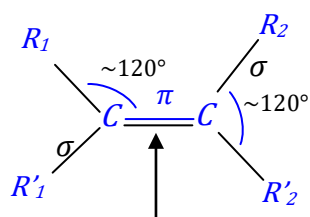


## Chapitre 2

# Les alcènes

Les alcènes, appelés aussi hydrocarbures éthyléniques, sont des composés insaturés. Les alcènes acycliques ont pour formule  $C_nH_{2n}$ . Ce sont des isomères structuraux des cyclo alcanes monocycliques.



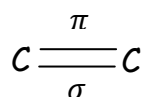
Les cinq liaisons  $\sigma$  sont coplanaires

Pas de libre rotation  
autour de la double liaison  
 $C=C$  ; ce qui est à l'origine de  
l'isomérisation géométrique E/Z

Les isomères Cis (Z) sont moins stables que les trans (E) à cause des répulsions stériques.

### 2.1. Structure et propriétés physiques et spectroscopiques

#### 2.1.1. Structure



$$E_{C=C} = 606 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$E_{\sigma} = 418 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$E_{\pi} = 188 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$E_{\sigma} = 418 \text{ kJ.mol}^{-1} > E_{\sigma}(\text{classique}) = 347 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Ceci est relié au raccourcissement de la liaison 0,1544 nm (C-C) à 0,1334 nm (C=C). La liaison  $\sigma$  est très solide alors que la liaison  $\pi$  est facile à rompre. C'est elle qui est responsable de la réactivité des alcènes. Ce doublet  $\pi$  de la liaison est riche en électrons, qui sont relativement peu retenus par les atomes de carbone. Ces électrons seront donc très facilement sollicités par les groupements pauvres en électrons, dits électrophiles. Le doublet électronique  $\pi$  a donc des propriétés nucléophiles importantes.

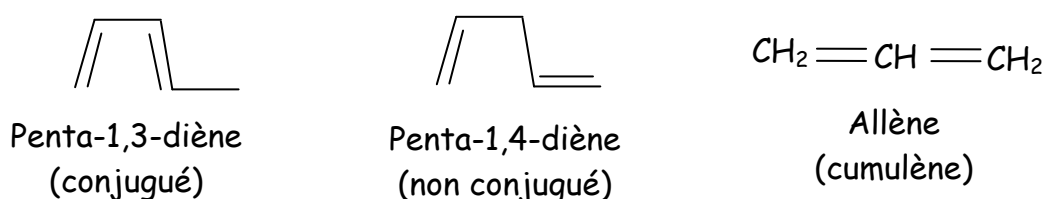
### 2.1.2. Propriétés physiques et spectroscopiques

Les alcènes dont le nombre de carbone est inférieur ou égal à 4 sont des gaz dans les conditions normales de température et de pression.

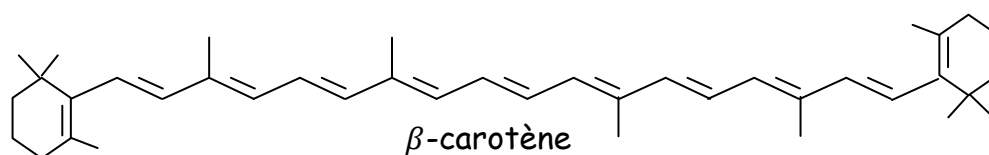
Les températures de fusion et d'ébullition sont voisines de celles des alcanes correspondants.

Les alcènes sont insolubles dans l'eau mais solubles dans  $H_2SO_4$ . Ils sont solubles dans les solvants organiques.

En spectrométrie UV-visible, les alcènes présentent une longueur d'onde  $\lambda_{max} = 170-180$  nm. Si le composé comporte plusieurs liaisons doubles  $\lambda_{max} = 200-400$  nm.



L'augmentation du nombre de doubles liaisons entraîne une augmentation de l'intensité de la bande d'absorption et un déplacement du maximum vers le domaine du visible  $\lambda_{max} = 466-497$  nm.



$\epsilon_{max} = 140\ 000$  (dans le chloroforme), couleur rouge-orange.

En IR, les alcènes ont une absorption spécifique à  $\bar{\nu} = 1600\ cm^{-1}$ ; La conjugaison déplace cette absorption vers des fréquences plus faibles.

### 2.2. Propriétés chimiques

Les alcènes donnent lieu à des réactions d'addition sur la double liaison avec, d'une part, les composés électrophiles (addition ionique ou hétérolytique) et, d'autre part, les radicaux libres (addition radicalaire ou homolytique).

Les réactions d'oxydation et d'hydrogénation des alcènes peuvent être considérées comme des réactions d'addition particulières.

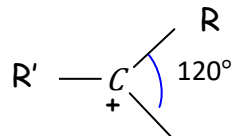
#### Quelques rappels

- ✓ Effet inductif attractif (-I) :  $I < Br < Cl < F$
- ✓ Nucléophile : entité chimique qui a de l'affinité pour les noyaux de carbone chargés positivement. Ils possèdent des électrons  $\pi$  ou un doublet libre ; ce sont des bases de Lewis.

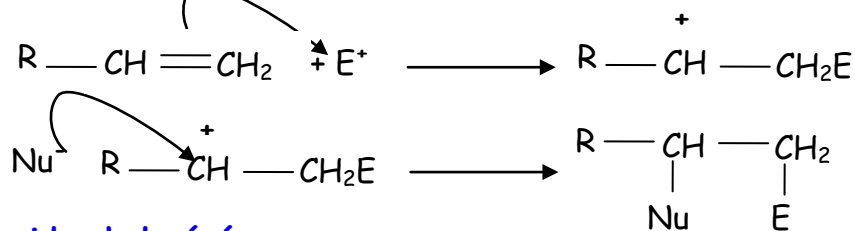
- ✓ Electrophile : entité chimique qui a une affinité pour les composés possédant des électrons  $\pi$  ou un doublet libre comme les acides de Lewis qui ont une lacune électronique  $\square E$

### 2.2.1. Additions électrophiles

Il y a attaque de la double liaison C=C par un électrophile. L'intermédiaire formé est carbocation (C avec 3 électrons périphériques et dont l'état d'hybridation est  $sp^2$ ).

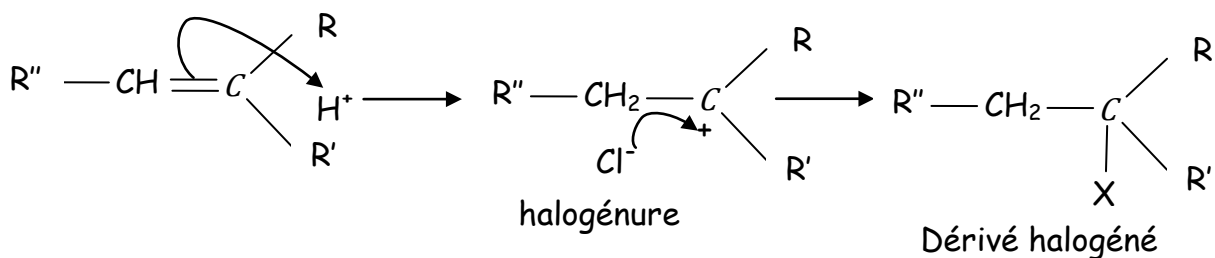


Il y a formation préférentielle du carbocation le plus substitué qui est le plus stable.



### Les hydracides halogénés

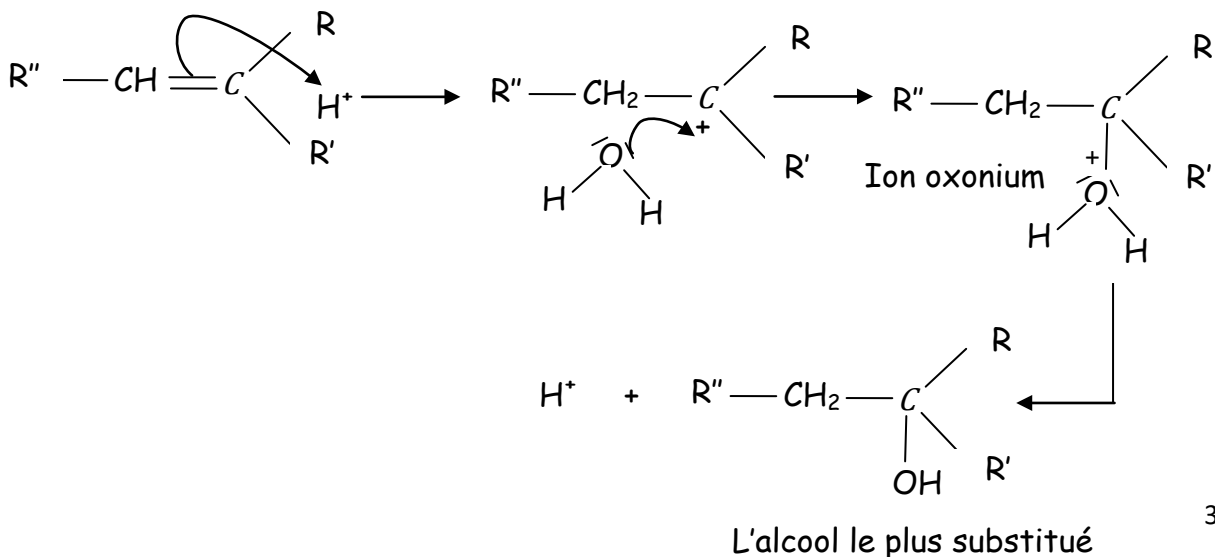
Cette réaction est plus facile avec HI qu'avec HBr. La réaction avec HBr est à son tour plus facile qu'avec HCl.



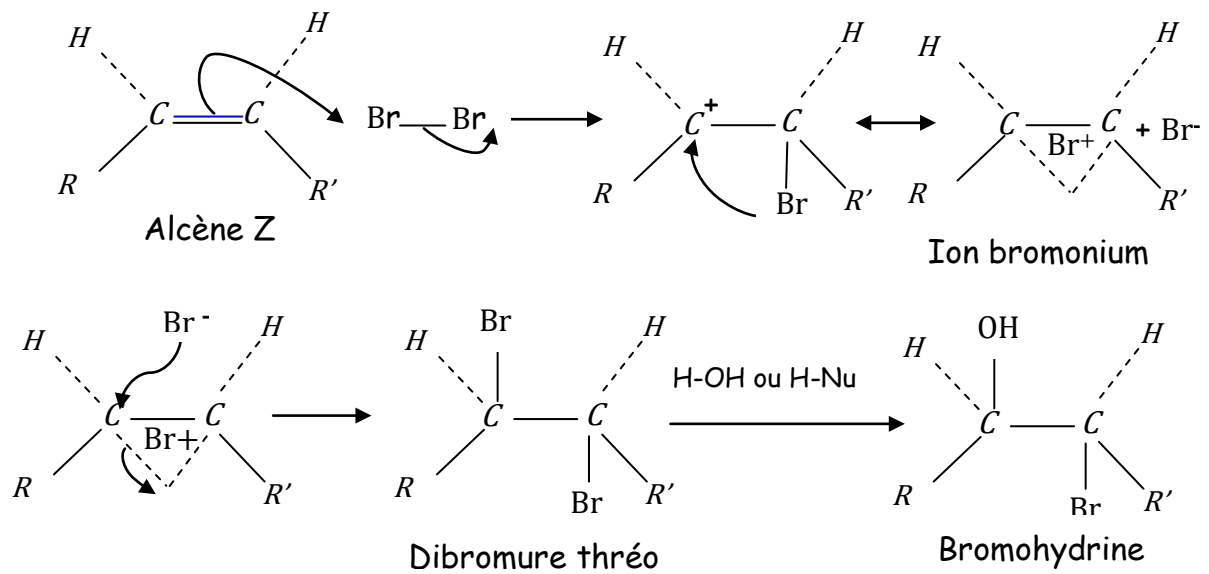
L'atome d'halogène se fixe sur le carbone le plus substitué. Cette réaction obéit à la règle de Markovnikov (formation du carbocation le plus stable).

### L'eau en milieu acide

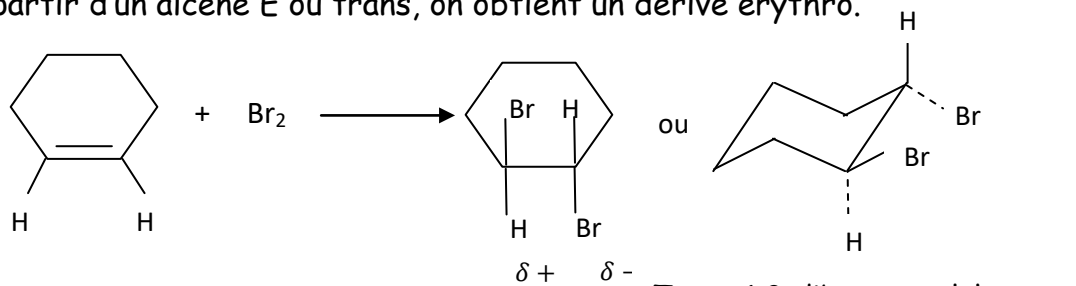
Cette réaction nécessite un catalyseur acide à l'exemple de  $H_2SO_4$  qui fournit des protons  $H^+$ .



**Le brome et le chlore**



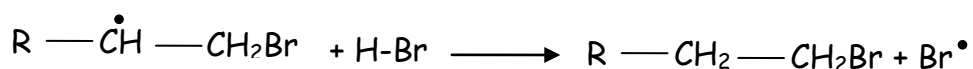
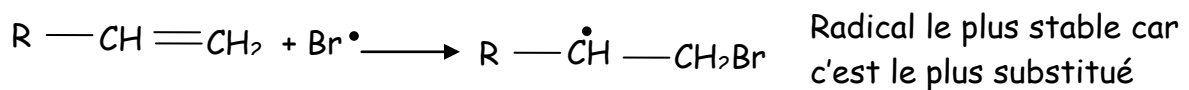
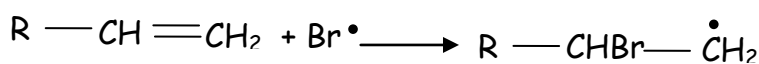
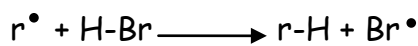
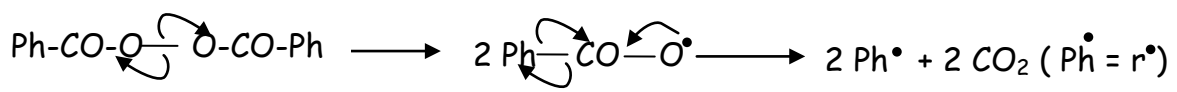
A partir d'un alcène E ou trans, on obtient un dérivé érythro.



On a le même mécanisme avec  $\text{Cl}_2$  et  $\text{I}-\text{Cl}$   $\text{I}_2$  a peu tendance à s'additionner sur les alcènes.

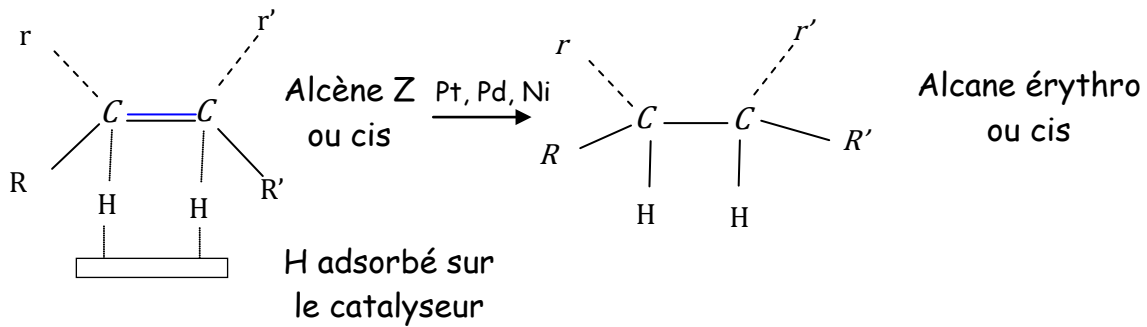
**2.2.2. Additions radicalaires**

En présence de peroxyde de benzoyle  $\text{Ph}-\text{CO}-\text{O}-\text{O}-\text{CO}-\text{Ph}$  (Inducteur)



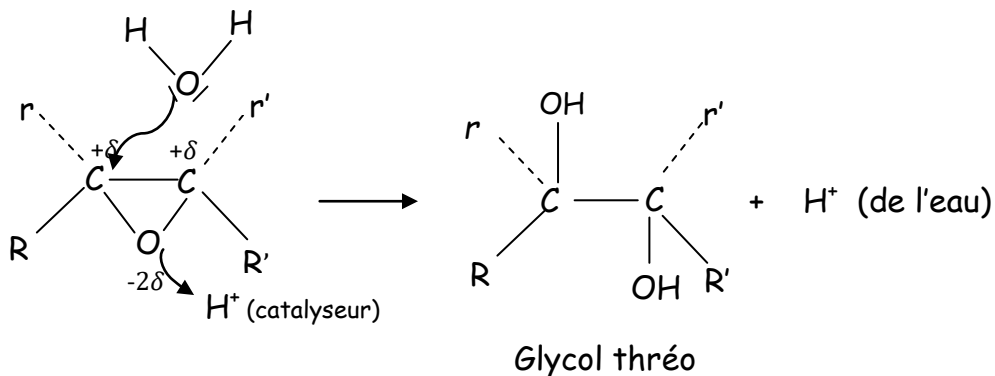
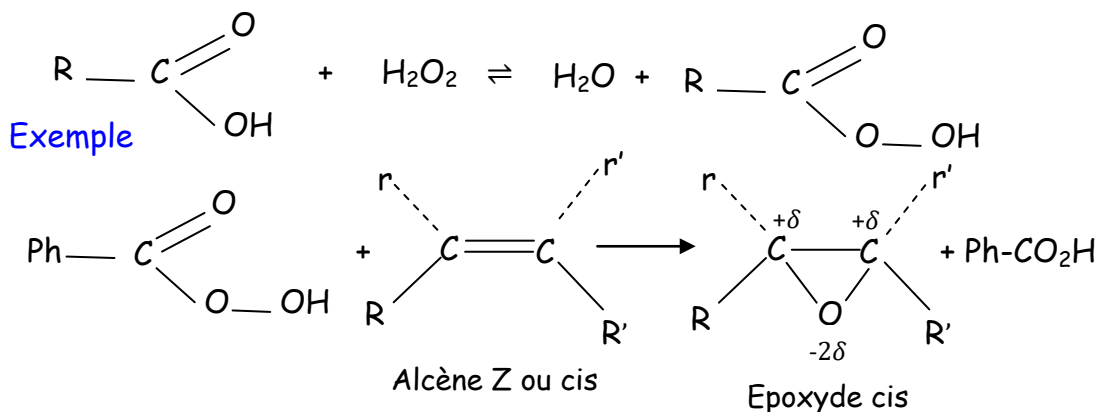
### 2.2.3. Hydrogénation catalytique

La réaction a lieu en solution avec un catalyseur solide (catalyse hétérogène)

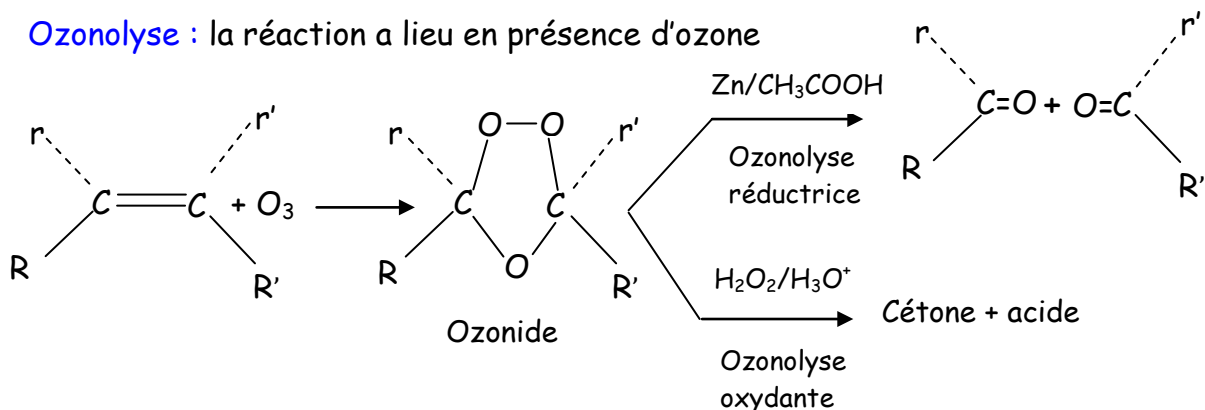


### 2.2.3. Oxydation

**Epoxydation :** la réaction a lieu avec un peracide  $\text{RCO}_3\text{H}$  préparé d'après la réaction suivante :



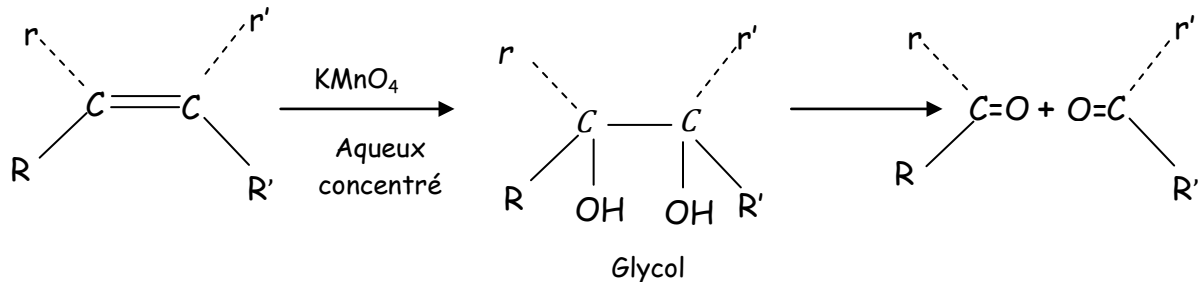
**Ozonolyse :** la réaction a lieu en présence d'ozone



**Ozonolyse réductrice :**  $Zn/CH_3COOH$ , milieu réducteur, empêche les aldéhydes de se transformer en acides.

**Ozonolyse oxydante :** Avec  $H_2O_2/H_3O^+$ , milieu oxydant, les aldéhydes formés continuent à s'oxyder jusqu'à devenir des acides carboxyliques.

**Avec  $KMnO_4$  concentré**



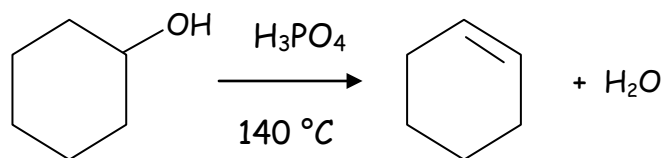
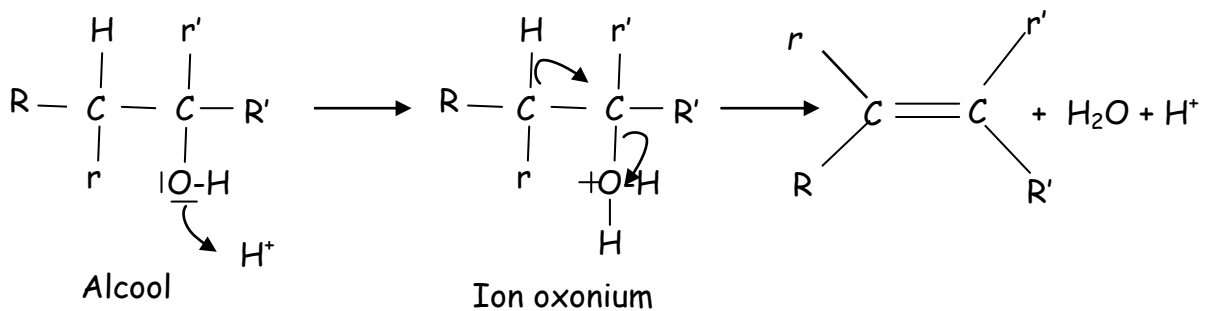
Si l'un des composés obtenus est un aldéhyde, la réaction d'oxydation se poursuit jusqu'à l'obtention de l'acide carboxylique  $R-CO_2H$ .

## 2.3. Préparation des alcènes

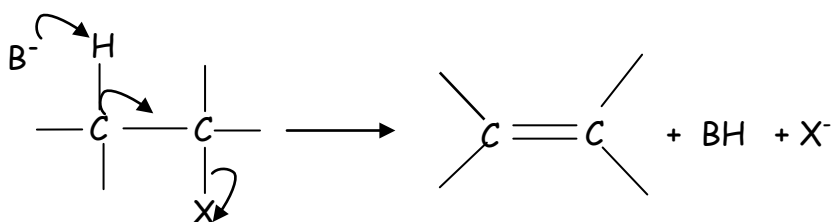
### 2.3.1. Craquage et déshydrogénation des alcanes

L'éthylène  $CH_2=CH_2$ , l'isobutène et les butènes sont réalisés par craquage déshydrogénant des pétroles.

### 2.3.2. Déshydratation des alcools



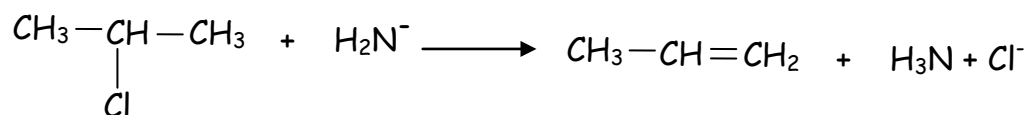
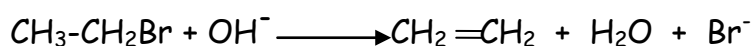
### 2.3.3. Déshalodéshydrogénation des composés halogénés en milieu alcalin



$B^-$  : NaOH, KOH,  $H_2N^-$ ,  $CH_3-CH_2O^-$

L'alcène qui se forme préférentiellement est l'alcène le plus substitué car c'est le plus stable.

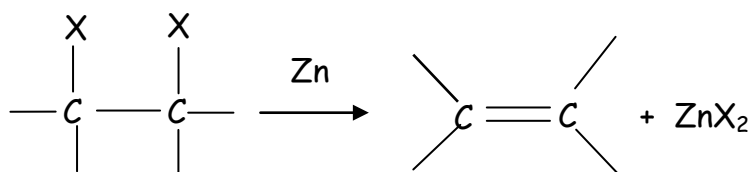
Exemple



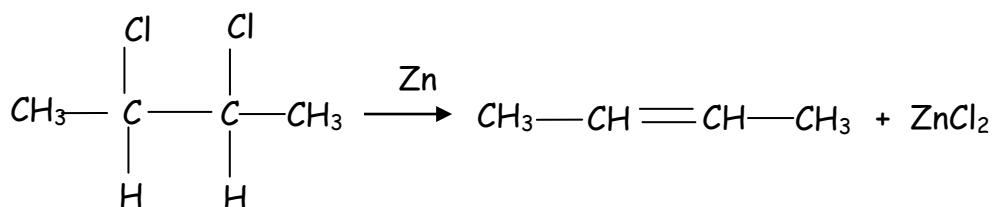
La double liaison C=C se forme préférentiellement avec le carbone le moins hydrogéné (le plus substitué par les groupes alkyles).

### 2.3.4. Déshalogénéation d'un dérivé dihalogéné vicinal

Sous l'action d'un métal comme le zinc, la déshalogénéation d'un dérivé dihalogéné vicinal provoque également la formation d'une double liaison.

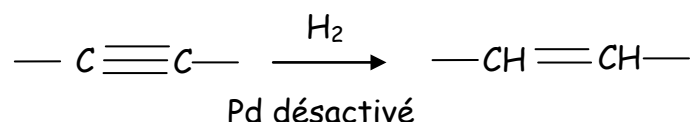


Exemple

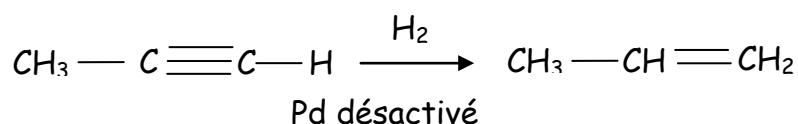


### 2.3.5. Semi-hydrogénation d'une triple liaison

La difficulté est d'éviter la fixation d'une deuxième molécule de  $H_2$  qui transformerait l'alcène en alcane. On peut y parvenir en utilisant un catalyseur peu actif (par exemple du Pd désactivé).



Exemple



C'est une syn-addition stéréospécifique, un alcène susceptible d'exister sous les deux formes stéréoisomères Z et E est obtenu sous la forme Z.

Une autre réduction par le sodium dans l'ammoniac liquide fournit au contraire l'isomère E par une anti-addition de 2H.

