

Les alcènes

I. Généralités

1. Formule brute

C_nH_{2n} quand ils présentent une seule insaturation.

Le premier alcène : C_2H_4 appelé éthène ou éthylène de son ancien nom encore très usité.

2. Nomenclature

On prend le préfixe correspond au nombre de carbone suivi de **ène**. On indique la position de la double liaison entre deux traits d'union. On les sépare d'une virgule s'il y en a plusieurs.

3. Caractères physiques

- Les premiers alcènes C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 sont gazeux dans les conditions ordinaires.
- Les suivants sont liquides, leur point d'ébullition augmente avec leur masse moléculaire.
- Les plus lourds sont solides.

Comparés aux alcanes, un alcène a un point d'ébullition un peu plus bas que l'alcane correspondant.

- Ils sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans les autres hydrocarbures.
- La liaison $C=C$:
 - possède une absorption caractéristique dans l'UV lointain vers 185 nm.
 - possède une bande de vibration d'élongation dans l'IR vers 1620 à 1680 cm^{-1} .
 - en RMN les H adjacents ont des déplacements chimiques caractéristiques vers 5 ppm.

4. Réactivité

A la différence des alcanes, les alcènes possèdent un véritable site réactif : la double liaison.

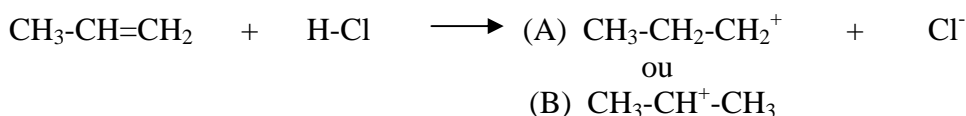
- Les réactions d'addition sont donc favorisées, la liaison π ayant une faible énergie 250 kJ/mol en comparaison avec la liaison σ avec ses 350 kJ/mol.
- Cette double liaison est un site riche en électron, elle sera donc attaquée facilement par des réactifs électrophiles (cation ou atome déficitaire en électrons).

II. Réactions d'additions

1. Addition électrophile d'un hydracide halogéné : HX

Exemple : addition de HCl sur le propène $CH_3-CH=CH_2$

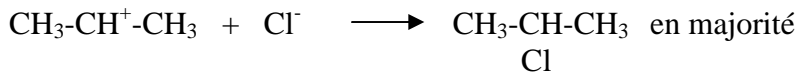
1^{ère} étape : « attaque » électrophile de HCl sur la double liaison :



Nous avons vu, que le carbocation le plus stable est le (B), il a donc plus de chance d'exister (majoritaire).

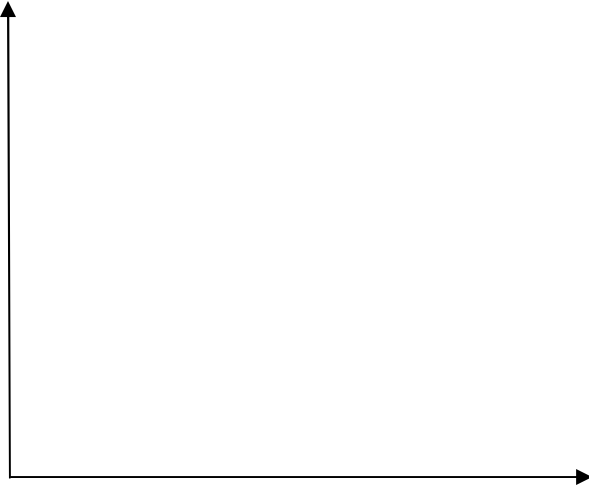
Règle de Markovnikov : (loi empirique) : l'atome d'hydrogène vient se fixer sur l'atome de carbone le plus hydrogéné (le moins substitué). Ceci entraîne une **régiosélectivité** de l'addition de l'hydrogène (et par conséquent du chlore aussi).

2nde étape : addition nucléophile de Cl⁻ sur le carbocation :



Il peut y avoir aussi en très grande minorité : CH₃-CH₂-CH₂-Cl

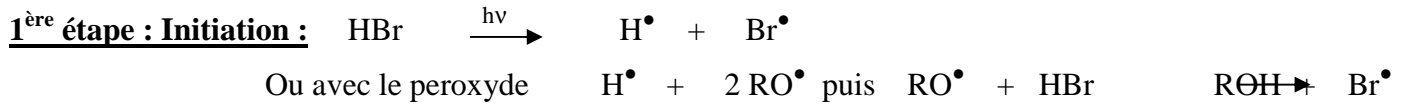
Profil énergétique de l'addition d'un hydracide halogéné :



CH₃-CH⁺-CH₃ a le plus de chance d'exister car il a une énergie plus faible que CH₃-CH₂-CH₂⁺ ; l'énergie d'activation à fournir étant plus petite, il sera favorisé.

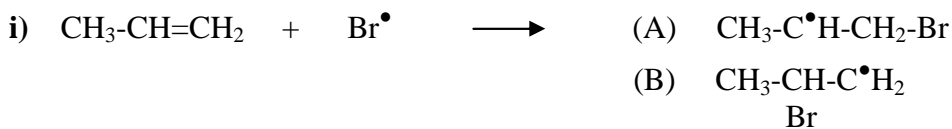
2. Addition radicalaire d'un hydracide halogéné HBr en présence d'un peroxyde

Le peroxyde (R-OO-R) peut être remplacé par un rayonnement UV.

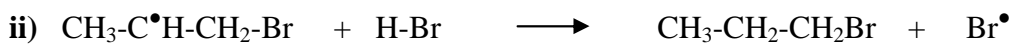


Lors de cette initiation il y a production de Br[•]

2nde étape : Propagation :



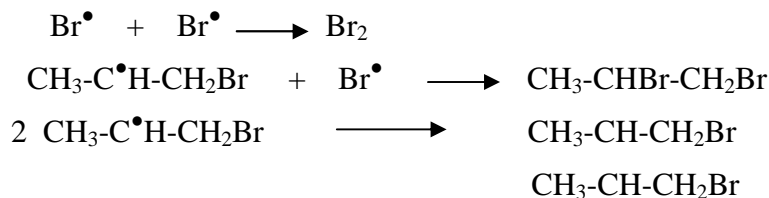
Nous avons vu que le radical le plus stable est celui dont le C[•] est le plus substitué, donc c'est le composé (A) qui a le plus de chance d'exister.



Remarques : - Br[•] est restitué, comme un catalyseur.

- On peut obtenir en très grande minorité CH₃-CH-CH₃
Br

3^{ème} étape : terminaison :



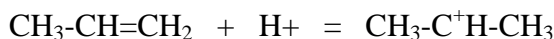
Effet Karasch (anti-Markovnikov) : L'addition de HBr en présence d'un peroxyde, induit que l'atome d'hydrogène se fixe sur le carbone le moins hydrogéné ou le plus substitué.

Ces deux lois empiriques sont surtout explicables par le fait que la réaction passe par *l'intermédiaire réactionnel le plus stable*.

3. Addition d'eau (hydratation) en présence d'un catalyseur

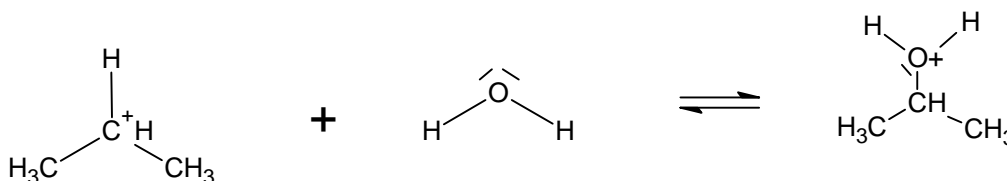
A la différence des hydracides HX, le H dans H-OH n'est pas assez « protoné » en effet l'eau n'est pas assez « acide ». La réaction d'hydratation ne peut se faire qu'en présence d'un catalyseur comme l'acide sulfurique : H₂SO₄ (qui dispose de H⁺).

1^{ère} étape : Protonation de la double liaison :

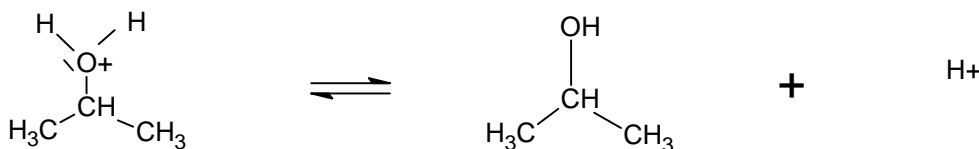


Règle de Markovnikov ou carbocation le plus stable !

2^{nde} étape : addition nucléophile de l'eau



3^{ème} étape : élimination et restitution du proton



Remarques:

- Sauf à partir de l'éthylène, CH₂=CH₂, on ne peut pas obtenir d'alcool primaire à cause du carbocation intermédiaire.
- Si on veut obtenir un alcool primaire l'hydratation doit se faire de manière indirecte en faisant intervenir BH₃ (hydrure de bore) dans un premier temps, et de l'eau oxygénée en milieu basique dans un second. Compiqué !
- Attention n'importe quel acide fort ne peut pas servir de catalyseur. Par exemple, si on remplace H₂SO₄ par HCl, Cl⁻ deviendrait alors un concurrent de H₂O et comme il est plus nucléophile on n'obtiendrait pas l'hydratation mais l'halogénéation.

4. Hydrogénation par catalyse hétérogène

Rappel : - catalyse homogène : les réactifs et le catalyseur sont dans la même phase.

- catalyse hétérogène : les réactifs et le catalyseur sont dans deux états physiques différents.

L'addition du dihydrogène H₂ sur un alcène conduit à un alcane.

a) Hydrogénation de l'éthène :

Elle se fait en phase gazeuse sur du nickel réduit (solide) à 200°C.

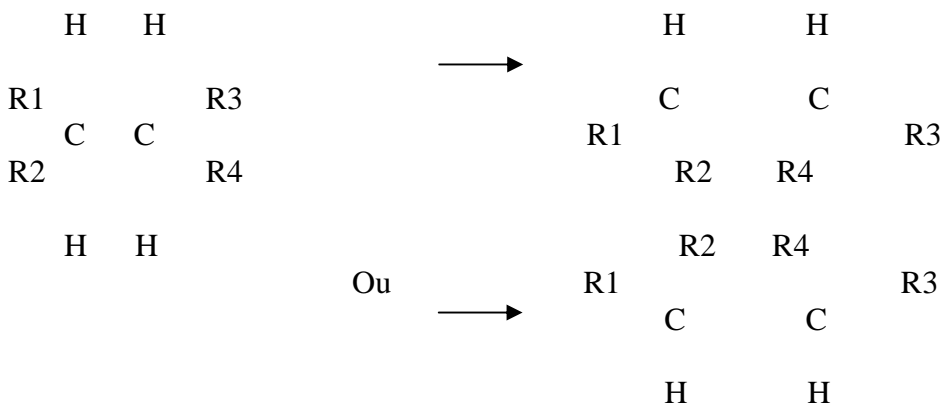


Schéma du montage :

b) Hydrogénation d'alcènes

Les catalyseurs utilisés sont des métaux divisés sous forme de poudre, comme le nickel (« nickel de Raney » ou « nickel de Sabatier »)

- Elle peut s'effectuer en phase gazeuse ou liquide.
- En phase liquide, H₂ est sous haute pression (100 bars).
- Il se produit alors une synaddition, les deux H se fixant sur la même face du plan de la double liaison.



A partir d'un composé qui peut Z ou E, on peut obtenir des stéréoisomères R ou S, à identifier bien sûr...

Exemples à traiter :

i) Un hydrocarbure A, de formule brute C₅H₈, ne présente pas de stéréoisomères mais deux insaturations. Par hydrogénation, en présence de nickel de Raney, A conduit à du pentane.

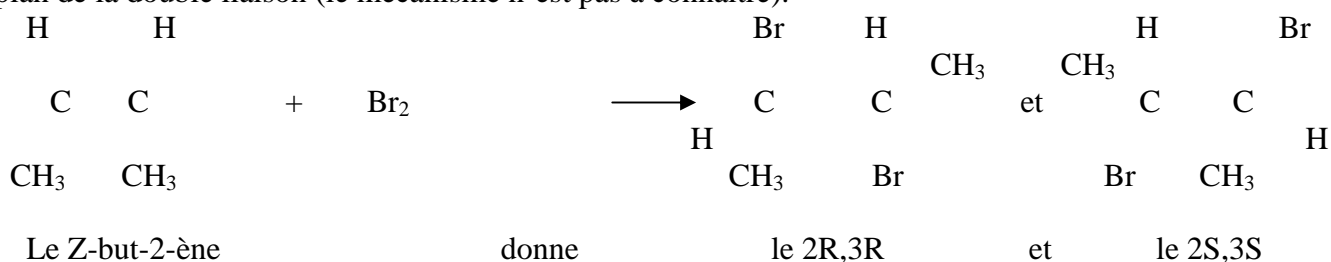
- Ecrire l'équation de la réaction.
- Identifier A.

ii) Donner la formule, le nom et la configuration du (ou des) produit(s) obtenu(s) lors de l'hydrogénation catalytique sur nickel de Raney, du E-3,4diméthylhex-3-ène.

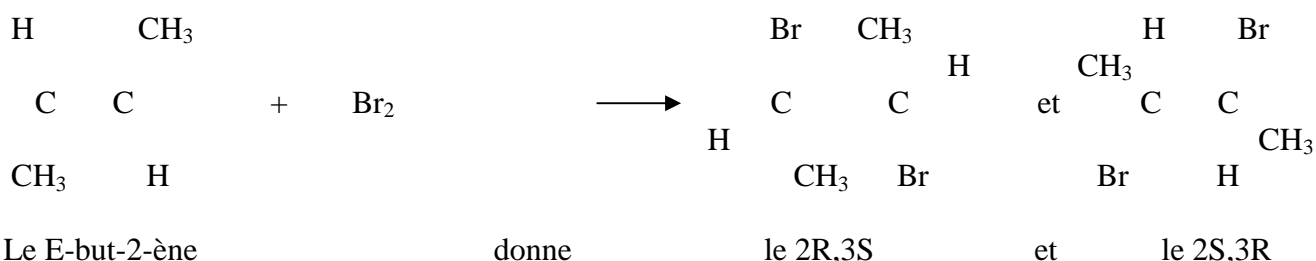
5. Halogénéation

Cela consiste à additionner un halogène : Cl₂, Br₂ ou I₂.

Comme l'hydrogénation, l'halogénéation est stéréospécifique, mais les halogènes se fixent de part et d'autre du plan de la double liaison (le mécanisme n'est pas à connaître).



La bromation du Z-but-2-ène aboutit donc à un mélange racémique du 2,3-dibromobutane, inactif mais dédoublable en énantiomères actifs.



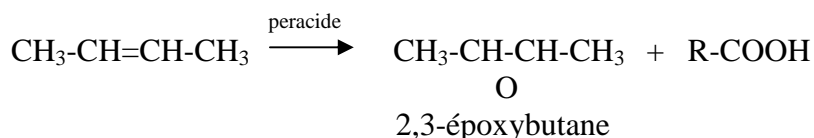
La bromation du E-but-2-ène aboutit donc à un mélange racémique du 2,3-dibromobutane méso, inactif et non dédoublable en énantiomères actifs.

III. Réactions d'oxydation

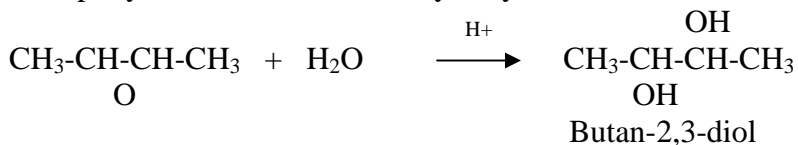
1. Oxydation sans coupure de chaîne : Epoxydation, hydrogénation

a) Avec un peracide :

R-CO-O-OH par exemple : C₆H₅-CO-O-OH l'acide perbenzoïque

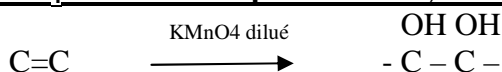


Les époxydes sont très réactifs, hydrolysés en milieu acide ils donnent des α-diols :



Remarque : c'est une trans-addition comme précédemment (de part et d'autre du plan de la double liaison).

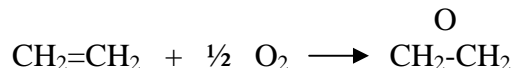
b) Avec KMnO₄ en solution aqueuse diluée, à froid, milieu neutre ou basique :



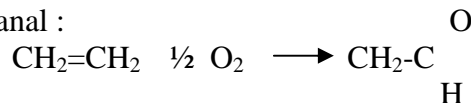
Réaction équivalente à la précédente mais c'est une cis-addition donc elle est stéréospécifique (il y a en fait un intermédiaire cyclique avec MnO₄⁻).

c) L'oxydation de l'éthène :

L'oxyde éthène est obtenu à partir de l'éthène oxydé par l'oxygène de l'air à 170°C en présence d'un catalyseur à base d'argent :



Mais en présence de chlorure de palladium PdCl₂ et de chlorure de cuivre CuCl₂ sous 3 bars et à 130°C, l'oxydation de l'éthène conduit à l'éthanal :

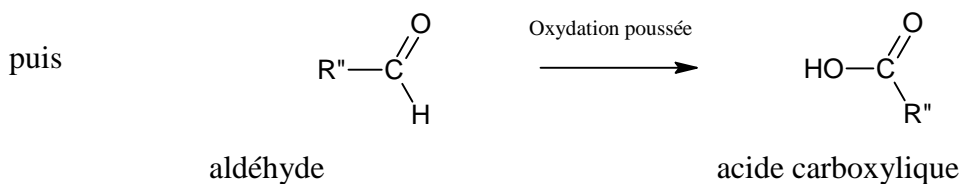
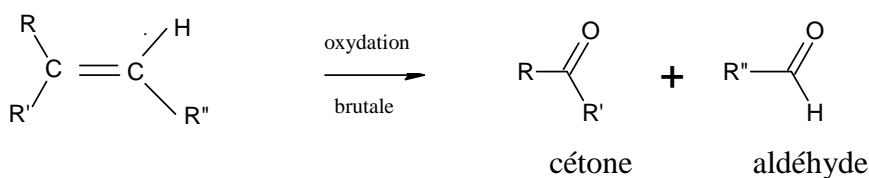


2. Oxydation avec coupure de chaîne

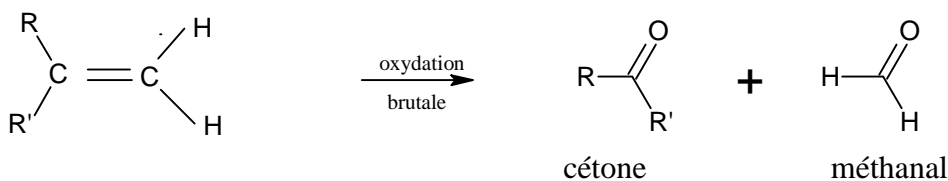
En présence d'oxydants plus brutaux : - KMnO₄ en solution concentrée et à chaud

- K₂Cr₂O₇ en milieu sulfurique : mélange sulfochromique

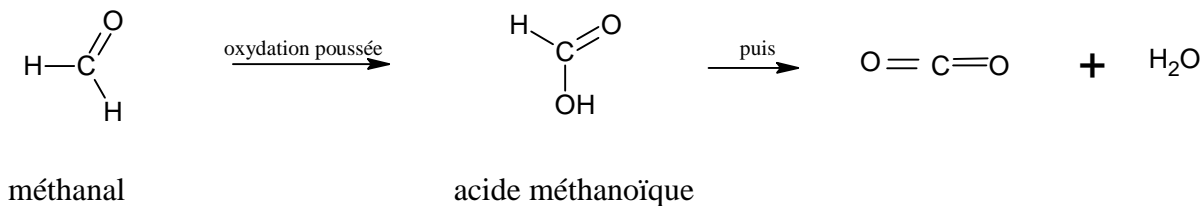
Il y a rupture de la double liaison et cela conduit à des cétones ou des aldéhydes ou les deux ; les aldéhydes s'oxydent ensuite en acides carboxyliques (sauf conditions exceptionnelles).



Cas particulier :

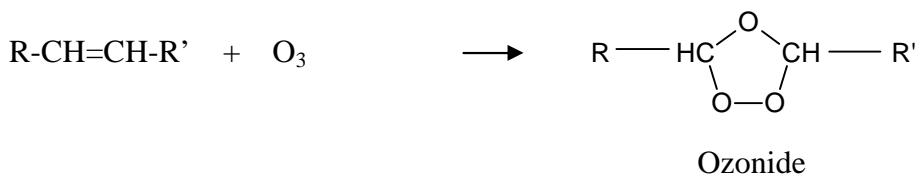


ensuite

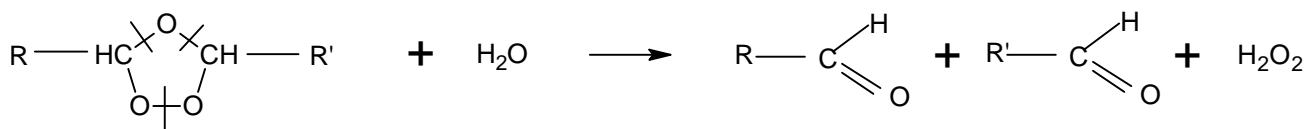


3. Oxydation par l'ozone ou ozonolyse

L'ozone est un gaz de formule O_3 .

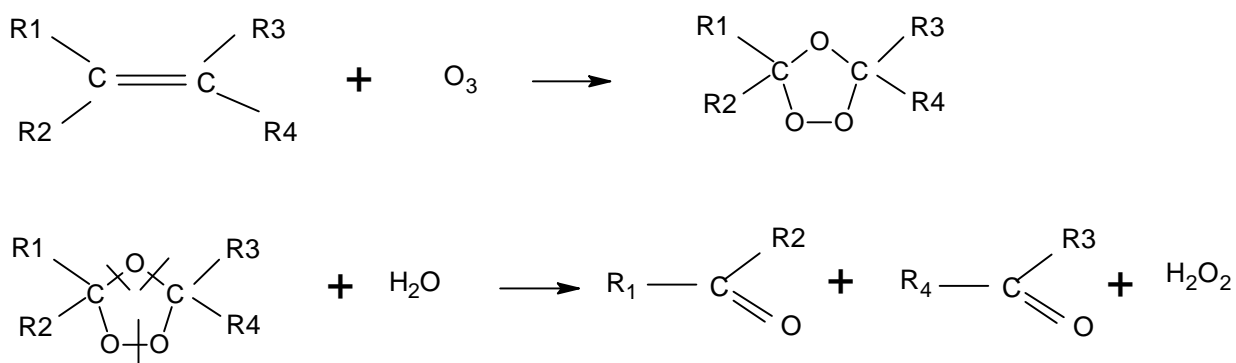


Sous l'action de l'eau, l'ozonide est détruit, on obtient deux aldéhydes et de l'eau oxygénée :



La réaction se fait en présence de zinc qui évite l'oxydation des aldéhydes en acides.

Autre exemple :



Le but est de permettre l'identification des aldéhydes ou des cétones obtenus pour trouver la position de la double liaison dans la formule de l'alcène.

Conclusion : Retenir la grande réactivité de la double liaison par rapport à la simple. Connaître l'existence des alcynes possédant une triple liaison, encore plus réactive ; mais ces molécules de formule brute C_nH_{2n-2} ne sont pas au programme.