)} - \mu°_{EtOH(org)} = RT.\ln(K)$

$\mu°_{EtOH(aq)} - \mu°_{EtOH(org)} = 8{,}314 \times 298 \times \ln (0{,}28) = -3154$

**$\mu°_{EtOH(aq)} - \mu°_{EtOH(org)} = - 3{,}2\ kJ\cdot mol^{-1}$**

**Q17.**

D'après le document 4, l'éthanol et l'eau sont miscibles en toutes proportions en phase liquide, mais le mélange présente un **homoazéotrope donc il n'est pas idéal**.

**Q18.**

Lorsque la fraction en éthanol est suffisamment importante (> 30 %), c'est **l'éthanol qui joue le rôle de solvant**. Il **solubilise l'eau en réalisant des liaisons hydrogènes** et il **solubilise l'éther en réalisant des interactions de Van der Waals**.

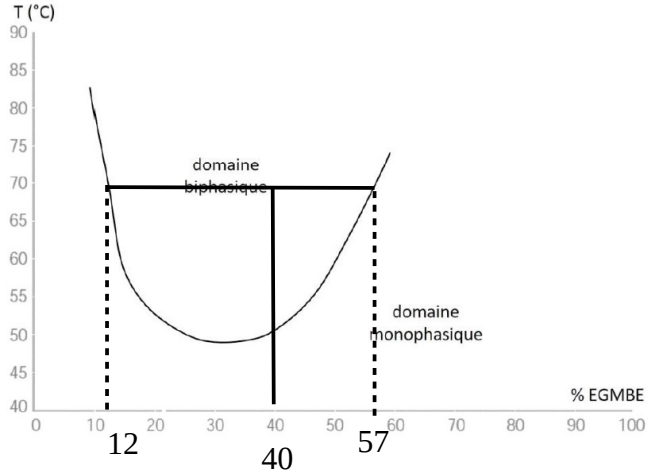
L'éthanol (Et-OH) se comporte comme une molécule **amphiphile** avec une partie protique polaire (-OH) et une partie aprotique apolaire (Et-). Il est alors capable de jouer le rôle de liant afin de solubiliser l'eau et l'éther.

**Q19.**

Un mélange à 40 % en masse d'EGMBE est monophasique à température ambiante et ce jusqu'à 50°C.

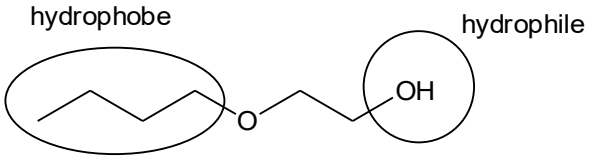
D'après le document 4, **en le chauffant au-delà de 50°C il devient biphasique**. En effet à 70°C par exemple, le système sera constitué de deux phases : une phase organique riche en EGMBE à environ 57 % et une phase aqueuse pauvre en EGMBE à environ 12 %.

**Il est alors possible de séparer les deux phases par décantation,** la phase organique surnageant.



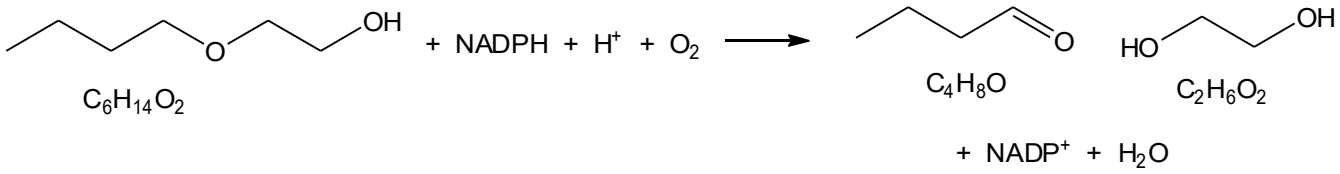

Considérons un mélange initial contenant 40 g de EGMBE et 60 g d'eau.
D'après le théorème des moments, la phase organique a une masse $m_{org}$ = 100 × (0,40-0,12)/(0,57-0,12) = 62 g.
Elle contient $m_{EGMBE} = m_{org} \times 0,57 = 35$ g.
**Il est donc possible de récupérer 89 % (35/40 = 0,89) du EGMBE contenu dans le mélange initial.**

**Q20.**
L'EGMBE est **hydrophile sur la partie protique polaire -OH** et **hydrophobe sur la partie aprotique apolaire ($CH_3$-$CH_2$-$CH_2$-$CH_2$-)**. Elle peut donc être considérée comme amphiphile.



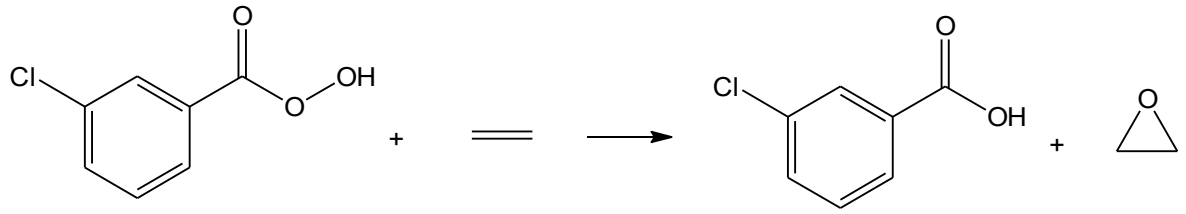

**Q21.**
Dans le document 6, il est indiqué que les **phospholipides** qui constituent la majeure partie de la membrane cellulaire sont des molécules **amphiphiles**. L'EGMBE qui est lui-même amphiphile va donc avoir une bonne affinité pour les phospholipides dans lesquels **il pourra se dissoudre et traverser ainsi la membrane**.

**Q22.**
À l'aide du document 6 :
**Bilan :**




Le cytochrome P-450 joue le rôle de **catalyseur**.

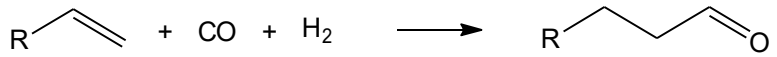
**Q23.**
Pour époxyder un alcène, on peut utiliser un **acide peroxycarboxylique comme le mCPBA**.




<u>Procédé avec l'argent :</u>
avantages : économie d'atomes, utilisation de $O_2$ comme réactif
inconvénient : réaction en phase gazeuse donc uniquement avec alcènes volatils, peu sélectif

<u>Procédé au mCPBA :</u>
avantage : réaction en solution donc sur tous les alcènes, très sélectif des alcènes
inconvénient : formation d'un sous-produit (acide carboxylique)

**Q24.**
À l'aide du document 8 :
**Bilan hydrofomylation :**

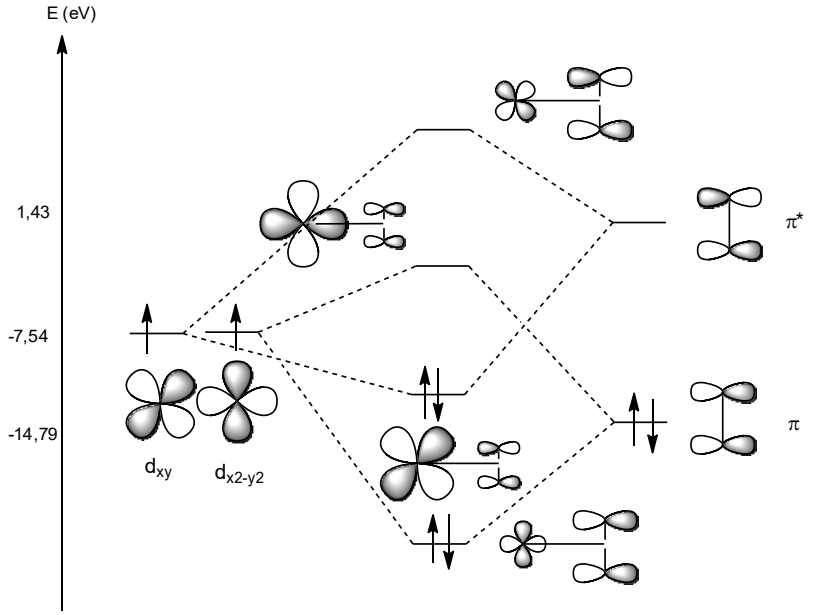



**Q25.**
On part de **propène : $CH_3$-CH=$CH_2$**.
Après **hydroformylation**, on obtient du **butanal $CH_3$-$CH_2$-$CH_2$-CHO**.
Puis on réalise une **réduction par $NaBH_4$ dans l'éthanol** pour former le butan-1-ol : $CH_3$-$CH_2$-$CH_2$-$CH_2OH$.

**Q26.**
Le catalyseur intervenant dans le cycle d'hydroformylation est **$HCo(CO)_3$**.

**Q27.**
Étape 3 : **migration 1,2** (de H sur C=C)
Étape 5 : **migration 1,1** (sur CO)

**Q28.**
Co Z = 27 : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^7$
dans $HCo(CO)_3$, Co est au degré d'oxydation +I (ligands $H^-$ et CO).
Co a donc 9-1 = 8 électrons de valence

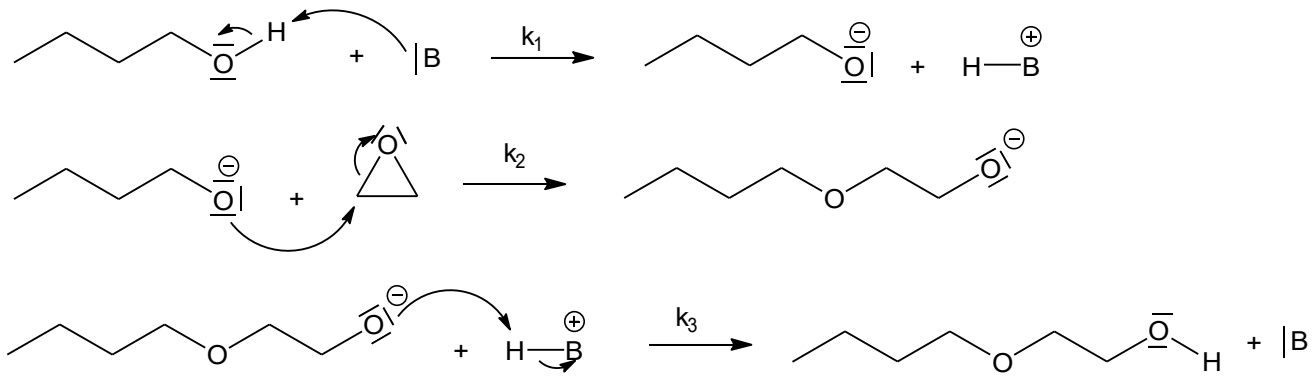



Le ligand alcène est donneur d'électron via son orbitale π et accepteur via son orbitale $\pi^*$.

Le métal transfère une partie de sa densité électronique dans l'orbitale $\pi^*$ de l'alcène ce qui a pour conséquence de fragiliser la liaison double est donc de faciliter sa rupture.
**L'orbitale π de l'alcène (HO) responsable de ses propriétés nucléophiles est abaissée en énergie lors de la complexation ce qui rend la double liaison C=C moins nucléophile.**

**L'alcène complexé étant désormais peu nucléophile, il est possible d'envisager l'attaque de l'hydrure coordiné au Co sur l'alcène complexé jouant le rôle de l'électrophile.**

**Q29.**



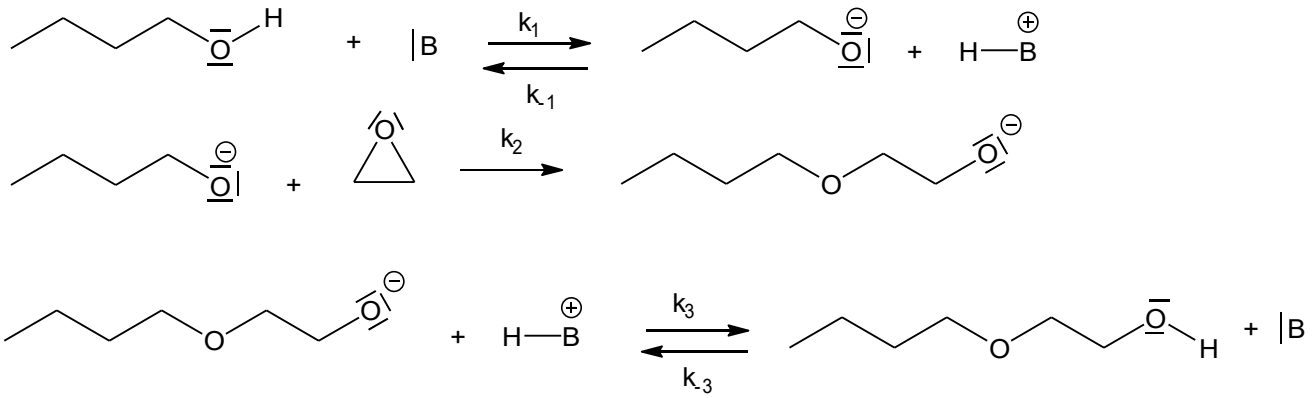
**Q30.**

Raisonnement le plus simple :

Par définition : $v_{EGMBE} = + d[EGMBE]/dt$
$v_{EGMBE} = v_3$

En faisant l'hypothèse de l'approximation de l'état quasistationnaire aux intermédiaires réactionnels, on obtient :
$d[C_4H_9O^-]/dt = 0 = v_2 - v_1$
$d[C_6H_{13}O_2^-]/dt = 0 = v_3 - v_2$
soit $v_3 = v_2 = v_1$
$v_{EGMBE} = v_1 = k_1.[C_4H_9OH].[B]$
Cela ne correspond pas à la loi de vitesse expérimentale. Le mécanisme proposé n'est donc pas le bon.

Autre mécanisme :
**On considère que les étapes acido-basiques sont renversables et à l'équilibre. L'étape 2 est considérée difficile donc cinétiquement déterminante.**




L'étape lente impose sa vitesse : $v_{EGMBE} = v_2 = k_2.[C_4H_9O^-].[C_2H_4O]$

Le premier pré-équilibre donne : $v_1 = v_{-1}$
$k_1.[C_4H_{10}O].[B] = k_{-1}.[C_4H_9O^-].[BH^+]$
$[C_4H_9O^-] = k_1/k_{-1} \times [B]/[BH^+] \times [C_4H_{10}O]$

$v_{EGMBE} = k_1.k_2/k_{-1} \times [B]/[BH^+] \times [C_4H_{10}O].[C_2H_4O]$

**On considérant que le rapport $[B]/[BH^+]$ est constant ce qui revient à considérer que le pH est constant** alors on retrouve la loi cinétique expérimentale :

$$\mathbf{v_{EGMBE} = k_{app}.[C_4H_{10}O].[C_2H_4O] \text{ avec } k_{app} = \frac{k_1.k_2}{k_{-1}}.\frac{[B]}{[BH^+]}}.$$

**Q31.**
Les deux réactifs sont en proportion stoechiométrique et à l'état gazeux.
La pression de la phase gazeuse vaut P = 2 bar = $2.10^5$ Pa.
Le volume de la phase gazeuse vaut V = 0,039 $m^3$.
La température dans la zone catalytique (de 0 à 3 m à partir du sommet du réacteur) vaut 410 K.
En supposant les gaz parfaits, on obtient $P.V = n_{gaz}.R.T$
$n_{gaz}$ = 2,29 mol
Etant introduits en proprotion stoechiométrique, la quantité de chaque réactif est donc de $n_{réactif} = n_{gaz}/2$ = 1,14 mol.
Leur concentration vaut donc [butanol] = [époxyéthane] = $n_{réactif}$ / V = 29,3 $mol.m^{-3}$.

Avec la formule donnée, à 410 K, $k_{app} = 1,73.10^{-3}$.

$v_{EGMBE} = k_{app}.[C_4H_{10}O].[C_2H_4O]$
soit $v_{EGMBE} = 1,73.10^{-3} \times 29,3 \times 29,3$

**$v_{EGMBE}$ = 1,49 $mol.m^{-3}.s^{-1}$**

**Q32.**
Loi d'Arrhénius : $k_{app} = A.\exp(-E_a/RT)$
$\ln kapp = \ln A - E_a/R \times 1/T$

Le graphe d'Arrhénius donne le tracé de ln kapp en fonction de 1/T.
Les points sont bien alignés, la pente vaut $-E_a/R$.

Graphiquement, on détermine $\text{pente} = \dfrac{(-5,1)-(-3,0)}{2,76.10^{-3}-2,48.10^{-3}}$ = -7500.

$E_a$ = - pente × R
**$E_a$ = 62,4 $kJ\cdot mol^{-1}$**

**Le graphe de ln $k_{app}$ en fonction de 1/T donne bien une droite donc $k_{app}$ suit la loi d'Arrhénius, ce qui est cohérent avec l'expression proposée.**

La valeur obtenue de 62,4 $kJ\cdot mol^{-1}$ est assez proche de celle proposée de 73,0 $kJ\cdot mol^{-1}$.
L'écart relatif est de (73-62,4)/73 = 0,15.
**L'écart relatif entre les deux valeurs d'énergies d'activation est de 15 % ce qui est correct.**

**Q33.**
Le produit liquide est récupéré en bas du réacteur avec un débit D = $0,178.10^3$ $mol.h^{-1}$.
Soit D = $0,178.10^3$ / 3600 = 0,0494 $mol.s^{-1}$

Cela correspond aussi au débit molaire de dispariton de chaque réactif en phase gazeuse.

$V_{EGMBE}$ = D / V = 0,494 / 0,039 = 1,27 $mol.m^{-3}.s^{-1}$
**$V_{EGMBE}$ = 1,27 $mol.m^{-3}.s^{-1}$**

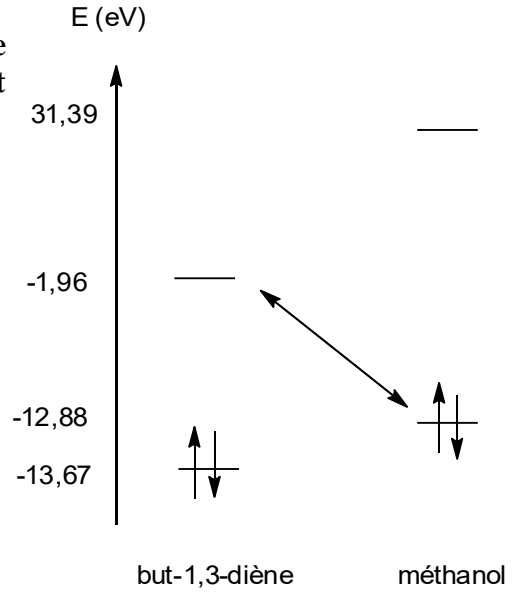
écart relatif entre les deux valeurs : ((1,49 – 1,27)/1,27 =0,17.
**L'écart est de 17 % ce qui est convenable et confirme la validité de la modélisation de la cinétique au sein du réacteur.**

**Q34.**
Plus les chaînes sont longues, **plus les interactions de Van der Waals sont importantes** entre les chaînes.
Cela augmente la cohésion et **rend la phase liquide plus visqueuse**.

**Q35.**
L'augmentation de la viscosité de la peinture peut limiter les conditions de son utilisation, en conduisant à préconiser **une température minimale d'utilisation trop élevée** ce qui ne permettra plus de l'employer sur un chantier en période hivernale, par exemple.

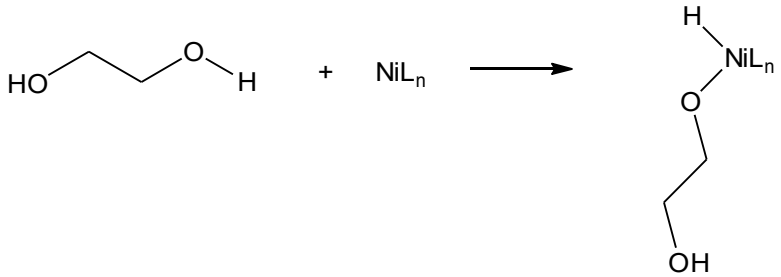
**Q36.**
Sous contrôle frontalier, il faut considérer l'interaction HO/BV avec le plus faible écart énergétique.

**D'après le diagramme énergétique, c'est l'interaction entre la HO du méthanol et la BV du but-1,3-diène qu'il faut considérer.**

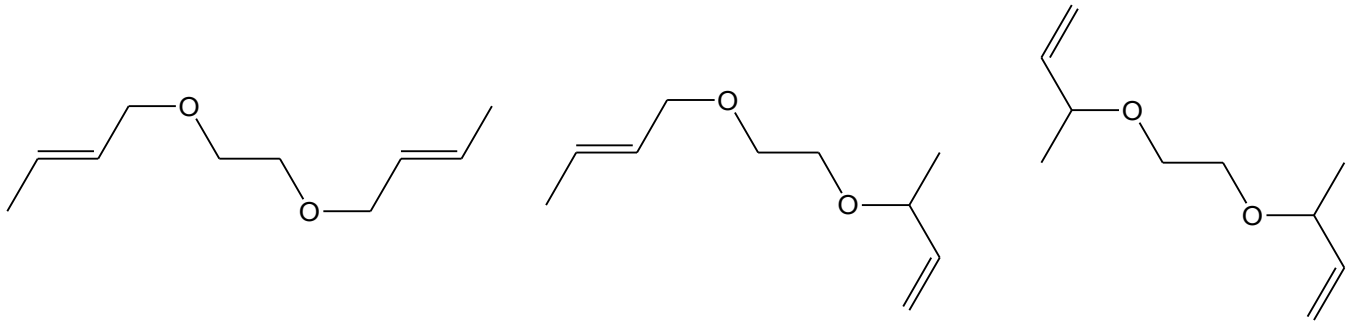



Il faut désormais **maximiser le recouvrement** lors de l'approche des deux réactifs.
Cela conduit à envisager une approche de l'oxygène du méthanol par le dessus ou le dessous du plan du butadiène et à interagir soit avec le lobe central, soit avec le lobe du carbone en bout de chaîne car il est difficile qualitativement de prévoir quelle sera le recouvrement le plus grand. Mais quelque soit l'approche, l**a HO du méthanol ayant un coefficient nul sur le H de la fonction -OH, il ne se formera pas de liaison simultanée entre ce H et un carbone adjacent, donc une addition concertée n'est pas envisageable sous contrôle frontalier**.

**Q37.**
Bilan de l'addition oxydante :

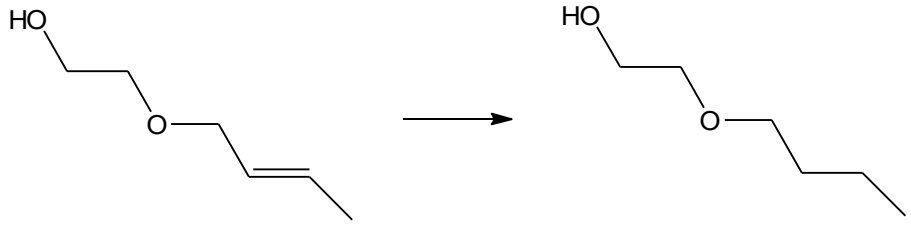


**Q38.**
L'éthane-1,2-diol comporte **deux fonctions hydroxyle** qui peuvent réagir avec deux molécules de butadiène et **conduire à des diéthers** comme (en s'inspirant des produits formés dans le document 10) :



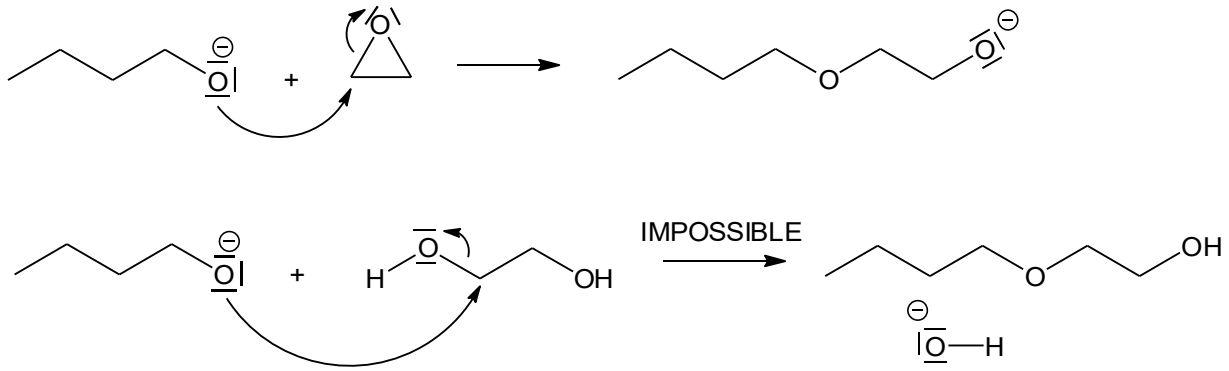
produits de di-alcoxylation

**Q39.**



Il faut réaliser une **hydrogénation catalytique** :
- soit en catalyse hétérogène : **$H_{2(g)}$ avec Ni de Raney**
- soit en catalyse homogène : **$H_{2(g)}$ avec catalyseur de Wilkinson $RhCl(PPh_3)_3$**

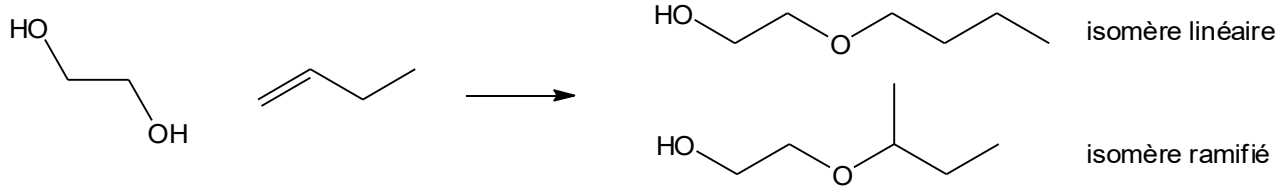
**Q40.**
Dans le procédé du document 7, on réalise une substitution nucléophile.
Avec la catalyse basique, on active la nucléophile de l'alcool en formant l'alcoolate qui attaque ensuite le carbone électrophile de l'époxyde.
**L'alcoolate ne pourrait pas réagir avec l'éthane-1,2-diol car -OH est un très mauvais nucléofuge.**

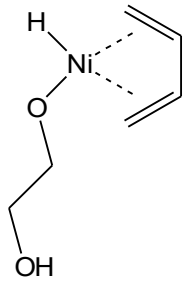


**Q41.**
Améliorations à apporter :

- **améliorer le taux de conversion** qui est que de 89 % vis à vis du butadiène (30+37+2×11), il y a 11 % du butadiène de perdu (et 22 % du diol).
- **limiter les produits de di-alcoxylation**
- **améliorer la régiosélectivité** de la monoalcoxylation afin d'obtenir l'isomère linéaire souhaité majoritairement
- **permettre des conditions expérimentales plus douces** car il faut chauffer à 80°C pendant 17h

**Q42.**
Par analogie avec le butadiène, on peut prévoir deux isomères de constitution :




Par analogie avec les résultats du butadiène, **l'isomère ramifié**, qui n'est pas celui souhaité, devrait être **majoritaire**.

Si cette réaction n'est pas directement réalisée, c'est que **la présence d'une deuxième double liaison C=C est indispensable à la réaction**. Elle doit permettre au diène de se **complexer** sur le catalyseur de nickel.