

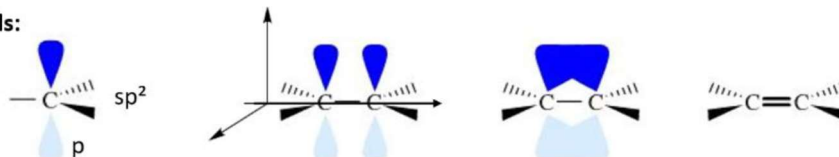
Les alcènes

On se retrouve aujourd'hui pour le meilleur cours de chimie : les alcènes ! Ce sont beaucoup de réaction, mais essayez de comprendre les mécanismes en faisant des parallèles avec les premiers cours et ça rentrera tout seul. Ne prenez pas peur, la fiche semble longue mais il y a tout, avec des petites explications en plus. Je vous ferai une fiche de cours plus synthétique ainsi qu'une fiche récap de la réactivité des alcènes.

Les **alcènes** (=hydrocarbures éthyléniques = oléfines) sont des hydrocarbures insaturés qui comportent au moins une double liaison C=C.

Le carbone est hybridé sp^2 , et comporte donc 3 orbitales hybrides de type sp^2 et une orbitale p pure.

Rappels:



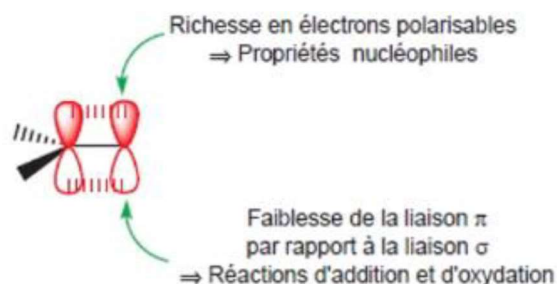
Longueurs moyennes des liaisons:	C-C 1,54 Å
	C=C 1,34 Å

Energies de liaison:

	C-C	C=C	Liaison π
kJ.mol^{-1}	347	615	268

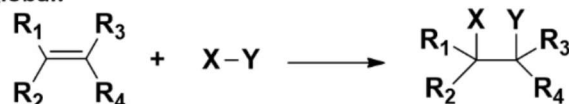
Lorsqu'on compare la valeur de la liaison simple (liaison σ) avec celle de la liaison double (liaison σ + liaison π), on se rend compte que la liaison π est **énergétiquement plus faible** que la liaison σ , et donc plus fragile.

Cette fragilité est à l'origine de la réactivité des alcènes : réactions **d'additions** et **d'oxydation**. La densité électronique importante de cette liaison π rend cette double liaison polarisable, et lui confère ainsi des **propriétés nucléophiles**.



1. Réactions d'addition

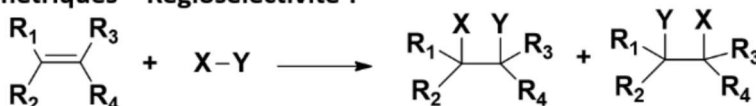
Additions, bilan global:



Si l'on a un alcène tétra-substitué auquel on veut additionner le molécule X-Y, on va se confronter aux questions suivantes :

→ **Lorsque les alcènes ne sont pas symétriques** (les deux côtés sont différents), il y aura des problèmes de **régiosélectivité** : où vont s'insérer X et Y ?

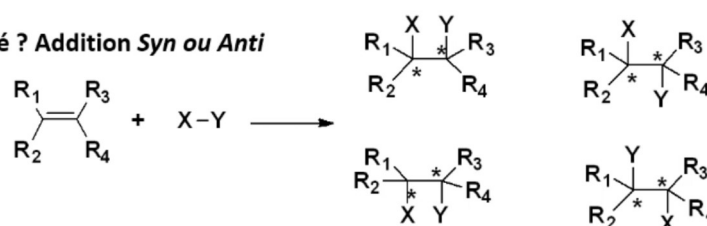
Alcènes non symétriques – Régiosélectivité ?



Par exemple dans cette molécule-là, le X peut se positionner soit à droite soit à gauche, et idem pour le Y. *

→ **On peut aussi se poser la question de la stéréospécificité** : est-ce qu'on va avoir une **syn** addition (X et Y du même côté) ou alors une addition en anti (X et Y de part et d'autre du plan de la double liaison) ?

Stéréospécificité ? Addition Syn ou Anti



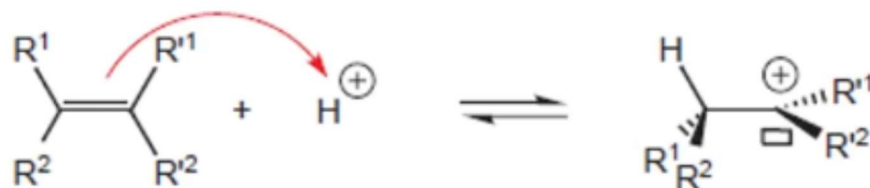
Il y a donc un grand nombre de possibilités en termes de régiosélectivité et de stéréospécificité.

a) Addition des acides halogénés HX

Première étape : H-X se dissocie en H^+ et X^- en solution. On va donc avoir une attaque nucléophile de l'alcène (riche en électrons donc nucléophile) sur le proton (pauvre en e^- donc électrophile), qui va former un **carbocation**. (N.B. : La flèche qui montre le mécanisme réactionnel va toujours du site le plus riche en électrons vers le site déficitaire en électrons et on se souvient que c'est le nucléophile qui attaque l'électrophile TOUJOURS)

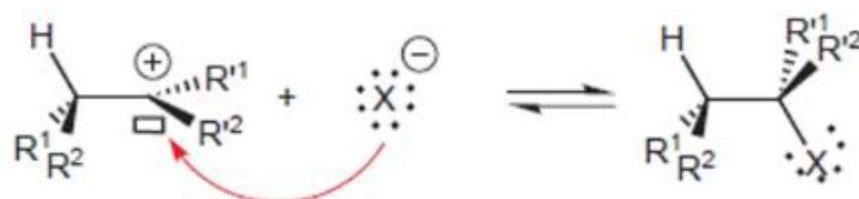
Dans cet exemple, il se forme à droite, mais il peut aussi former à gauche.

C'est donc une question de régiosélectivité : il se forme toujours préférentiellement le carbocation **le plus stable thermodynamiquement** ++
C'est ce que l'on appelle la **règle de Markovnikov +++**.

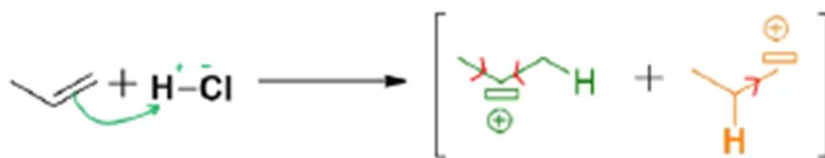


Rappel : La stabilité des carbocations est fonction de **la substitution du carbone**. Plus il est substitué, plus il va recevoir d'effets inductifs donneurs par ces groupements (sauf s'il est substitué par des groupements plus électropositifs que lui bien sûr) et donc plus il est stable.

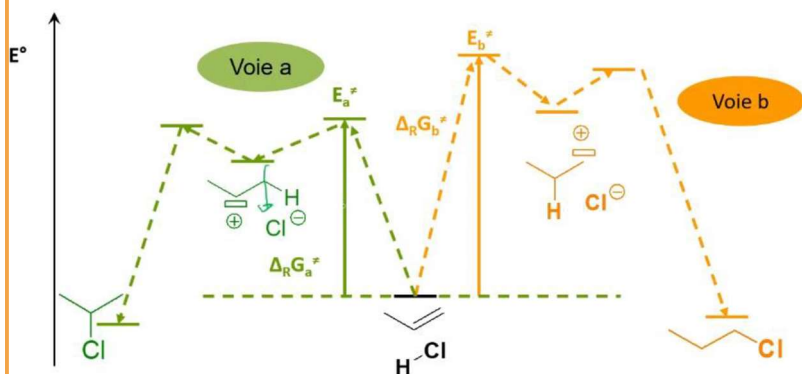
Seconde étape : L'anion halogénure X^- (nucléophile) va venir attaquer le carbocation pour former s'additionner.



Dans cet exemple, la **double liaison** va venir attaquer le **H-Cl**, et l'hydrogène peut soit s'additionner à **gauche** (donc former le carbocation représenté sur la droite), soit à **droite**



(et former le carbocation représenté sur la gauche). On a ici **deux carbocations possibles**. Or, le carbocation de **gauche** bénéficie **des effets inductifs donneurs** de deux groupements alkyl qui vont venir compenser la charge + et donc **le stabiliser davantage par rapport à celui de droite** qui ne reçoit des effets inductifs donneurs que d'un seul groupement alkyl.



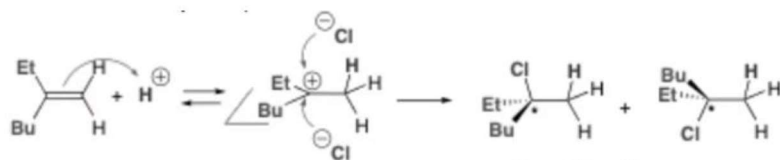
Le carbocation de **gauche** est plus stable que celui de **droite** (**Ea du carbocation de gauche inférieure**).

La réaction est sous **contrôle cinétique** et l'étape déterminante d'un point de vue cinétique est la **formation du carbocation**.

D'après le postulat de Hammond, plus le carbocation est stable, plus la **vitesse de sa formation sera élevée**. Car plus il est stable, plus son niveau d'énergie sera

bas. Donc l'intermédiaire réactionnel (donc la structure est la plus proche du carbocation) aura aussi un niveau d'énergie bas et sera ainsi plus facile à atteindre (puisque l'Ea sera faible).

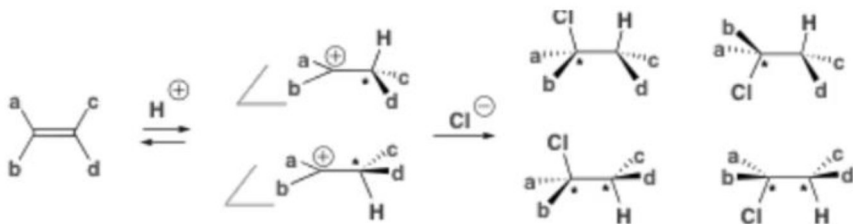
Lorsqu'on a un alcène non-symétrique, le proton H^+ va s'additionner et former carbocation le plus stable en majorité. Comme les carbocations sont plans, on peut avoir une **attaque du chlore sur la face supérieure ou sur la face inférieure**. Ces deux attaques sont **équiprobables**, d'où l'obtention d'un mélange racémique.



Enantiomères

Mélange racémique

Si cette fois-ci nous avons 4 groupements différents : deux carbocations peuvent potentiellement se former.



Lors de l'attaque de l'halogène, on pourra former deux produits à partir de chaque carbocation (l'halogène peut s'additionner au-dessus ou en dessous). On a donc **4 stéréo-isomères possibles** (uniquement si la régiosélectivité de formation du carbocation est

totale *cad si le proton ne peut s'additionner seulement d'un côté*, sinon, on se retrouverait avec 8 produits car on aurait aussi deux autres carbocations qui se formeraient du côté droit de la liaison).

De par le passage par un intermédiaire plan, la réaction n'est **ni stéréospécifique ni stéréosélective**.

Récap : *réaction régiosélective, sous contrôle cinétique*

Première étape : HX se dissocie et l'alcène réagit avec le proton H^+ pour former un carbocation (étape cinétiquement déterminante)

Deuxième étape : l'ion halogénure X^- attaque le carbocation plan, et s'additionne de part et d'autre de ce dernier.

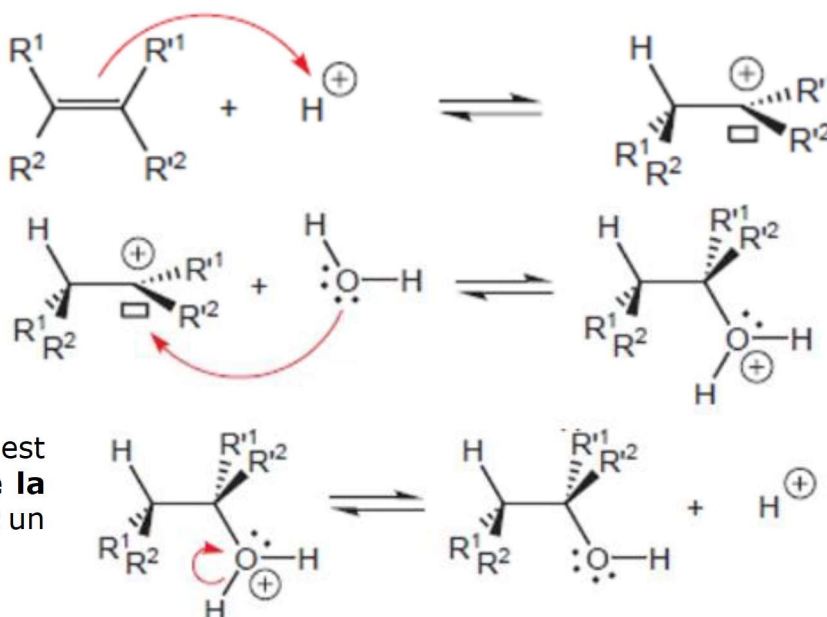
b) Addition d'eau en milieu acide, ou hydratation des alcènes

Le mécanisme est **similaire à celui des acides halohydriques (HX)**, et la régiosélectivité de la réaction obéit aussi à **la règle de Markovnikov**.

Première étape : L'acide (H^+) va réagir avec l'alcène pour former le **carbocation plan**.

Deuxième étape : L'eau va jouer le rôle de **nucléophile** grâce aux DNL de l'oxygène et va venir **attaquer le carbocation** et s'insérer, sur la face supérieure ou inférieure, sous forme protonée.

Troisième étape : Le proton, qui est un catalyseur, est régénéré **à la fin de la réaction**. L'alcène hydraté formera donc un **alcool**.



La réaction se fait donc avec une **catalyse acide** ++ : il participe à la réaction mais n'entre pas dans le bilan.

Récap : catalyse acide, *régiosélective*

Première étape : l'alcène réagit avec le catalyseur pour former un carbocation.

Deuxième étape : l'eau attaque le carbocation

Troisième étape : le proton est régénéré en fin de réaction. On aboutit à la formation d'un alcool

ATTENTION : en présence d'eau et d'acide nucléophile (HCl), le Cl s'additionne sur l'alcène. Cette réaction est sous contrôle **CINETIQUE**.

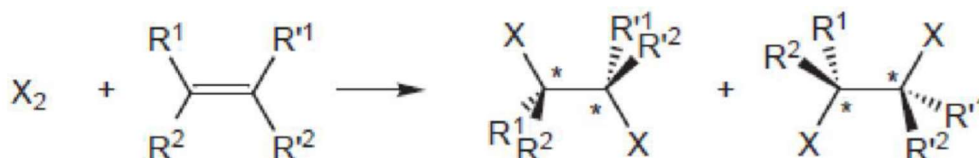
Si on est en présence d'eau et d'acide non nucléophile (H₂SO₄), l'eau s'additionnera et hydratera l'alcène.

c) Addition de dihalogènes X₂

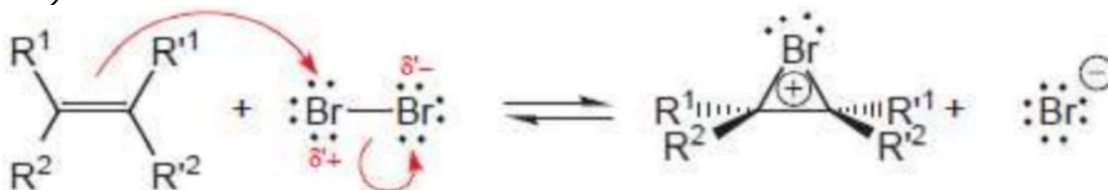
ATTENTION : La réaction est :

- **Totale** lorsque le **dichlore Cl₂** et le **dibrome Br₂** sont utilisés
- **Incomplète** lors de l'addition du **diiodo I₂**.

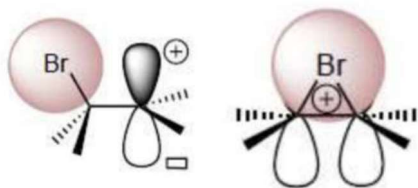
Bilan global :



Première étape : formation de l'**ion intermédiaire bromonium** (étape cinétiquement déterminante).



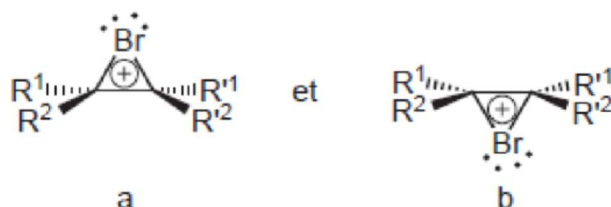
La molécule de Br₂ est non polarisée (car composée de deux atomes identiques). Cependant, à proximité d'une molécule avec une forte densité électronique (comme les alcènes), on a l'apparition d'un **dipôle induit** (un Br va devenir δ⁺ et un autre δ⁻ qui devient un bon groupement partant). *Faites des liens avec les cours précédents*



On va avoir dans un premier temps une **attaque nucléophile** sur Br₂ et formation de l'ion intermédiaire **ponté** bromonium (pas de carbocation ici ATTENTION, et seulement si on utilise du dibrome).

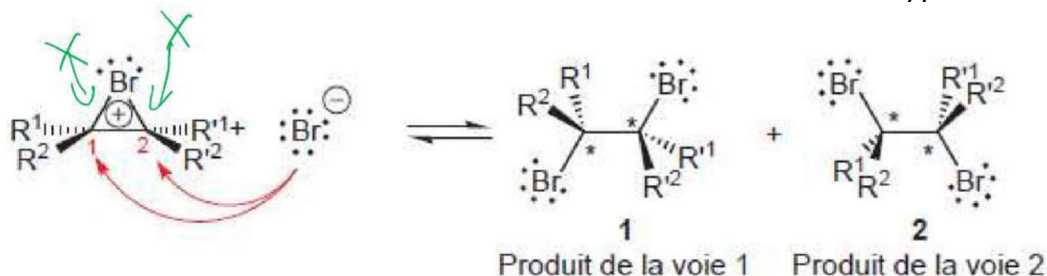
L'atome de Br est suffisamment volumineux pour permettre un **recouvrement orbitalaire favorable**, avec l'orbitale 2p vacante de l'atome de carbone porteur de la charge positive, pour former une espèce pontée plus **stable** que le carbocation.

Lorsque l'on forme l'ion ponté, on a la possibilité de former l'ion bromonium sur la face supérieure ou sur la face inférieure de l'alcène de manière équiprobable.



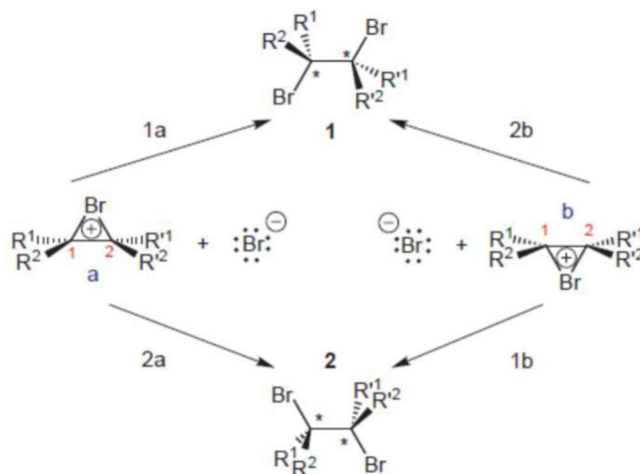
Cette formation va déterminer une **sélectivité anti** de la réaction d'addition des halogènes sur les alcènes (l'ion Br^- ne va pouvoir attaquer que sur la face opposée d'où se trouve le Br qui forme l'ion ponté du fait de l'encombrement électronique, donc en anti).

Seconde étape : attaque de l'ion bromure Br^- sur l'ion intermédiaire bromonium sélectivement en **anti** sur les deux sites 1 et 2 suivant une réaction de type **$\text{S}_{\text{N}}2$** .



La réaction est **stéréosélective** et **stéréospécifique** : on aboutit à un mélange racémique.

On ne sait pas distinguer quel Br a été introduit en premier : ils sont tous les deux identiques et finalement, on a la formation **uniquement** de deux produits même si l'on a deux **intermédiaires distincts** comme on peut le voir ci-contre.



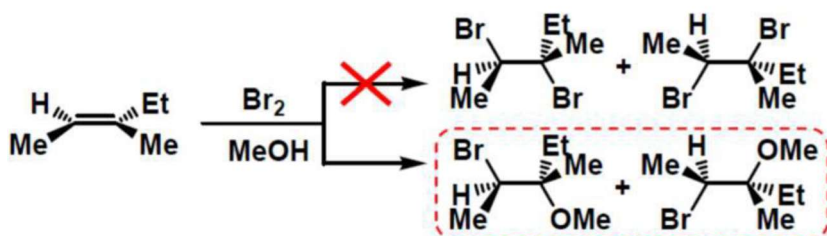
Récap : mélange racémique, **stéréospécifique** (trans-addition)

Première étape : Formation de l'intermédiaire ion bromonium ponté (cinétiquement déterminant)

Deuxième étape : Attaque de l'ion bromure Br^- sur l'ion brominium

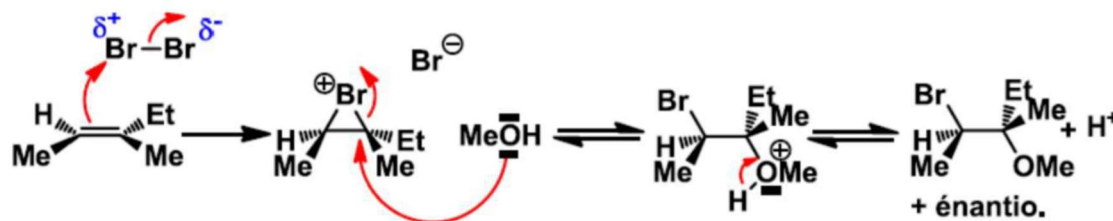
d) Addition de dihalogènes X_2 en présence de solvant polaire protique

Lorsque l'on fait la réaction de dibromation en présence de méthanol (solvant protique entrant en compétition avec le dihalogène), on n'obtiendra pas le dérivé dibromé mais un dérivé **monobromé** avec **l'addition du méthanol** sur la molécule.



En effet, la **1^{ère} étape** a lieu comme précédemment (formation de l'ion ponté).

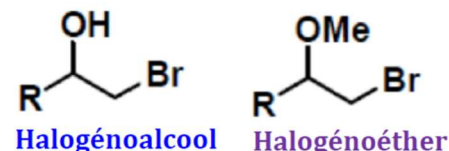
En revanche (suivez bien avec la réaction ci-dessous), lors de la **2^{de} étape**, le solvant qui est largement excédentaire par rapport au Br^- , va pouvoir agir plus facilement et va jouer le rôle de **nucléophile**. Ici, notre alcool, du fait de la présence de 2 DNL, va venir attaquer en anti du Br pour former un premier intermédiaire protoné qui va perdre son proton.



Évidemment, l'attaque sur l'autre carbone est équiprobable et donc on obtient un mélange de deux énantiomères (**mélange racémique**).

Ces conditions permettent de former :

- des **halogénoalcools** en présence **d'eau**
- des **halogénoéthers** en présence **d'alcool**



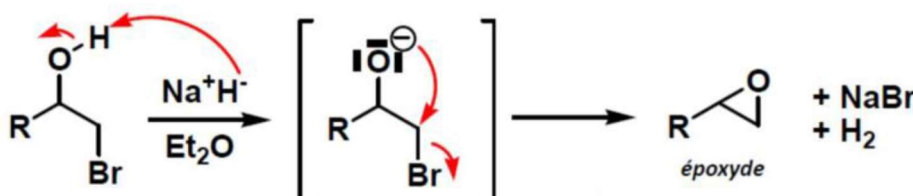
Récap : *mélange racémique, stéréospécifique (trans-addition)*

Première étape : Formation de l'intermédiaire ion bromonium ponté (cinétiquement déterminant)

Deuxième étape : Attaque de l'alcool sur l'ion brominium

Les **halogénoalcools** (= **halohydrines**) sont des composés importants en synthèse organique car ils vont permettre notamment d'accéder à la formation **d'époxydes**.

Les alcools sont des composés qui comportent un H relativement acide qui va pouvoir être arraché par une base forte (de type NaH) et former des alcoolates qui vont pouvoir réagir de façon **intramoléculaire** pour faire une attaque nucléophile et éliminer le Brome (bon nucléofuge). On forme ainsi un **époxyde** dans notre molécule.

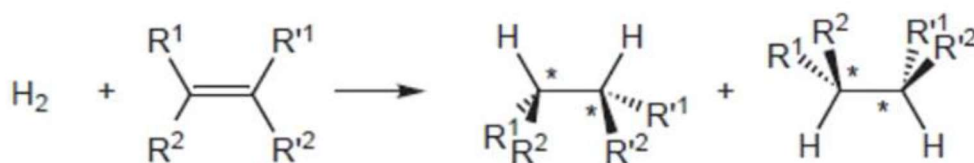


e) (di)Hydrogénation catalytique des alcènes

Les réactions d'addition de dihydrogène H_2 sur les alcènes sont **thermodynamiquement favorisées**. La réalisation de ce type de transformation nécessite cependant l'emploi d'un catalyseur, qui a pour but **d'abaisser l'Ea** de la réaction et de l'accélérer fortement. Ceux couramment utilisés sont le *Palladium sur charbon* « **Pd/C** » (le plus fréquent), le *Nickel de Raney* « **Ni Ra** » et le *Dioxyde de platine* « **PtO₂** ».

Un atome d'hydrogène s'additionne de part et d'autre de la double liaison (**addition symétrique**) : on n'a pas de problème de régiosélectivité.

Cette réaction est **stéréosélective**. En effet, on est en présence d'une addition en **syn**, c'est-à-dire que les deux atomes d'H s'additionnent du même côté du plan de l'alcène. *(Bon je sais, ces notions de régiosélectivité et stéréosélectivité sont un peu flou, mais le Pr. Azoulay n'accorde pas beaucoup d'importance. Retenez juste que lorsqu'on a une contrainte syn/anti, c'est stéréosélectif ou stéréospécifique en fonction de la réaction.)*



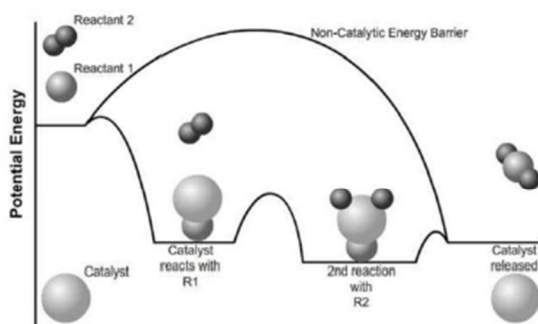
Aparté catalyse :

En abaissant l'énergie d'activation de la réaction, il va permettre à la réaction de se faire de manière plus rapide en condition normale de température normale (*cc l'enzymo en bioch*)

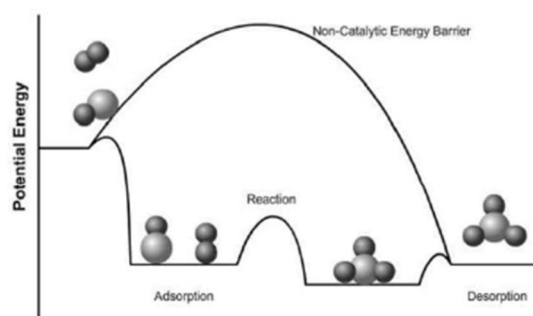
On distingue deux types de catalyseurs :

→ **Homogènes** : ils ne forment qu'une seule phase avec les réactifs et sont donc solubles dans le solvant de la réaction.

→ **Hétérogènes** : lorsqu'ils se trouvent dans une autre phase que les réactifs et sont donc non solubles dans le solvant de la réaction.



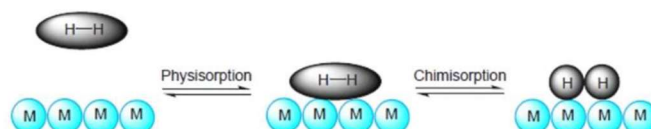
Catalyse homogène



Catalyse hétérogène

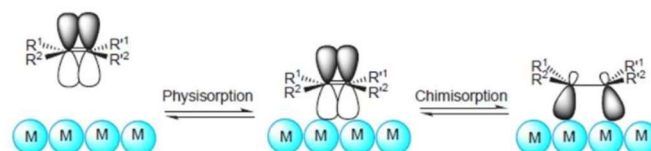
On a une *première étape* de **physiorption** : les deux composés se rapprochent l'un de l'autre.

Adsorption H_2



Puis (ATT le prof considère cette étape comme la première *mais ne vous prenez pas trop la tête avec ça, on va lui demander confirmation pour les qcms*), la chimisorption des réactifs sur la surface métallique amoindrit les liaisons chimiques et déforme les molécules, les rendant ainsi plus réactives.

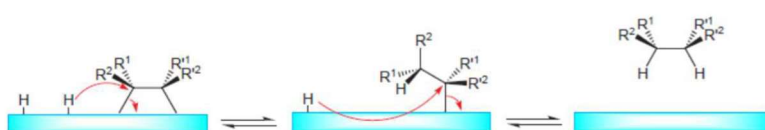
Adsorption alcène



La molécule de H_2 va dans un **second temps** s'adsorber sur la surface du catalyseur puis va se dissocier en deux atomes de H (qui sont faiblement solubles sans catalyseur, bloquant donc la réaction).

En parallèle, nous allons observer une **adsorption de l'alcène** sur la surface du catalyseur et donc une fragilisation de la liaison π .

À ce moment-là, il va pouvoir y avoir réaction (**3^{ème} étape, mais 2^{ème} pour le prof**) entre notre alcène et notre H_2 également adsorbé : **syn-addition** des deux H.

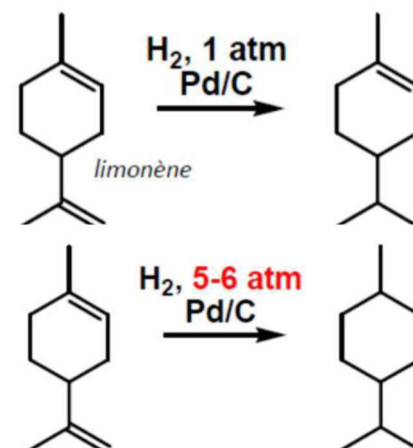


Attention à ne pas confondre l'adsorption (on reste à la surface) ≠ l'absorption (on pénètre).

La réaction est très sensible à l'encombrement de l'alcène qui va influencer son approche de la surface du métal. Plus l'alcène est **substitué**, plus la réaction d'hydrogénation réclame une **pression d'H₂ élevée** (car plus difficile à réaliser). L'hydrogénation peut donc être **régiosélective**.

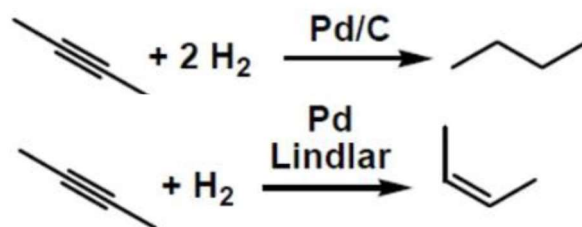
En effet, si on regarde la molécule de limonène ci-contre, on a une double liaison di substituée terminale et une double liaison tri substituée à l'intérieur d'un cycle. La double liaison di substituée est beaucoup moins encombrée et va donc pouvoir s'hydrogéner à **pression atmosphérique** tandis que la double liaison tri substituée n'est pas attaquée du fait de l'encombrement stérique.

En l'occurrence, si on **augmente la pression** (on ne travaille plus à pression atmosphérique mais à des pressions beaucoup plus importantes), on va pouvoir hydrogéner les deux doubles liaisons.



Les alcynes peuvent également subir une dihydrogénation pour conduire directement aux **alcane**s en présence de catalyseur.

Il est possible de **s'arrêter à l'alcène** intermédiaire en utilisant un catalyseur « empoisonné » : le **Palladium de Lindlar** (catalyseur dont on a réduit la réactivité). Dans ce cas, la réaction est **stéréosélective** et permet l'obtention **d'alcènes de type Z** (du fait de la syn-addition des atomes d'H).



Récap : **stéréosélective**, peut être **régiosélective**, thermodynamiquement favorisé

Etape 0 : Physisorption

Première étape : Chimisorption du H₂ et adsorption de l'alcène

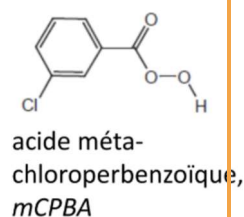
Deuxième étape : Syn-addition des 2 H sur l'alcène

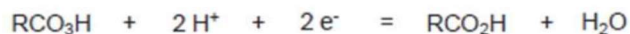
2. Réactions d'oxydation

Le nuage électronique π des alcènes est sensible à l'action de nombreux agents oxydants. Les mécanismes de ces réactions sont mal connus et ne seront pas abordés (*mais on retient que **alcène + agent oxydant = époxyde***).

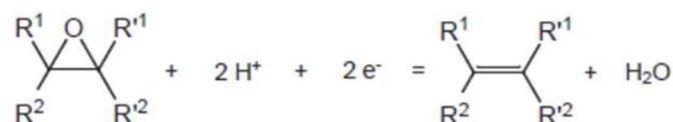
a) Formation d'époxydes

Cette réaction nécessite l'utilisation des peracides (RCO₃H), le plus couramment utilisé étant le **mCPBA** (*acide méta-chloroperbenzoïque*). On observe pour ces molécules une fonction peracide, qui à la différence des acides, contient une liaison O-O en plus.





Ces peracides vont pouvoir régir suivant une **réaction d'oxydoréduction** pour former des époxydes.

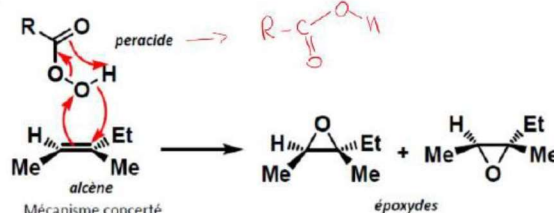


Comme précédemment, l'addition de l'atome d'O peut avoir lieu sur n'importe quelle face de l'alcène. On aura toujours un **mélange racémique**.

Bilan de la réaction :

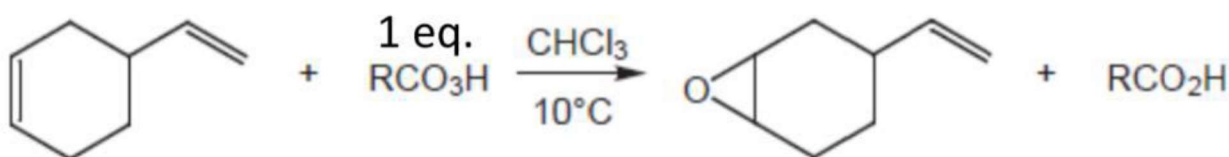


Mécanisme :



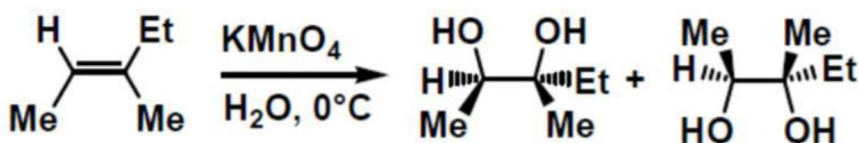
La réaction d'époxydation est donc **stéréosélective** : La stéréochimie de la double liaison est **conservée** lors de l'oxydation puisque c'est un mécanisme concerté et qu'il n'y a pas d'intermédiaire carbocation. REEXPLIQUER

On peut observer une certaine **régiosélectivité** : lorsque l'on est en défaut d'agent oxydant, l'époxydation s'effectue préférentiellement sur la **double liaison la plus substituée** car c'est celle qui est la plus riche en électrons.



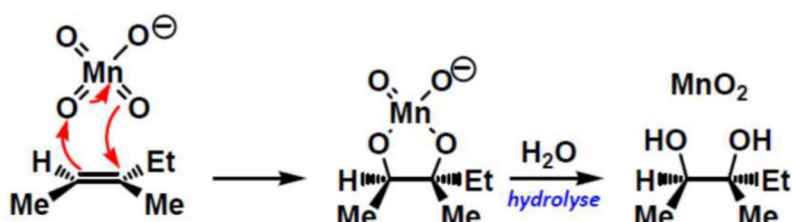
b) Dihydroxylation

On peut utiliser d'autres agents oxydants pour former directement des **diols** (deux fonctions alcools l'une à côté de l'autre) et non plus des époxydes.



Pour la di-hydroxylation, peut utiliser :

- **KMnO₄ à froid** (permanganate de potassium) qui va permettre une **syn-di-hydroxylation**
- **OsO₄ en conditions réductrices** (tétroxyde d'osmium).



On a dans un premier temps MnO₄ qui va venir s'additionner sur la face supérieure ou inférieure de l'alcène de façon **équiprobable (donc on a un mélange racémique)**.

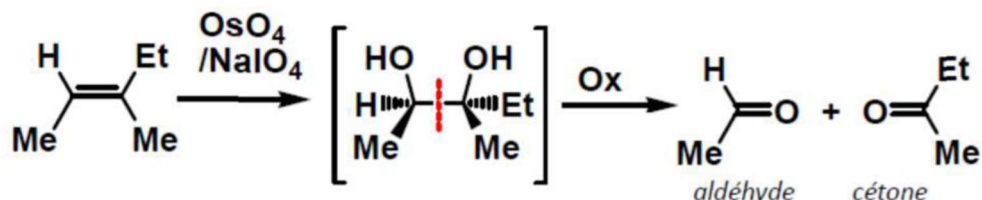
La réaction est similaire avec OsO₄.

c) Coupures oxydantes

Ces coupures oxydantes aboutissent à la formation de dérivés carbonylés.

- **OsO₄ et NaIO₄**

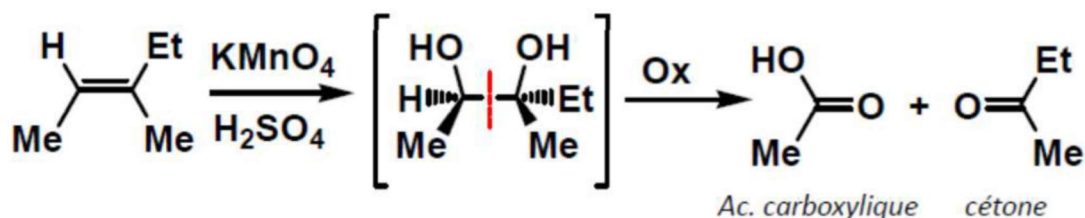
On a dans un premier temps la formation d'un diol (via OsO₄) qui va ensuite être coupé par clivage oxydant (via NaIO₄) pour donner un **aldéhyde** (côté mono-substitué) et une **cétone** (côté di-substitué). Cette oxydation est de type **douce** : on s'arrête à l'aldéhyde (on ne va pas jusqu'à l'acide carboxylique).



- **KMnO₄ concentré en milieu acide**

Cette oxydation est de type **forte** : on a une suroxydation de l'aldéhyde en **acide carboxylique** lorsque les conditions le permettent (alcène monosubstitué).

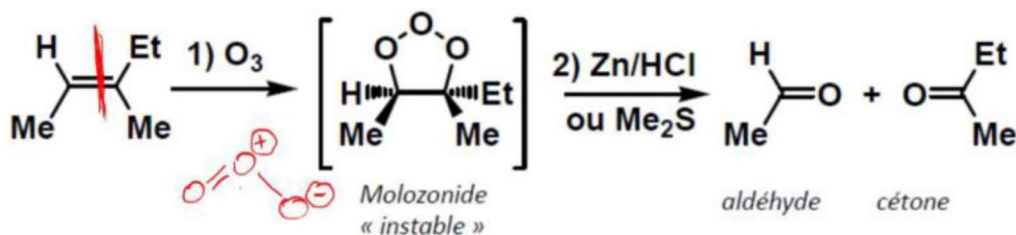
La partie où l'alcène est di-substitué ne peut pas s'oxyder davantage et restera une **cétone**.



- **O₃ : seul ou en milieu réducteur**

L'ozone O₃ est un oxydant puissant. *Il peut servir par exemple à stériliser l'eau (on l'utilise à la place de chlore dans certaines piscines puisqu'il provoque moins de réactions allergiques).*

L'ozone va venir s'additionner à l'alcène permettant la formation d'un **intermédiaire molozone** instable qui subit, dans un second temps, une coupure oxydante pour former des **cétones** et des **aldéhydes**.



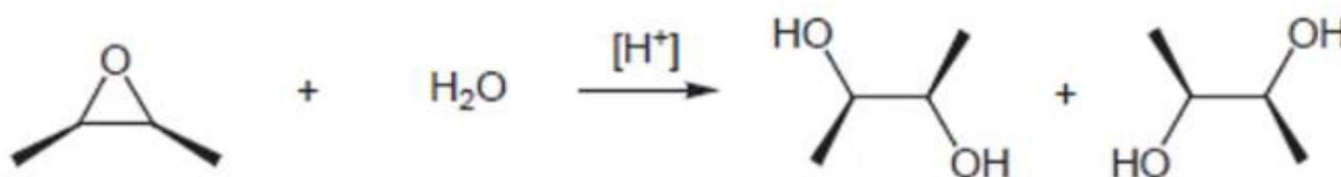
La coupure peut être réalisée en milieu réducteur (Zn/HCl ou Me₂S) et permet de s'arrêter aux aldéhydes sans suroxydation : c'est **l'ozonolyse réductrice** (comme ci-dessus). En leur absence, on a une suroxydation et l'acide carboxylique est formé : c'est **l'ozonolyse oxydante**.

3. Ouverture des époxydes

Ces époxydes peuvent être ouverts pour donner lieu à de nouvelles fonctions.

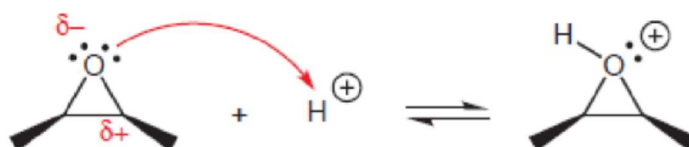
a) En milieu acide

Bilan général :

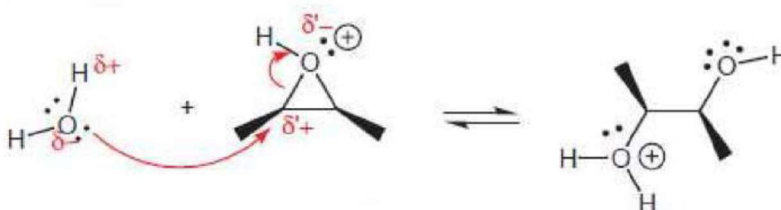


Première étape : protonation de l'éther-oxyde (= époxyde).

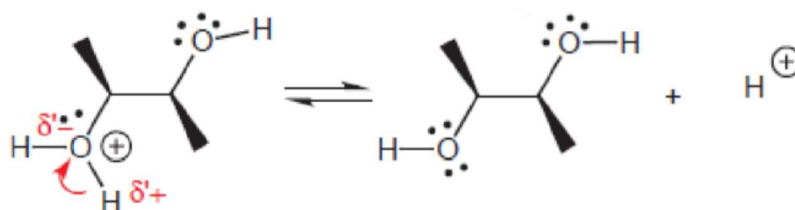
La présence des 2 DNL va permettre l'attaque du proton pour former une **espèce activée (activation électrophile)** que l'eau va pouvoir venir attaquer et ouvrir.



Deuxième étape : substitution nucléophile de l'eau sur l'éther-oxyde protoné selon un mécanisme de type **SN2**. C'est l'étape **cinétiquement déterminante**.



Troisième étape : déprotonation de l'alcool. On a la formation d'un **diol** et la restitution du **proton** qui va pouvoir poursuivre son *cycle catalytique* et réagir de nouveau.



Récap : *catalyse acide*

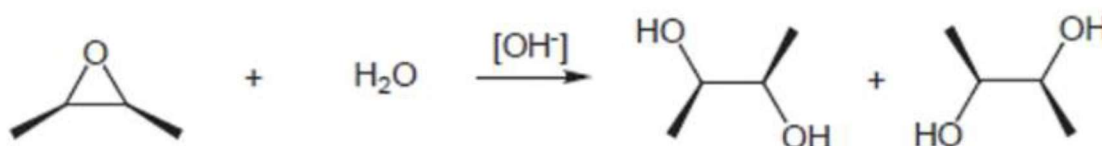
Première étape : protonation de l'époxyde

Deuxième étape : **SN2** de l'eau sur l'époxyde, étape cinétiquement déterminante

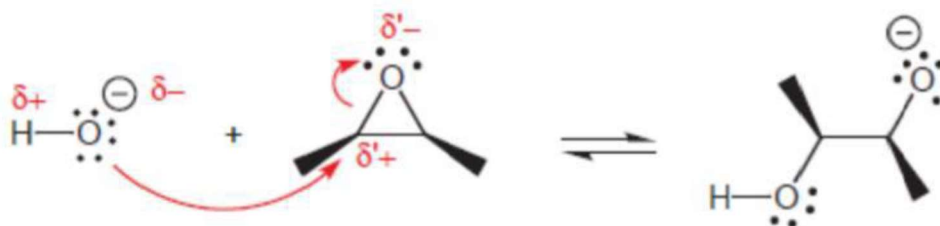
Troisième étape : déprotonation de l'alcool et formation de diols

b) En milieu basique

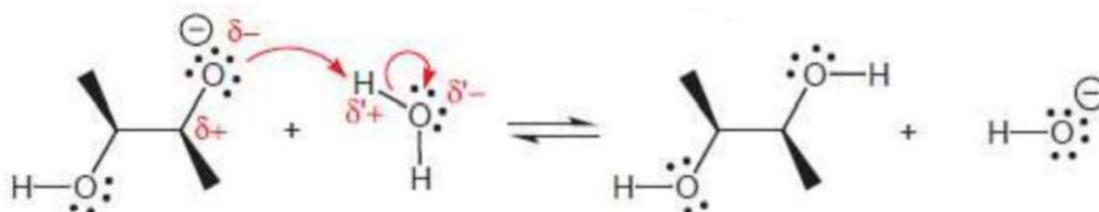
Bilan général :



Première étape : substitution nucléophile de l'ion hydroxyle (très bon nucléophile) sur l'époxyde selon un mécanisme de type **SN2**. C'est l'étape *cinétiquement déterminante* qui forme un alcoolate.



Deuxième étape : réaction acido-basique entre l'alcoolate formé et une molécule d'eau de la solution aqueuse. On a la formation d'un **diol** et la régénération de l'**ion hydroxyle** qui peut de nouveau réagir.



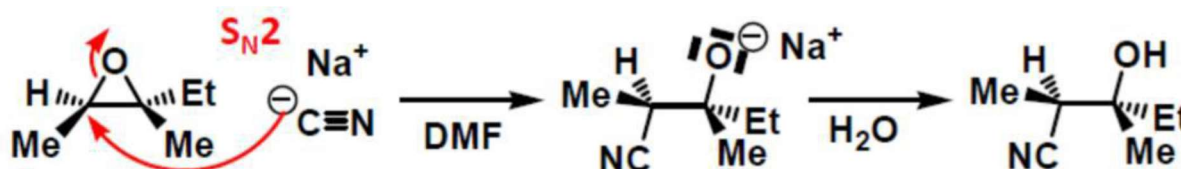
Récap : catalyse basique

Première étape : **SN2** de l'eau sur l'époxyde, étape cinétiquement déterminante

Troisième étape : réaction acidobasique entre l'alcoolate et l'eau, formation de diols et HO⁻ régénéré

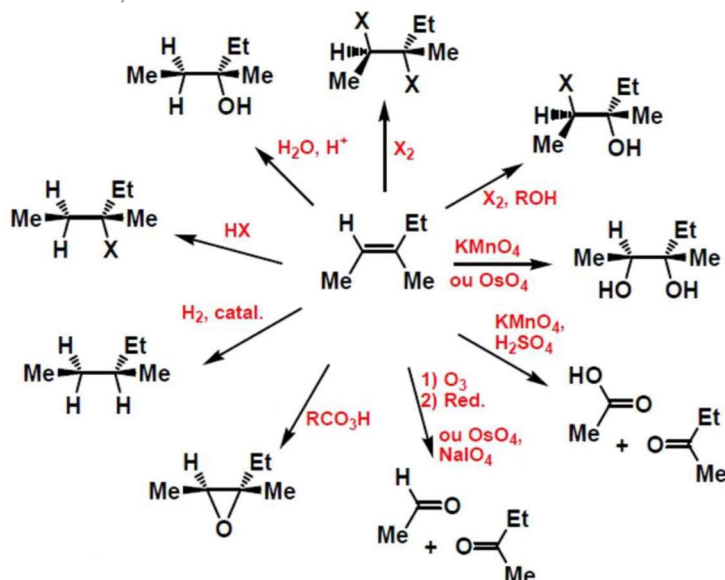
c) En présence de nucléophile fort

Le nucléophile fort attaque sur le carbone le **MOINS** substitué (critère cinétique) selon un mécanisme de type **SN2** (mécanisme concerté).



Il n'y a pas de formation de carbocation et l'attaque se fait en **anti** de l'époxyde. On forme un **alcoolate** qui va être transformé en alcool en présence d'eau. On a utilisé ici l'ion cyanure qui est un très bon nucléophile.

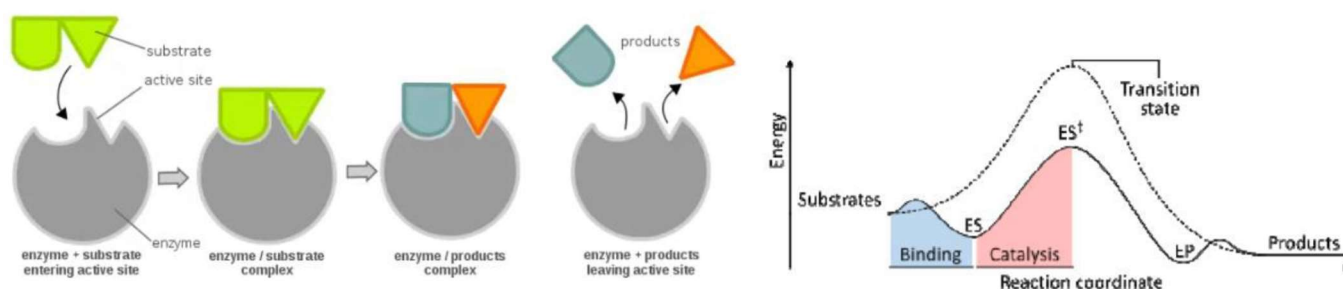
*Donc on remarque que l'ouverture d'époxyde se fait toujours selon un mécanisme de **SN2**, quelque soit le type d'ouverture.*



On a une richesse et une forte diversité des **produits** obtenus. Les alcènes sont donc des composés de départ très intéressants en chimie organique pour pouvoir produire une variété d'autres molécules et d'intermédiaires qui vont permettre de poursuivre les synthèses de produits relativement compliqués nécessitant plusieurs étapes. *(Je vous remets cette diapo recap à la fin pour que vous puissiez l'imprimer et l'accrocher en face de votre bureau, même si une fiche récap des plus géniales arrive 😊)*

Aparté la catalyse enzymatique :

Un **catalyseur chimique** (synthétique) agit sur le même principe qu'une **enzyme** (naturelle). La catalyse enzymatique est indispensable aux **organismes vivants** pour l'accélération spécifique des réactions nécessaires à leur métabolisme et à la biosynthèse.



On trouve des **enzymes** qui vont pouvoir réagir avec les alcènes pour donner lieu à un grand nombre de réactions différentes.

Les **cytochromes de type P-450** peuvent par exemple générer des époxydes en différents endroits d'une molécule, et ces époxydes peuvent être ouverts par d'autres enzymes pour former des **diols** qui vont permettre une élimination beaucoup plus facile (car beaucoup plus solubles dans l'organisme *souvenez-vous de la pharmacologie du S1*).

Et c'est finiiii ! Bravo pour être arrivé jusqu'au bout de ce cours et de la matière (snif) Dédi rapides à ceux qui m'ont permis d'être là <3

Récap de la réactivité des alcènes :

ATT : les diastéréoisomères ne sont pas représentés ici.

