

Chapitre 4 Les alcènes ou réactivité de la double liaison C=C

Introduction:

Les alcènes sont les hydrocarbures acycliques possédant une double liaison C=C.
Leur formule est C_nH_{2n} .

Exemple: $H_2C=CH_2$ éthylène

I. Caractères physiques

$2 < C < 4$ → alcènes gazeux

$C > 4$ → alcènes liquides et le point d'ébullition augmente avec leur masse moléculaire.

Les alcènes les plus lourds sont les plus solides.

La température d'ébullition de l'alcène est plus basse que celle de l'alcane associé.

Les alcènes sont insolubles dans l'eau mais solubles dans les autres hydrocarbures.

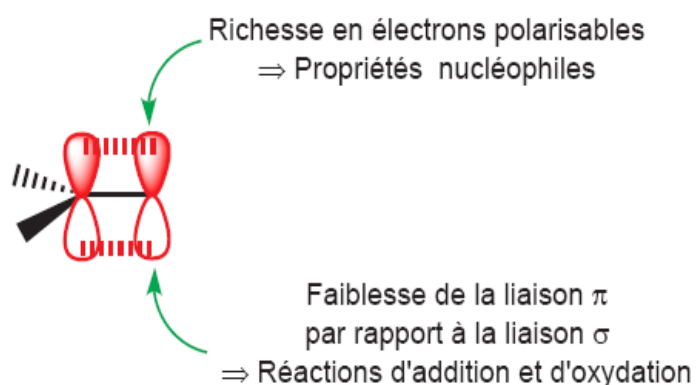
II. Réactivité

Les alcènes possèdent un véritable **site réactif** : la **double liaison**.

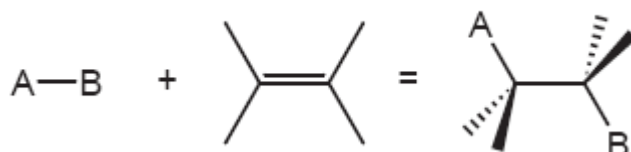
La double liaison est beaucoup plus réactive que les enchaînements carbonés saturés qui l'entourent, et la plupart des réactions se situent à son niveau.

Le caractère principal de la double liaison est d'être **non saturée** c'est-à-dire de pouvoir donner des **réactions d'addition** par ouverture de la **liaison π** .

D'autre part, une double liaison est un site de **forte densité électronique**, où se trouvent de surcroît des électrons facilement accessibles. En conséquence, les réactions à son niveau résultent très souvent d'une attaque par un **réactif électrophile**.



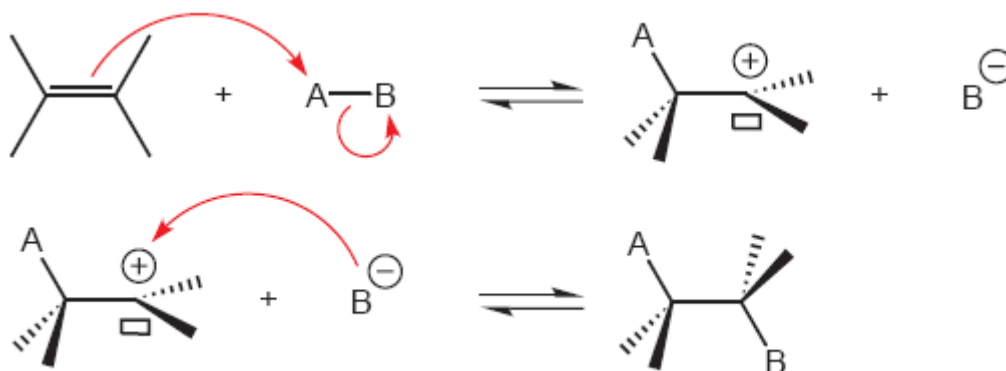
III. Réactions d'addition



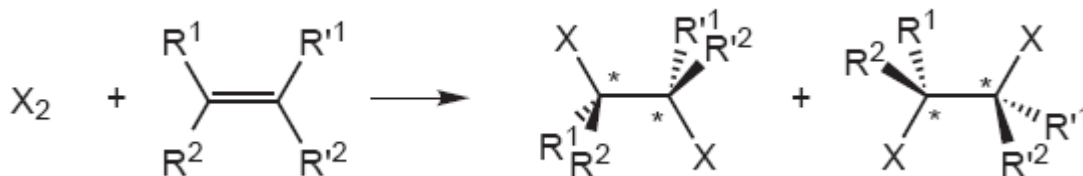
La plupart des réactions d'additions sur les doubles liaisons présentent les caractères d'une réaction en **2 étapes** :

- la première consiste en une **attaque électrophile sur les électrons π** \rightarrow la molécule qui s'additionne subit une rupture hétérolytique, et le **fragment cationique** se fixe le premier sur l'un des carbones éthyléniques en utilisant pour se lier le doublet π
- le fragment anionique vient ensuite se lier grâce au **doublet non liant** dont il dispose sur l'autre carbone porteur d'une **lacune**

L'intermédiaire de cette réaction est un **carbocation**.



1. Addition des dihalogènes X_2

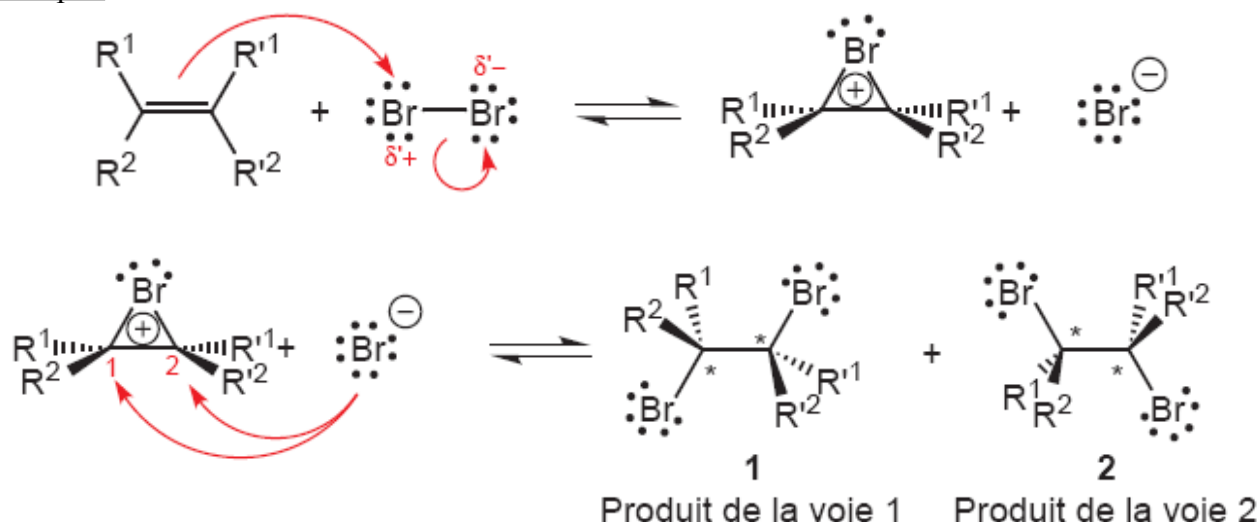


- Cette réaction n'est pas régiosélective : l'halogène s'additionne indifféremment sur l'un ou l'autre carbone, au final cela conduit à la même molécule.
- Cette réaction est dite **stéréospécifique** si l'addition du dihalogène provoque l'apparition de **centres asymétriques** (ici si $R1 \neq R2$ et $R'1 \neq R'2$).
- 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 obtenus sont **énantiomères** (image l'un de l'autre dans un miroir). On obtient un **mélange racémique**.

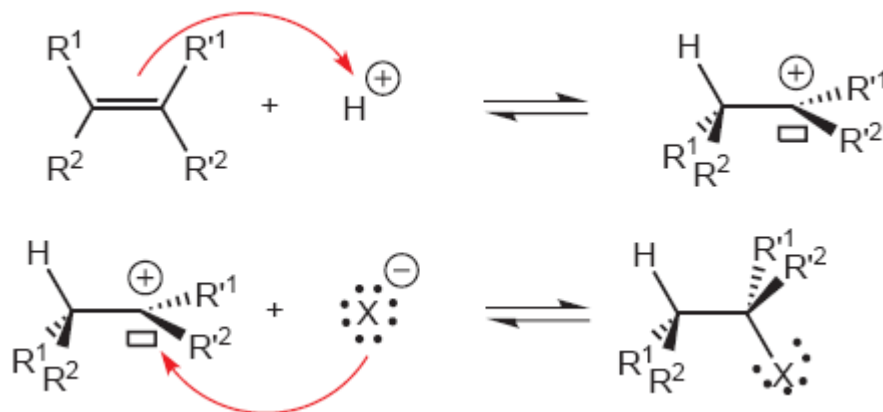
Exemple:



2. Addition des hydracides halogénés HX

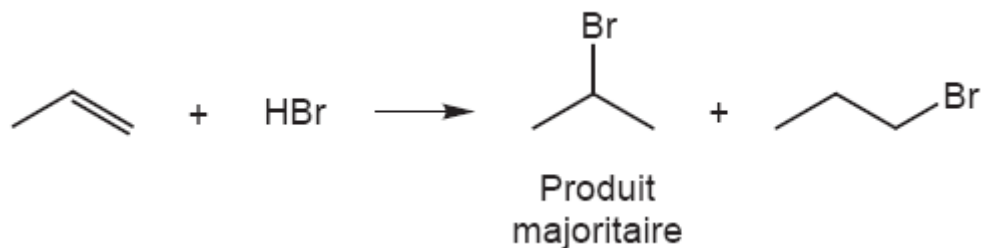
Les **hydracides halogénés** HCl, Hbr, HI s'additionnent directement sur les doubles liaisons, pour donner un **dérivé monohalogéné saturé**.

L'électrophile est l'ion **H⁺**, résultant de la dissociation de HX en H⁺ et X⁻.



Si l'environnement de la double liaison est dissymétrique, la réaction peut donner deux produits différents selon le sens de l'addition. On observe cependant qu'un des deux composés obtenus est majoritaire: on dit que la réaction est **régiosélective** (à ne pas confondre avec régiospécifique !!!).

Exemple:



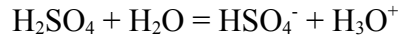
Règle de Markownikov (ou Марковников pour les russophiles)

L'addition d'une molécule dissymétrique sur une double liaison dissymétrique peut donner lieu à 2 orientations; le produit principal est celui qui se forme par l'intermédiaire réactionnel (carbocation) le plus stable.

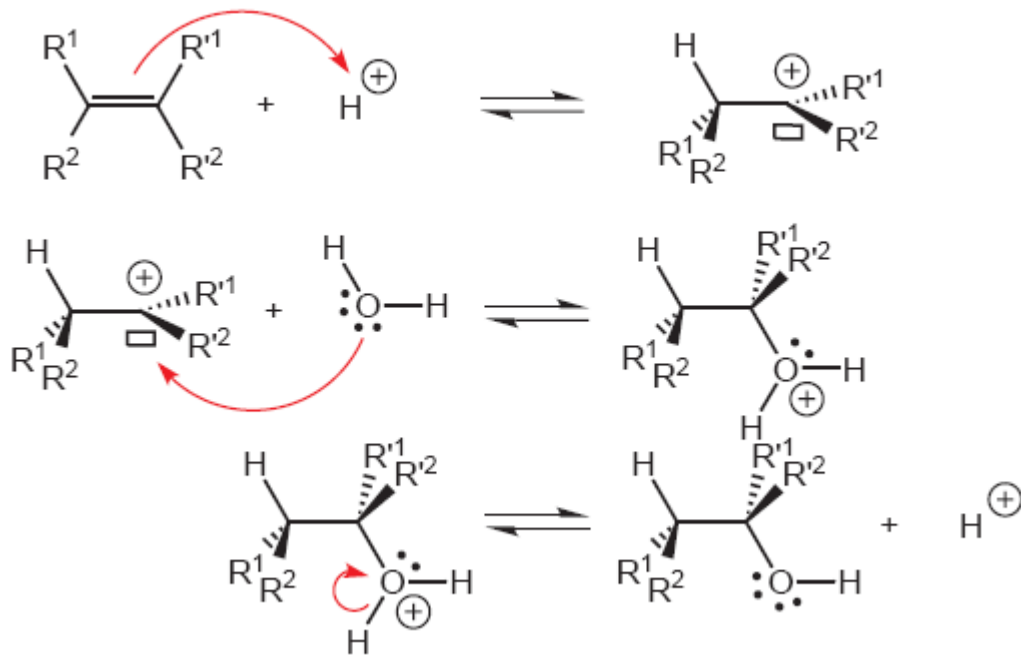
3. Hydratation = addition d'H₂O

L'électrophile est le proton H⁺.

Mais la fixation directe de l'eau sous la forme H⁺ puis OH⁻ n'est pas possible car l'eau n'est pas un acide assez fort pour protoner la double liaison qui est une base extrêmement faible. La réaction n'a donc lieu qu'en présence d'un acide fort tel que l'ion H₃O⁺ présent dans une solution d'acide sulfurique H₂SO₄ ce dernier jouant un rôle de **catalyseur**.



L'hydratation s'effectue alors en 3 étapes:



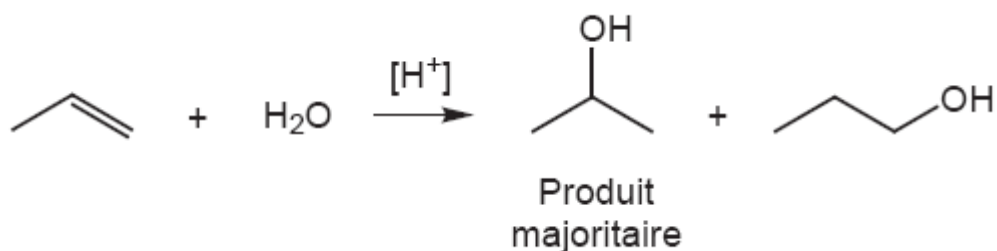
La première étape consiste en une **protonation** de la double liaison par l'acide sulfurique et conduit à la formation d'un **carbocation**.

Lors de la deuxième étape, l'**eau** joue le rôle de **réactif nucléophile** et va se fixer sur le carbocation par l'un de ses doublets non liants.

Lors de la troisième étape, il y a élimination d'un proton facilitée par l'existence d'un déficit électronique sur l'oxygène. Le proton éliminé remplace celui que l'acide sulfurique a initialement fourni (le catalyseur n'est pas consommé).

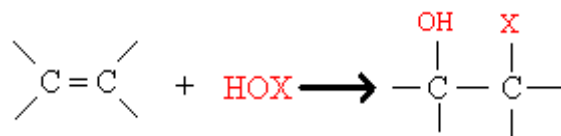
La règle de **Markownikov** s'applique au moment de la formation du carbocation et le sens de l'addition lui est conforme : l'hydrogène se fixe sur le carbone le moins substitué et le groupe OH sur l'autre.

Exemple:



4. Addition d'un acide hypohalogéneux HOX

Les acides de la forme HOX appelés **acides hypohalogéneux**, essentiellement l'acide hypochloreux et l'acide hypobromeux, s'additionnent aux doubles liaisons selon le schéma:



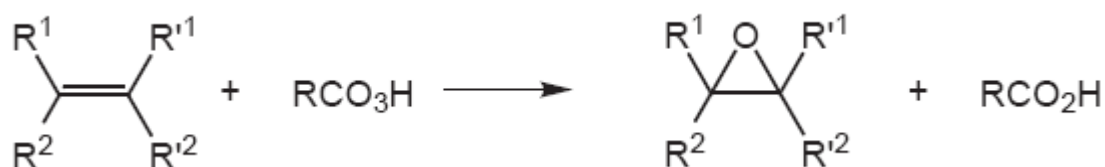
Il se forme une **halohydrine**.

La réaction est régiosélective : on obtient principalement l'halohydrine résultant de la fixation de X sur le carbone le moins substitué et de OH sur le carbone le plus substitué.

Cette réaction est également **stéréosélective**, c'est une **TRANS ADDITION**.

5. Oxydation sans coupure de la chaîne : époxydation et hydroxylation

L'action d'un peroxyde $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{H}$ sur un alcène conduit à la formation d'un **époxyde**.



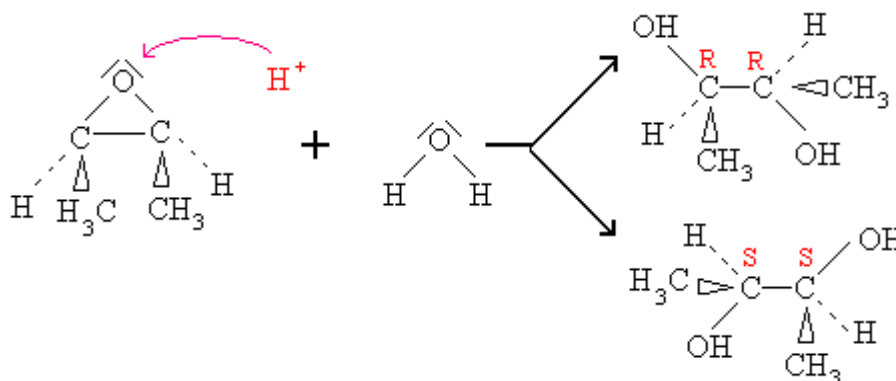
Exemple: Oxydation du cyclohexène par un peroxyde carboxylique



L'époxydation s'effectue préférentiellement sur la double liaison la plus substituée.

Les époxydes sont très réactifs. Ils peuvent, en particulier, être hydrolysés en milieu acide.

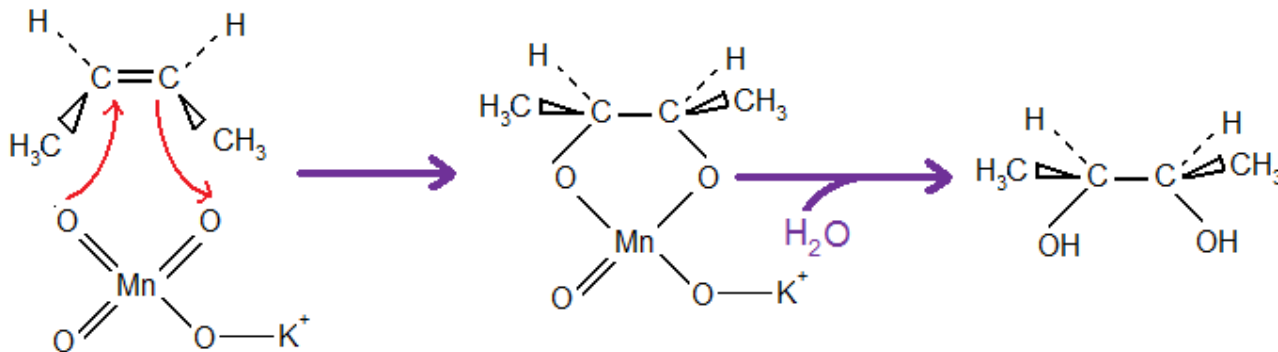
Le bilan global de la transformation d'une double liaison en glycol est la trans addition stéréospécifique de 2 groupes hydroxyle OH.



6. Oxydation par le permanganate de potassium

Le permanganate de potassium KMnO_4 en solution aqueuse diluée à froid et en milieu neutre réagit avec les alcènes.

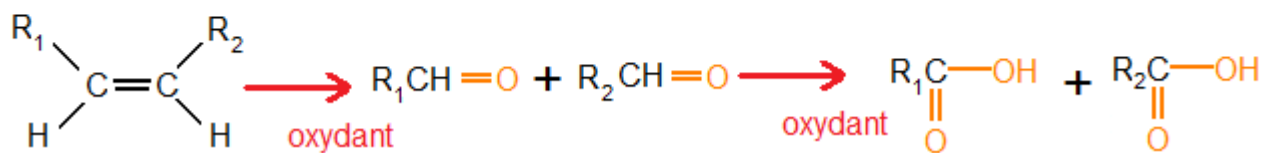
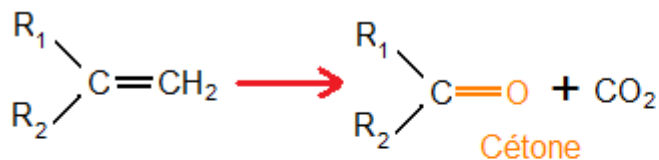
C'est une **CIS ADDITION stréréospécifique** qui s'explique par la formation initiale d'un intermédiaire cyclique entre la double liaison et l'ion MnO_4^- .



IV. Oxydation avec coupure de chaîne

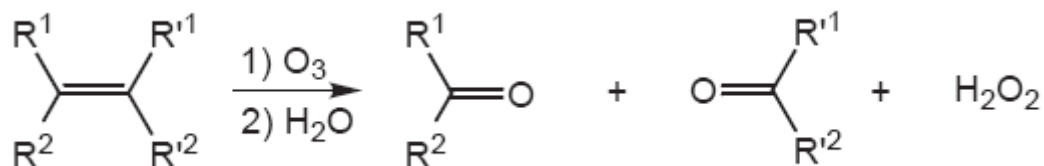
1. Coupure oxydante des alcènes

En présence d'oxydants plus brutaux comme le permanganate de potassium en solution concentrée et à chaud ou le bichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en milieu sulfurique (mélange sulfo-chromique). La double liaison est coupée et un atome d'oxygène se fixe sur chacun des deux carbones éthyléniques. Un carbone doublement lié portant 2 groupements alkyles se transforme ainsi en fonction **cétone**, mais si il porte un hydrogène (ou 2), il se transforme en fonction **aldéhyde**. En ce dernier cas, par suite de la très grande oxydabilité des aldéhydes, celui-ci se transforme habituellement en acide carboxylique.



2. Ozonolyse

L'ozone est un gaz de formule O_3 que l'on obtient en petite quantité (environ 3 à 4%) par la réaction $3\text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{O}_3$

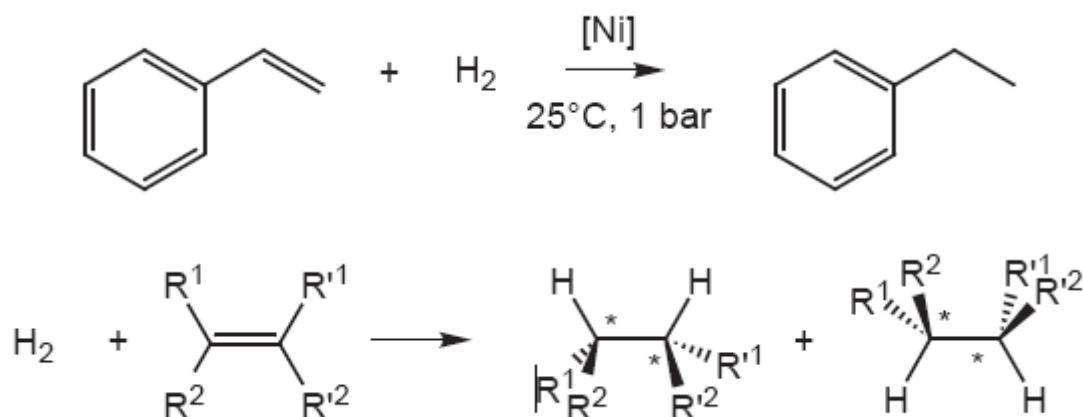


On peut ajouter du Zn à la réaction (création d'un milieu réducteur) pour éviter une oxydation éventuelle des aldéhydes en acide par le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2).

V. Réaction d'hydrogénation des alcènes

On s'intéresse ici à l'**hydrogénation catalytique** des alcènes. La réalisation des transformations correspondantes nécessite cependant l'emploi d'un catalyseur, le plus souvent métallique (exemples : nickel, platine ou palladium). Ces catalyseurs sont préparés de façon à ce qu'ils possèdent une grande surface par unité de masse.

Exemples: Hydrogénation catalytique du styrène



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. En revanche, l'addition de dihydrogène peut provoquer l'apparition de deux centres asymétriques ; l'addition du dihydrogène est **stéréosélective**. Elle s'effectue en **SYN**, c'est-à-dire que 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**.