

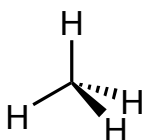
# Les alcènes

# HYDROCARBURES - DÉFINITIONS

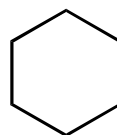
Les **hydrocarbures** sont des espèces chimiques qui ne contiennent que les éléments hydrogène et carbone.

On distingue deux catégories :

- les **hydrocarbures saturés**. C'est dans cette catégorie que l'on trouve **les alcanes** (exemple : méthane  $\text{CH}_4$ ) et les cycloalcanes (exemple : cyclohexane  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ).



Méthane



Cyclohexane

Il s'agit de molécules chimiquement essentiellement inertes (utilisation comme solvant), mais dont l'importance énergétique est considérable (utilisation comme combustibles),

- les **hydrocarbures insaturés**. Il s'agit de molécules caractérisées par la présence de liaisons multiples entre atomes de carbone.

Les caractéristiques énergétiques de ces liaisons multiples sont à l'origine d'un grand nombre de réactions chimiques d'intérêt à la fois synthétique et mécanistique.

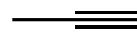
# HYDROCARBURES INSATURÉS

Les trois familles les plus importantes sont :

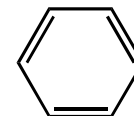
- 1) les alcènes contenant une double liaison entre deux atomes de carbone (exemple : butène-2) ;
- 2) les alcynes contenant une triple liaison entre deux atomes de carbone (exemple : propyne) ;
- 3) les aromatiques contenant généralement plusieurs insaturations assimilables en première approximation à des doubles liaisons (exemple : benzène).



Butène-2 (E)



Propyne



Benzène

Les réactivités des alcènes et des alcynes sont similaires, essentiellement gouvernées par des réactions d'addition électrophile.

Elles se distinguent de celle des aromatiques du fait de la stabilisation aromatique

# ALCÈNES - DÉFINITION

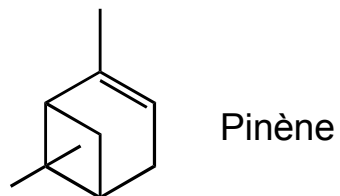
Les **alcènes** (encore appelés **hydrocarbures éthyléniques** ou **oléfines**) sont des hydrocarbures à chaîne ouverte possédant une double liaison C=C.

Leur formule brute est de la forme  $C_nH_{2n}$  (n entier naturel supérieur ou égal à 2).

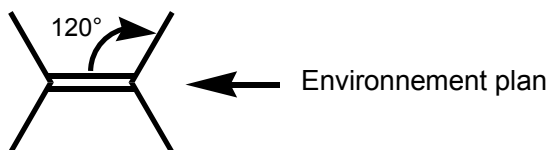
Par extension, on appelle dérivé éthylénique toute espèce chimique contenant au moins une double liaison C=C.

Les dérivés éthyléniques sont abondamment représentés dans la nature, en particulier dans le règne végétal (terpènes).

Exemple :



L'environnement de chacun des atomes de carbone liés par une double liaison C=C est trigonal :



# CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES DES ALCÈNES

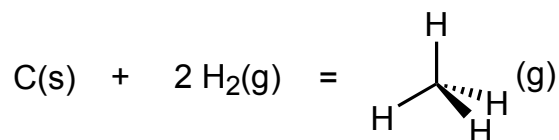
Du fait de la faible différence d'électronégativité entre les atomes d'hydrogène et de carbone, les **alcènes** sont des molécules essentiellement **apolaires** interagissant faiblement entre elles.

Cette caractéristique détermine leur faible température d'ébullition ; les alcènes contenant moins de quatre atomes de carbone sont gazeux à température et pression ambiantes.

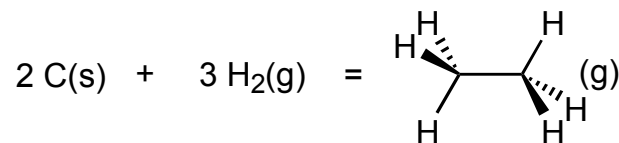
## *Considérations énergétiques sur de la double liaison C=C*

Les considérations énergétiques autour de la double liaison C=C sont importantes pour apprécier la réactivité des alcènes.

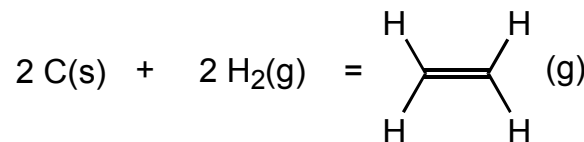
Les énergies des liaisons  $\sigma$  et  $\pi$  contribuant aux simples (C-C) et doubles (C=C) liaisons peuvent être obtenues par mesure des grandeurs de formation du méthane, de l'éthane et de l'éthylène



Formation de 4 liaisons C-H



Formation de 6 liaisons C-H  
et de 1 liaison  $\sigma$  C-C



Formation de 4 liaisons C-H  
et de 1 double liaison C=C  
(1 liaison  $\sigma$  et 1 liaison  $\pi$ )

L'énergie d'une liaison  $\pi$  entre deux atomes de carbone (environ  $280 \text{ kJmol}^{-1}$ ) représente environ 60% de celle d'une liaison  $\sigma$  entre atomes de carbone (environ  $450 \text{ kJmol}^{-1}$ ). Cette caractéristique favorise les réactions d'addition sur les alcènes.

# STABILITÉ DES ALCÈNES

Le même type d'approche peut être mis en œuvre pour comparer les énergies des doubles liaisons selon qu'elles sont plus ou moins substituées par des radicaux hydrogénocarbonés, (exemple : comparaison des grandeurs de formation des butènes -1 et -2),



ou selon la position des groupements substituants les plus encombrants autour de la double liaison (exemple : comparaison des grandeurs de formation des butènes-2 (Z) et (E)).



On montre ainsi que l'énergie d'une double liaison C=C diminue avec :

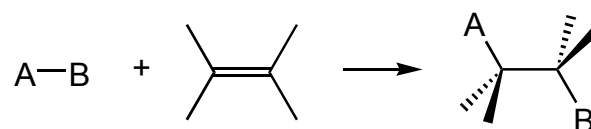
- 1) l'augmentation du degré de substitution ; on traduit souvent cette observation en disant que les alcènes les plus substitués sont les plus stables ;
- 2) la diminution de l'encombrement stérique.

Ces caractéristiques déterminent les aspects régiochimiques (règle de Zaitsev) et stéréochimiques des réactions d'élimination.

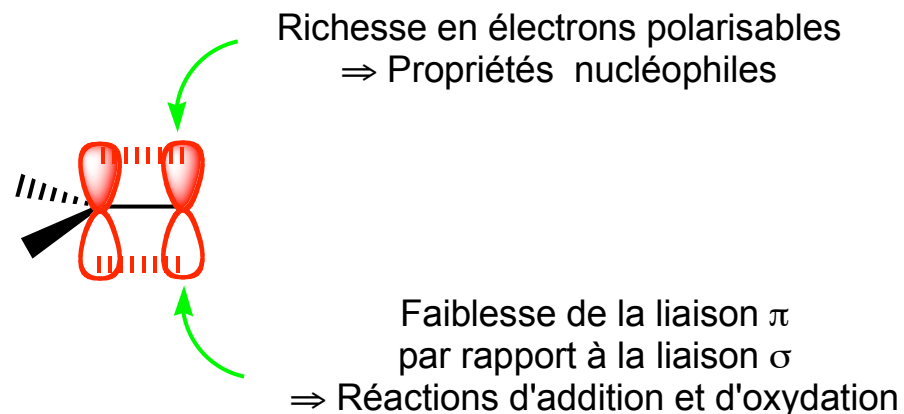
# PRÉSENTATION GÉNÉRALE DE LA RÉACTIVITÉ DES ALCÈNES

La réactivité des fonctions monovalentes était dominée par la polarisation de la liaison C-hétéroatome. Celle des alcènes résulte de la richesse en électrons polarisables au niveau de la double liaison C=C. Cette caractéristique leur confère des **propriétés nucléophiles**.

Par ailleurs, la liaison  $\pi$  de la double liaison C=C est plus faible qu'une liaison  $\sigma$  simple C-C. Cette caractéristique détermine les réactions d'addition et d'oxydo-réduction des alcènes.

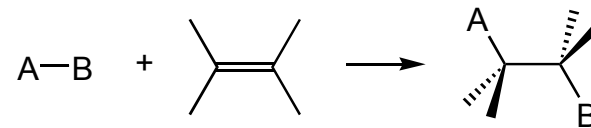


$$\text{Bilan liaisons : } (2 \sigma_{AC/BC}) - (1 \sigma_{AB} + 1 \pi_{CC}) = 1 \sigma - 1 \pi \quad \Delta E > 0$$



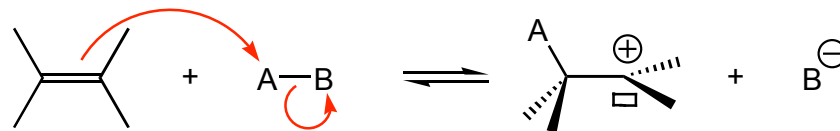
# NUCLÉOPHILIE DES ALCÈNES - RÉACTIONS D'ADDITION ÉLECTROPHILES

Il s'agit de réactions dans lesquelles un alcène réagit tout d'abord comme nucléophile avec une espèce chimique électrophile. D'une manière générale, le bilan de la réaction s'écrit :

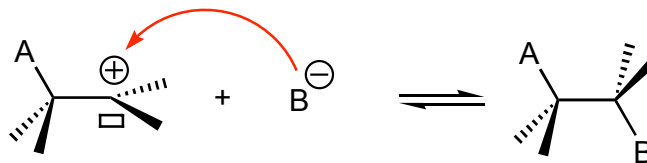


Et le mécanisme en deux étapes :

Première étape : attaque nucléophile de l'alcène sur le site électrophile du réactif



Seconde étape : attaque du réactif nucléophile sur le carbocation dérivé de l'alcène

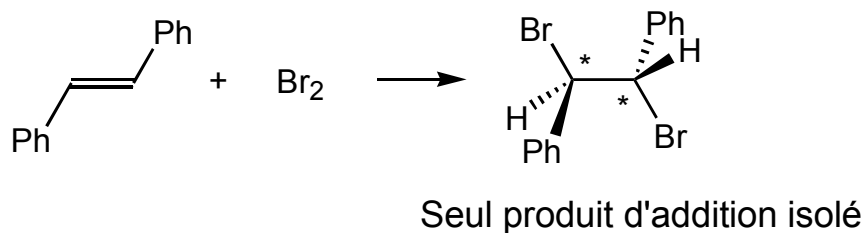


Remarque : il arrive parfois que la seconde étape fasse intervenir une espèce nucléophile n'appartenant pas au réactif AB. C'est par exemple le cas lorsqu'un bon nucléophile se trouve présent dans le milieu (des anions halogénures tel que I<sup>-</sup> par exemple), ou bien lorsque l'alcène polyfonctionnel contient lui-même un site nucléophile.

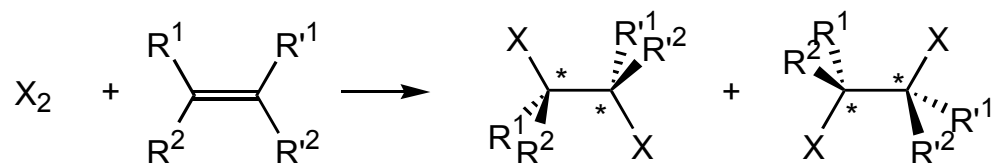


# ADDITION DES DIHALOGÈNES X<sub>2</sub>

Exemple :



Bilan :



Un atome d'halogène s'additionne sur chacun des deux atomes de carbone porteurs de la double liaison ; il n'y a donc pas de problème de régiosélectivité lors de cette réaction.

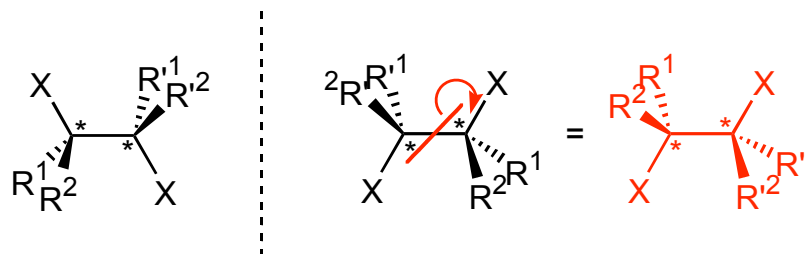
La transformation est totale lors que le dichlore et le dibrome sont utilisés.

En revanche, elle demeure incomplète lors de l'addition du diiode.

# STÉRÉOSÉLECTIVITÉ DE L'ADDITION DE X<sub>2</sub>

L'addition de dihalogène peut provoquer l'apparition de deux centres asymétriques ;  
la stéréosélectivité de l'addition doit être examinée.

L'expérience montre que l'addition du dihalogène s'effectue en **anti**, c'est-à-dire que les deux atomes d'halogène rentrent de part et d'autre du plan de la double liaison ;  
il s'agit d'une trans-addition.



Les deux produits de réaction sont **énantiomères**.

Lorsqu'aucun des radicaux R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R'<sup>1</sup> et R'<sup>2</sup> ne contient de centre asymétrique, l'expérience montre que ces produits sont obtenus en quantités identiques ; le mélange obtenu est **racémique**.

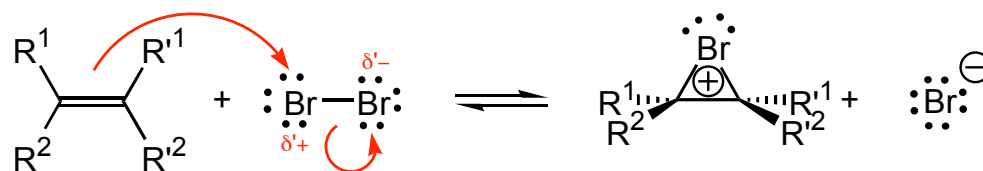
# MÉCANISME DE L'ADDITION DE X<sub>2</sub>

## Première étape

Les électrons de la double liaison induisent la **polarisation** de la liaison simple du **dihalogène**, déterminant ainsi l'attaque nucléophile de l'alcène sur le site électrophile instantanément formé.

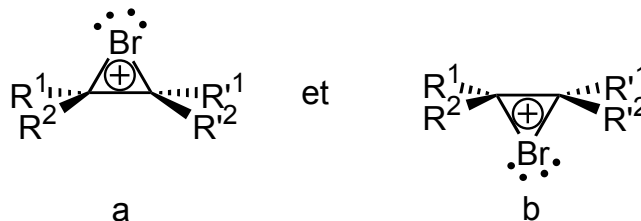
L'espèce créée n'est pas le carbocation représenté dans le mécanisme générique (*vide supra*).

Il se forme un intermédiaire ponté appelé **bromonium**.



C'est cette structure pontée qui détermine la **stéréosélectivité anti** de la réaction d'addition des halogènes sur les alcènes.

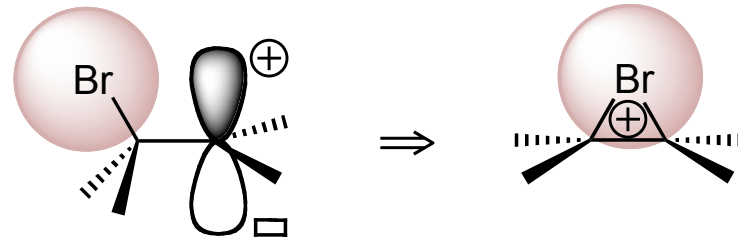
Selon la face moléculaire attaquée, deux ions bromonium, notés ici a et b, peuvent être obtenus :



Lorsqu'aucun des radicaux R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R'<sup>1</sup> et R'<sup>2</sup> ne contient de centre asymétrique, la molécule d'alcène initiale admet un plan de symétrie ; les deux ions bromonium a et b sont alors obtenus en quantités identiques (équiprobabilité d'attaque de part et d'autre du plan de la double liaison).

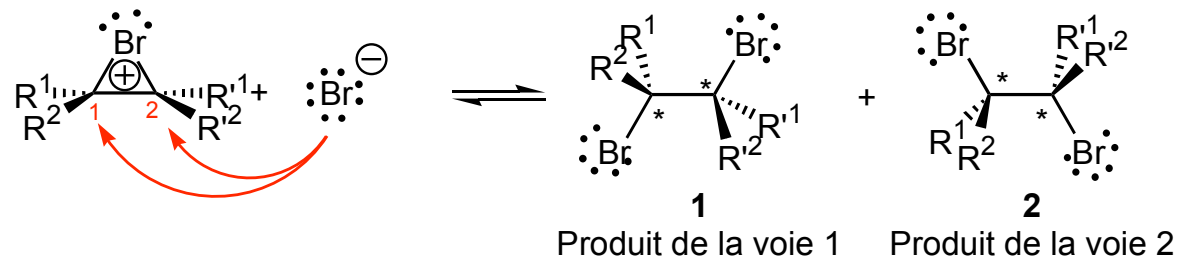
# MÉCANISME DE L'ADDITION DE X<sub>2</sub>

Remarque : l'ion bromonium est plus stable que le carbocation correspondant.



## Seconde étape

Dans la seconde étape, l'anion bromure formé lors de la première étape, nucléophile, réagit avec l'ion ponté bromonium formé.

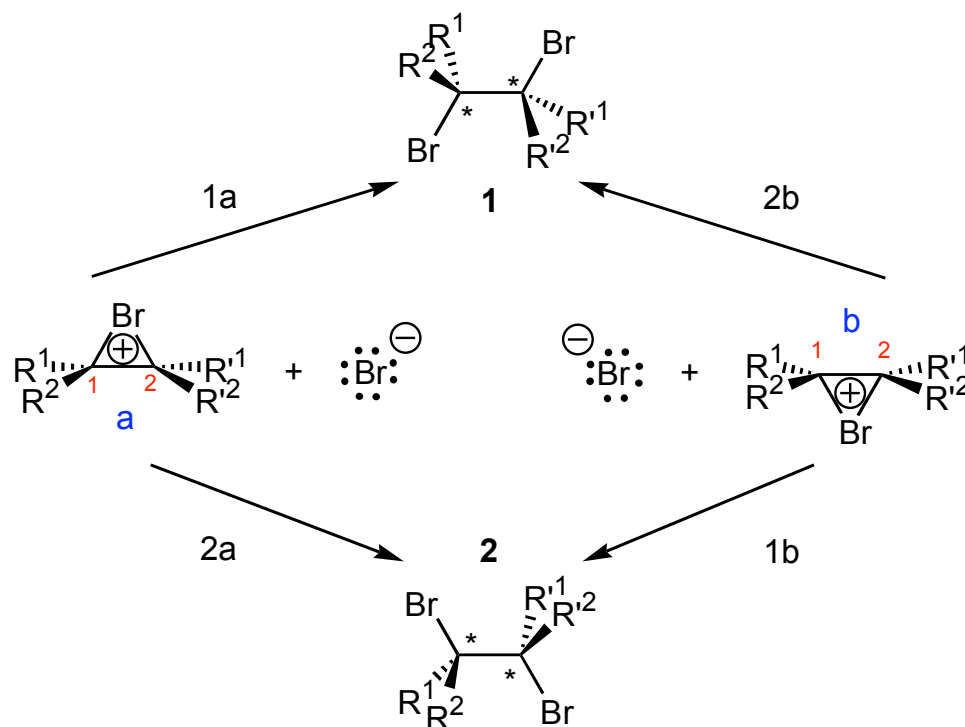


# MÉCANISMES DE L'ADDITION DE X<sub>2</sub>

L'attaque de l'ion bromure peut s'effectuer sur les deux sites 1 et 2.

Les proportions relatives  $p_1$  et  $p_2$  des deux produits formés **1** et **2** dépendent de facteurs énergétiques tels que l'encombrement stérique,...

Les quatre combinaisons 1a, 2a, 1b, et 2b résultant de l'attaque de l'ion bromure sur les sites 1 et 2 des deux ions pontés a et b ne débouchent cependant que sur la formation des deux seuls produits **1** (obtenu par les voies 1a et 2b) et **2** (obtenu par les voies 1b et 2a) en **quantités identiques**.

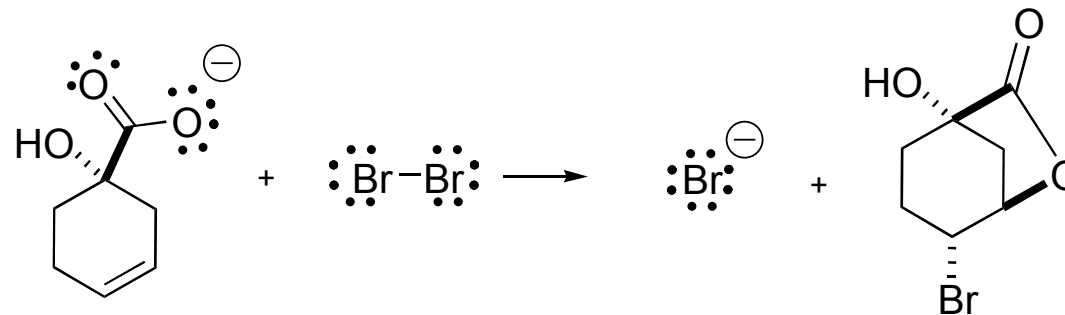


# PRÉSENCE D'UN AUTRE NUCLÉOPHILE

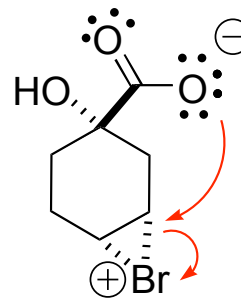
Lors de la seconde étape, la présence d'autres espèces nucléophiles peut amener à la formation d'autres adduits que le produit d'addition du dihalogène sur la double liaison.

C'est en particulier le cas lorsque le dérivé éthylénique contient un site nucléophile.

Exemple :



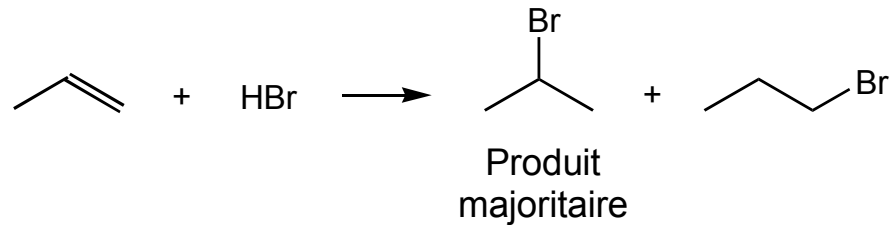
L'attaque nucléophile du carboxylate, intramoléculaire, s'effectue plus rapidement que l'attaque intermoléculaire par l'ion bromure lors de la seconde étape du mécanisme.



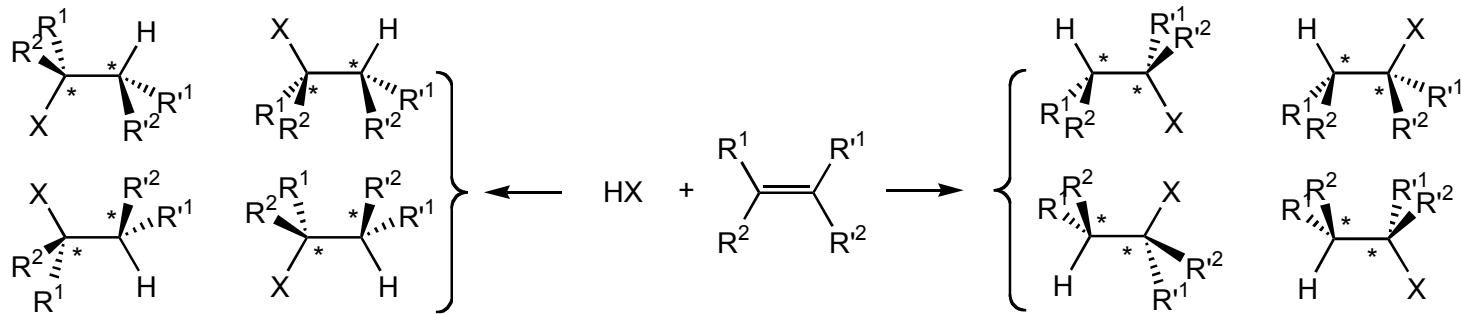
# ADDITION DES ACIDES HALOGÉNÉS HX

Les différents acides halohydriques HX (X = Cl, Br, I) s'additionnent sur les alcènes pour donner des dérivés monohalogénés.

Exemple :



Bilan :



On a l'addition d'un composé dissymétrique sur la double liaison ; il se pose alors un problème de **régiosélectivité** lié à la position d'introduction de l'atome d'hydrogène sur deux sites *a priori* non équivalents ; **deux isomères** de position peuvent être obtenus.

Comme dans le cas de l'addition des dihalogènes, on peut avoir l'apparition de deux centres asymétriques ; la **stéréosélectivité** de l'addition doit donc être examinée.

Chaque **isomère de position** pouvant donner **quatre stéréoisomères**, on peut obtenir un mélange de quatre **mélanges racémiques** dans des proportions relatives dépendant de la structure du dérivé éthylénique initial.

# MÉCANISME DE L'ADDITION DE HX

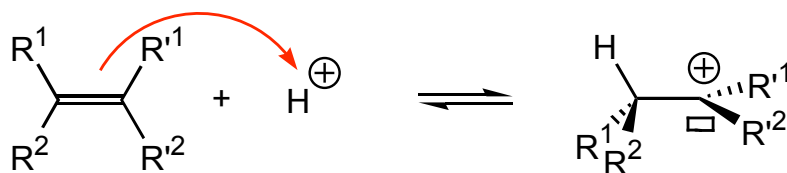
L'expérience montre que l'atome d'halogène se retrouve généralement sur l'atome de carbone le plus substitué par des radicaux hydrogénécarbonés (**règle de Markownikov**).

Ainsi, l'atome d'hydrogène se fixe sur l'atome de carbone donnant lieu à la **formation du carbocation le plus stable**. La réaction d'addition des acides halohydriques sur les doubles liaisons C=C présente une préférence quant aux positions d'introduction du réactif ; elle est **régiosélective**.

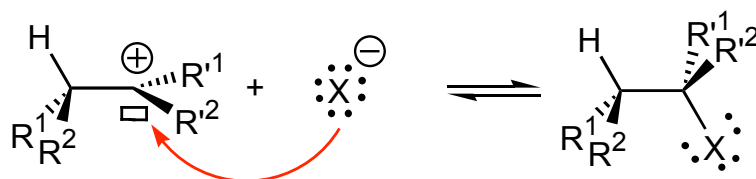
L'expérience montre aussi qu'il n'existe **pas de préférence stéréochimique** lors de l'addition.

Les deux atomes d'hydrogène et d'halogène peuvent rentrer soit pas la même face, soit par les deux faces opposées du plan de la double liaison.

*Première étape* : L'alcène réagit avec le proton pour former le carbocation le plus stable.

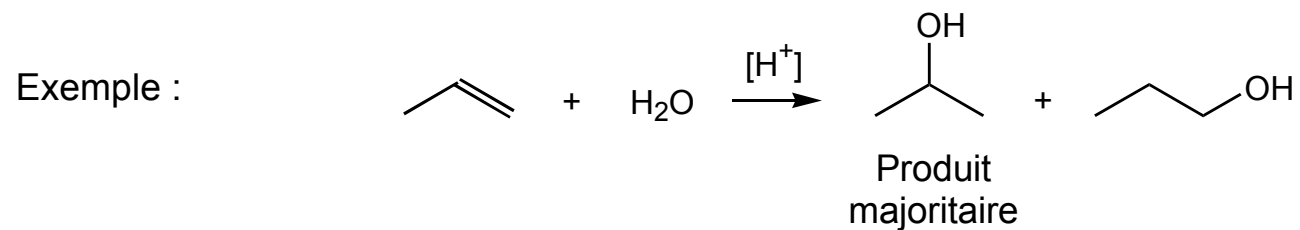


*Seconde étape* : L'anion halogénure nucléophile attaque le carbocation formé lors de la première étape.

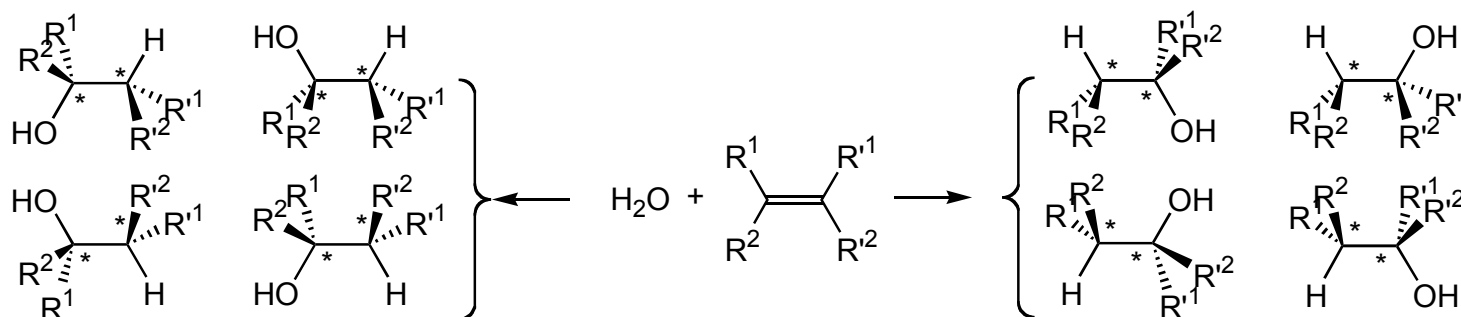




# ADDITION DE L'EAU EN MILIEU ACIDE



Bilan : L'addition d'eau sur les alcènes donne accès à des alcools.



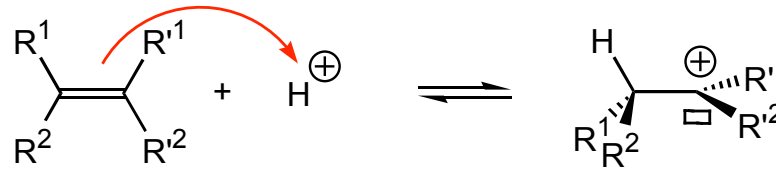
Tout comme avec les acides halohydriques, la régiosélectivité obéit à la règle de Markownikov.

# MÉCANISME DE L'HYDRATATION

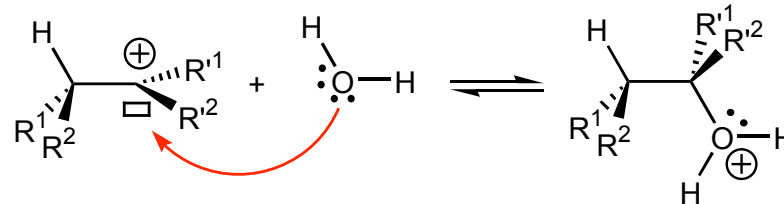
Le mécanisme est essentiellement identique à celui de l'addition des acides halohydriques.

La seule différence provient de la **catalyse acide** rendue nécessaire par la faible acidité intrinsèque de l'eau.

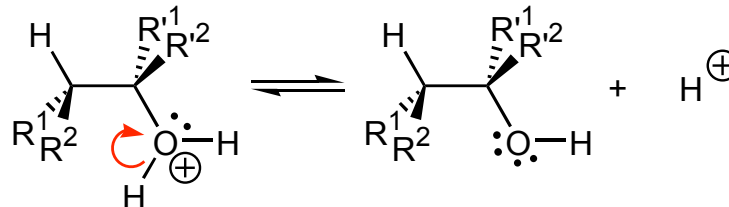
*Première étape* : L'alcène réagit avec le proton catalyseur ajouté au milieu (addition d'acide sulfurique par exemple) pour former un carbocation.



*Deuxième étape* : L'eau, nucléophile, attaque le carbocation formé lors de la première étape.



*Troisième étape* : L'adduit obtenu régénère le proton catalyseur par déprotonation.



L'action catalytique du proton se manifeste à la fois :

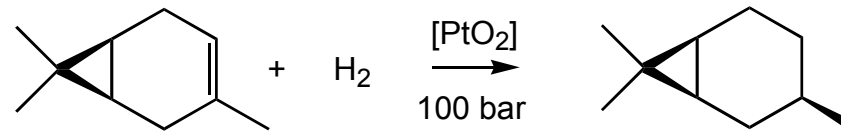
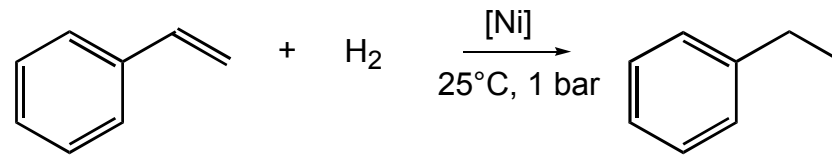
- parce que le proton n'est pas consommé lors de la transformation du système,
- parce que le proton accélère la vitesse de production d'alcool.

# HYDROGÉNATION CATALYTIQUE DES ALCÈNES

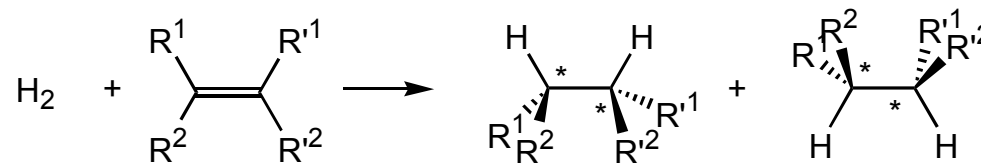
Les réactions d'addition de dihydrogène sur les alcènes sont **thermodynamiquement favorisées**.

La réalisation des transformations correspondantes nécessite cependant l'emploi d'un **catalyseur**, le plus souvent métallique (exemples : nickel, platine ou palladium).

Exemples :



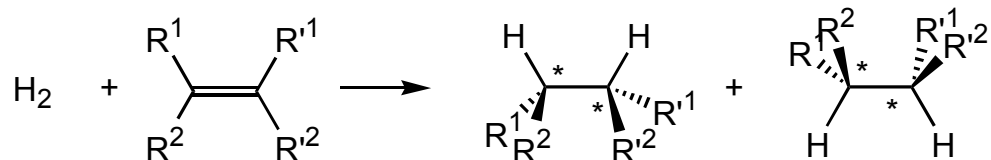
Bilan :



La vitesse d'addition du dihydrogène sur les alcènes diminue lorsque le degré de substitution de la double liaison augmente. Cette réaction est très sensible à l'encombrement stérique.

Un atome d'hydrogène s'additionne sur chacun des deux atomes de carbone porteurs de la double liaison ; il n'y a donc **pas de problème de régiosélectivité**.

# STÉRÉOSÉLECTIVITÉ DE L'HYDROGÉNATION



L'hydrogénation peut provoquer l'apparition de deux centres asymétriques. L'expérience montre que l'addition du dihydrogène est **stéréosélective**.

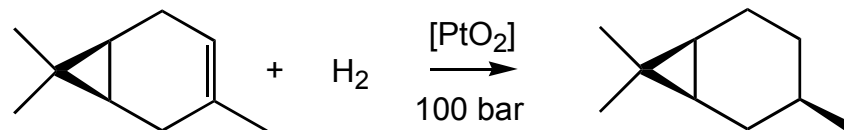
Les deux atomes d'hydrogène rentrent par la même face de la double liaison ; il s'agit d'une **cis-addition**.

Les deux produits de réaction sont **énantiomères**.

Lorsqu'aucun des radicaux  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}'^1$  et  $\text{R}'^2$  ne contient de centre asymétrique, l'expérience montre que ces produits sont obtenus en quantités identiques ; le mélange obtenu est **racémique**.

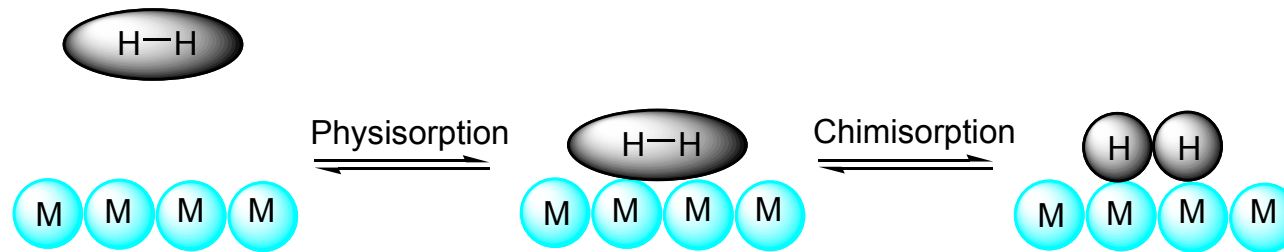
Dans le cas contraire, il est possible de réaliser des inductions asymétriques

Exemple

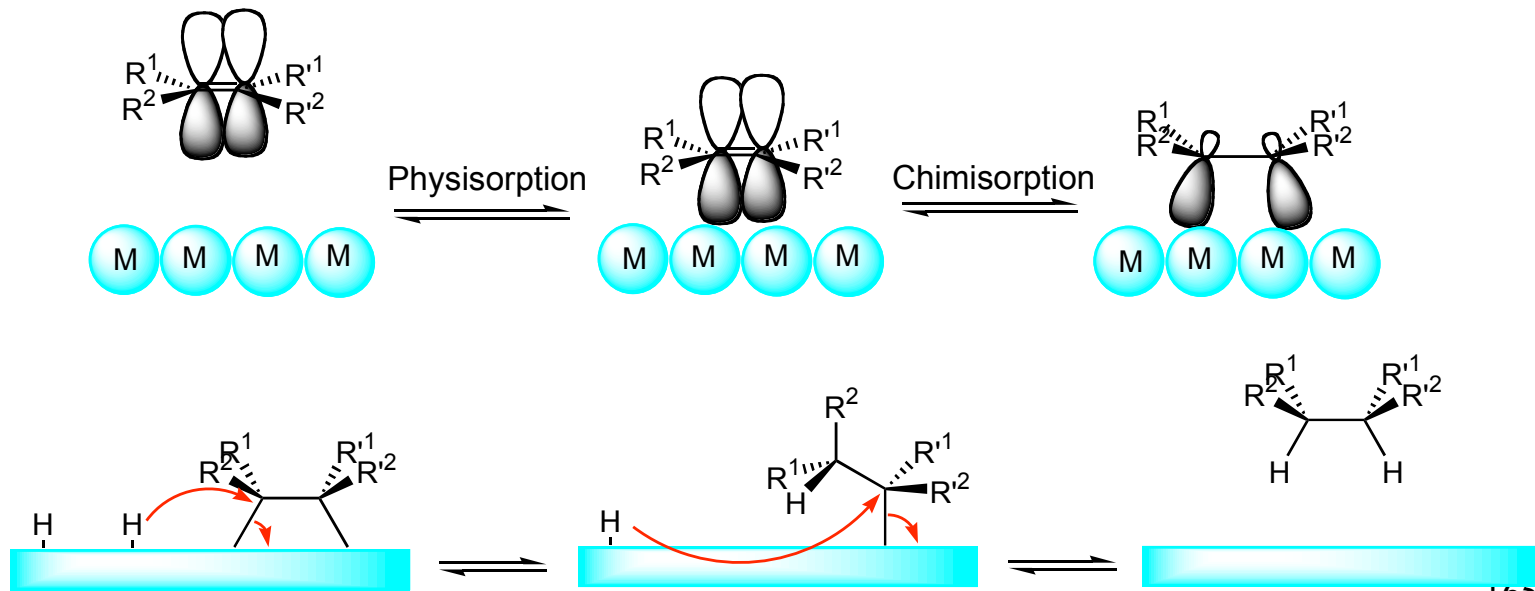


# MÉCANISME DE L'HYDROGÉNATION

Physi- et chimisorption des réactifs sur la surface métallique :



La chimisorption des réactifs sur la surface métallique joue un rôle fondamental car elle amoindrit les liaisons chimiques et déforme les molécules, les rendant ainsi plus réactives.



# RÉACTIONS D'OXYDATION DES ALCÈNES - ÉPOXYDATION

Le nuage électronique  $\pi$  des alcènes est sensible à l'action de nombreux agents oxydants.

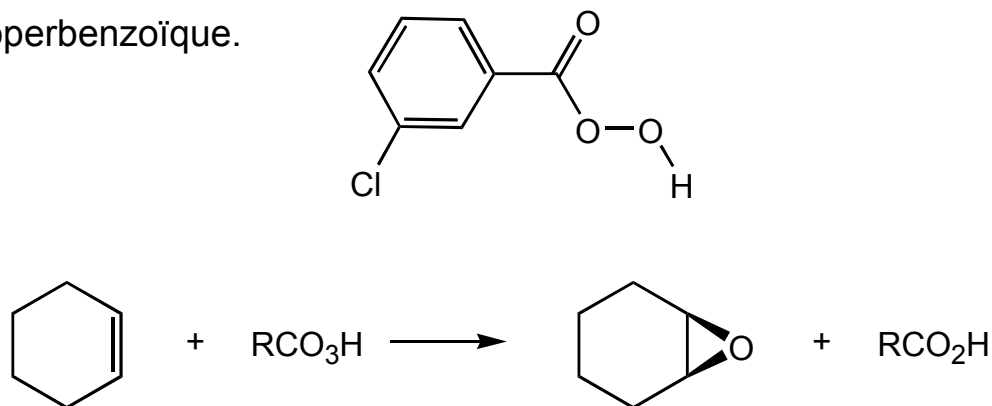
Les mécanismes de ces réactions sont mal connus et ne seront pas abordés.

Ils semblent faire intervenir le caractère nucléophile des alcènes comme le suggère la **réactivité plus grande des alcènes les plus substitués**.

*Réaction d'époxydation des alcènes :*

Les réactifs classiquement utilisés pour réaliser l'époxydation des alcènes sont des peracides carboxyliques notés par la suite  $\text{RCO}_3\text{H}$ .

Exemple : Acide métachloroperbenzoïque.



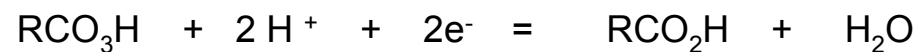
Les époxydes sont des éther-oxydes cycliques dont la forte réactivité liée à la tension du cycle à trois centres en fait d'importants intermédiaires de synthèse

# RÉACTIONS D'ÉPOXYDATION

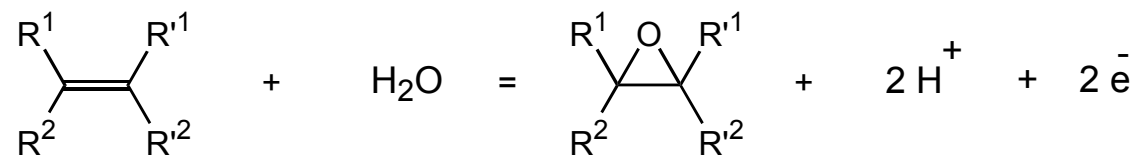
Bilan :

Il s'agit d'une réaction d'oxydo-réduction

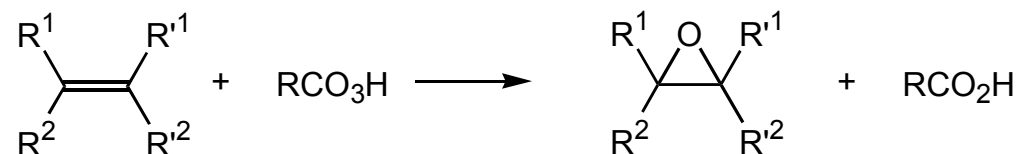
Couple oxydant :



Couple réducteur :



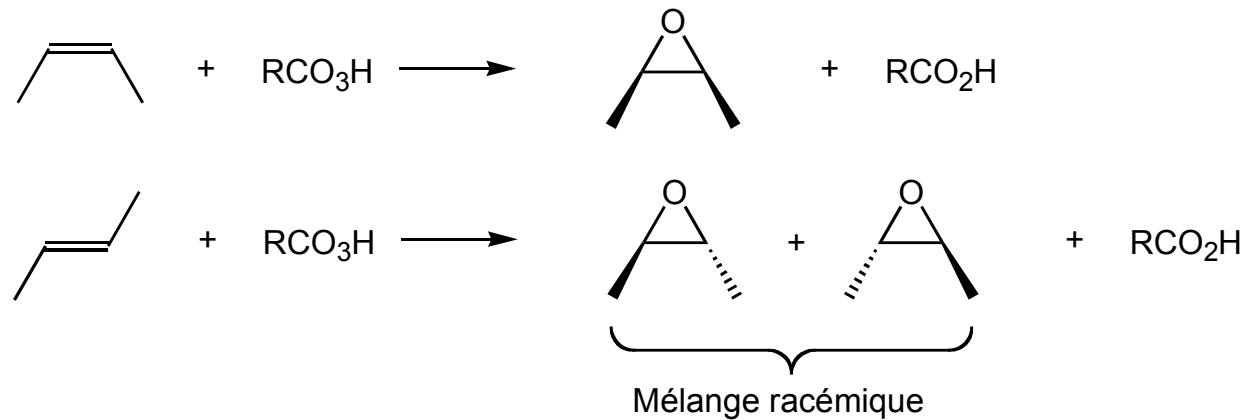
dont le bilan s'écrit :



# STÉRÉOCHIMIE DE L'ÉPOXYDATION

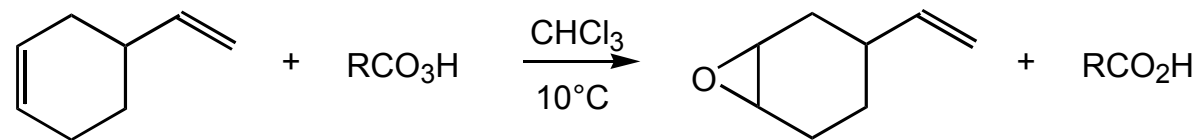
L'expérience montre que la stéréochimie de la double liaison est conservée lors de l'oxydation ; la réaction d'époxydation est une réaction stéréosélective.

Exemples :



On observe aussi qu'en défaut d'agent oxydant, l'époxydation s'effectue préférentiellement sur la double liaison la plus substituée.

Exemple :





# OZONOLYSE DES ALCÈNES

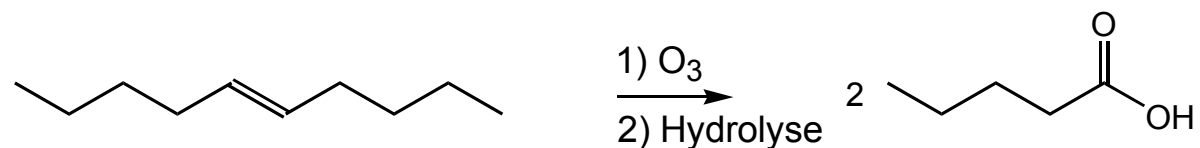
Il s'agit d'une méthode de coupure de la double liaison qui a été employée pour localiser les doubles liaisons dans les squelettes moléculaires.

D'un point de vue synthétique, elle est surtout utilisée pour réaliser la synthèse de dérivés carbonylés.

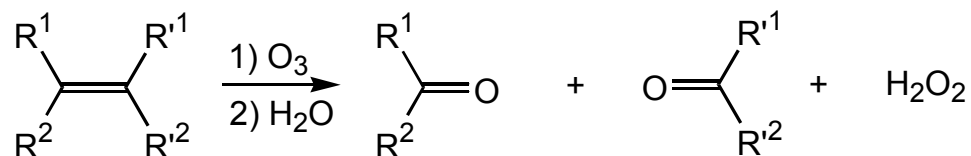
L'ozone  $O_3$  est produit à partir de dioxygène par action d'un arc électrique ou de lumière ultraviolette.

L'ozone est un oxydant puissant.

Exemple :

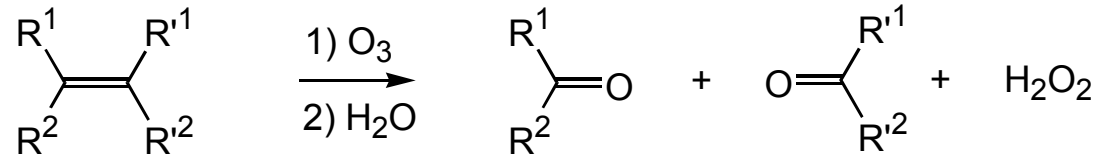


Bilan :



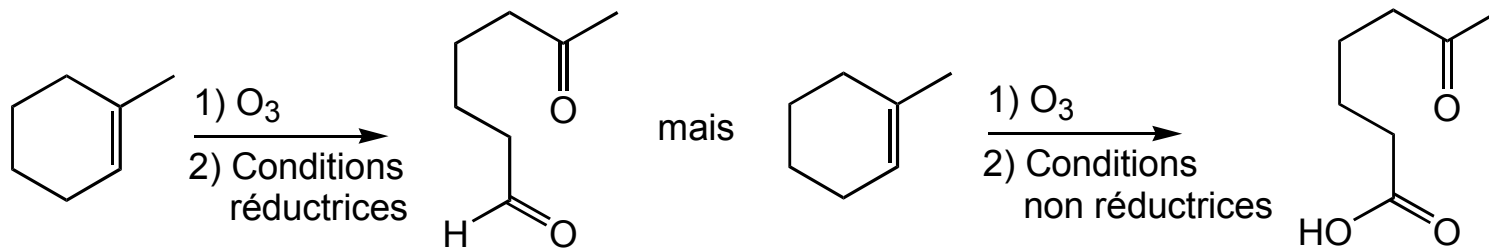
On obtient ainsi des dérivés carbonylés, aldéhydes ou cétones selon la nature des groupes substituant la double liaison.

## OZONOLYSE (Suite)



En absence de réducteur (métal réducteur tel que le zinc, ou thioéther tel que  $\text{Me}_2\text{S}$ ), le peroxyde d'hydrogène formé oxyde les aldéhydes qui subissent une oxydation supplémentaire les transformant en acides carboxyliques.

En revanche, les cétones ne s'oxydent pas plus.

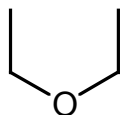


# Les époxydes

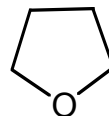
# DÉFINITIONS

Les éther-oxydes peuvent être formellement considérés comme des produits de substitution de l'eau dans lequel les deux atomes d'hydrogène auraient été remplacés par des radicaux hydrogénocarbonés.

Exemples:



Ether diéthylique



Tétrahydrofurane



Oxyde d'éthylène

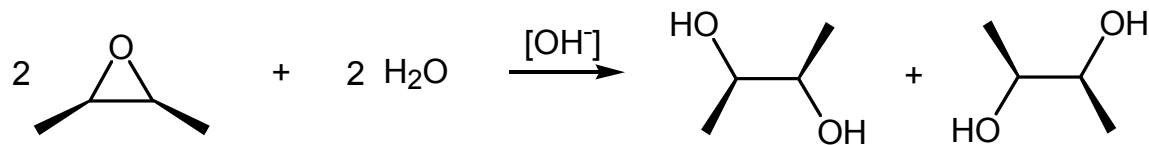
Les éther-oxydes sont généralement peu réactifs et sont ainsi souvent utilisés comme solvants en chimie organique (exemple: éther diéthylique, tétrahydrofurane).

Parmi les éther-oxydes, les **époxydes**, tels que l'oxyde d'éthylène, présentent une forte réactivité vis-à-vis des nucléophiles, liée à la tension du cycle à trois centres qui les définit.

Cette caractéristique fait des époxydes d'importants intermédiaires de synthèse

# OUVERTURE DES ÉPOXYDES EN MILIEU BASIQUE

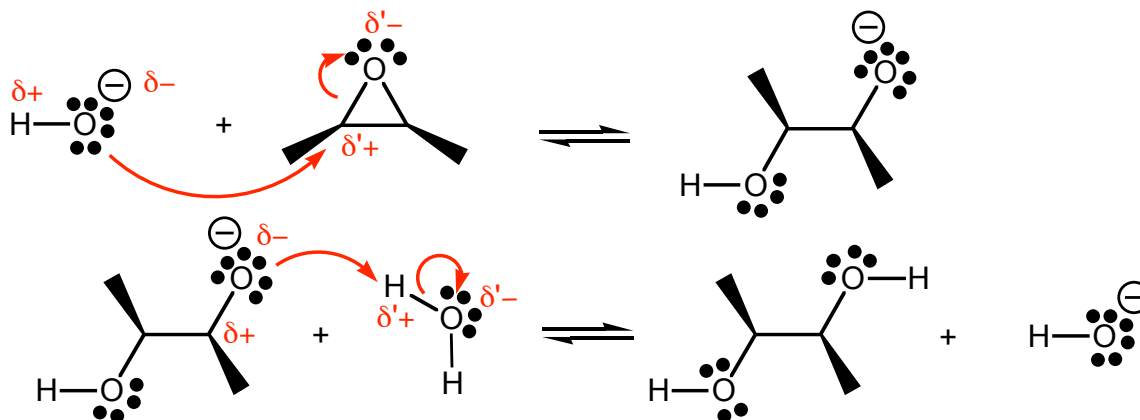
Exemple :



La transformation est réalisée en présence d'une quantité catalytique de base.

L'ouverture des époxydes en milieu basique est stéréosélective : le groupe hydroxyle rentre à l'opposé de l'atome d'oxygène du cycle.

Le mécanisme implique deux étapes dont une substitution nucléophile S<sub>N</sub>2



L'attaque de l'eau peut survenir sur chacun des deux atomes de carbone du cycle de l'époxyde lors de la première étape. Dans le cas le plus général, les proportions relatives des deux régioisomères formés sont différentes.