Chapitre VII

Réactivité des alcènes

Plan :

****

I- Différentes réactions d'addition électrophiles sur les alcènes 3

1- Addition d'acide hydrohalogéné HX 4

a- Aspect expérimental 4

b- Mécanisme par stade : formation d'un carbocation 6

2- Hydratation des alcènes en milieu acide 9

a- Aspect expérimental 9

b- Mécanisme 10

3- Dihalogénation des alcènes 11

a- Conditions opératoires 11

b- Mécanisme : Ion halonium 12

c- Intérêt : test chimique de la présence d'une double liaison C=C 15

II- Addition radicalaire de HBr 15

1- Conditions opératoires 15

2- Mécanisme et exemple 16

III- Coupure oxydante : Ozonolyse 17

1- Structure de Lewis de l'ozone 17

2- Cycloaddition de l'ozone sur un alcène : *formation du molozonide et de l'ozonide* 17

a- Ozonolyse réductrice 18

b- Ozonolyse oxydante 18

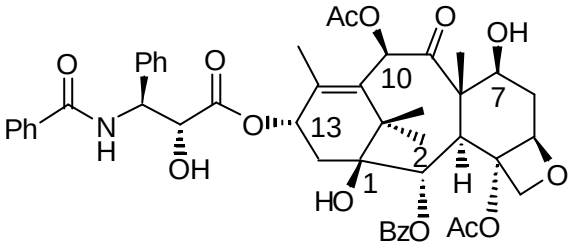
****

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 18 pages.

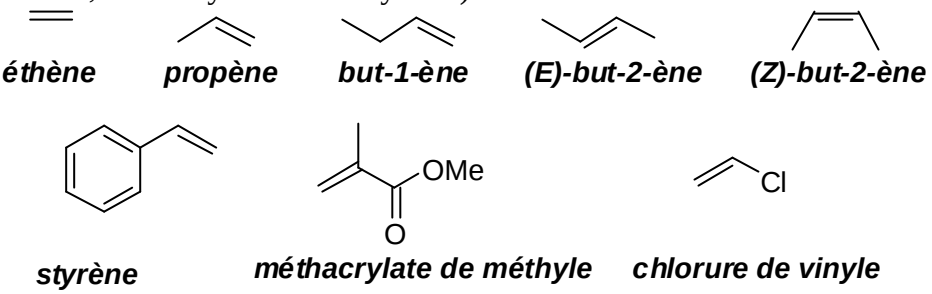
Les alcènes sont des composés présentant une double liaison carbone-carbone. On parle de *dérivé éthylénique* ou *oléfine* pour tout composé présentant au moins cette fonction. Ce sont des composés très importants en chimie organique d'une part pour leur grande réactivité mais aussi bien pour leurs nombreuses applications :

- composés présentant une action thérapeutique (anti-cancéreux tel que le taxol) :



Taxol

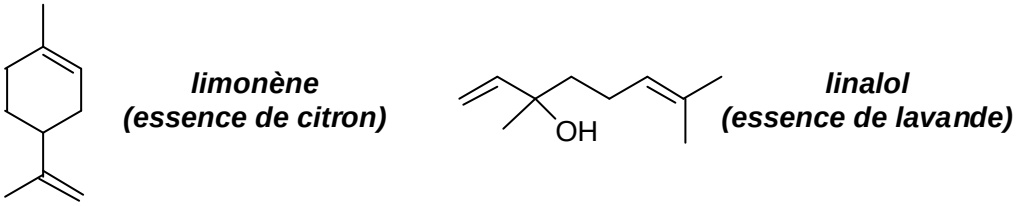
- industrie des colorants et des matières plastiques (polyéthylène, polypropylène, polystyrène, polyacrylonitrile, méthacrylate de méthyle …) :



éthène ***propène*** ***but-1-ène*** ***(E)-but-2-ène*** ***(Z)-but-2-ène***

styrène ***méthacrylate de méthyle*** ***chlorure de vinyle***

- cosmétique, parfum :



limonène (essence de citron) ***linalol (essence de lavande)***

En raison de leur doublet d'électrons π, les alcènes sont de bons nucléophiles. Ils réagissent avec divers électrophiles selon des réactions ***d'addition électrophile*** (l'étape cinétiquement déterminante étant l'addition de l'électrophile sur l'alcène, en général un proton H^+ ou un acide de Lewis).

Certaines réactions (addition d'acide hydrohalogéné HX, hydratation des alcènes en milieu acide) impliquant la formation d'un carbocation sont ***régiosélectives*** (il y a formation du carbocation le plus stable, et donc obtention préférentiellement du produit issu de la réaction entre le carbocation formé et la partie nucléophile, notée Z^- de l'électrophile : il s'agit d'un exemple de ***contrôle cinétique***).

Ces réactions ne sont pas ***stéréosélective*** puisque les deux faces du carbocation sont attaquées de manière équiprobable !

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

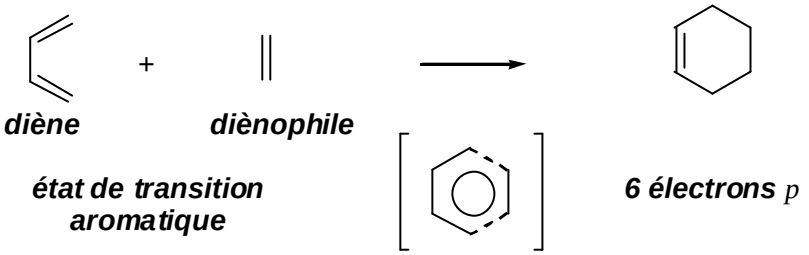
Extrait gratuit de document, le document original comporte 18 pages.

Le solvant utilisé est ***protique*** (pouvant engager des liaisons H) et ***polaire*** afin de favoriser des ruptures hétérolytiques des liens, notamment H-Z en H^+ et Z^- et favoriser également la formation du carbocation (stabilisé par solvatation).

Certaines réactions sont ***stéréosélectives*** et plus particulièrement ***diastéréosélectives*** et ***diastéréospécifiques***. C'est l'exemple de la réaction de dihalogénation, où les deux atomes d'halogène s'additionnent en ***anti*** sur la double liaison : on parle d'***addition anti*** ou de ***trans-addition***. Cette réaction implique la formation d'un ion ponté.

Les réactions d'oxydation des alcènes telles que l'ozonolyse sont étudiées en première année. Cette réaction conduit à une coupure de la double et simple liaison C=C : il s'agit d'une ***coupure oxydante***.
D'autres réactions d'oxydation ou de réduction des alcènes sont étudiées en classe de spéciale PC. Il s'agit de réactions de ***syn-addition*** (comme par exemple la dihydroxylation, la dihydrogénation ou l'hydroboration) : les deux atomes ou groupes d'atomes s'additionnent sur la même face de la double liaison. Le mécanisme est souvent ***concerté*** (une seule étape).

La réaction de Diels et Alder (cf. Cours de Spéciale) entre un diène et un diénophile (en général un alcène) est également étudié dans le cours de spéciale à l'aide de la théorie de Hückel (théorie qui permet d'étudier les Orbitales Moléculaires du système π d'un diène, cf. Cours de Spéciale). Dans la théorie de Lewis, on peut seulement dire que l'état de transition est cyclique à 4n+2 électrons π : il s'agit d'un état de transition aromatique. La théorie de Hückel permet d'interpréter la diastéréosélectivité, la régiosélectivité et sélectivité ***endo-exo*** :



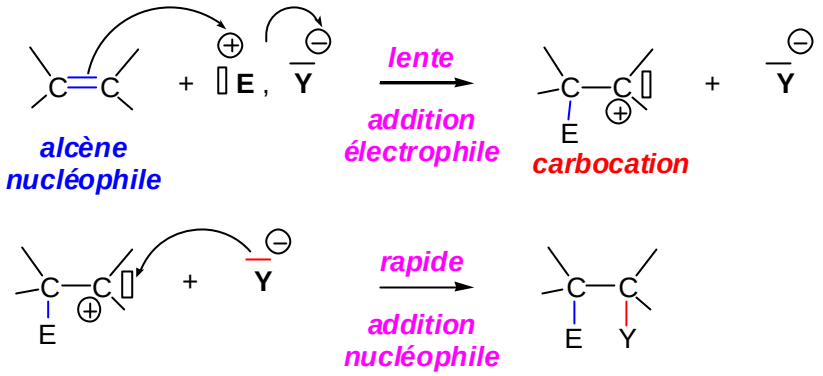
Exemple de réaction de Diels et Alder entre le butadiène et l'éthène

I- Différentes réactions d'addition électrophiles sur les alcènes

De nombreux électrophiles sont susceptible de s'additionner sur les alcènes. A noter qu'il y a addition d'une partie électrophile, notée E^+, dans un premier acte élémentaire et formation d'un intermédiaire de réaction tel qu'un carbocation puis addition de la partie nucléophile, notée Y^-, sur l'intermédiaire de réaction précédemment formé : il s'agit de ***mécanisme par stade***.
La première étape d'addition électrophile étant l'étape cinétiquement déterminante, elle donne son nom au mécanisme :

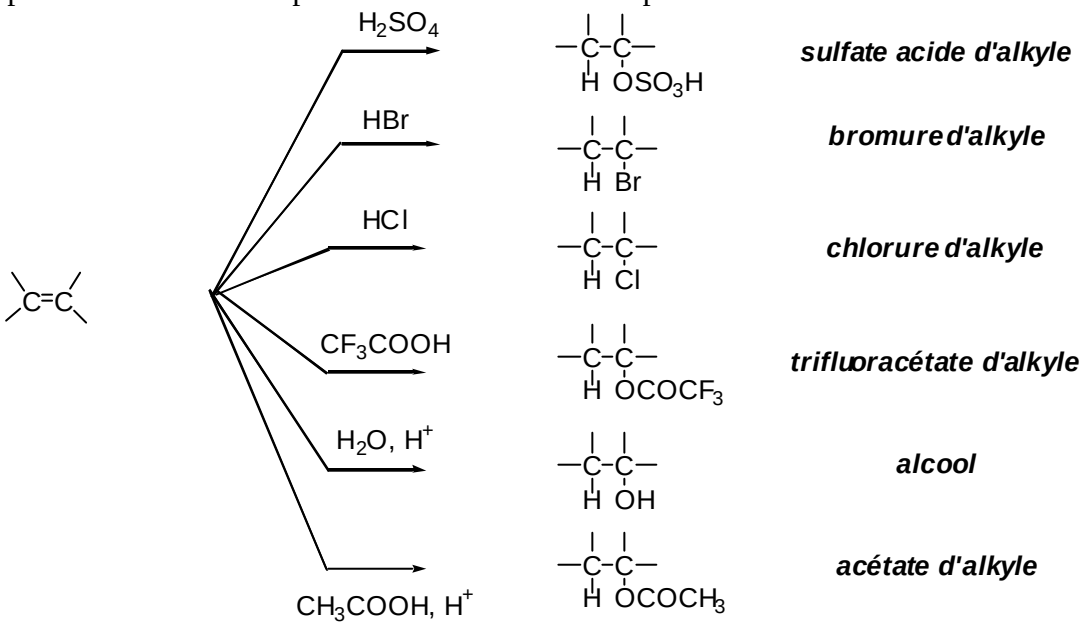
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 18 pages.



Addition électrophiles sur alcènes

Les exemples d'addition électrophile sur les alcènes nucléophiles sont variés :



Exemples d'additions électrophiles

1- Addition d'acide hydrohalogéné HX

a- Aspect expérimental

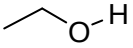
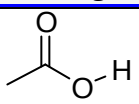
A connaître plus particulièrement l'addition électrophile des acides hydrohalogénés (de type HX avec X = Cl, Br et I).

- La ***plus forte réactivité*** est observée avec l'acide iodhydrique HI (la liaison H-I est la plus ***polarisable*** car l'iode est le plus volumineux des atomes d'halogène, elle se rompt donc d'autant plus facilement) alors que l'acide fluorhydrique HF est inerte (la liaison H-F est certes polaire en raison de la grande différence d'électronégativité entre les atomes d'hydrogène H et de fluor F, mais c'est une liaison très peu polarisable car le fluor est très petit : la liaison H-F se rompt donc difficilement, d'où sa faible réactivité). Il y a formation d'un halogénure d'alkyle.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

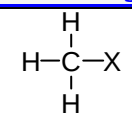
Extrait gratuit de document, le document original comporte 18 pages.

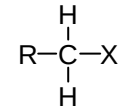
- On utilise généralement un solvant polaire (présence d'un moment dipolaire permanent dû à une différence d'électronégativité importante entre atomes) et protique (solvant pouvant engager des liaisons hydrogène intermoléculaires, dès l'instant où un atome d'hydrogène est lié à un atome autre que du carbone, nommé hétéroatome, tel que l'oxygène, l'azote ou le soufre, plus électronégatif que l'hydrogène).

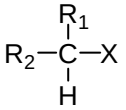
éthanol   ***acide éthanoïque ou acide acétique***

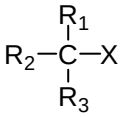
Exemples de solvant polaire et protique

- La réaction est ***régiosélective*** : le dérivé halogéné le plus substitué (c'est-à-dire de classe la plus élevée) se forme préférentiellement (il est issu du carbocation le plus stable…) selon la ***règle expérimentale de Markovnikov***.

 ***halogénure d'akyle de classe nullaire***

 ***halogénure d'akyle de classe primaire R différent de H***

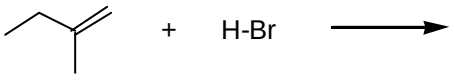
 ***halogénure d'akyle de classe secondaire***

 ***halogénure d'akyle de classe tertiaire***

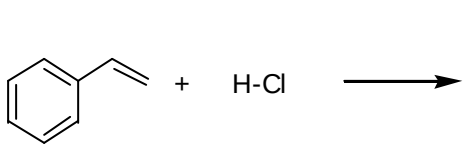
Classe des halogénures d'alkyles

- La réaction n'est pas ***énantiosélective*** et de manière générale ***non stéréosélective***. On forme en général un mélange racémique (mélange équimolaire de deux énantiomères).

Soit les exemples suivants :



2-méthylbut-1-ène **2-bromo-2-méthylbutane de *classe tertiaire***



mélange racémique

phényléthène ou styrène **2-chloro-2-phényléthane de *classe secondaire***

Exemples d'addition d'acides hydrohalogénés

 © EduKlub S.A.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 18 pages.

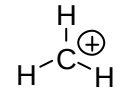
b- *Mécanisme par stade : formation d'un carbocation*

L'acide hydrohalogéné est polaire en raison de la différence d'électronégativité entre l'hydrogène et l'halogène, ce dernier étant plus électronégatif, l'hydrogène porte une charge partielle positive, il s'agit d'un site électrophile.
D'autre part, la rupture hétérolytique (les deux électrons de la liaison H-X allant sur l'un des atomes) est d'autant plus aisée que l'atome d'halogène est polarisable, cette propriété étant liée à la taille de l'halogène. Cette rupture hétérolytique de la liaison avec apparition d'ions est favorisée par un solvant polaire et protique. En effet, le solvant polaire, par le champ électrique créé, induit un déplacement de charge, et solvate les espèces ioniques (interactions électrostatiques attractives charge de l'ion-dipôle du solvant et liaison hydrogène solvant-anion).

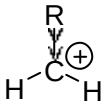
La première étape détermine la vitesse de la réaction; il s'agit de l'étape ***cinétiquement déterminante*** (le mécanisme étant un mécanisme par stade, la vitesse de la transformation dépend de l'étape la plus lente). Elle consiste en une addition électrophile d'un proton, après rupture hétérolytique de la liaison H-X, sur la double liaison C=C nucléophile : il y a formation d'un carbocation.

Cet intermédiaire de réaction est d'autant plus stable qu'il est substitué par des groupes alkyles (groupe à effet électronique inductif donneur se transmettant travers la liaison simple et atténuant la charge positive, donc la stabilisant). Plus il y a de groupes alkyles, c'est-à-dire plus le carbocation est substitué et de classe élevée, plus il stabilisé par les effets électroniques inductifs donneurs des groupes alkyles.
Le carbocation peut être également stabilisé par mésomérie par la présence d'un phényle ou d'une double liaison C=C par exemple ou bien par un hétéroatome comme par exemple d'oxygène présentant un doublet non-liant.

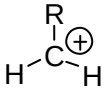
Le carbocation de classe la plus élevée est donc formé préférentiellement, le proton s'additionnant sur l'atome de carbone le moins substitué de la double liaison.



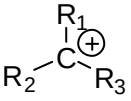
carbocation de classe nullaire



carbocation de classe primaire
R différent de H
à effet inductif donneur



carbocation de classe secondaire

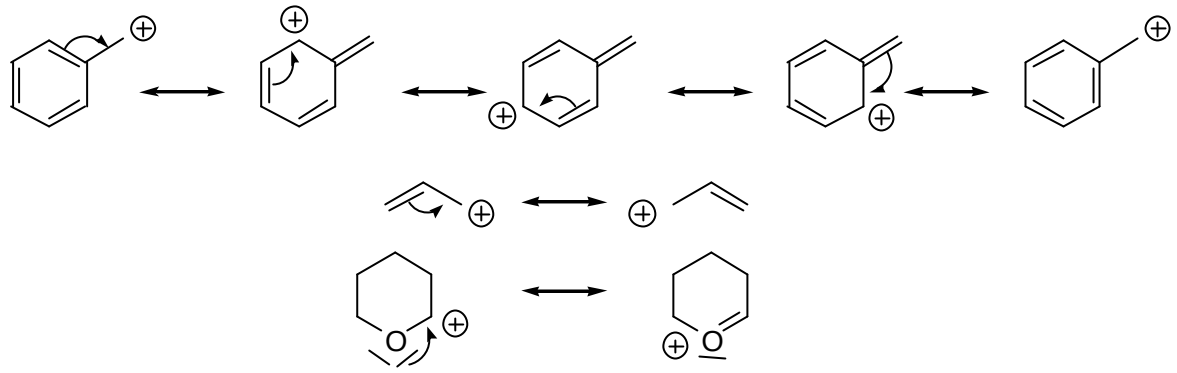


carbocation de classe tertiaire

Classe de carbocation

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

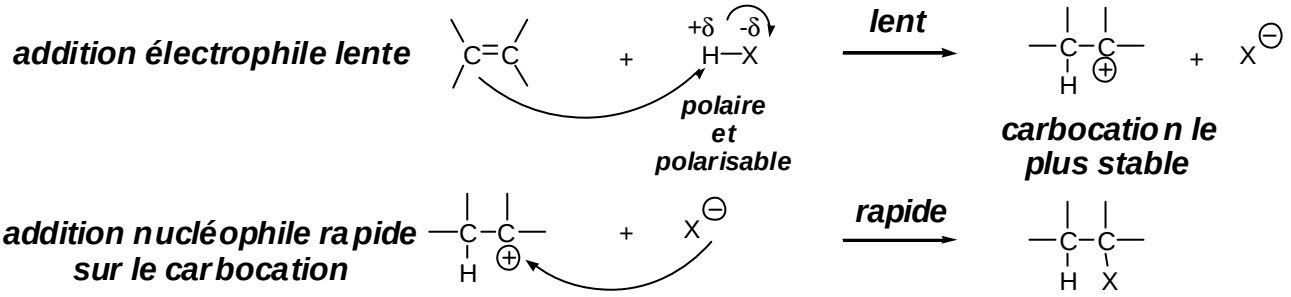
Extrait gratuit de document, le document original comporte 18 pages.



Exemple de carbocations stabilisés par mésomérie

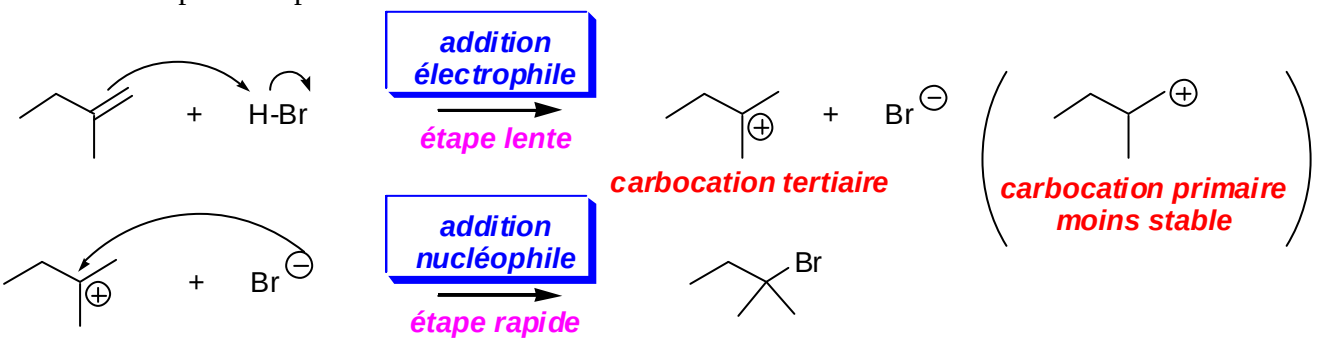
L'anion halogénure s'additionne ensuite sur le carbocation le plus substitué pour conduire préférentiellement à l'halogénure d'alkyle de classe la plus élevée. D'où la régiosélectivité de la réaction : ***Règle de Markovnikov***). Cette addition nucléophile est en général beaucoup plus rapide que la formation du carbocation.

Le mécanisme général de formation d'un halogénure d'alkyle par addition électrophile d'acide hydrohalogéné HX sur un alcène a donc lieu en deux étapes, la première, la formation du carbocation le plus substitué étant lente :



Mécanisme général de l'addition électrophile d'acide hydrohalogéné sur les alcènes

Soit par exemple :



Addition d'acide bromhydrique sur le 2-méthlbut-1-ène

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 18 pages.