

Alcènes

Programme chimie PC

Notions et contenus	Capacités exigibles
Additions électrophiles sur les doubles liaisons carbone-carbone	
Hydratation en milieu acide : conditions expérimentales, régiosélectivité, réactivité comparée des alcènes, mécanisme limite. Hydroboration d'une double liaison carbone-carbone terminale par le borane : régiosélectivité, mécanisme limite de l'addition du borane sur l'alcène : hydrolyse oxydante.	Prévoir ou justifier la régiosélectivité de l'hydratation à l'aide de la stabilité des carbocations intermédiaires. Prévoir ou justifier la régiosélectivité de l'hydroboration à l'aide des effets stériques.
Conversion de groupes caractéristiques par des réactions d'oxydo-réduction	
Hydrogénation des doubles et triples liaisons carbone-carbone en catalyse hétérogène, aspects stéréochimiques. Époxydation directe par un peroxyacide ; réactivité comparée des alcènes. Ouverture des époxydes en milieu basique : mécanisme, élaboration de diols par addition anti.	Identifier les différents types d'interactions entre le catalyseur hétérogène et les réactifs. Discuter de la régiosélectivité de l'époxydation sur un polyène. Justifier la régiosélectivité et la stéréosélectivité de l'ouverture d'un époxyde par un nucléophile, en l'absence d'activation par un acide de Lewis ou de Bronsted.
Utilisation des organomagnésiens en synthèse	
Synthèse des alcools par action des organomagnésiens sur les époxydes, mécanismes.	Identifier dans une analyse rétrosynthétique les réactifs de la synthèse magnésienne d'un alcool.
Création de liaison carbone-carbone	
Réaction de Diels-Alder Diastéréosélectivité, stéréospécificité, régiosélectivité, influence de la structure des réactifs sur la vitesse de la transformation (règle d'Alder). Réaction de rétro-Diels-Alder.	Identifier les interactions orbitales mises en jeu entre les réactifs. Interpréter les résultats cinétiques, stéréochimiques et la régiosélectivité d'une réaction de Diels-Alder sous contrôle cinétique.

I. Présentation et caractéristiques des alcènes et alcynes

1. Alcène – alcyne – nomenclature

Déf : Un **alcène** est un composé présentant une double liaison $C = C$; on parle aussi de **dérivé éthylénique**.

Nomenclature :

Suffixe : alc-n-ène (n , indice le plus petit porté l'un des deux carbones de la double liaison)

Ex :

Remarque : nom triviaux éthylène propylène

Déf : Un **alcyne** est un composé présentant une triple liaison $C \equiv C$; on parle aussi de **dérivé acétylénique**.

Nomenclature :

Suffixe : alc-n-yne (n , indice le plus petit porté l'un des deux carbones de la triple liaison)

Ex :

2. Structure

Géométrie VSEPR autour de chaque carbone de la liaison double : AX_3 géométrie trigonale plane avec des angles proches de 120° .

La liaison $C = C$ peut être décomposée en deux types de liaison carbone-carbone :

- Liaison de **type σ** développée le long de l'axe internucléaire ($E_\sigma \approx 350 \text{ kJ. mol}^{-1}$)
- Liaison de **type π plus faible** et développée de part et d'autre de l'axe internucléaire ($E_\pi \approx 270 \text{ kJ. mol}^{-1}$)

Représentation conventionnelle :

Remarque : Le recouvrement latéral sur l'OM de type π empêche la libre rotation autour de la liaison $C = C$ et est à l'origine de la diastéréoisomérie Z-E

Géométrie VSEPR autour de chaque carbone de la liaison triple : AX_2 géométrie linéaire avec des angles proches de 180° .

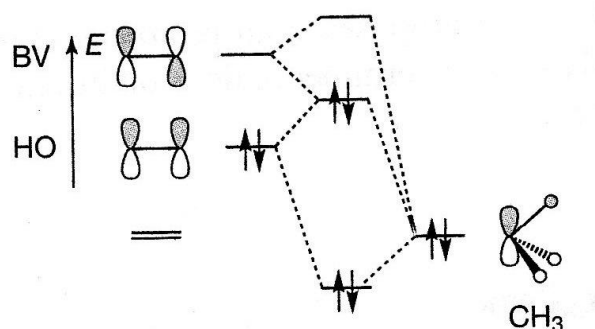
La liaison $C \equiv C$ peut être décomposée en deux types de liaison carbone-carbone :

- Liaison de **type σ**
- Deux liaisons de **type π**

3. Hyperconjugaison et stabilité des alcènes

Nous avons présenté dans le chapitre « Réactivité en chimie organique » le phénomène d'**hyperconjugaison**. Un groupement alkyle voisin d'un système π va interagir avec ce système π : il se comporte comme un groupement donneur.

Diagramme d'interaction entre orbitales fragments dans le cas du propène :



Conclusion : Le groupe méthyle a pour effet d'augmenter l'énergie de la HO et de la BV du système π . Ceci est généralisable à tous les **groupes alkyles qualifiés de groupements donneurs par hyperconjugaison**.

Calcul de l'énergie de stabilisation du système π :

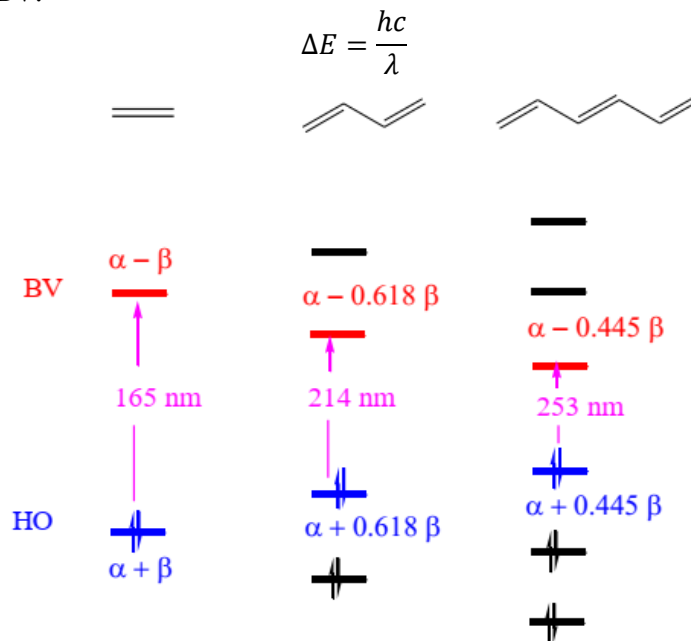
$$E_\pi(\text{propène}) - E_\pi(\text{OF de départ}) = 2(\alpha + 0,814\beta) + 2(\alpha + 2,268\beta) - 2(\alpha + \beta) - 2(\alpha + 2\beta) = 0,164\beta < 0$$

Conclusion : Le groupe méthyle a pour effet de stabiliser le système π par hyperconjugaison. La généralisation a déjà été utilisée en chimie organique : **les alcènes sont d'autant plus stables qu'ils sont substitués**

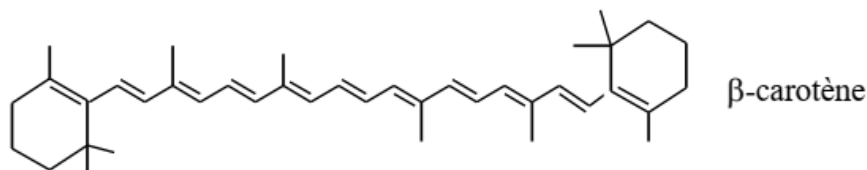
4. Propriétés spectroscopiques

Spectroscopie UV-visible

Les liaisons $C = C$ peuvent donner lieu à des transitions de type $\pi \rightarrow \pi^*$ dans le domaine de l'UV qui peuvent se déplacer dans le visible sous l'effet de la conjugaison. En effet, la conjugaison rapproche les niveaux d'énergie HO et BV.



Le β -carotène absorbe ainsi dans le visible ($\lambda_{max} = 452 \text{ nm}$; couleur jaune orangée)



On parle alors d'**effet bathochrome** (absorption déplacée vers les grandes longueurs d'onde).

Spectroscopie IR

bande $C = C$: vers 1650 cm^{-1}

→ nombre d'onde plus faible si la liaison $C = C$ est conjuguée (loi de Hooke)

Spectroscopie RMN

bande $\delta(H - C = C) \approx 4,6 - 6 \text{ ppm}$

5. Réactivité

Forte densité électronique au niveau de la liaison $C = C$ (idem $C \equiv C$) : site **nucléophile**

→ réaction avec des électrophiles

→ réaction avec des oxydants

II. Hydratation des alcènes en milieu acide

1. Bilan et conditions expérimentales

Hydratation d'un alcène en milieu acide

L'eau s'additionne à froid sur un alcène, en présence d'un acide fort (H_2SO_4 ou H_3PO_4) qui catalyse la réaction pour former un alcool :

Exemple :

Réaction sous **contrôle cinétique**

Réaction **régiosélective**

2. Mécanisme

3. Régiosélectivité

Réaction sous contrôle cinétique : le produit majoritaire est celui qui se forme le plus rapidement.

→ On s'intéresse donc à l'**étape cinétiquement déterminante** : 1^{ère} étape conduisant à la formation du carbocation ; c'est un **acte élémentaire endothermique**.

La première étape peut conduire à deux carbocations issus de deux complexes activés. Il nous faut savoir quel complexe activé est le plus stable pour savoir quelle énergie d'activation est la plus faible et ainsi connaître la réaction la plus rapide.

Pour cela, le **postulat de Hammond indique** que dans le cas d'un acte élémentaire endothermique (état de transition tardif), le **complexe activé a une structure proche du carbocation intermédiaire**. On sait comparer la stabilité des carbocations donc on peut comparer la stabilité des complexes activés.

Généralisation règle de Markovnikov

Lors d'une addition électrophile sur une double liaison carbone-carbone, le produit obtenu le plus rapidement est **celui issu du carbocation le plus stable** produit lors de l'étape cinétiquement déterminante.

4. Stéréosélectivité

Réaction non stéréosélective : addition nucléophile de la molécule d'eau équiprobable de part et d'autre du plan du carbocation..

Exemple :

5. Réactivité comparée des alcènes

Approche orbitale et contrôle frontalier : un groupe donneur élève l'énergie de la HO de l'alcène (cf exemple du propène) ce qui augmente la vitesse de la réaction d'hydratation ; inversement pour un groupe attracteur.

alcène	$CH_2 = CH_2$	$CH_2 = CH - CH_3$	$CH_2 = C(CH_3)_2$
Vitesse relative d'hydratation	1	$1,6 \cdot 10^7$	$2,5 \cdot 10^{12}$
E_{HO} (eV)	-10,55	-9,98	-9,59

L'approche classique conduit à la même conclusion :

- un groupe donneur enrichit la liaison $C = C$ en électrons ce qui augmente sa nucléophilie.
- Plus le carbocation est substitué par des groupes donneurs, plus il est stable, plus la réaction est facile et rapide.

III. Hydroboration-oxydation des alcènes

1. Hydroboration

a. *Structure du borane*

Structure de Lewis du borane BH_3 :

Structure à l'état pur :

Stabilisation du borane en solution : emploi d'un solvant base de Lewis (solvant étheré) permettant la formation d'un complexe acide-base de Lewis

b. *Bilan*

Hydroboration d'un alcène :

Un alcène peut subir une addition électrophile **du borane** conduisant à un alkylborane. Dans le cas d'un alcène pas trop encombré, la réaction peut recommencer deux fois pour conduire à un trialkylborane :

Exemple :

c. *Mécanisme*

Syn-addition : B et H se fixent du même côté du plan de l'alcène par un mécanisme concerté

d. Régiosélectivité et stéréospécificité

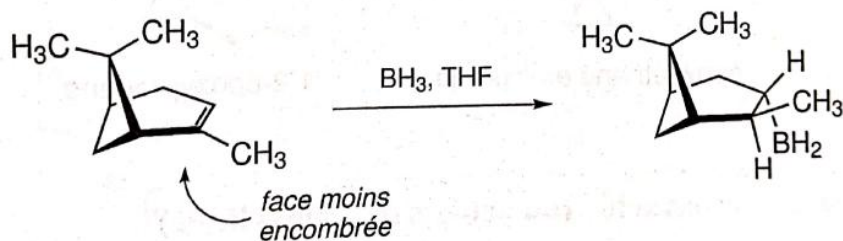
Hydroboration régiosélective : la réaction est sous **contrôle stérique** → le Bore se fixe sur le carbone le moins encombré.

Exemple :

Hydroboration stéréospécifique syn : du fait de la syn-addition

Exemple :

Remarque : Si les deux faces de l'alcène ne sont pas identiquement encombrées, l'hydroboration a lieu préférentiellement sur la face la plus dégagée stériquement.



2. Oxydation du trialkylborane

Synthèse d'un alcool par oxydation du trialkylborane

Le trialkylborane n'est en général pas isolé ; il est converti in situ en **alcool** par action du **peroxyde d'hydrogène** (H_2O_2) en **milieu basique** (soude $NaOH$).

L'oxydation conserve la stéréochimie obtenue par l'hydroborane.

Séquence hydroboration-oxydation

Permet de synthétiser un alcool à partir d'un alcène avec une régiosélectivité anti-Markovnikov

Exemple :

IV. Hydrogénation d'alcènes et d'alcynes en catalyse hétérogène

Le dihydrogène gazeux peut s'additionner sur les liaisons doubles et triples carbone-carbone :

- Réaction fortement exothermique : $\Delta_r H^\circ \ll 0$
- Donc réaction quasi-totale dans le sens direct : $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \ll 0$
- Mais, l'hydrogénation présente un blocage cinétique à température ambiante à cause de la rupture de la liaison forte $H - H$, d'où la nécessité d'une catalyse.

1. Cas des alcènes

a. *Bilan*

Hydrogénation des alcènes en catalyse hétérogène :

En présence de dihydrogène gazeux $H_{2(g)}$ et d'un catalyseur métallique (Ni, Pd, Pt...), un alcène est réduit en alcane :

Exemple :

La réaction ayant lieu à la surface du catalyseur, il faut que celle-ci soit la plus grande possible. Donc le catalyseur est un métal finement divisé (grande surface active), déposé sur un milieu poreux.

Exemple : Nickel de Raney ; Palladium sur charbon ; noir de Platine

b. *Mécanisme*

(1) Diffusion des réactifs vers la surface du catalyseur

(2) Adsorption des réactifs sur le catalyseur

- **physisorption** : formation de liaisons faibles type Van der Waals ou liaisons hydrogènes
- **chimisorption** : formation de liaisons covalentes avec les atomes métalliques

(3) Réaction chimique entre les réactifs chimisorbés : syn-addition

(4) Désorption des produits

(5) Diffusion des produits loin de la surface du catalyseur

c. Aspect stéréochimique

Réaction diastéréospécifique syn :

Les deux atomes d'hydrogène se fixent du même côté du plan de l'alcène :

d. Influence de l'alcène

Les groupes volumineux portés par les carbones de l'alcène gênent son approche vers le catalyseur. Donc la réaction d'hydrogénation est **d'autant plus rapide que l'alcène est peu encombré**.

Exemple :

2. Cas des alcynes

a. Bilan

Hydrogénation des alcynes en catalyse hétérogène :

En présence de dihydrogène gazeux $H_{2(g)}$ et d'un catalyseur métallique (Ni, Pd, Pt...), un alcyne est réduit en alcène ou en alcane selon le caractère désactivé ou non du catalyseur employé :

Exemple : palladium de Lindlar (palladium empoisonné à l'acétate de plomb $Pb(OAc)_2$)

b. Aspect stéréochimique

Réaction diastéréosélective :

Les deux atomes d'hydrogène se fixent du même côté de la liaison $C \equiv C$; le diastéréoisomère (Z) est obtenu majoritairement.

V. Oxydation des alcènes

1. Epoxydation directe par un peroxyacide

a. *Bilan*

Epoxyde : étheroxyde cyclique comportant deux atomes de carbone et un atome d'oxygène

Peroxyacide (ou péracides ou acides peroxy-carboxyliques) :

Epoxydation par un peroxyacide :

Les alcènes peuvent réagir par addition électrophile avec un peroxyacide (mCPBA) pour conduire à des époxydes :

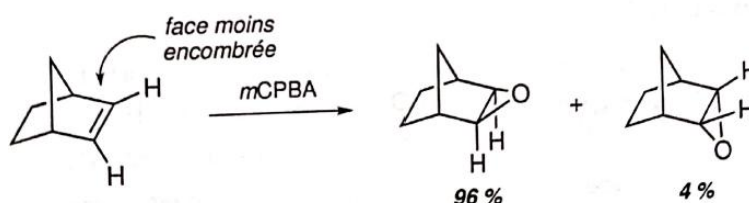
Exemple :

b. *Aspect stéréochimique*

Réaction diastéréospécifique syn :

Les deux liaisons C – O sont créées du même côté du plan de l'alcène :

Remarque : Si les deux faces de l'alcène ne sont pas identiquement encombrées, il y a aussi une stéréosélectivité faciale : dans ce cas, la face la plus dégagée stériquement est époxydée préférentiellement.



c. Réactivité comparée des alcènes

La réaction d'époxydation est une addition électrophile :

- Oxygène que peroxyacide : électrophile
- Liaison $C = C$: nucléophile.

La présence de groupes donneurs sur la liaison $C = C$ augmente l'énergie de la HO de l'alcène ce qui augmente la vitesse de la réaction d'époxydation. Lors de l'époxydation d'un composé comportant plusieurs doubles liaisons éthyléniques, la double liaison qui s'époxydera en premier sera la plus substituée car la plus enrichie en électrons.

Exemple :

2. Ouverture des époxydes en milieu basique

a. Bilan

Hydrolyse basique d'un époxyde :

L'hydrolyse d'un époxyde est catalysée par les ions hydroxydes HO^- et permet la formation d'un diol vicinal ou diol 1,2 :

Exemple :

b. Mécanisme – régiosélectivité – stéréosélectivité

Mécanisme :

Réaction régiosélective : Attaque du nucléophile sur le carbone le moins encombré

→ Contrôle stérique

→ Contrôle de charge : le carbone le moins substitué porte une charge partielle $+\delta$ plus élevée

Réaction stéréosélective : Attaque du nucléophile en anti (S_N2 ; inversion de Walden)

c. Bilan époxydation alcène – ouverture basique époxyde

La séquence **époxydation d'un alcène suivie de l'ouverture de l'époxyde en milieu basique** permet la **synthèse d'un diol 1,2** à partir d'un alcène avec une **diastéréospécificité anti** : les deux groupes –OH sont ajoutés de part et d'autre du plan de la liaison $C = C$ de l'alcène.

Exemple :

3. Synthèse d'alcool par action d'un organomagnésien sur un époxyde

a. Bilan

Action d'un organomagnésien sur un époxyde :

L'action d'un organomagnésien sur un époxyde suivie d'une hydrolyse en milieu acide conduit à la formation d'un alcool avec allongement de la chaîne carbonée :

Exemple :

b. Mécanisme – régiosélectivité – stéréosélectivité

Mécanisme :

Réaction régiosélective : Attaque du nucléophile sur le carbone le moins encombré

→ Contrôle stérique

→ Contrôle de charge : le carbone le moins substitué porte une charge partielle $+\delta$ plus élevée

Réaction stéréosélective : Attaque du nucléophile en anti (S_N2 ; inversion de Walden)

c. *Rétrosynthèses d'alcools avec des organomagnésiens*

Bilans de la synthèse d'alcools à l'aide d'un organomagnésien :

Exemples :

VI. Réaction de Diels-Alder

Réaction découverte en 1924 par deux chimistes allemands Otto Diels et Kurt Alder. L'étude de cette réaction déclinée avec de nombreux réactifs leur valut le prix Nobel de chimie en 1950.

1. Bilan et conditions expérimentales

Réaction de Diels-Alder :

La réaction de Diels Alder est une réaction de cycloaddition [4+2] ; elle se produit entre un **diène conjugué** (système à 4 électrons π) et un composé contenant une double liaison (système à 2 électrons π) appelé **diénophile**. Un simple chauffage du diène et du diénophile dans un solvant fournit un produit possédant un motif **cyclohexène**.

Exemple :

La réaction de Diels Alder est renversable ; la réaction inverse, appelée **rétro-Diels Alder** est favorisée à haute température.

Exemple :

Lors de la réaction de Diels Alder, le diène doit impérativement être en **conformation s-cis** (conformation moins stable que la s-trans).

Ainsi, les diènes cycliques dans lesquels les doubles liaisons sont bloquées en conformation s-cis sont très réactifs (cas du cyclopentadiène). Inversement les diènes bloqués en conformation s-trans ne peuvent réagir selon la réaction de Diels Alder.

2. Mécanisme

La réaction de Diels Alder est une réaction **concertée** : toutes les formations des liaisons simples et/ou doubles ainsi que toutes les disparitions de doubles liaisons se font simultanément en **une seule étape** via un état de transition à six centres.

Réaction sous contrôle orbitalaire :

Conclusion : L'interaction frontalière prépondérante est celle entre la **HO du diène** et la **BV du diénophile**.

Approche des réactifs : selon deux plans parallèles

3. Réactivité relative – règle d'Alder

Règle d'Alder :

La réaction de Diels Alder est d'autant **plus facile** que :

- le **diène est enrichi en électrons** (substitué par des groupes donneurs)
- le **diénophile est appauvri en électrons** (substitué par des groupes attracteurs).

Exemples :

Interprétation orbitalaire :

- les substituants donneurs augmentent l'énergie des OF du diène
- les substituants attracteurs diminuent l'énergie des OF du diénophile

L'écart énergétique entre la HO du diène et la BV du diénophile est plus faible ce qui justifie que la réaction est plus rapide sous contrôle cinétique.

Remarque : *demande électronique inverse* (phénomène rare)

Si le diène est appauvri en électrons et que le diénophile est enrichi en électrons, l'interaction majoritaire peut devenir HO(diénophile) / BV(diène) si elle correspond à l'écart énergétique le plus faible. On parle alors de demande électronique inverse.

4. Régiosélectivité

Régiosélectivité de la réaction de Diels Alder

Lorsque le diène et le diénophile sont dissymétriques, la réaction de Diels Alder est régiosélective.

Exemple :

Interprétation orbitale :

- Identifier l'interaction prépondérante entre la paire HO/BV la plus proche en énergie ;
- Utiliser la règle du recouvrement maximal pour trouver la liaison qui se formera le plus facilement : ce sera celle reliant les atomes portant les plus gros coefficients en valeur absolue dans ces OF.

Exemple :

5. Stéréosélectivité – stéréospécificité

a. Géométrie d'approche

Exemple choisi :

Approche du diène au-dessus du plan du diénophile :

Approche du diène en dessous du plan du diénophile :

b. Stéréospécificité syn

Stéréospécificité syn :

La réaction de Diels-Alder est une syn-addition : stéréospécifique par rapport au diène et stéréospécifique par rapport au diénophile.

Exemple :

c. Règle de l'endo

Exemple choisi :

Stéréoisomères formés

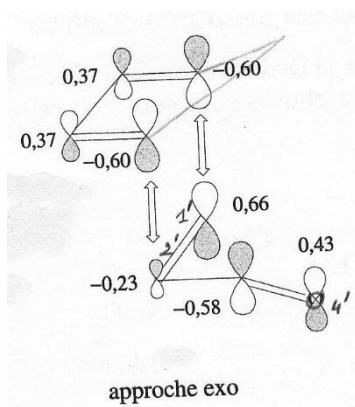
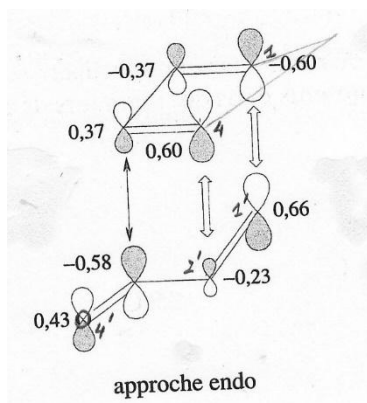
Règle de l'endo :

Sous contrôle cinétique, le **produit endo est majoritaire** par rapport au produit exo.

Remarque : sous contrôle thermodynamique, le produit exo est majoritaire car il est plus stable (moins encombré)

Interprétation orbitale :

L'approche endo met en jeu un recouvrement secondaire stabilisant qui ne peut avoir lieu lors de l'approche exo.



6. Hétéro-Diels-Alder

Réaction hétéro-Diels-Alder

Cycloaddition dans laquelle au moins un atome de carbone est remplacé par un hétéroatome (azote, oxygène...).

Exemple :

