

Cours 11 : RÉACTIVITÉ de DOUBLES LIAISON APOLAIRES : LES ALCÈNES

Table des matières

1 Les Alcènes	2
1.1 Définitions	2
1.1.1 Alcènes	2
1.1.2 Nomenclature	2
1.2 Structure géométrique et électronique	2
1.2.1 VSEPR	2
1.2.2 Liaison C=C	2
1.3 Propriétés physiques	2
1.3.1 Liaison C=C apolaire	2
1.3.2 Solubilité	2
1.3.3 Etat physique	2
1.3.4 Propriétés spectroscopiques	3
1.4 Réactivité chimique	3
1.4.1 Formes mésomères	3
1.4.2 Analyse orbitale	3
1.5 Bilan sur la réactivité des alcènes	4
2 Formation d'alcool : Réactivité sous contrôle de charge ou contrôle orbitalaire ?	5
2.1 Hydratation des alcènes par activation acide	5
2.1.1 Bilan	5
2.1.2 Mécanisme	5
2.1.3 Régiosélectivité de la réaction	5
2.1.4 Règle de Markovnikov :	6
2.1.5 Stéréosélectivité de la réaction :	6
2.1.6 Réactions parasites de transposition :	6
2.2 Hydroboration des alcènes : contrôle orbitalaire	7
2.2.1 Bilan :	7
2.2.2 Réactivité du borane :	7
2.2.3 Hydrolyse oxydante du trialkylborane :	8
3 Formation de diol vicinal	9
3.1 Époxydation	9
3.1.1 Bilan	9
3.1.2 Réactivité peroxyacide	9
3.1.3 Mécanisme de l'époxydation par les peroxyacides	9
3.1.4 Réactivité comparée des alcènes vis a vis d'un peroxyacide	9
3.1.5 Ouverture des époxydes en milieu basique	10
3.2 Dihydroxylation-syn	11
3.2.1 Bilan	11
3.2.2 Utilisation pratique	11
3.2.3 Mécanisme	11
3.3 Coupure oxydante des alcènes	12
3.3.1 Coupure OsO ₄ /NaIO ₄	12
3.3.2 Coupure KMnO ₄ concentré	12

1 Les Alcènes

1.1 Définitions

1.1.1 Alcènes

Les alcènes sont des hydrocarbures insaturés non cycliques possédant une double liaison $C=C$ et de formule brute C_nH_{2n} . On s'intéressera également aux composés éthyléniques qui possèdent une ou plusieurs doubles liaisons $C=C$, des cycles et éventuellement des fonctions organiques. (Attention, les cycloalcanes à un cycle possèdent aussi une formule brute C_nH_{2n} !)

1.1.2 Nomenclature

Trouver la chaîne la plus longue qui contient la double liaison ou le maximum de doubles liaisons : le nombre de carbone donne le nom de l'alcène avec une terminaison $-p-ène$ où p est l'indice du premier carbone portant la double liaison, p étant le plus bas possible.

On peut placer la dénomination (E) ou (Z) devant le nom de l'alcène pour indiquer la configuration de la double liaison. Si d'autres fonctions sont présentes, cela dépend de l'ordre de priorité entre fonctions ($-OH$ prioritaire devant $C=C$).

1.2 Structure géométrique et électronique

1.2.1 VSEPR

Carbones de type AX_3 plan, la double liaison $C=C$ ainsi que les quatre substituants adjacents sont dans un même plan.

Cela est dû à la liaison π . Cette liaison π empêche la libre rotation autour de l'axe de la $C=C$ d'où l'existence de stéréoisomères de configuration.

1.2.2 Liaison $C=C$

Si l'on mesure l'énergie nécessaire pour dissocier une liaison $C-C$ on obtient : $E_d(C-C) = 350 \text{ kJ/mol}$ et $E_d(C=C) = 600 \text{ kJ/mol}$. Conclusion : la double liaison $C=C$ est une liaison forte mais non équivalente à deux liaisons simples « additionnées ».

De fait les deux paires d'électrons qui constituent la double liaison ne sont pas du tout équivalentes (voir schéma section 1.4.2) :

- la première paire est décrite par **une liaison σ** , ces électrons sont bas en énergie ($E_L = 347 \text{ kJ/mol}$) et localisés entre les deux atomes de carbone dans le plan de la molécule.
- la seconde paire est décrite par **une liaison π** ces électrons sont plus hauts en énergie ($E_L = 253 \text{ kJ/mol}$) et localisés entre les deux atomes de carbone hors du plan de la molécule : ce sont ces électrons π **qui sont responsables de la réactivité des alcènes.**

1.3 Propriétés physiques

1.3.1 Liaison $C=C$ apolaire

Comme la liaison $C=C$ est apolaire, les interactions inter moléculaires entre alcènes sont faibles :

- Faibles Interactions de Van der Waals
- Pas de liaisons hydrogène.

Remarque : la liaison $C=C$ est apolaire mais l'orbitale π est polarisable, d'où sa réactivité.

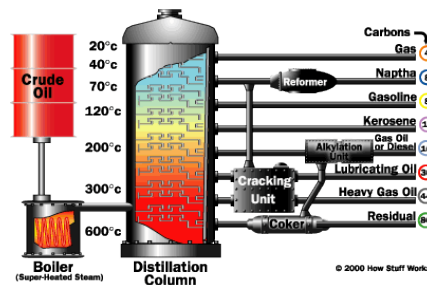
1.3.2 Solubilité

Ce sont des molécules organiques apolaires solubles en solvant organique uniquement. Insolubles dans l'eau.

1.3.3 Etat physique

A température ambiante, les alcènes sont dans des états physiques différents 1C à 5C gazeux, 6C à 18C liquides, 19C et supérieurs solides.

Application : Distillation du pétrole brut



1.3.4 Propriétés spectroscopiques

- *UV – Vis* : La transition $\pi-\pi^*$ pour un **alcène simple est dans l'UV**. Vers 180nm elle n'est en général pas détectable avec des spectroscopies UV-Visible disponible à l'agrégation. Cependant lorsque plusieurs doubles liaisons conjuguées sont présentes le maximum d'absorption se déplace vers les grandes longueurs d'onde et peut même atteindre le visible, c'est le cas du beta carotène ou du lycopène (figure 1)

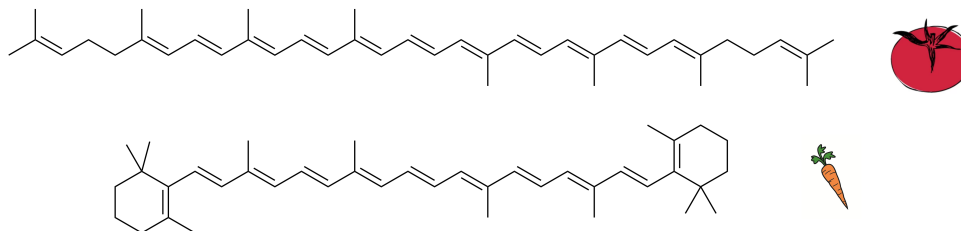
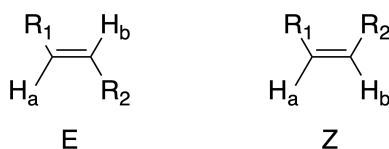


FIGURE 1 – beta carotène et lycopène, deux colorants en partie responsables de la couleur des carottes et tomates respectivement.

- *Infra – Rouge* :
 - C=C : la double liaison C=C des alcènes est visible à 1640cm^{-1} (vibration d'élongation). Lorsqu'elle est conjuguée à d'autres doubles liaisons, la liaison C=C est affaiblie et le nombre d'onde correspondant diminue.
 - C-H éthylénique : Le nombre d'onde de la vibration d'élongation de la liaison carbone hydrogène est voisin de 3000cm^{-1} mais dépend de la nature du carbone. Il est plus faible pour un atome de carbone tétraédrique ($\sigma \sim 2900-3100\text{cm}^{-1}$) que pour un atome trigonal ($\sigma \sim 3300\text{cm}^{-1}$). On peut donc reconnaître un groupe de type H-C=C grâce à cette vibration d'élongation.
- *RMN* : les protons éthyléniques sont fortement déblindés **4,5-6 ppm** et jusqu'à 8 ppm pour les aromatiques. La RMN permet aussi de **déterminer la configuration de l'alcène** dans le cas où celui-ci possède au moins un proton sur chaque carbone :



Configuration	E	Z
Couplage $^3J_{ab}$	$^3J_{trans} = 12 - 18Hz$	$^3J_{cis} = 5 - 12Hz$

1.4 Réactivité chimique

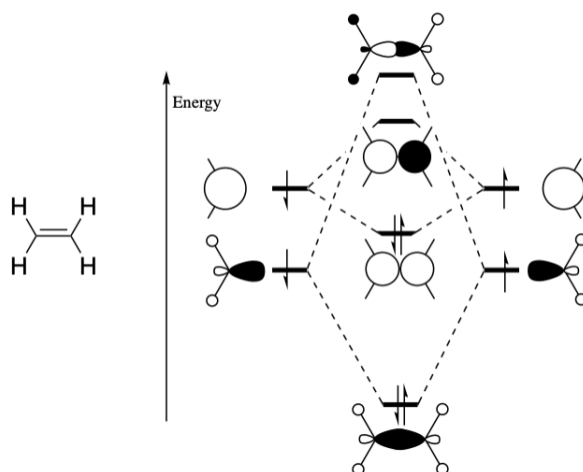
La réactivité des alcènes correspond à la **réactivité de la liaison π des alcènes**. La liaison σ trop basse en énergie n'intervient pas.

1.4.1 Formes mésomères

Les formes mésomères font apparaître deux formes de faible poids et symétriques. La liaison C=C est **apolaire** et *a priori* symétrique. La réactivité des alcènes va donc être différente de celle observée pour la liaison C=O où la différence d'électronégativité entre oxygène et carbone permet d'accorder plus de poids à la forme mésomère faisant apparaître la lacune sur le carbone.

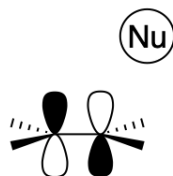
1.4.2 Analyse orbitale

L'alcène peut *a priori* réagir comme un électrophile via sa basse vacante π^* ou comme nucléophile via sa haute occupée π . Selon le cas, on peut en déduire la direction de l'approche d'un réactif électrophile ou nucléophile.



Approche d'un nucléophile : On étudie l'approche d'un nucléophile, on considère donc la BV de l'alcène. On cherche à **maximiser le recouvrement** orbitalaire lors de l'approche :

Approche **latérale** comme dans le cas d'une addition nucléophile sur une cétone :



Approche d'un électrophile : On étudie l'approche d'un électrophile, on considère donc la HO de l'alcène. On cherche à maximiser le recouvrement orbitalaire lors de l'approche :

Approche **verticale** au centre de la liaison C=C :



1.5 Bilan sur la réactivité des alcènes

Un alcène possède des électrons π localisés hors du plan de la molécule et disponibles énergiquement (liaison π plus faible que liaison σ), ceci fait qu'un alcène est :

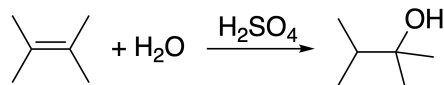
- une base de Lewis et de Brønsted (pK_a du couple carbocation/alcène dépend fortement du degré de substitution du carbocation).
- un nucléophile (assez faible)
- un électrophile si activé par un acide (carbocation)
- une espèce riche en électrons facile à oxyder.

Les alcènes sont donc sujet à de nombreuses réactions. La résolution des problèmes nécessite donc de savoir quelle est la réaction qui a lieu et pour cela il faudra à la fois considérer le type d'alcène engagé dans la réaction et les réactifs utilisés.

2 Formation d'alcool : Réactivité sous contrôle de charge ou contrôle orbitalaire ?

2.1 Hydratation des alcènes par activation acide

2.1.1 Bilan



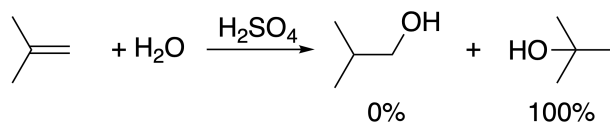
Le nucléophile est l'eau et l'**alcène est l'électrophile**. L'eau n'est pas bon nucléophile et l'alcène est un mauvais électrophile, il faut donc réaliser une **activation de la réaction** (la réaction n'as pas lieu sans acide).

L'acide permet d'activer l'électrophilie de l'alcène. La cinétique observée pour la réaction est $v = k \cdot [\text{alcène}] \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4]$. L'étape cinétiquement déterminante fait donc intervenir à la fois l'alcène et l'acide. C'est une étape d'**activation électrophile**.

2.1.2 Mécanisme

2.1.3 Régiosélectivité de la réaction

Résultats expérimentaux :



Interprétation : Contrôle cinétique ou thermodynamique ?

Le contrôle cinétique est en faveur de la formation du produit le plus substitué : passage par le **carbocation le plus stable**. On peut l'expliquer grâce au **postulat de Hammond**, puisque les intermédiaires carbocations sont plus hauts en énergie que les réactifs {alcène + H⁺} l'état de transition est **tardif**. L'énergie de l'état de transition (et l'énergie d'activation de la réaction) sont donc d'autant plus faibles que le carbocation est stable. D'où le contrôle cinétique observé.

Le paragraphe précédent peut être simplement expliqué en schéma grâce à une courbe $E_p = f(c.r.)$:

2.1 Hydratation des alcènes par activation acide

Il faut cependant vérifier que ce produit n'est pas aussi largement obtenu en contrôle thermodynamique.

La détermination de la constante d'équilibre entre les deux produits possible donne, à l'équilibre, 82% de tert-butanol pour 18% de 2-méthylpropanol. Contrôles cinétique et thermodynamique vont donc dans le même sens.

On peut cependant affirmer que dans le cas de l'addition d'un réactif $A^{\delta-}H^{\delta+}$ sur un alcène on est en **contrôle cinétique**. En effet, les proportions des produits ne correspondent pas aux proportions obtenues en cas d'équilibre.

Il s'agit d'un **contrôle de charge** puisque c'est la stabilité de l'intermédiaire carbocation qui dirige le contrôle cinétique et non pas l'allure des orbitales moléculaires des réactifs.

2.1.4 Règle de Markovnikov :

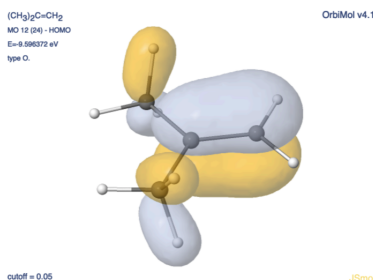
Lors de l'addition d'un réactif polarisé de type $A^{\delta-}H^{\delta+}$ sur un composé éthylénique dissymétrique, A se fixe préférentiellement sur l'atome de carbone qui correspond au **carbocation le plus stable**.

Remarque 1 : Dans le cas des alcènes non conjugués le carbocation le plus stable est le carbocation le plus substitué dans les autres cas on étudiera les effets mésomères pour conclure.

Remarque 2 : HBr, HI ou HCl réagissent de la même façon que H^+/H_2O (aka H_3O^+).

Remarque 3 : Le contrôle de charge utilisé pour justifier la régiosélectivité de la formation d'alcool repose sur la comparaison de l'énergie des intermédiaires réactionnels possible + Postulat de Hammond.

Si l'on se place en **contrôle orbitalaire**, l'intermédiaire réactionnel le plus facile à former est celui qui correspond à la formation de la liaison C-H sur le carbone ayant le plus gros coefficient dans l'orbitale haute occupée de l'alcène. Il se trouve que le contrôle orbitalaire coïncide souvent avec le contrôle de charge dans le cas de l'hydratation des alcènes. Ci dessous, la haute occupée de l'alcène étudié. On remarque qu'elle est plus développée sur le carbone terminal que sur le carbone substitué et donc conduit en contrôle orbitalaire à la formation du carbocation tertiaire.

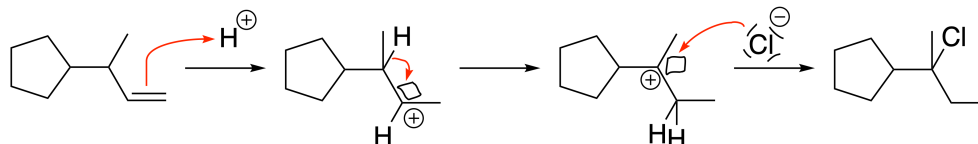


2.1.5 Stéréosélectivité de la réaction :

Du fait du passage par un carbocation, la réaction n'est **pas stéréosélective**. L'addition du réactif après protonation est équiprobable sur les deux faces du carbocation (cf. mécanisme type E_1 ou S_N1).

2.1.6 Réactions parasites de transposition :

Dans des conditions qui font intervenir des intermédiaires hauts en énergie (carbocations) il est courant d'observer, des produits voulus ou non, d'isomérisation/dimérisation/réarrangement :

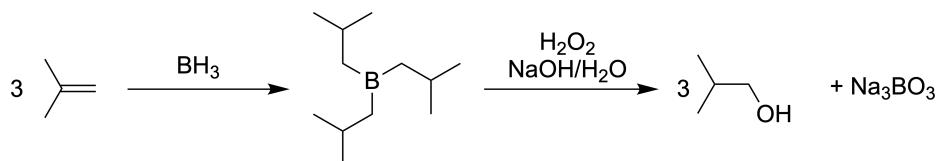


La réaction de Cl^- sur le carbocation secondaire est plus lente que l'étape de transposition de l'hydrogène qui permet la formation d'un carbocation tertiaire plus stable qui réagit ensuite avec Cl^- .

Attention : ces réactions ne sont pas courantes. En pratique au concours vous n'aurez à proposer une transposition que dans le cas où la réaction simple d'hydratation (ou d'hydrohalogénéation) des alcènes ne permet pas d'expliquer le résultat expérimental obtenu.

2.2 Hydroboration des alcènes : contrôle orbitalaire

2.2.1 Bilan :



Le borane BH_3 permet d'obtenir en deux étapes des alcools anti-Markovnikov :

- une étape d'**addition du borane sur l'alcène**
- une hydrolyse oxydante du trialkylborane formé pour libérer l'alcool désiré.

2.2.2 Réactivité du borane :

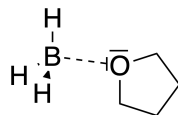
Formule de Lewis : Le borane est de type AX_3 . Il est donc **trigonal plan**.

Le bore a trois électrons de Valence (B : $1s^2 2s^2 2p^1$), BH_3 a donc une **lacune électronique** (p_z vide).



Électronégativité : $\chi_B = 2,04 < \chi_H = 2,2$ donc **Bore bon électrophile**.

Solvant utilisé : On utilise en général des solvants base de Lewis pour stabiliser la lacune du bore. Le THF par exemple est très utilisé :



Remarque : il s'agit du même principe que pour les organomagnésiens...

Mécanisme : La lacune du Bore en fait un **centre électrophile**, susceptible d'accepter la densité électronique du système π de l'alcène. On a donc une interaction acide-base de Lewis entre l'alcène et le borane. Cette interaction exacerbe l'électrophilie du carbone de la $\text{C}=\text{C}$ qui ne se lie pas au bore. La liaison B-H joue alors le rôle de nucléophile sur le carbone électrophile (comme dans le cas de la réduction des cétones). Le mécanisme ayant effectivement lieu est un **mécanisme concerté**.

Etat de transition :

Régiosélectivité de l'addition du borane : Les études cherchant à rationaliser la régiosélectivité de l'addition du borane montrent que cette étape est sous **contrôle stérique**.

On obtient le produit anti-Markovnikov. L'utilisation de borane deutéré (BD_3) a permis de mettre en évidence une **addition *syn*** du bore et du deutérium sur la double liaison ce qui rend la **réaction stéréospécifique**.

2.2.3 Hydrolyse oxydante du trialkylborane :

Cette réaction permet de générer un carbone nucléophile et un oxygène électrophile. En effet dans les peroxydes, l'oxygène a un degré d'oxydation de $-I$ au lieu de $-II$ habituellement. Le carbone nucléophile (liaison B-C) va alors migrer sur l'oxygène électrophile. Les étapes suivantes permettent de former l'alcool via une substitution nucléophile (S_N2) sur carbone le groupe boré étant un bon groupe partant.

Mécanisme :

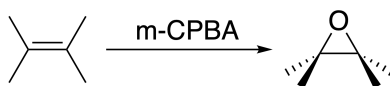
Stéréochimie de l'hydrolyse oxydante : L'hydrolyse oxydante du trialkylborane assure une **rétection de configuration** du carbone fonctionnalisé entre l'addition du borane et la formation de l'alcool.

En utilisant des boranes chiraux on peut obtenir des réactions stéréospécifiques.

3 Formation de diol vicinal

3.1 Époxydation

3.1.1 Bilan

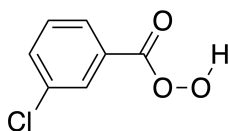


Le *m*-CPBA (acide meta-chloroperbenzoïque) est un composé de la famille des peroxyacides.

3.1.2 Réactivité peroxyacide

Description générale : Les peroxyacides possèdent un **oxygène au degré d'oxydation -I** (au lieu de -II) ils sont donc "oxydants" on réalise formellement une oxydation d'un alcène en époxyde. En terme de réactivité chimique cet état d'oxydation de l'oxygène se traduit par un **caractère électrophile** puisqu'il est électrodéficient par rapport à son degré d'oxydation stable. Les peroxyacides réagissent donc formellement comme un " $O^{\delta+}$ ".

Le peroxyacide le plus couramment utilisé est le *m*-CPBA (acide méta-chloroperoxybenzoïque).



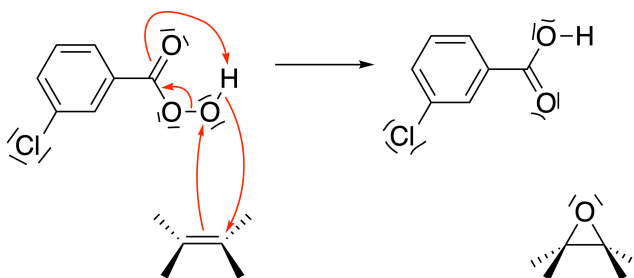
Réactivité :



Le schéma ci-dessus illustre comment les peroxyacides peuvent générer un **oxygène électrophile** et un acide en présence d'un nucléophile. En présence de l'alcène le mécanisme limite proposé est un mécanisme concerté permettant la formation de l'acide et de l'époxyde en une seule étape.

3.1.3 Mécanisme de l'époxydation par les peroxyacides

L'époxydation peut être résumée comme une addition nucléophile de la liaison π de l'alcène sur un oxygène électrophile.

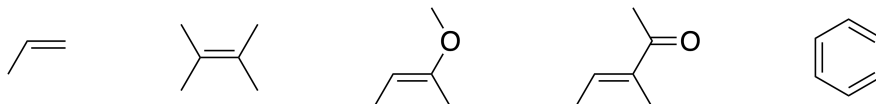


3.1.4 Réactivité comparée des alcènes vis à vis d'un peroxyacide

L'alcène réagit en tant que **nucléophile** dans la réaction d'époxydation. En **contrôle orbitalaire**, l'interaction à considérer est donc l'interaction de sa haute occupée avec la basse vacante de l'électrophile. L'alcène est d'autant plus réactif que sa haute occupée est haute en énergie. Plus les substituants de l'alcène sont électrodonneurs, plus l'alcène sera enrichi en électron, plus sa haute occupée augmente en énergie et donc plus il sera nucléophile.

3.1 Époxydation

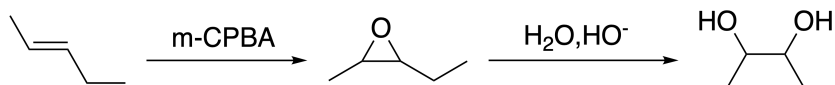
Exercice : classez les alcènes suivants par ordre de réactivité croissante vis-à-vis du *m*-CPBA.



3.1.5 Ouverture des époxydes en milieu basique

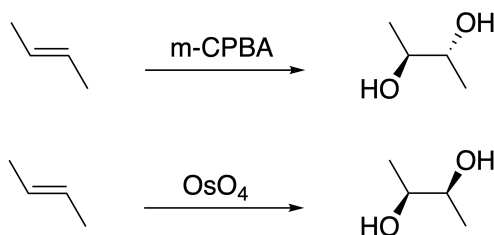
La formation d'époxydes permet d'obtenir des diols vicinaux anti à partir d'un alcène. L'ouverture des époxydes a déjà été étudiée et a lieu via un mécanisme de type S_N2 .

Exercice : Repérer les carbones asymétriques du produit et donner les différentes configurations possibles pour le diol obtenu via le schéma réaction suivant.



3.2 Dihydroxylation-*syn*

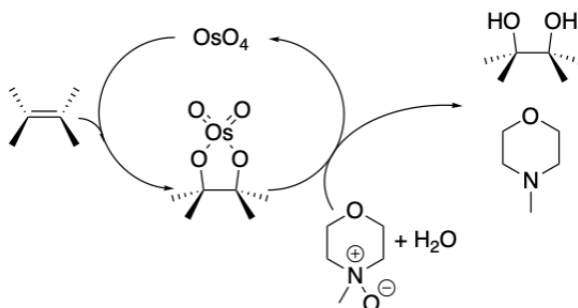
3.2.1 Bilan



Intérêt Synthétique : le tétraoxyde d'osmium (OsO_4) permet d'oxyder les alcènes en **diols vicinaux *syn***, ce réactif est donc intéressant puisqu'il permet d'obtenir la stéréochimie complémentaire de celle obtenue avec le *m*-CPBA.

3.2.2 Utilisation pratique

OsO_4 est très cher il est donc généralement utilisé en **quantité catalytique**. Pour permettre à la réaction d'obtenir des rendements convenables, un **co-oxydant** bon marché permettant de régénérer OsO_4 in situ est utilisé. Le schéma réactionnel est représenté ci dessous, la conversion totale est réalisée en présence de 5% de OsO_4 et d'un équivalent de *N*-méthyl morpholine-*N*-oxyde, un co-oxydant couramment utilisé (H_2O_2 ou le permanganate dilué à froid sont deux autres co-oxydants possibles).



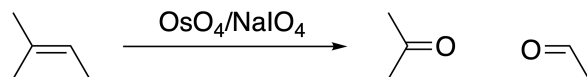
3.2.3 Mécanisme

Le mécanisme détaillé est hors programme, on peut simplement retenir la forme de l'intermédiaire d'addition de OsO_4 sur l'alcène qui permet de comprendre la formation de diols vicinaux *syn*.

3.3 Coupure oxydante des alcènes

3.3.1 Coupure $\text{OsO}_4/\text{NaIO}_4$

L'action d'un mélange $\text{OsO}_4/\text{NaIO}_4$ (oxydation de Lemieux-Johnson) permet de réaliser une oxydation plus forte des alcènes permettant d'aller jusqu'à la **rupture de la liaison σ** . Le programme s'attache essentiellement à étudier l'intérêt de cette réaction dans le cadre d'une stratégie de synthèse. Le mécanisme ne sera pas présenté ici. On obtient les aldéhydes ou les cétones correspondant.



3.3.2 Coupure KMnO_4 concentré

Le permanganate concentré permet de réaliser une rupture similaire mais les aldéhydes, sensibles sont oxydés en acides carboxyliques.

