

ALCENES

(OLEFINES)

-I- GENERALITES .

Encore appelés oléfines ; formule générale C_nH_{2n} . La chaîne carbonée est caractérisée par la présence de une ou plusieurs doubles liaisons $C=C$ formées d'une liaison σ et d'une liaison π . La rigidité de la liaison π assure la coplanéité des 6 centres nucléaires concernés , et l'existence éventuelle d'isomères géométriques Z et E .
 Les premiers termes C2 à C4 sont gazeux , liquides de C5 à C18 , puis solides .

EXEMPLES :

- But-2-ène (Z) Eb/760 = 4°C
- But-2-ène (E) Eb/760 = 1°C

-II- PROPRIETES CHIMIQUES .

Les alcènes présentent un site d'insaturation riche en électrons . On observe des réactions

- d'additions électrophiles et radicalaires
- d'oxydation
- de polymérisation .

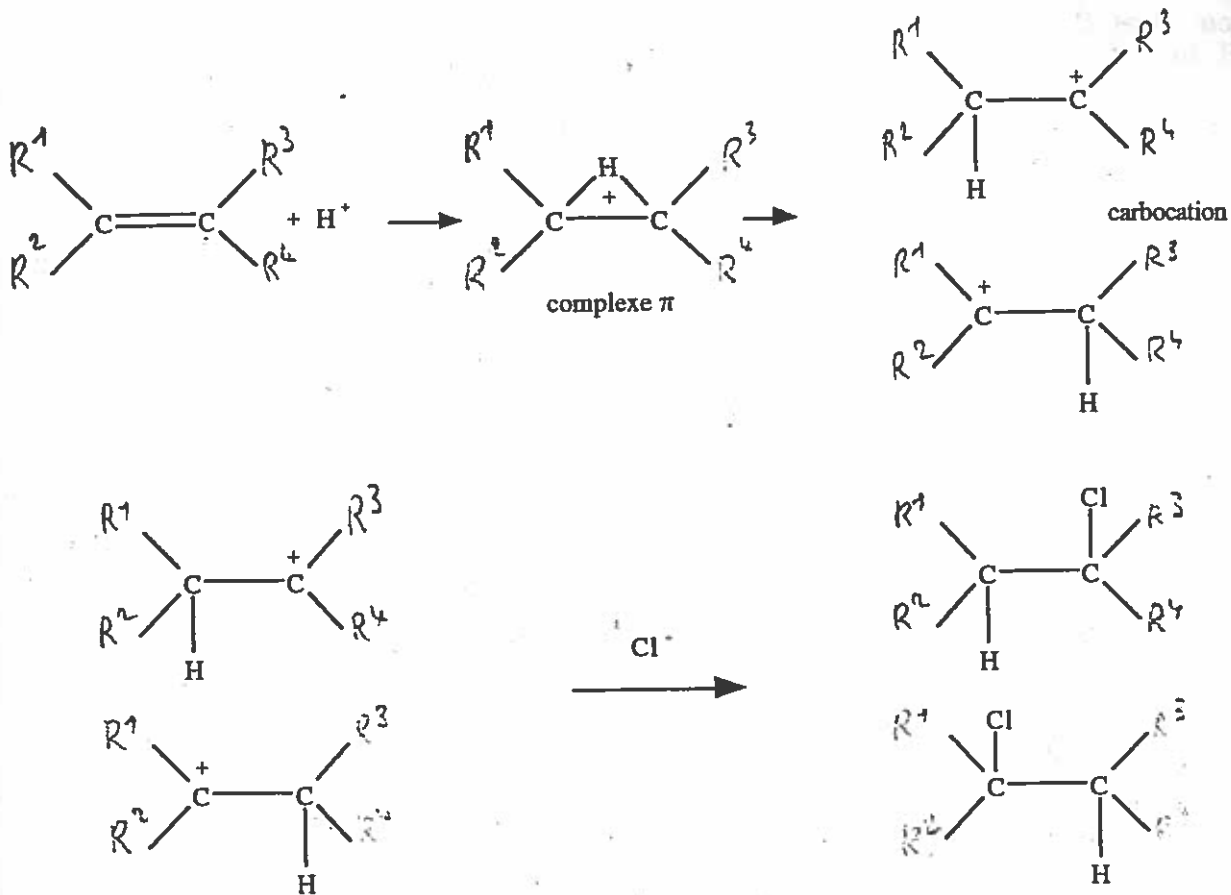
A)- Réactions d'addition électrophiles .

1°)- addition des composés à hydrogène mobile ; notion de régiospécificité .

-a)- hydrohalogénéation : addition de $H-X$

L'addition de HCl et HBr peut s'effectuer en phase gazeuse ou en solution dans un solvant inerte comme le benzène ou le tétrachlorométhane . La réaction s'effectue en 2 temps :

- addition de l'électrophile H^+ donnant une entité positive
- addition du nucléophile X^- sur l'entité positive donnant le "produit" d'addition .

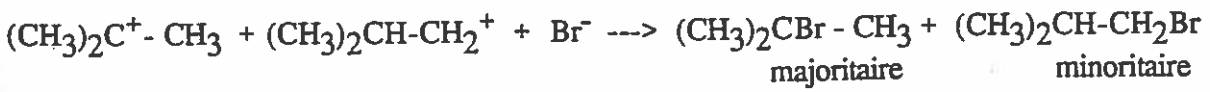
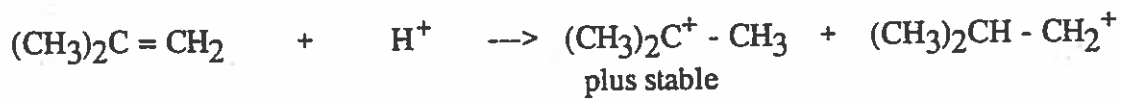


Le complexe π intermédiaire a une durée de vie brève; sa formation est immédiatement suivie de la formation du carbocation sur lequel s'additionne l'anion halogénure; la tendance est toutefois que la réaction se déroule selon un mécanisme d'addition majoritairement trans (de 51 à 100%).

On voit que la réaction d'addition peut globalement donner 2 produits si l'alcène n'est pas symétrique. La régiosélectivité de l'addition est le terme utilisé pour indiquer que l'un des produits se forme majoritairement; elle est commandée par la règle de Markovnikov:

lorsqu'un réactif dissymétrique s'additionne sur une double liaison non symétrique, la partie électrophile du réactif se fixe au carbone doublement lié qui porte le plus grand nombre d'atomes d'hydrogène.

Exemple: addition de HBr sur l'isobutène $(CH_3)_2C=CH_2$.

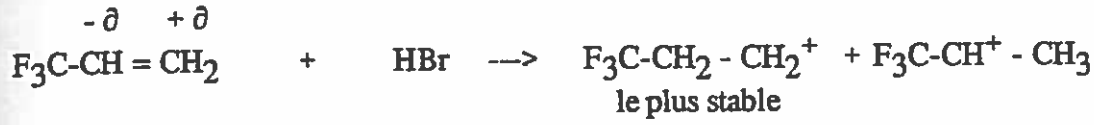


La règle de Markovnikov s'explique par le fait que l'addition de l'électrophile H^+ sur le carbone le plus hydrogéné de la double liaison fournit le carbocation le plus stabilisé par effet inductif.

Cette règle avait été énoncée par son auteur pour expliquer l'addition de HCl sur les alcènes et les halogénures vinyliques du type $-C(Cl)=CH-R$. Dans le cas de doubles liaisons $C=C$ substituées par des groupements quelconques, il faut généraliser la règle en l'énonçant selon l'une des deux formules suivantes:

1- lorsqu'un réactif dissymétrique s'additionne sur une double liaison non symétrique, la partie électrophile du réactif se fixe au carbone doublement lié qui conduit au carbocation le plus stable.

2- lorsqu'un réactif dissymétrique s'additionne sur une double liaison non symétrique, la partie électrophile du réactif se fixe au carbone doublement lié chargé négativement.



L'effet attracteur des F déstabilise le carbocation secondaire (charge plus proche); le proton H⁺ s'additionne sur le carbone central.

-b)- hydratation.

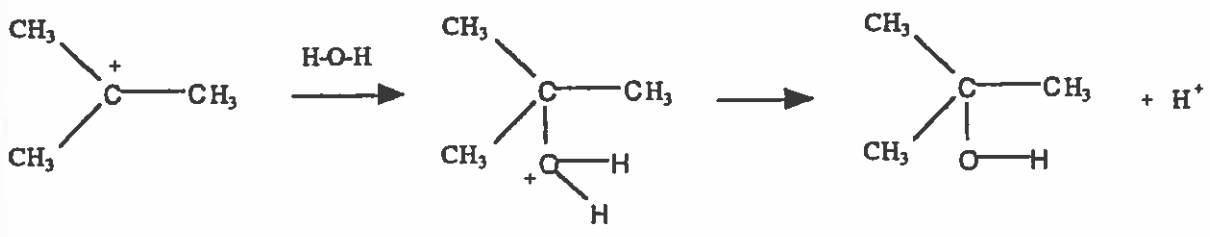
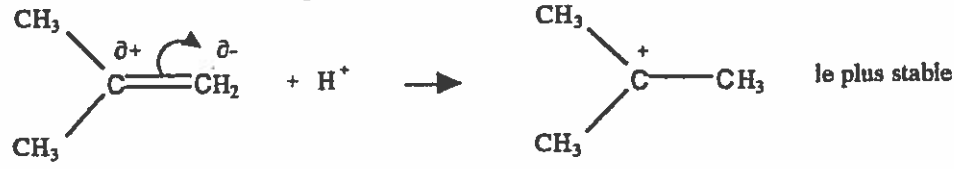
Elle s'effectue avec de l'acide sulfurique à 50%. On obtient des alcools.

La réactivité est plus grande avec les alcènes les plus polarisés :

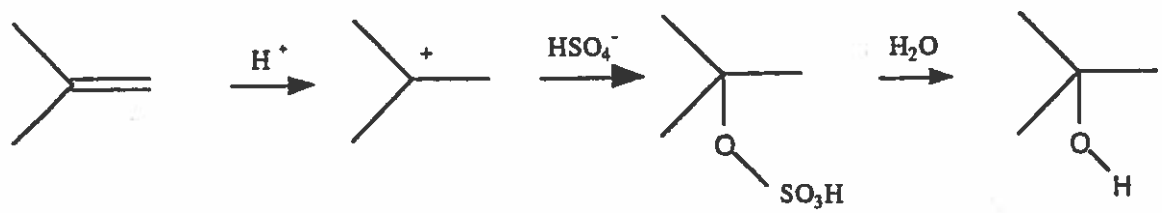


Mécanisme de l'hydratation :

*H⁺ / OH⁻
H₂SO₄ / H₂O*



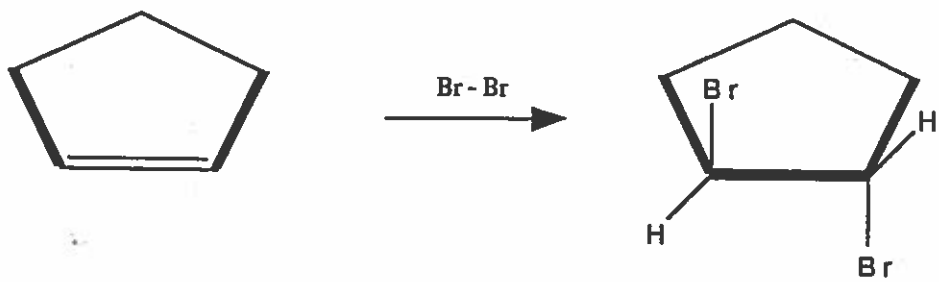
Si l'acide sulfurique est plus concentré le nucléophile le plus actif est HSO₄⁻; on obtient un hydrogénosulfate d'alkyle, hydrolysable en alcool. Le résultat est finalement le même :



2°)- Halogénéation ; *notion de stéréospécificité* .

L'addition du chlore ou du brome sur un alcène , ainsi que l'addition d'halogènes mixtes tels que I-Cl conduit à un dérivé dihalogéné vicinal (sur 2 carbones voisins) . La réaction s'effectue en utilisant l'halogène pur ou en solution dans le tétrachlorométhane ou l'éther .

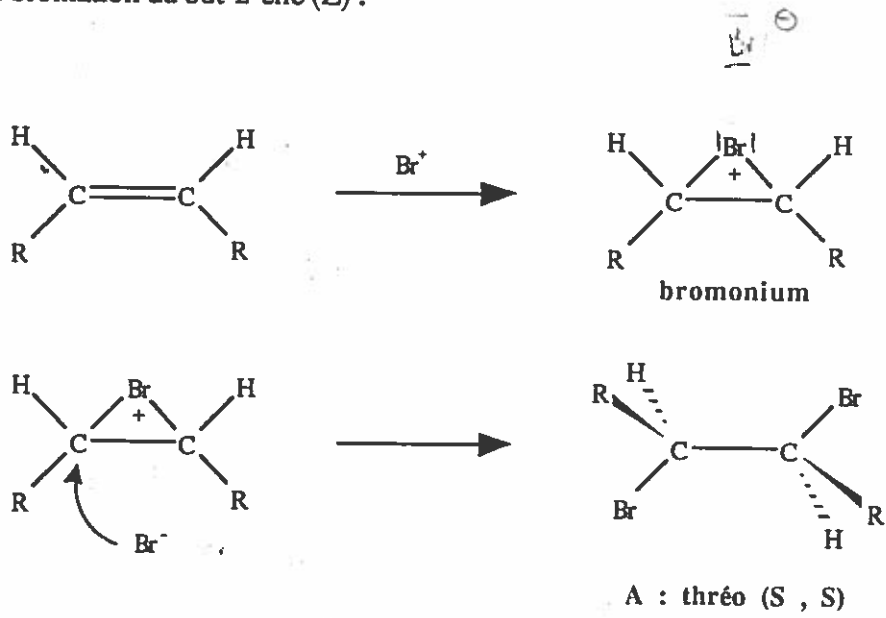
La particularité de cette réaction est qu'elle procède d'un mécanisme d'addition trans . Ceci est facilement observable quand la réaction d'addition est réalisée sur un alcène cyclique . Ainsi la bromation du cyclopentène donne le 1,2-dibromo cyclopentane trans .



On dit que la réaction est stéréospécifique (ou stéréosélective si une petite quantité d'isomère cis accompagne le produit majoritaire) .

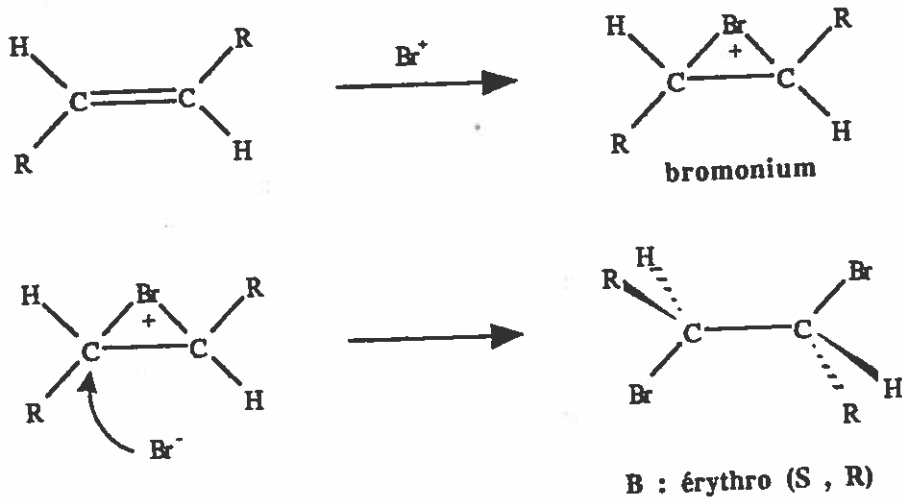
On admet que l'addition s'effectue par addition de l'électrophile Br^+ donnant un complexe intermédiaire ponté , l'ion bromonium , sur lequel s'additionne le nucléophile Br^- du côté opposé à l'attaque du premier atome de brome .

Exemple : bromation du but-2-ène (Z) :



L'attaque électrophile du premier brome Br^+ pouvant se faire sur l'une ou l'autre face de l'alcène, on obtient nécessairement l'autre énantiomère thréo A' de configuration (R , R). Le produit obtenu est en fait un mélange racémique des deux inverses optiques , chaque énantiomère représentant 50% du mélange .

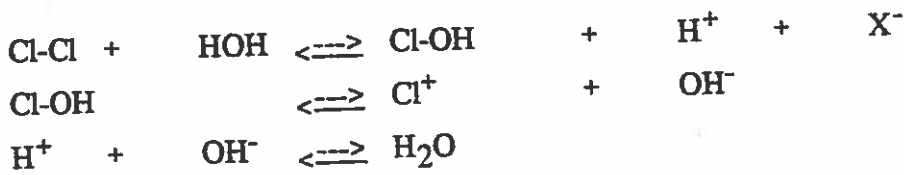
L'isomère érythro est obtenu par bromation du but-2-ène (E) :



Remarquons que la molécule B est de configuration "mésos" et donc que B' obtenu en même temps que B lui est identique. Le 2,3-dibromo butane érythro est un racémique par nature.

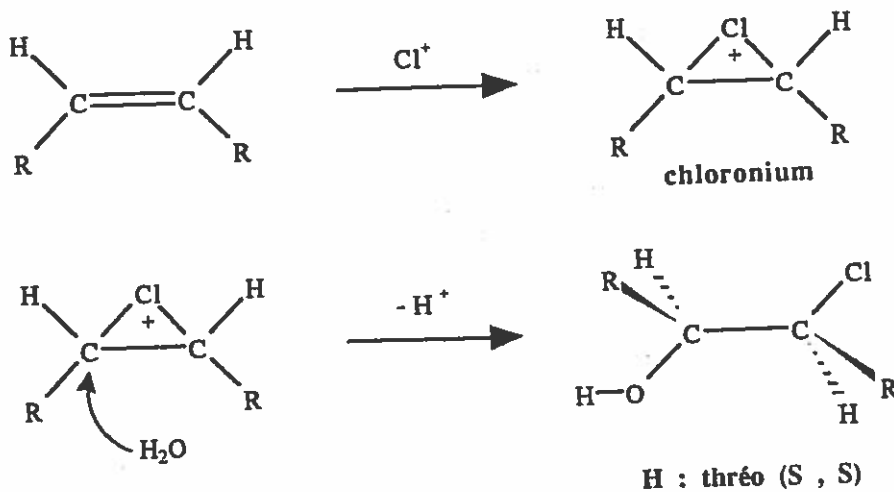
3°)- Halogénohydroxylation : addition de X-OH .

Les solutions aqueuses d'un halogène (Cl₂ ou Br₂) contiennent Cl-OH et Br-OH , acides hypochloreux et hypobromeux , acides faibles peu dissociés :



La réaction est une addition trans qui fournit une halohydrine formée par addition électrophile de Cl⁺ , suivie d'une addition nucléophile de H₂O .

Exemple : hydrochloration du but-2-ène (Z) .



Le produit thréo H de configuration (S , S) est évidemment accompagné à 50% de son inverse optique de configuration (R , R) .

4°)- Hydroboration : addition de BH_3 .

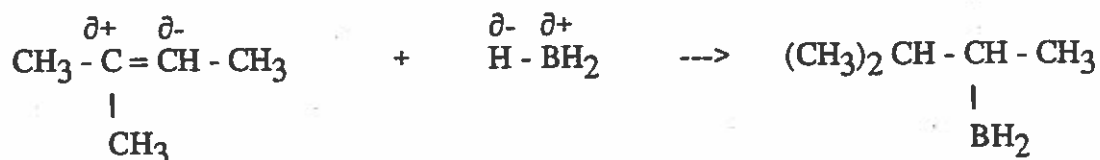
A température ambiante l'hydrure de Bore BH_3 (gaz) existe en équilibre avec son dimère :



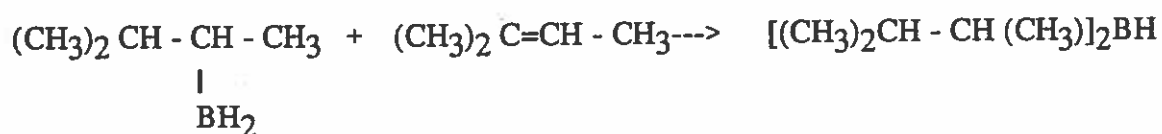
On le prépare par addition d'un acide de Lewis sur du borohydrure de sodium :



L'hydrure de Bore possède des propriétés électrophiles grâce à la lacune électronique disponible sur l'atome central ; l'addition sur la liaison π des alcènes est une **cis** addition qui donne un alkylborane formé selon les règles classiques de régiosélectivité :



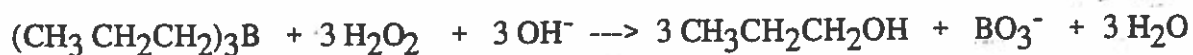
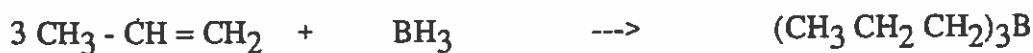
Le monoalkylborane obtenu possède les mêmes propriétés électrophiles que BH_3 et peut donc s'additionner sur une seconde molécule d'alcène :



Dans les cas où la gêne stérique n'est pas trop importante, la réaction peut se poursuivre jusqu'à la formation du trialkylborane.

Les mono, di et trialkylboranes sont décomposés en milieu basique par l'eau oxygénée ; on obtient des alcools.

Exemple : hydroboration du propène.



L'alcool obtenu est le propan-1-ol (alcool primaire).

Remarquons que l'hydratation du propène par l'acide sulfurique conduisait au propan-2-ol.

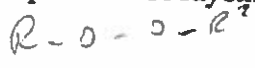
L'hydroboration des alcènes permet donc d'obtenir, après hydrolyse, des alcools dans lesquels la position prise par la fonction alcool résulte d'une régiosélectivité inversée par rapport à ce que l'on observe dans l'hydratation classique catalysée par les acides.

Ces deux voies d'accès à la fonction alcool sont complémentaires, et l'on utilise l'une ou l'autre en fonction de la structure de l'alcène initial et de l'isomère désiré de l'alcool.

Exercice : Montrer que l'hydroboration du 1-méthyl cyclopentène conduit au 2-méthyl cyclopentanol trans

→ B)- Réactions d'additions radicalaires . L'effet KHARASH

Elles concernent essentiellement l'addition de HCl et surtout H-Br sur la double liaison C=C, réaction effectuée en présence de rayons UV ou de peroxydes organiques initiateurs de radicaux.



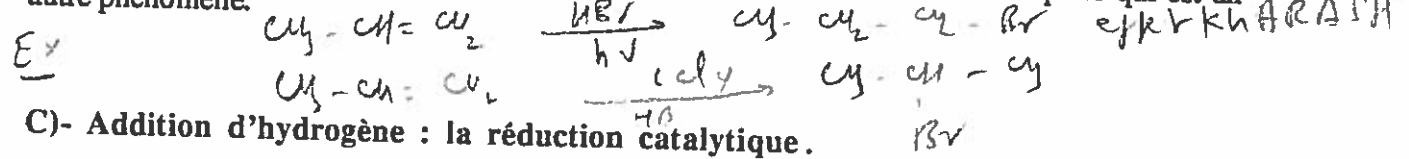
- (1) $C_6H_5 - CO-O-O-CO - C_6H_5 \longrightarrow 2 C_6H_5 - CO-O^\circ$
- (2) $2 C_6H_5 - CO-O^\circ \longrightarrow 2 C_6H_5^\circ + 2 CO_2$
- (3) $C_6H_5^\circ + HBr \longrightarrow 2 C_6H_6 + Br^\circ$
- (4) $CH_3 - CH = CH_2 + Br^\circ \longrightarrow CH_3 - CH^\circ - CH_2Br$ *radical le + stable*
- (5) $CH_3 - CH^\circ - CH_2Br + HBr \longrightarrow CH_3 - CH_2 - CH_2Br + Br^\circ$

Il se forme en outre tous les produits résultant du choc de 2 radicaux quelconques.

Le produit obtenu est le 1-bromo propane ; il résulte de la formation intermédiaire du radical secondaire $CH_3 - CH^\circ - CH_2Br$ plus stable que le primaire correspondant $CH_3 - CHBr - CH_2^\circ$.

L'addition électrophile de H-Br sur le propène donnait selon la règle de Markovnikov le bromure isomère $CH_3 - CHBr - CH_3$.

L'addition radicalaire de H-Br sur un alcène conduit à un produit de régiospécificité inverse de ce que prédit la règle de Markovnikov. Cela s'appelle l'effet KHARASH. Mais il ne s'agit pas d'une exception à la dite règle qui a été énoncée pour décrire l'addition électrophile qui est un autre phénomène.



→ C)- Addition d'hydrogène : la réduction catalytique.

Le mélange alcène + H₂, en phase gazeuse ou en solution, ne donne aucune réaction. Pour que l'addition se produise il faut utiliser des catalyseurs (Pt, Pd, Ni ...).

Le nickel de Raney est très réactif ; il est préparé à partir d'un alliage Ni/Al traité par la soude :



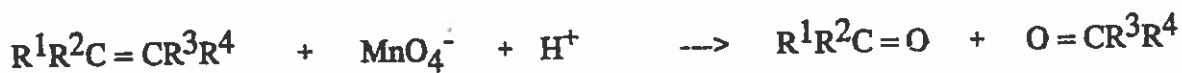
On obtient par filtration un solide très divisé qui a adsorbé une grande quantité d'hydrogène.



La réduction résulte alors d'un phénomène de surface ; l'alcène s'approche de la surface du métal de telle sorte que 2 atomes d'hydrogène sont statistiquement distants d'une longueur C=C. Les 2 atomes d'hydrogène s'additionnent sur la même face de la double liaison : du point de vue stéréochimique l'addition est "cis".

b) oxydation brutale .

L'ion permanganate à chaud , en solution acide à une concentration > 2% , oxyde la double liaison des alcènes avec coupure des liaisons π et σ ; selon les substituants sur la double liaison , on obtient des cétones ou des acides :

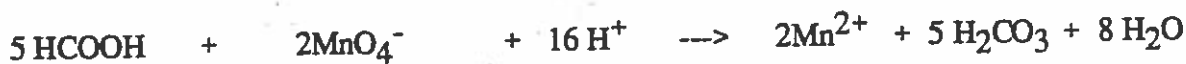


L'ion MnO_4^- est réduit en sels de Mn^{2+} incolores :



Nota *

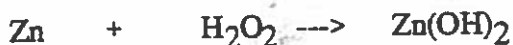
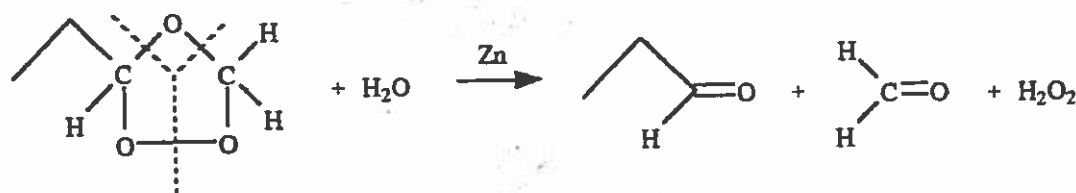
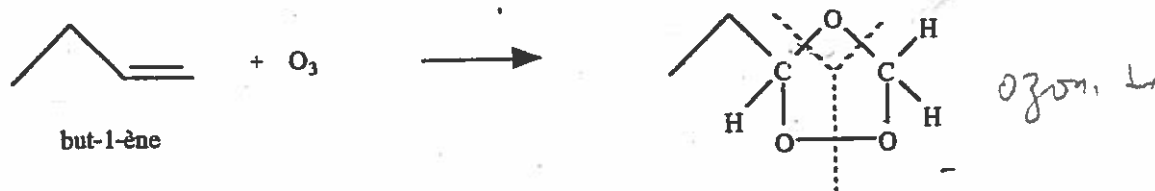
1- Les alcènes du type $R-CH = CH_2$, ayant une liaison $=CH_2$ en bout de chaîne donnent de l'acide formique $H-COOH$ par oxydation . L'acide formique présente une structure d'aldéhyde , et donc des propriétés réductrices ; la réaction se poursuit alors jusqu'à la formation de CO_2 :



2- La réaction est utilisée pour la préparation de cétones , mais surtout pour déterminer la place occupée par la double liaison dans la chaîne carbonée , ainsi que le type de substituants présents . L'identification facile des produits d'oxydation permet de retrouver la structure de l'alcène .

2°)- ozonolyse .

On envoie barboter un courant d'ozone O_3 à $-70^\circ C$ dans l'alcène , puis on hydrolyse l'ozonide obtenu en présence de poudre de zinc , afin d'éviter l'oxydation ultérieure des produits par l'eau oxygénée formée ; l'ozonide instable est explosif et n'est jamais isolé :



La réaction est également utilisée pour déterminer la position de la liaison $C=C$ sur la chaîne carbonée .

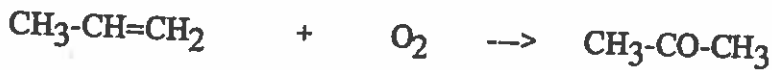
3°)- Combustion .

Les alcènes brûlent en présence d'air ou d'oxygène :



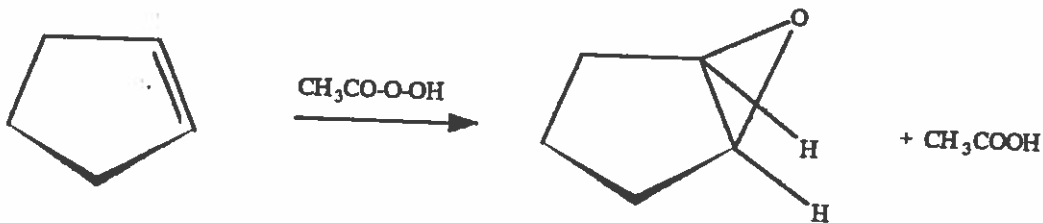
4°)- Oxydation catalytique ménagée .

Le procédé WACKER utilise le mélange PdCl₂ + CuCl₂ en solution dans HCl 5N pour réaliser l'oxydation catalytique des alcènes ; la catalyse est homogène et permet d'obtenir de bons rendements en aldéhydes ou en cétones . La réaction est utilisée dans l'industrie pour oxyder l'éthylène en éthanal , et le propène en acétone :

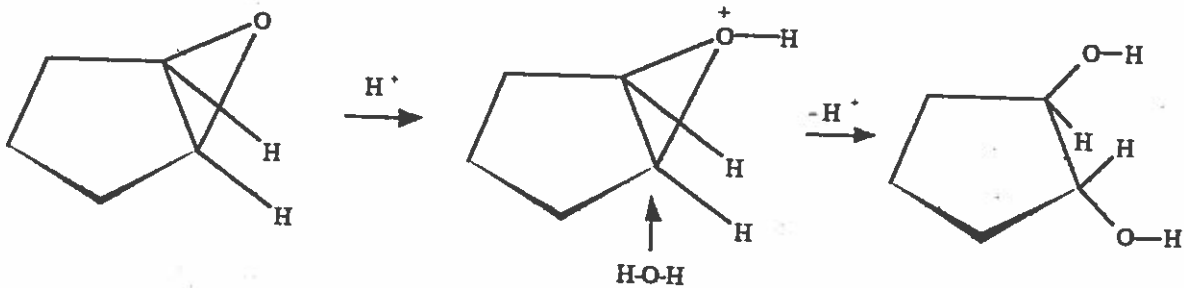


5°)- Action des peracides organiques : oxydation ménagée .

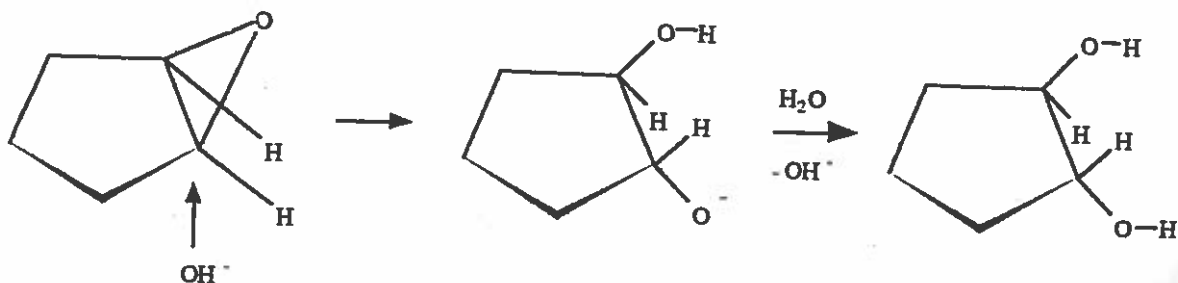
La réaction donne des oxiranes (époxydes) , dont l'hydrolyse acide ou basique conduit à des diols vicinaux (glycols) selon un mécanisme d'addition trans ; la réaction est stéréospécifique :



hydrolyse acide



hydrolyse basique



On utilise cette réaction dans l'industrie pour préparer l'éthane 1,2-diol à partir de l'éthylène .