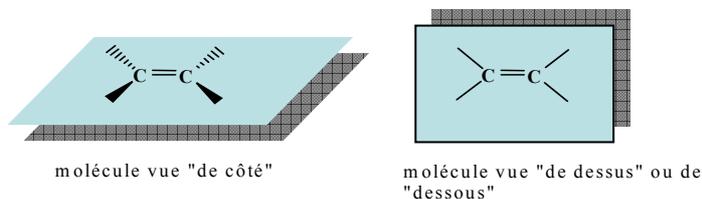


Chapitre 8 : Alcènes

1. Structure

Ce sont des hydrocarbures de formule générale C_nH_{2n} , si il n'y a qu'une seule double liaison.

On peut les représenter de deux façons différentes : deux liaisons à l'arrière et deux à l'avant, ou tout dans le même plan.



A température ambiante, de C2 à C4 ce sont des gaz, de C5 à C19 ils sont liquides, puis au-delà ce sont des solides. Ils sont peu polaires. Les liquides sont de bons solvants, mais leur réactivité chimique fait qu'ils ne sont pas utilisés dans cette indication.

A l'état naturel, on trouve les alcènes surtout dans les végétaux : l'éthylène que certains secrètent (bananes, pommes ...) est une substance favorisant leur maturation. Certains alcènes possèdent des propriétés odorantes : on peut citer le myrcène, (présent dans l'essence de laurier), et le limonène (essence d'agrumes, citrons/oranges). Le (R)-limonène a une odeur d'agrumes, alors que son énantiomère, le (S)-limonène a plutôt une odeur d'essence de pin.



Rappel : certaines formules développées peuvent correspondre à deux isomères de configuration (E et Z).

2. Réactivité

2.1. Relations structure-réactivité

La liaison pi d'un alcène se comporte comme un nucléophile : elle réagit donc avec les réactifs à potentialité électrophile. Les possibilités d'additions électrophiles seront nombreuses. A partir d'un réactif A-B, le sens de l'addition (= sur quel carbone va venir se greffer A, sur quel carbone va venir se greffer B) sera conditionné par la polarisation éventuelle de la double liaison.

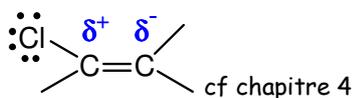


Cette polarisation peut être principalement fonction de deux facteurs :

* la présence de groupements alkyles (R_1, R_2, R_3, R_4) : leur effet inductif donneur a tendance à repousser les électrons pi sur le carbone sp^2 terminal.



* La présence d'un effet mésomère

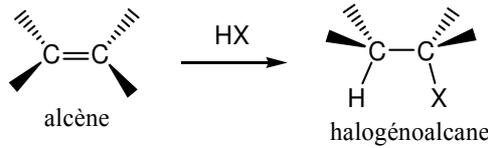


Remarque : le benzène est un cycle représenté classiquement avec 3 doubles liaisons conjuguées. Ce type de structure est dite « aromatique » (cf cours 2^{ème} année), très stable. Cette stabilité induit l'inertie des groupes phényles vis-à-vis des réactions présentées dans ce chapitre.

2.2. Additions électrophiles

2.2.1. Addition des acides de type HX

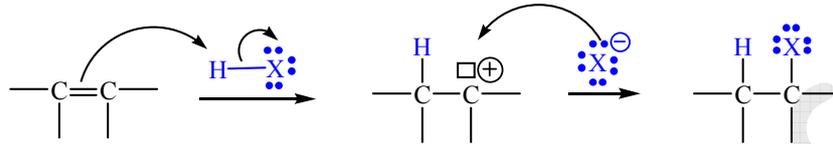
* Conversion fonctionnelle



A partir d'un alcène, on obtient un halogénoalcane.

* Mécanisme réactionnel

Les électrons pi de la double liaison fixent H⁺, ce qui conduit à un carbocation, sur lequel va aller se fixer X⁻, nucléophile.

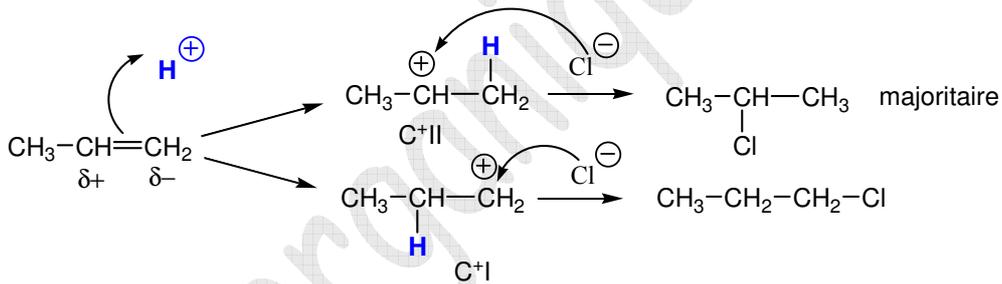


Un acide halogéné est sous forme H-X (liaison covalente) en phase gazeuse et dans les solvants apolaires, et sous forme dissociée H⁺ X⁻ dans les solvants polaires (dans l'eau par exemple).

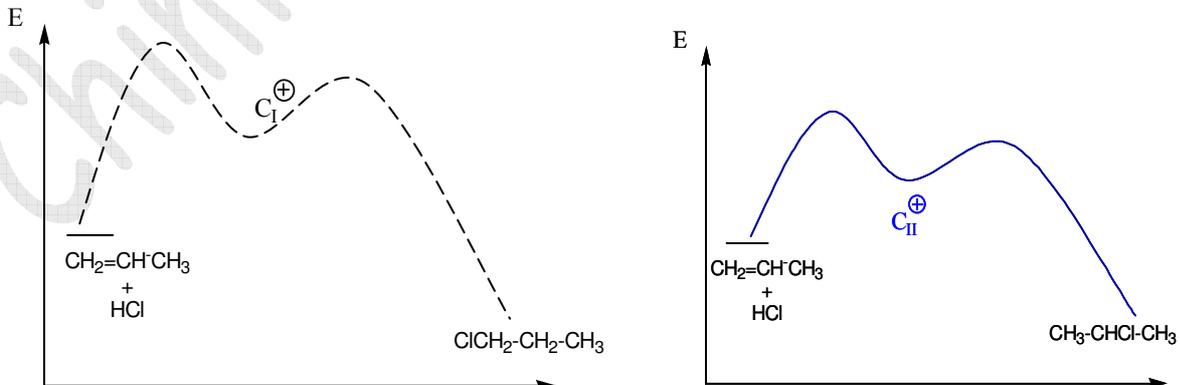
* Etude de la régiochimie : Exemple de la réaction du propène avec HCl :

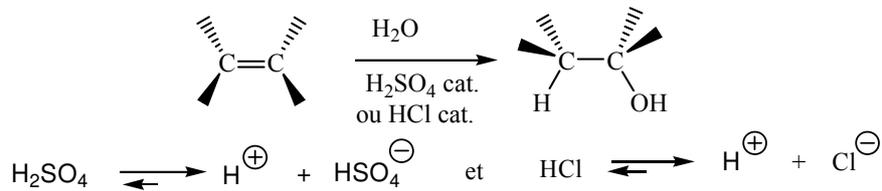


Un des régioisomères est obtenu de façon majoritaire, la réaction est donc régiosélective.



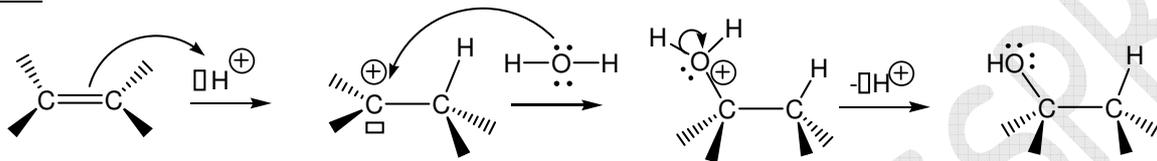
A partir du propène, deux chemins réactionnels sont possibles : l'un conduit au 2-chloropropane, par l'intermédiaire d'un C+II, l'autre au 1-chloropropane par l'intermédiaire d'un C+I. Le C+II est plus stable que le C+I, le chemin réactionnel correspondant demandera moins d'énergie, et le 2-chloropropane sera donc majoritaire. Ceci peut se généraliser à toutes les réactions faisant intervenir H⁺ : il se fixe de façon à obtenir le C+ le plus stable. Remarque : le carbocation le plus stable est toujours issu du carbone delta + de la double liaison (la double liaison du propène est polarisée par le groupe méthyle inductif donneur).





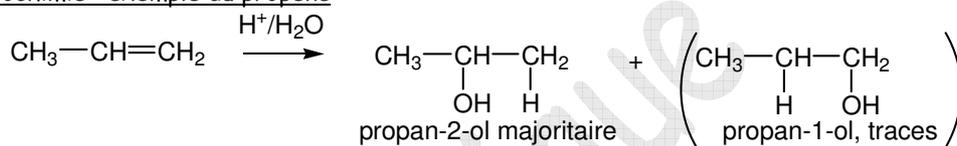
L'hydratation d'un alcène consiste à lui ajouter globalement une molécule d'eau (H d'un côté, OH de l'autre). Cette réaction ne se fait pas avec en présence uniquement d'eau, il faut qu'un catalyseur acide soit présent (H⁺, issu en général de la dissociation dans l'eau de l'acide sulfurique H₂SO₄, mais aussi parfois de l'acide chlorhydrique). Un catalyseur est toujours utilisé en quantité catalytique (0,1 % en général).

* Mécanisme

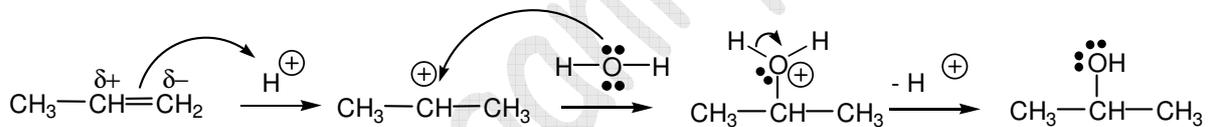


La liaison pi de l'alcène, nucléophile, fixe H⁺ électrophile pour conduire à un carbocation. H₂O, nucléophile grâce aux doublets de l'oxygène, se fixe alors sur le carbocation ; la structure obtenue se stabilise en perdant un hydrogène sous forme de proton H⁺, catalyseur, intervient dans la première étape du mécanisme et est « récupéré » à la fin ; le même H⁺ peut donc à nouveau réagir avec une autre molécule d'alcène (principe du catalyseur, qui justifie son utilisation en quantité catalytique).

* Etude de la régiochimie : exemple du propène

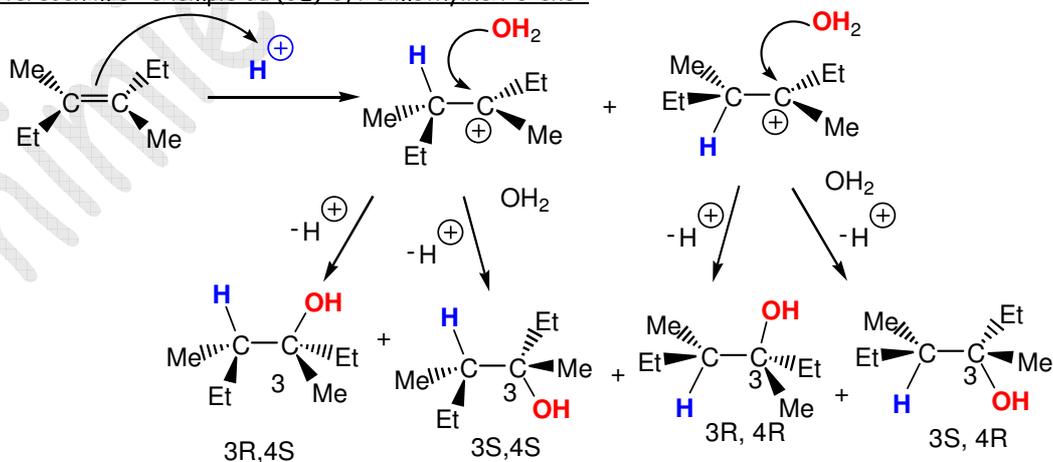


La réaction est régiosélective (un des alcools régioisomères est obtenu de façon majoritaire).



Cette réaction suit la règle précédemment édictée (parfois appelée « règle de Markovnikov ») : la fixation de H⁺ se fait de telle sorte que l'on obtienne le carbocation le plus stable majoritairement (= H⁺ se fixe préférentiellement sur le carbone delta moins).

* Etude de la stéréochimie : exemple du (3E)-3,4-diméthylhex-3-ène :



les quatre stéréoisomères du 3,4-diméthylhexan-3-ol

L'hydrogène peut se fixer à égalité de chance dessus ou dessous la double liaison. De même, l'eau peut se fixer dessus ou dessous le plan formé par le carbocation, et ceci à égalité de chances (de plus la liaison C-C⁺ tourne librement). Ainsi, dans cette réaction, on obtient un mélange équimolaire des 4 isomères de configuration possibles d'alcool (2 carbones asymétriques, donc 4 configurations possibles). La réaction n'est pas stéréospécifique.

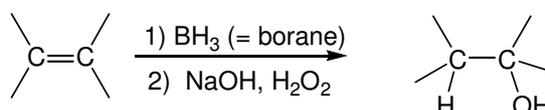
Vous pouvez écrire le schéma de mécanisme réactionnel à partir du (3Z)-3,4-diméthylhex-3-ène et vérifier que vous obtenez bien les 4 mêmes isomères de configuration de l'alcool.

2.2.3. Hydratation par hydroboration - oxydation

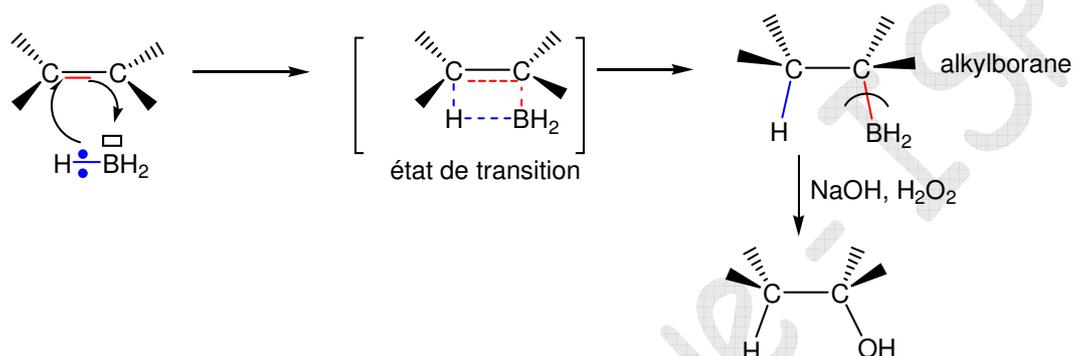
L'hydratation d'un alcène consiste à lui ajouter un H d'un côté, un OH de l'autre. Ceci peut être réalisé également à l'aide de l'addition du réactif borane BH_3 (H d'un côté, BH_2 de l'autre), suivie d'une oxydation coupant la liaison C-B et remplaçant le bore par OH.

* Conversion fonctionnelle

A partir d'un alcène on obtient un alcool.

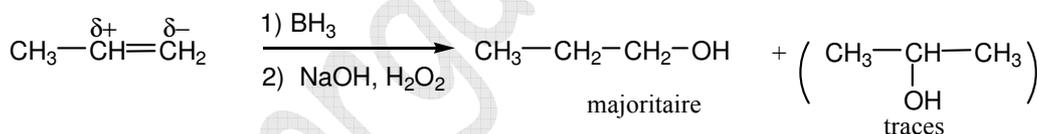


* Mécanisme : concerté

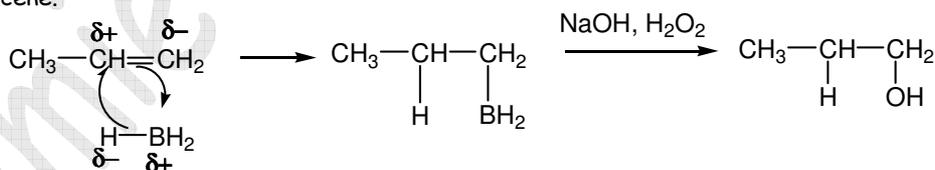


H et BH_2 se fixent du même côté de la double liaison (addition syn, ou cis). L'addition de BH_3 conduit à un alkylborane. L'étape d'oxydation substitue OH à BH_2 , OH prenant exactement la même place que BH_2 (le mécanisme de cette dernière étape est un peu complexe et ne sera pas vu dans ce cours).

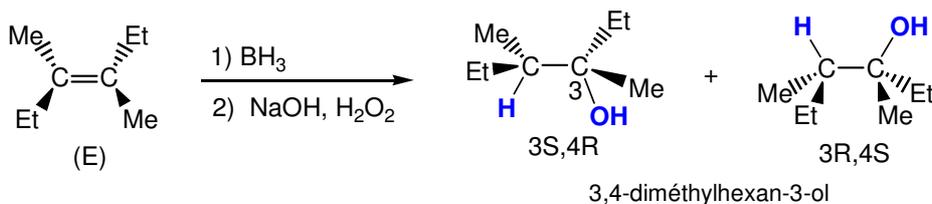
* Etude de la régiochimie : exemple du propène :



La réaction est régiosélective : préférentiellement, H delta moins (car dans BH_3 , H est plus électro-négatif que B) se fixe sur C delta + de l'alcène.



* Etude de la stéréoisomérisie : exemple du (3E)-3,4-diméthylhex-3-ène



De par l'addition syn, H et OH se situent dans l'alcool en syn.

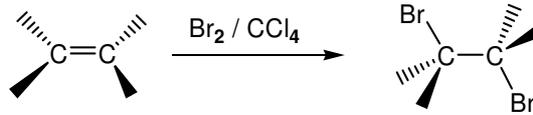
La fixation de H-BH_2 se faisant statistiquement à probabilité égale au-dessus ou au-dessous de la double liaison, on obtient à partir du (3E)-3,4-diméthylhex-3-ène le mélange racémique SR/RS.

Vous pouvez vérifier en écrivant le schéma réactionnel correspondant que l'on obtient le mélange RR/SS à partir du (3Z)-3,4-diméthylhex-3-ène.

Cette réaction est stéréospécifique (la configuration de l'alcène impose la configuration des carbones asymétriques obtenus : $E \rightarrow SR + RS$, et $Z \rightarrow RR + SS$; on n'obtient pas la même chose selon la configuration de l'alcène).

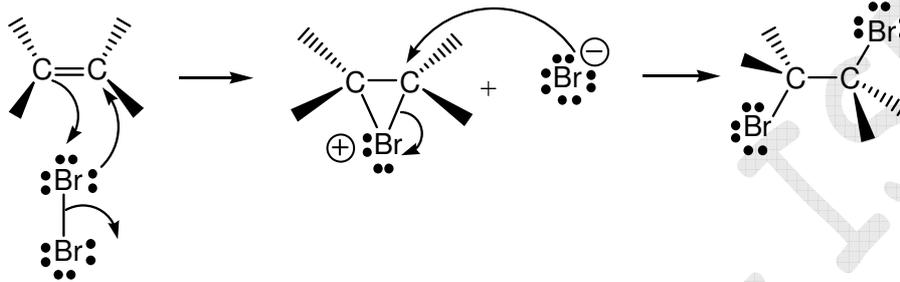
2.2.4. Addition de Br₂ dans CCl₄

*** Conversion fonctionnelle**



CCl₄ est ici utilisé en tant que solvant. Dans cette réaction, chacun des carbones sp² de l'alcène va fixer un atome de brome. A partir d'un alcène, on obtient un dérivé dibromé vicinal (vicinal = à côté).

*** Mécanisme**

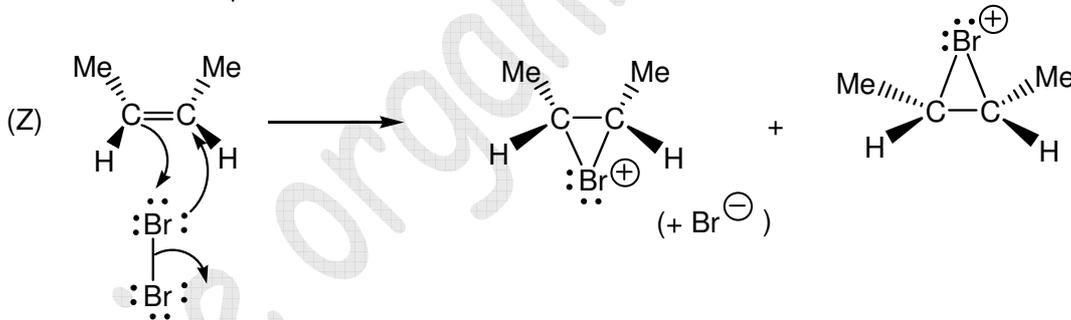


La liaison Br-Br est polarisable (Br atome volumineux) : elle se polarise à l'approche des électrons pi de l'alcène. La réaction passe par un intermédiaire ion ponté bromonium instable (cycle à 3 sommets avec Br⁺). L'attaque nucléophile de Br⁻ est quasi-instantanée et provoque l'ouverture du cycle. Cette ouverture est anti : Br⁻ arrive à l'arrière de la liaison du cycle qui va se rompre, cette étape est assimilable à une réaction de type S_N2.

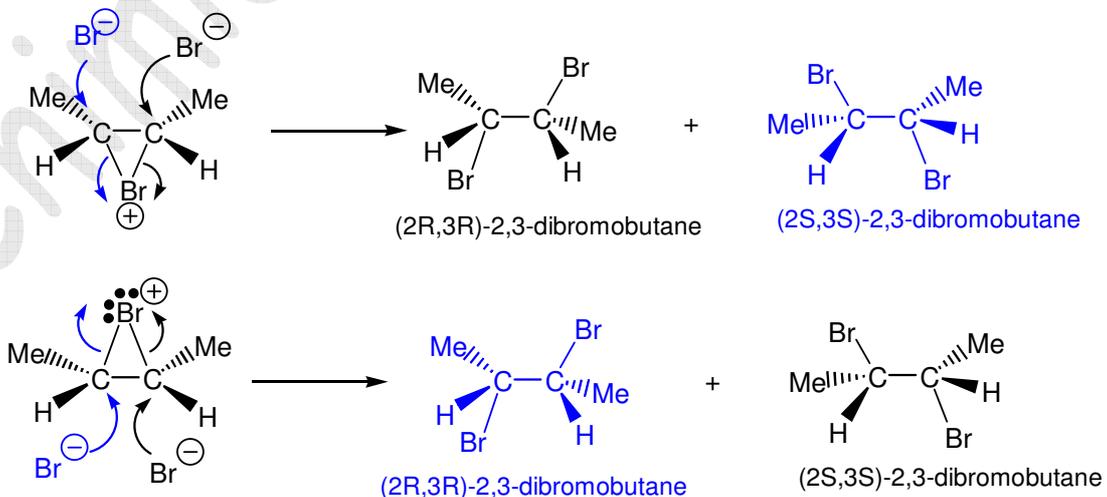
*** Etude de la régiochimie**

Les deux atomes ajoutés étant les mêmes, le problème de la régiochimie ne se pose pas.

*** Etude de la stéréochimie : exemple du (Z)-but-2-ène**



L'ion ponté bromonium (cycle à 3 sommets avec Br⁺) se fait à probabilité égale sur le dessus et sur le dessous de l'alcène.



L'attaque anti de Br⁻ peut se faire sur l'un ou l'autre des deux carbones du cycle à 3 sommets. On obtient le mélange racémique RR/SS.

Vous pouvez vérifier qu'à partir du (E)-but-2-ène, on obtient le 2,3-dibromobutane en configuration méso.

A une certaine configuration de l'alcène correspond une certaine configuration du dérivé dibromé obtenu: c'est une réaction stéréospécifique.

2.3. Addition de H₂ (réduction) par hydrogénation catalytique

Remarque : En chimie organique, le terme « réduction » s'applique aux réactions d'addition de H₂ sur une insaturation, ou à l'enlèvement d'un atome d'oxygène.

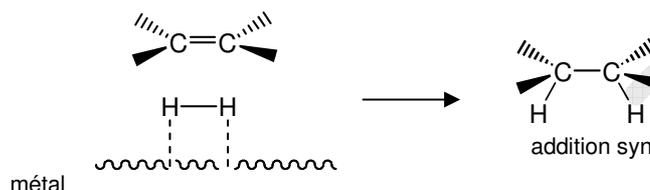
* Conversion fonctionnelle

A partir d'un alcène, on obtient un alcane :



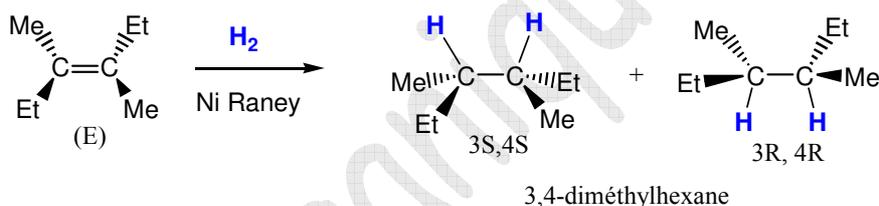
Le catalyseur est indispensable à la rupture de la liaison H-H : métal en poudre dispersé dans un solvant (catalyse hétérogène). Exemple de catalyseurs utilisés : Ni de Raney, Palladium adsorbé sur charbon (Pd/C).

* Mécanisme



H₂ (sous forme de gaz) s'adsorbe à la surface du catalyseur (métal), ce qui fragilise la liaison H-H. Les deux H se greffent sur les 2 carbones sp² en syn l'un par rapport à l'autre (sur la même face de la double liaison).

* Etude de la stéréochimie : exemple du 3,4-diméthylhex-3-ène



Les deux H se greffent sur les 2 carbones sp² en syn, sur une face de l'alcène ou sur l'autre à égalité de chance (selon la face de l'alcène qui se présente au catalyseur).

On obtient le 3,4-diméthylhexane méso à partir du (Z)-3,4-diméthylhex-3-ène :



La réaction est stéréospécifique.

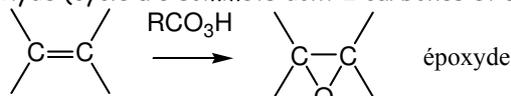
2.4 Oxydations

Remarque : En chimie organique, on parle généralement d'oxydation quand on ajoute un ou plusieurs atomes d'oxygène à un composé, ou quand on lui retranche des hydrogènes

2.4.1. Oxydation par les peracides : obtention d'un époxyde

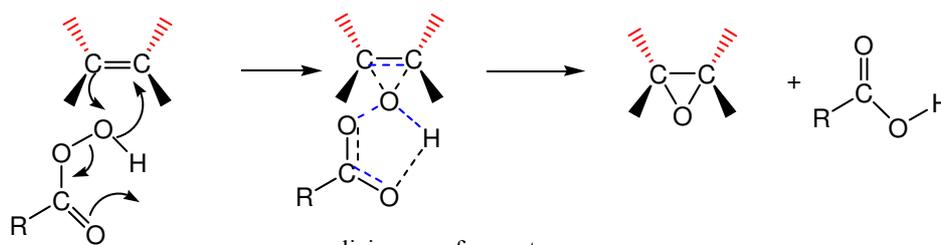
* Conversion fonctionnelle

A partir d'un alcène, on obtient un époxyde (cycle à 3 sommets dont 2 carbones et un oxygène)



Un peracide est un acide carboxylique avec un atome d'oxygène supplémentaire. On utilise souvent l'acide peracétique CH₃CO₃H.

* Mécanisme

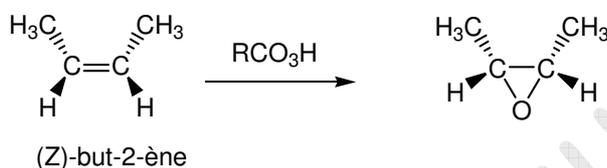
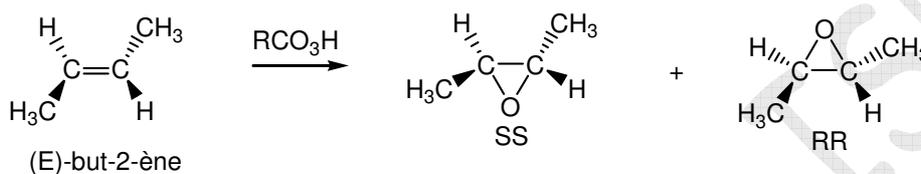


----- liaisons se formant

----- liaisons se rompant

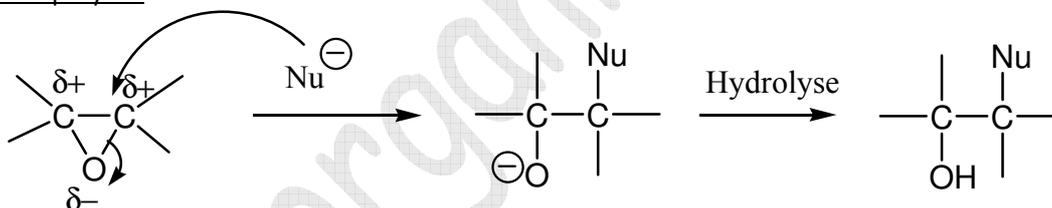
Le transfert de l'O « supplémentaire » (par rapport à RCOOH) de RCO₃H sur l'alcène se fait en syn (= en cis) : les deux liaisons C-O créées se situent sur la même face de l'alcène.

* Etude de la stéréochimie : exemple du (E)- et (Z)-but-2-ène :



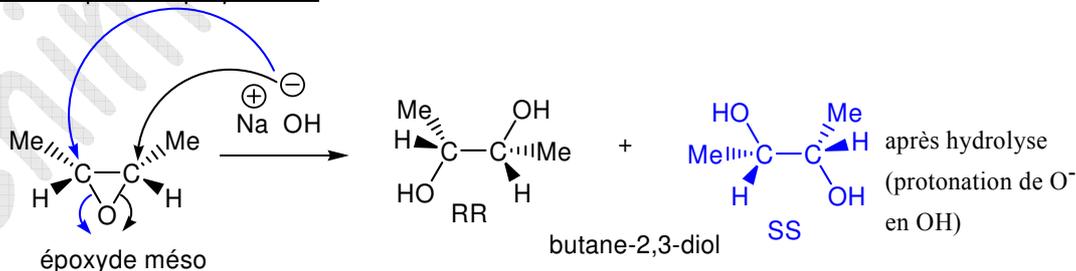
Le transfert de l'O se fait à égalité de chance dessus ou dessous l'alcène. On obtient l'époxyde racémique RR/SS dans le cas du dérivé E, et l'époxyde méso dans le cas du dérivé Z. La réaction de formation de l'époxyde est stéréospécifique.

* Réactivité des époxydes



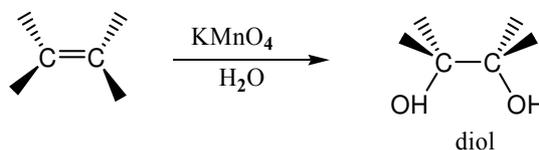
Les époxydes sont des structures très utilisées en synthèse organique. De par la présence de l'oxygène, les deux carbones du cycle sont delta +, donc électrophiles. Sur ces carbones peuvent réagir des nucléophiles divers : un nucléophile va se greffer sur un de ces C delta + en provoquant l'ouverture du cycle selon un mécanisme concerté de type S_N2 (ouverture anti). La réaction est stéréospécifique.

Stéréochimie - Exemple d'un époxyde méso



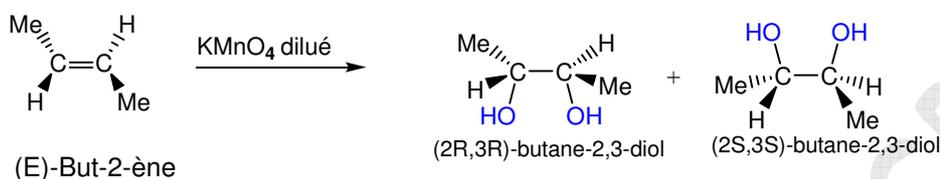
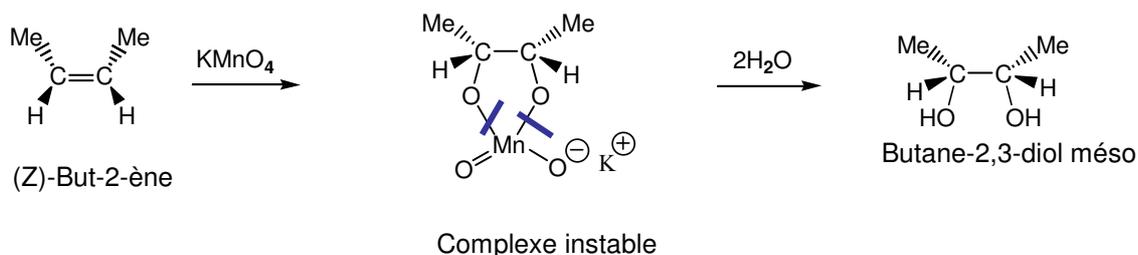
2.4.2. Oxydation par KMnO₄ dilué dans l'eau

* Conversion fonctionnelle



Sous l'action du permanganate de potassium KMnO₄ dilué dans l'eau, on obtient un diol à partir d'un alcène.

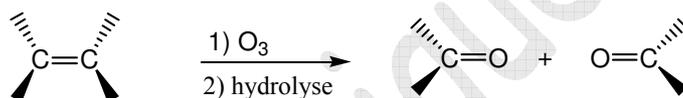
* Mécanisme : exemple du (Z)-et du (E)-but-2-ène



Le permanganate de potassium, KMnO_4 , se présente sous forme de cristaux violets, et donne par dilution dans l'eau une solution fortement colorée. Il transfère deux oxygènes sur l'alcène selon une addition *cis* pour former un complexe immédiatement hydrolysé en diol. Les composés obtenus dans cette réaction étant incolores, le fait de décolorer une solution de KMnO_4 signale la présence d'une double liaison dans la structure du réactif de départ. Les deux O apportés par KMnO_4 le sont du même côté (addition *syn*). La réaction est stéréospécifique.

2.4.3. Par l'ozone O_3 : ozonolyse

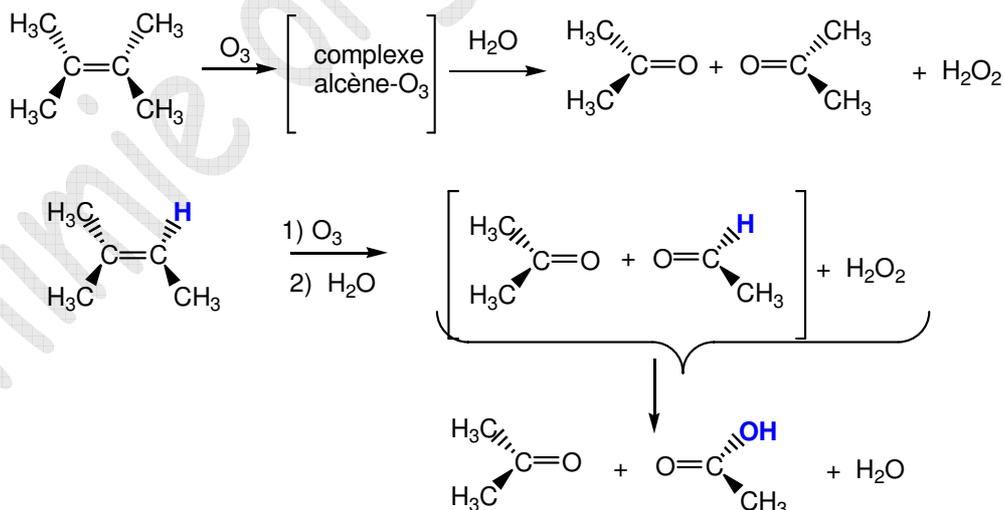
* Conversion fonctionnelle



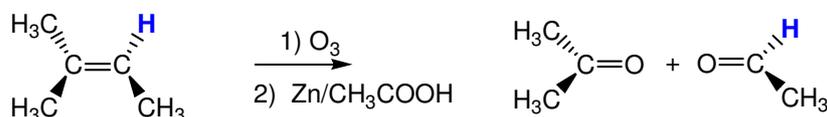
L'ozone est un oxydant fort capable de couper les doubles liaisons et d'oxyder chaque « morceau » obtenu. A partir d'un alcène, on obtient selon le cas un (ou des) aldéhyde(s), une (ou des) cétone(s), ou un (ou des) acides carboxyliques.

* Mécanisme

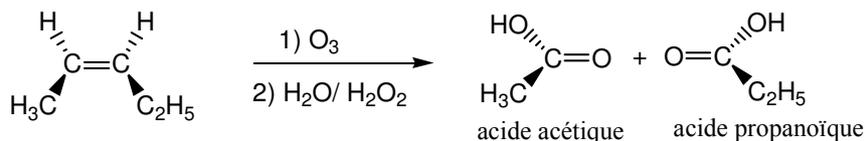
Par action de l'ozone O_3 , un complexe, dont on ne verra pas la structure dans ce cours, se forme. Ce complexe est hydrolysé pour fournir les molécules oxydées et de l'eau oxygénée H_2O_2 .



Dans le cas où un aldéhyde est produit lors de la réaction d'ozonolyse, il est immédiatement suroxydé en acide dans ce milieu oxydant, sauf si l'hydrolyse se fait en milieu réducteur. Pour isoler un aldéhyde lors de cette réaction et éviter l'obtention de l'acide, on ajoute au moment de l'hydrolyse un réducteur : Zn dans CH_3COOH .



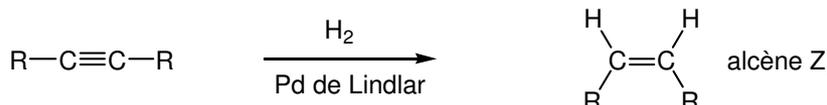
Dans le cas où l'on veut obtenir des acides carboxyliques, l'hydrolyse se fera au contraire en milieu oxydant pour que la réaction soit totale :



3. Préparation d'une double liaison C=C

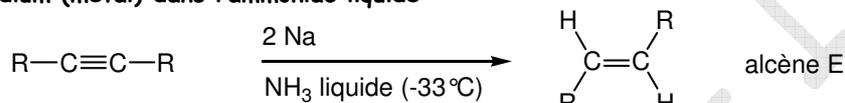
3.1. Addition de H₂ sur un alcyne (réduction)

➤ Réduction par hydrogénation catalytique



Mécanisme : cf alcènes, adsorption de H₂ sur le catalyseur métallique. L'addition des deux hydrogènes se fait en syn, ou cis, ce qui conduit à un alcène Z. Le catalyseur utilisé est le **Palladium de LINDLAR** qui est un catalyseur partiellement désactivé afin d'éviter l'obtention de l'alcane par réduction ultime.

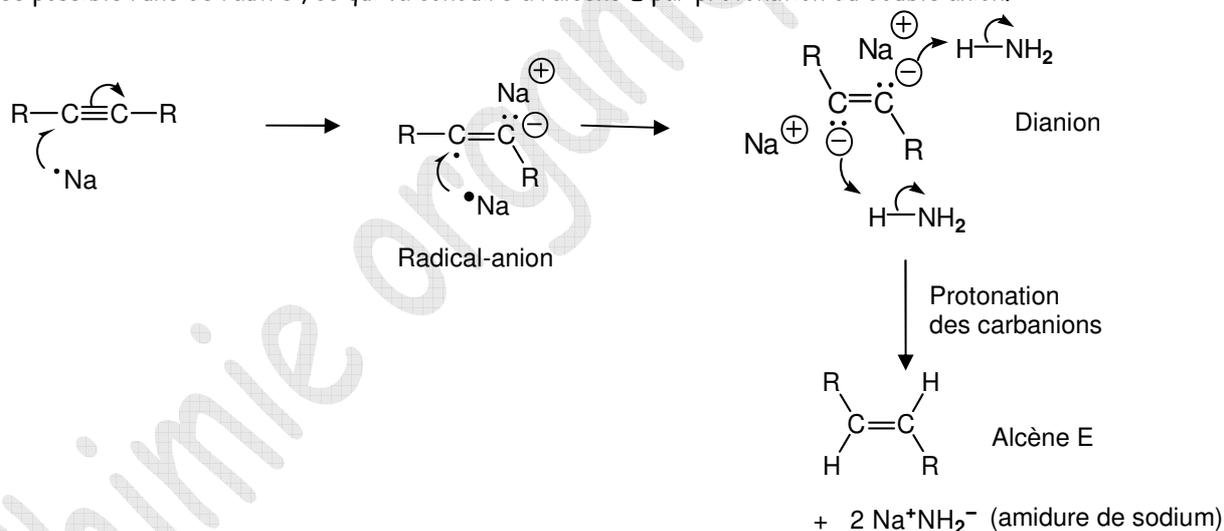
➤ Réduction par le sodium (métal) dans l'ammoniac liquide



Cette réaction s'effectue dans l'ammoniac liquide à -33°C (à température ambiante, l'ammoniac est un gaz ; il est liquide à -33°C). Dans tous les cas, on obtient uniquement un alcène E.

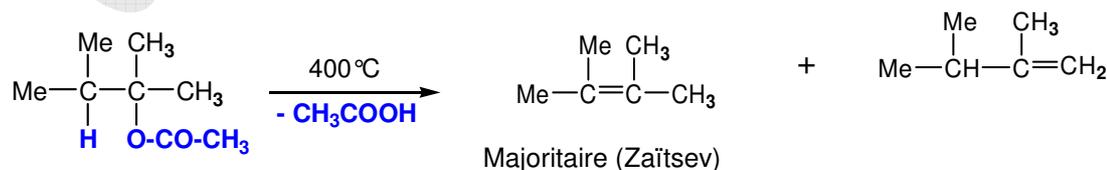
* Mécanisme

2 transferts successifs de l'électron de valence du Na vers l'alcyne vont avoir lieu. Le premier conduit à un radical-anion. (contre-ion Na⁺). Le deuxième transfert de l'électron de valence d'un autre atome de Na forme à partir de ce dernier une structure très instable (dianion). Les charges moins se repoussent fortement mutuellement et se placent de façon la plus éloignée possible l'une de l'autre, ce qui va conduire à l'alcène E par protonation du double anion.

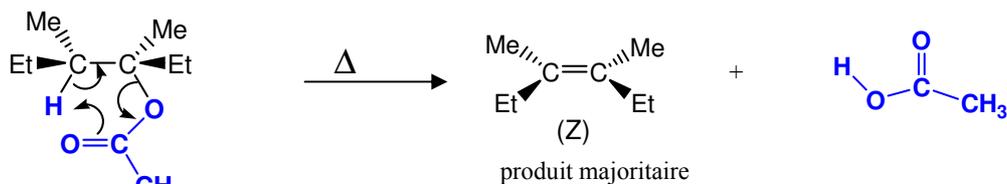


3.2. Par réaction d'élimination

➤ A partir des acétates CH₃COOR par pyrolyse : élimination de CH₃COOH

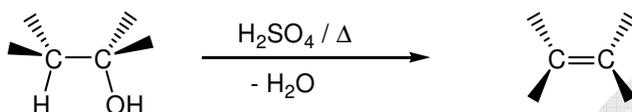


La réaction d'élimination de H et de OCOCH₃ est régiosélective et suit la règle de Zaitsev. Il s'agit d'une réaction de pyrolyse, donc se faisant à haute température (400°C).

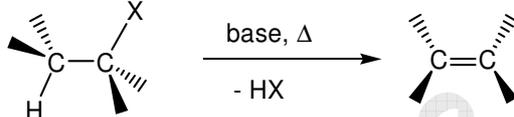
Mécanisme de la pyrolyse des acétates :

La réaction de pyrolyse des acétates s'effectue **uniquement** quand l'acétate est dans la conformation pour laquelle les deux groupements -H et -OCOCH₃ sont en syn l'un par rapport à l'autre. La réaction est concertée, stéréospécifique. Les régioisomères minoritaires pouvant se former à partir de cet exemple d'acétate sont formés par le même mécanisme concerté (élimination syn de OCOCH₃ et d'un H de Me ou de Et).

➤ A partir des alcools (cf chapitre correspondant)



➤ A partir des halogénoalcane (cf chapitre correspondant)



Chimie organique - ISPB