

CH 4. Alcènes et alcynes

Alcènes : hydrocarbures porteurs d'un lien double.

Alcynes : hydrocarbures porteurs d'un lien triple.

Alcadiènes : hydrocarbures porteurs de deux liens doubles

Triènes, tétraènes, polyènes, etc...

Composés **insaturés** : “incomplètement” hydrogénés.

Formules brutes :



Alcanes



Alcènes



Alcynes

Alcadiènes

Les liaisons multiples, doubles ou triples, peuvent être, dans une même molécule:

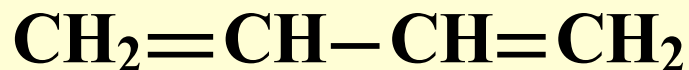
Isolées

(séparées par au moins un carbone saturé)



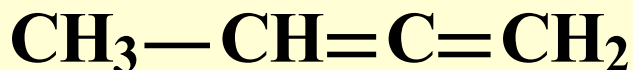
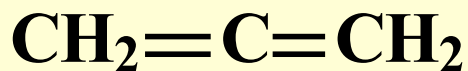
Conjuguées

(séparées par une liaison simple)



Cumulées

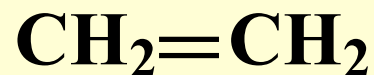
(sur le même carbone)
(seulement pour des liaisons doubles)



CH 4. Alcènes et alcynes

1. Nomenclature

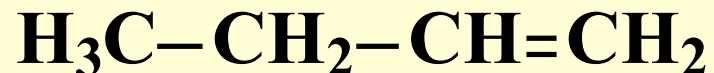
Alcènes



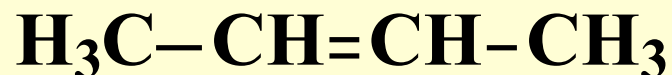
Ethène (éthylène)



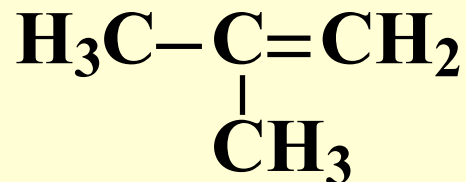
Propène



1-butène

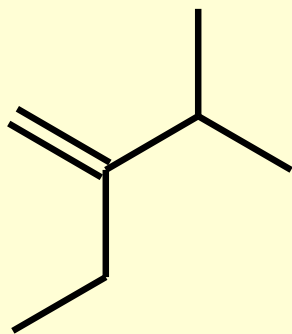


2-butène



Isobutène (méthylpropène)

**Le lien multiple est situé par le numéro du 1er carbone insaturé.
On numérote pour garder les chiffres les plus petits possibles
La chaîne de base est la plus longue qui contient le lien multiple.**

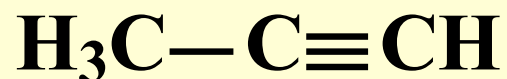


2-éthyl-3-méthylbut-1-ène

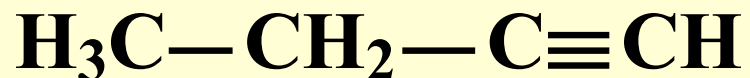
Alcynes



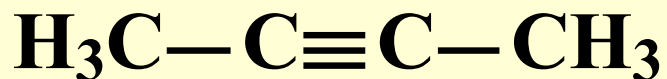
Ethyne (acétylène)



Propyne



1-butyne

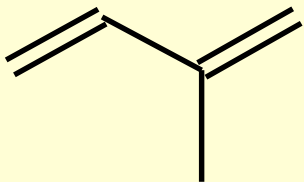
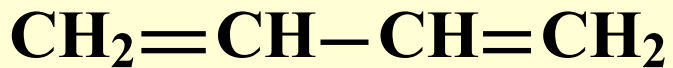
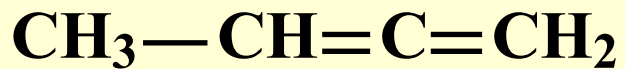
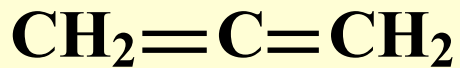
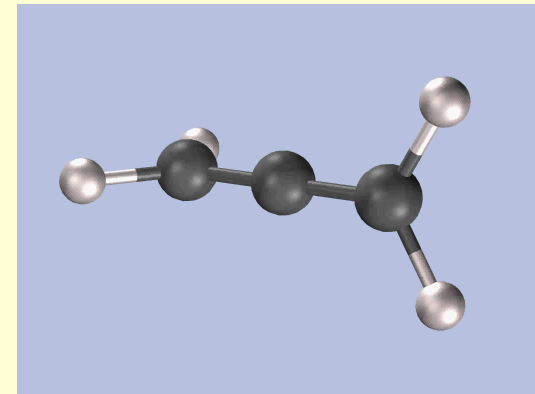


2-butyne

Diènes



: Propadiène (orbitales)



Propadiène (allène)

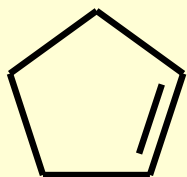
1,2-Butadiène

1,3-Butadiène

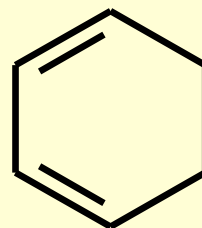
1,4-Pentadiène

**2-Méthyl-1,3-butadiène
(Isoprène)**

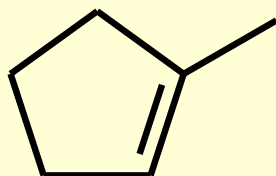
Cycloalcènes



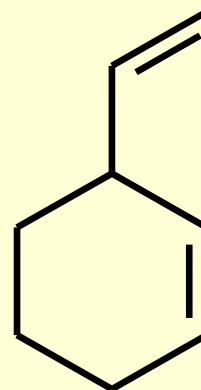
Cyclopentène



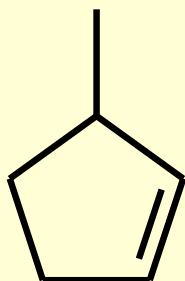
1,3-Cyclohexadiène



1-Méthylcyclopentène

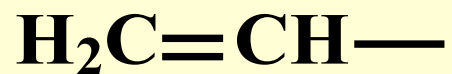


3-Vinylcyclohexène



3-Méthylcyclopentène

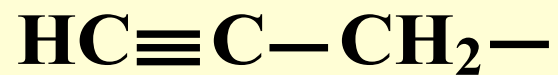
Groupements



Vinyle



Allyle



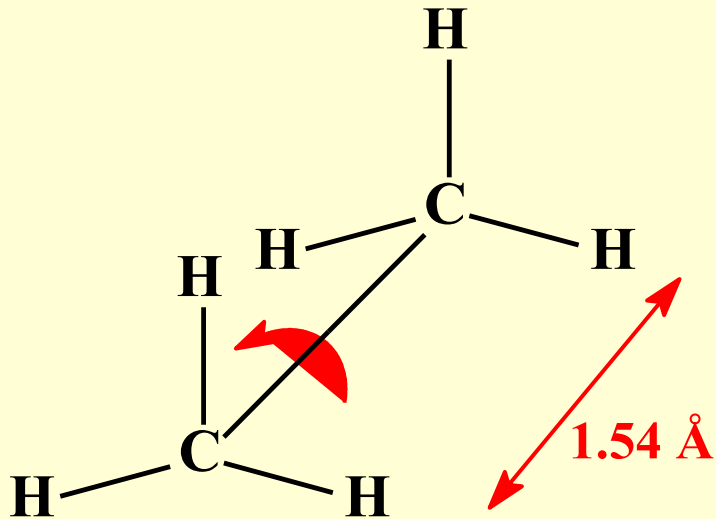
Propargyle

CH 4. Alcènes et alcynes

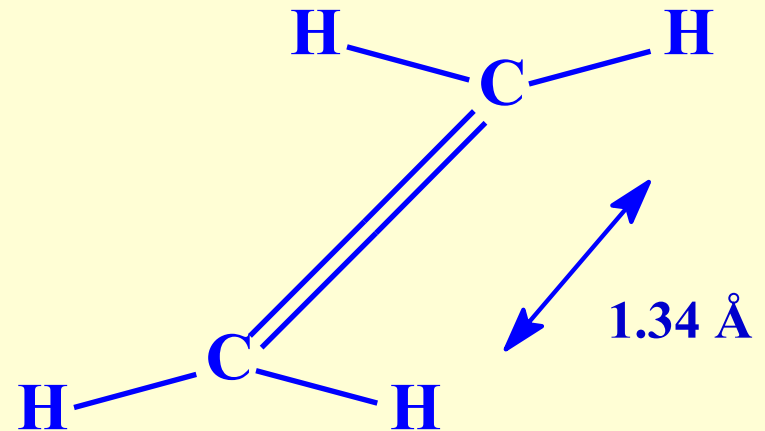
1. Nomenclature

2. Stéréoisomérisation CIS-TRANS

La double liaison verrouille la structure en empêchant la rotation :

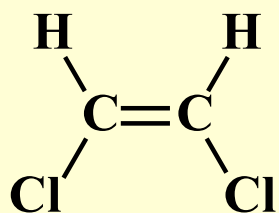


**Ethane
(Rotation autorisée)**

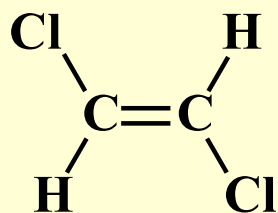


**Ethylène
(aucune rotation)
Les 6 atomes (2C et 4H)
sont dans le même plan**

La double liaison sépare la molécule en deux côtés qui peuvent devenir distincts: **stéréoisomérisie CIS-TRANS**

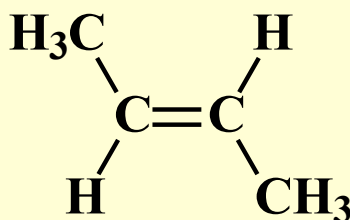
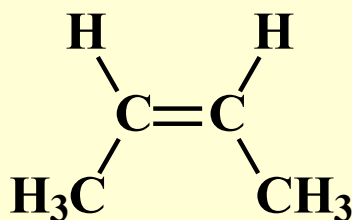


CIS



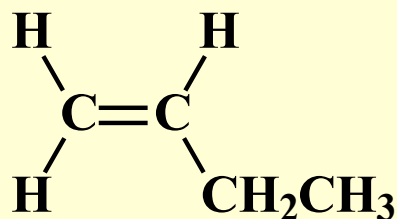
TRANS

1,2-Dichloroéthylène



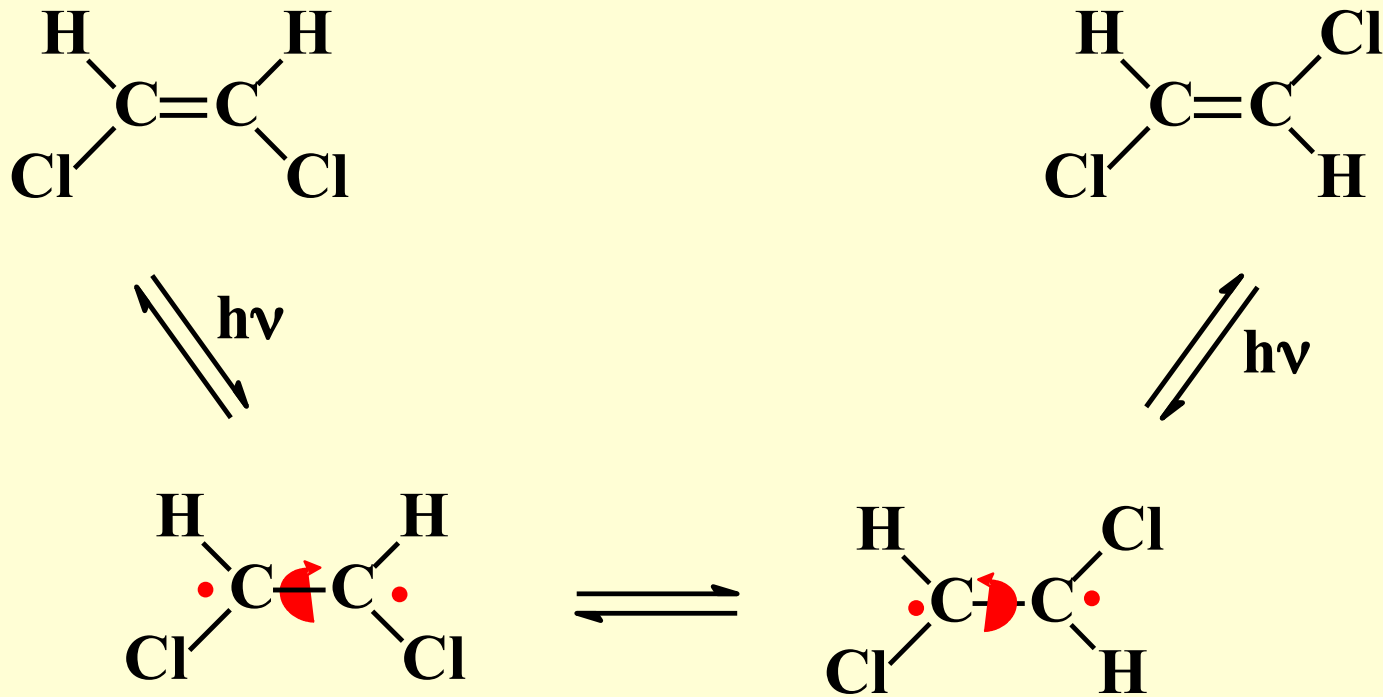
2-Butène

!!! Pas d'isomérisie cis trans dans le cas d'un alcène terminal :



1-butène

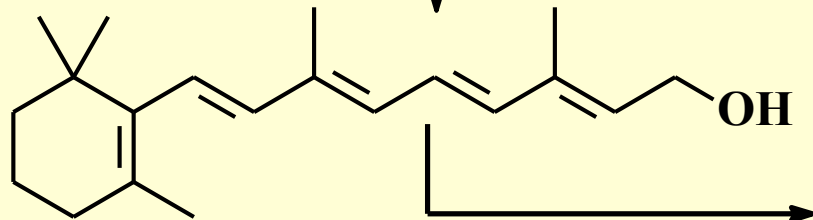
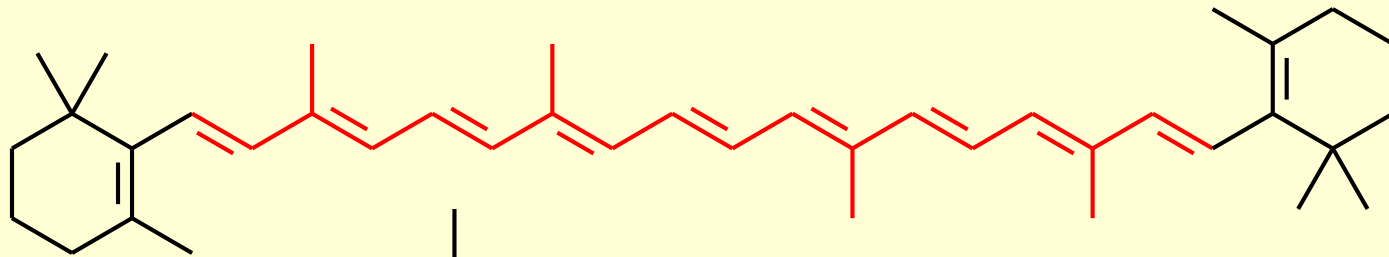
L'interconversion cis trans nécessite une activation.



La liaison double doit être déverrouillée par **rupture du lien π . Ceci peut être obtenu par voie thermique ou photochimique.**

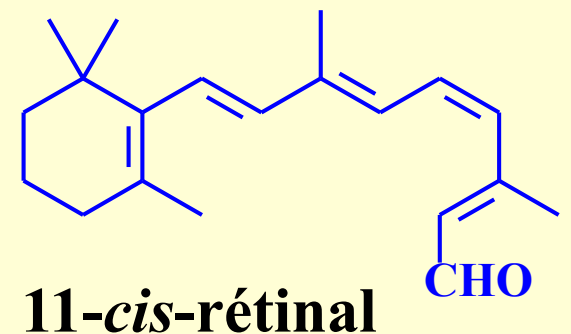
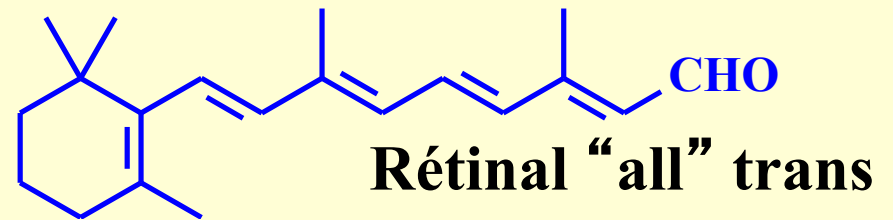
L'isomérisie CIS-TRANS dans la biochimie de la vision:

**Carotène: précurseur
biologique de la vitamine A**



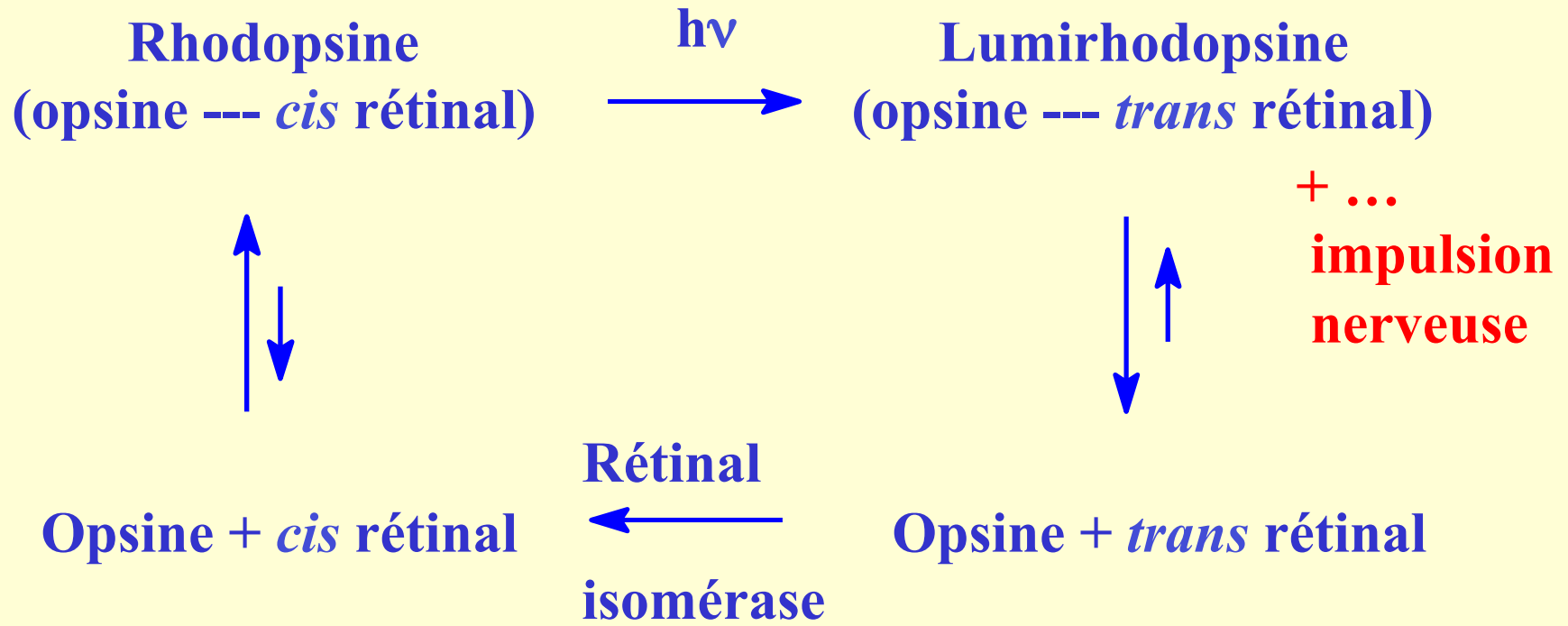
**Vitamine A
(Rétinol)**

**Enzyme:
oxydase**



LE CYCLE DE LA VISION

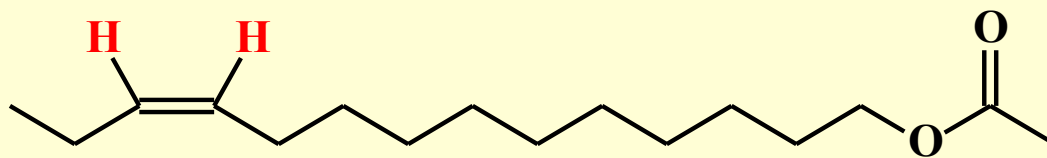
Rhodopsine = complexe entre enzyme (opsine) et rétinal



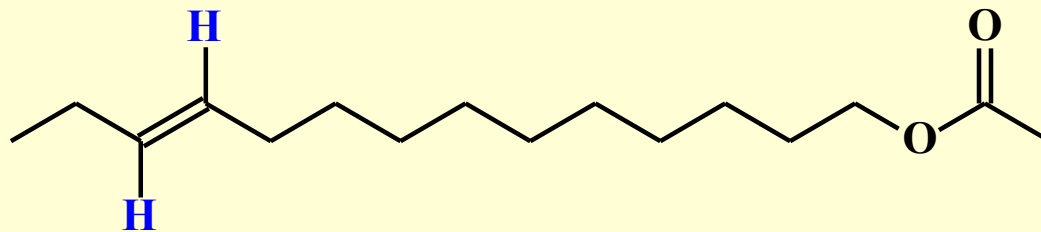
L'isomérisie cis trans et les nouveaux insecticides :

La base de ces produits est une **phéromone sexuelle** (hormone) naturelle de l'insecte considéré.

Exemple : ver du maïs européen :



Acétate de *CIS* 11-tétradécényle



Acétate de *TRANS* 11-tétradécényle

La femelle secrète ces substances.

Le mâle répond à une composition précise :

souche Iowa :

96% cis - 4% trans

souche New York

3% cis - 97% trans

CH 4. Alcènes et alcynes

1. Nomenclature

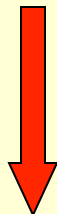
2. Stéréoisomérisie CIS-TRANS

3. Réactions d'additions sur alcènes: réactifs symétriques et mécanisme Markovnikov

Energies de dissociation (kJ/mole)

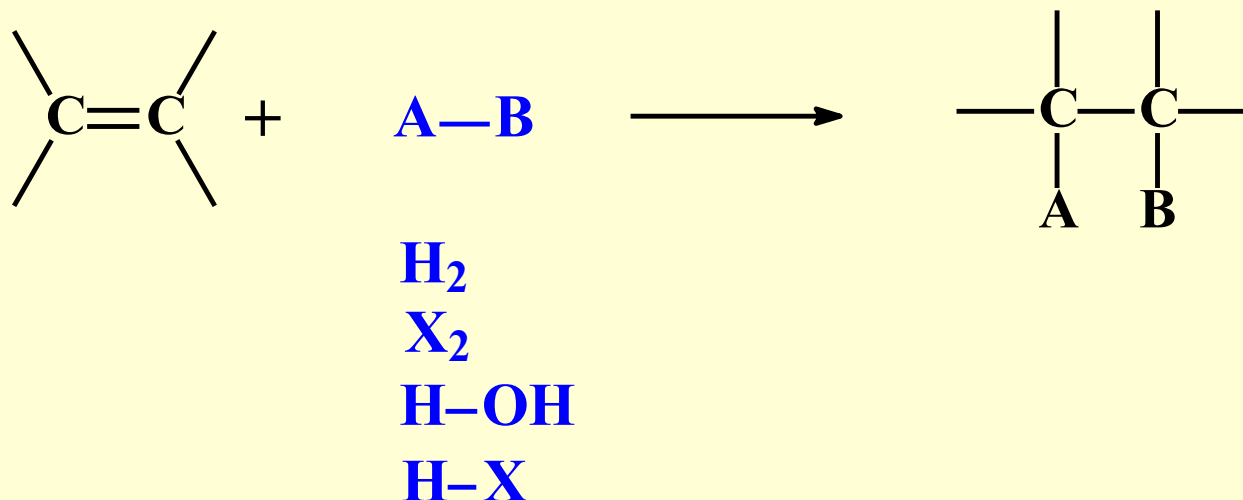
| | | |
|-----|-----|----------------|
| C—C | 376 | $\Delta = 314$ |
| C=C | 690 | $\Delta = 271$ |
| C≡C | 961 | |

Passer d' une liaison double à une liaison simple coûte moins cher que rompre une liaison simple.



La liaison double sera **plus réactive** que la liaison simple.

Le schéma général :



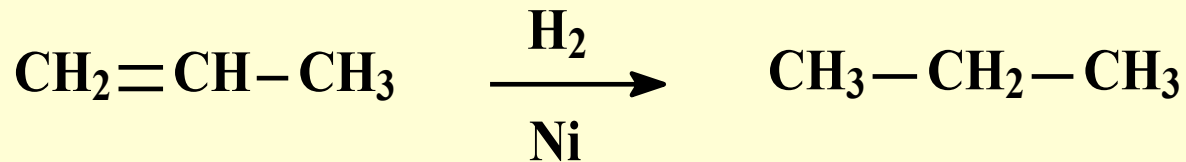
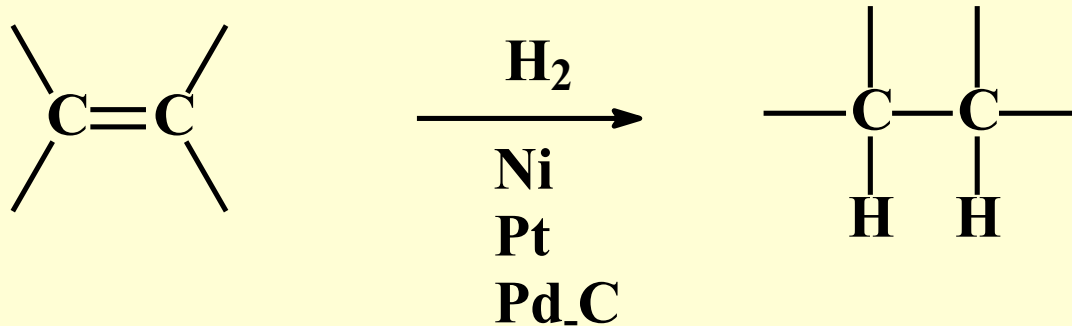
Liens rompus : σ de AB
 π de l'alcène

Liens formés : σ de C-A
 σ de C-B

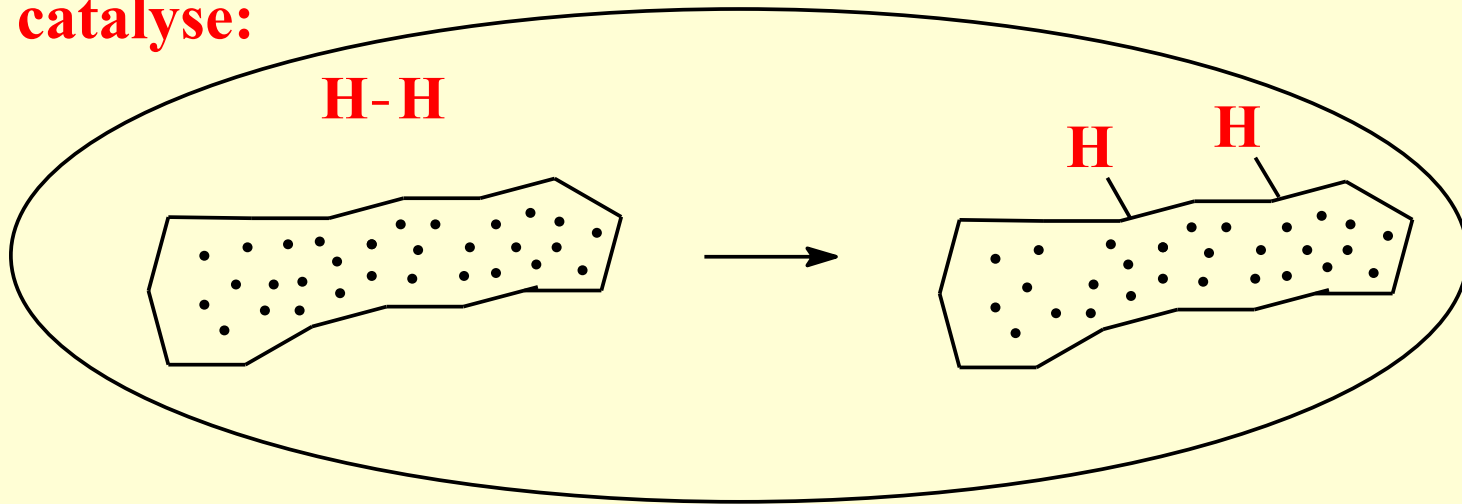
Bilan énergétique : favorable parce que réaction exothermique.

Un lien σ est plus fort qu'un lien π .

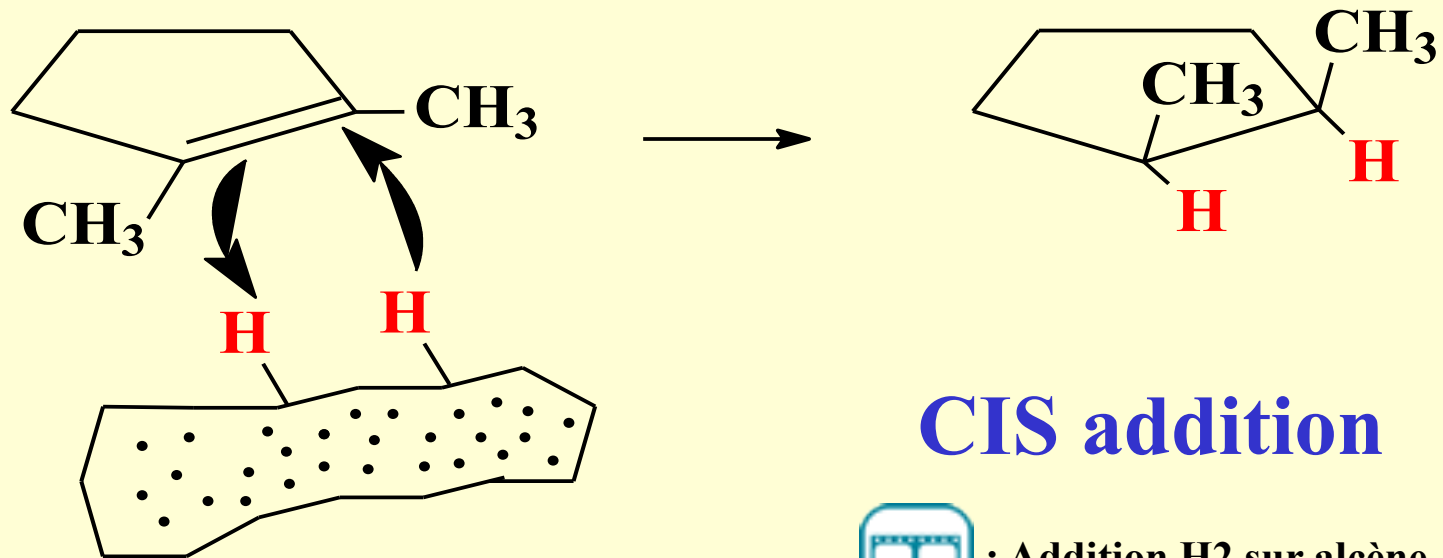
3.1 Addition d'hydrogène :



La catalyse:



La stéréochimie:



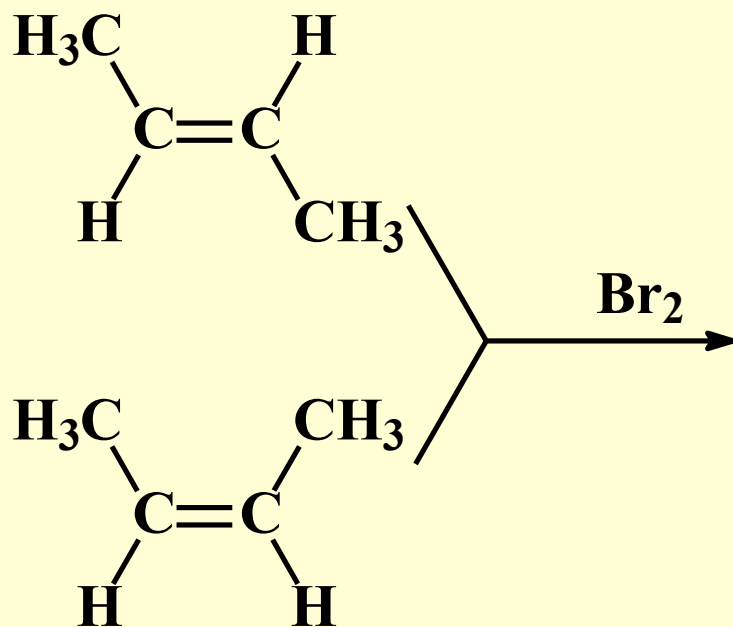
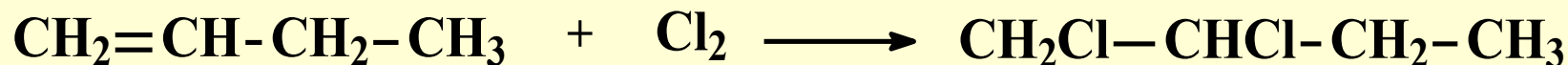
CIS addition



: Addition H₂ sur alcène

3.2 Addition d'halogène :

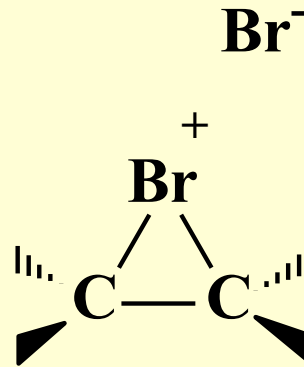
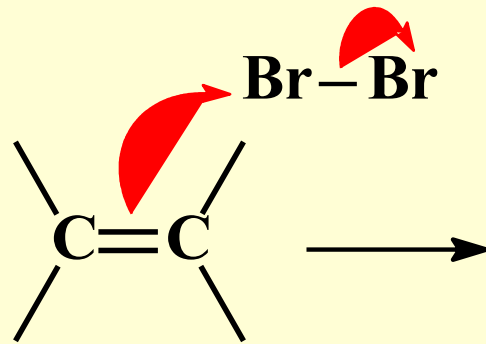
La réaction :



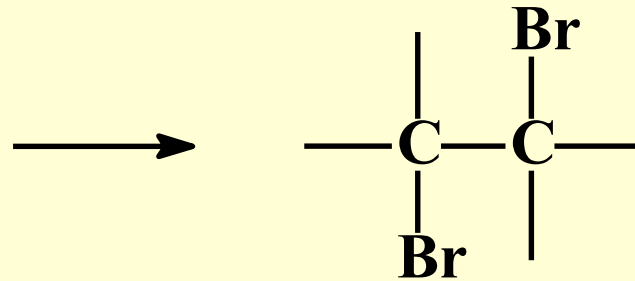
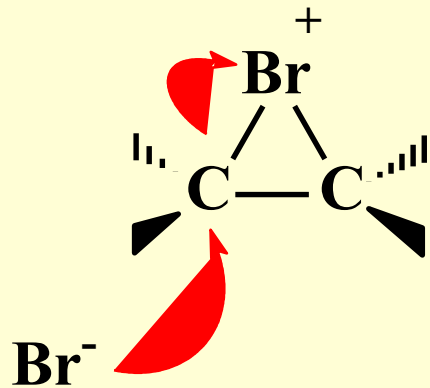
Bromation instantanée

**Test d'insaturation par
décoloration de solutions
de brome**

Le mécanisme



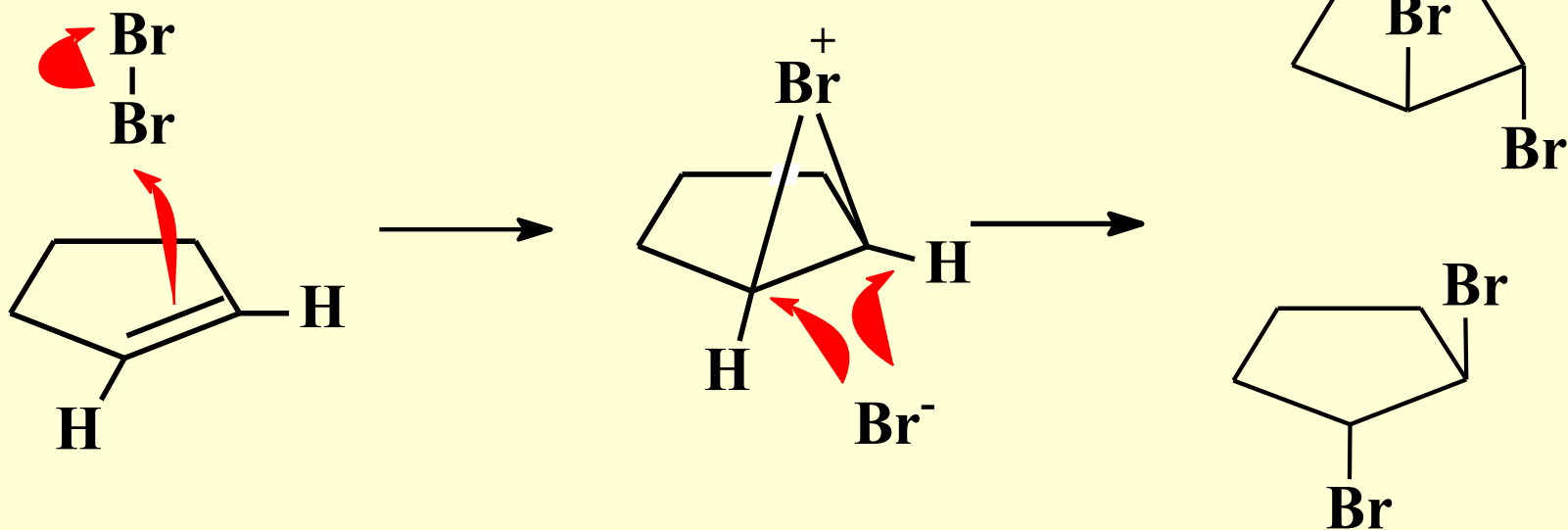
**Ion bromonium
cyclique**



**!! Stéréochimie
de l'addition !!**



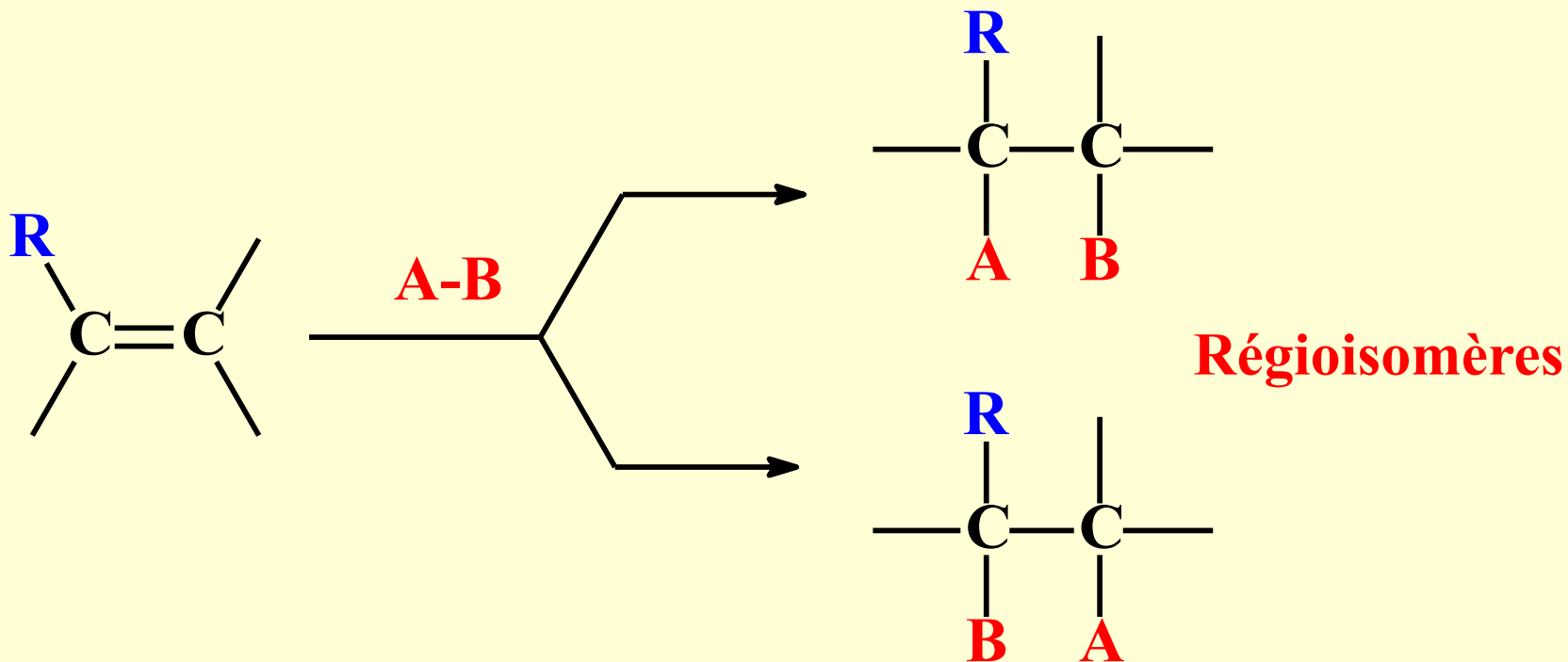
: Addition Br₂ sur diméthylcyclopentène



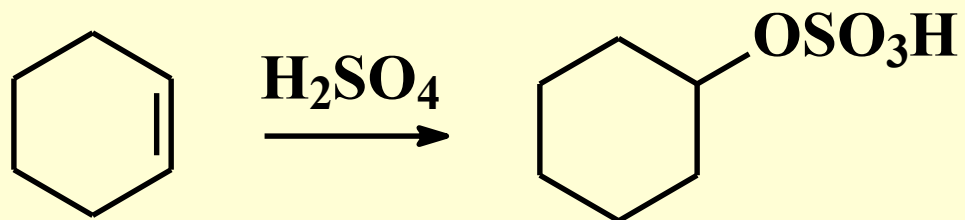
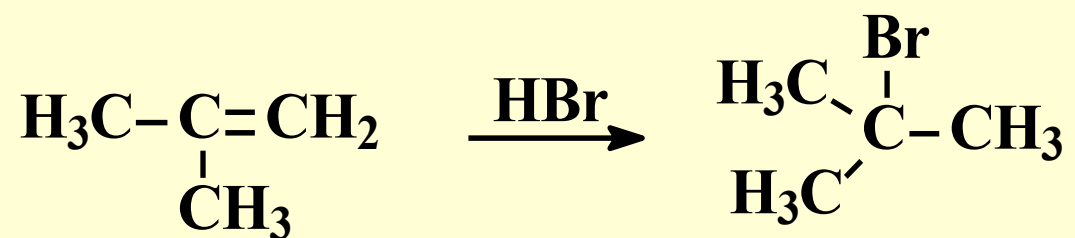
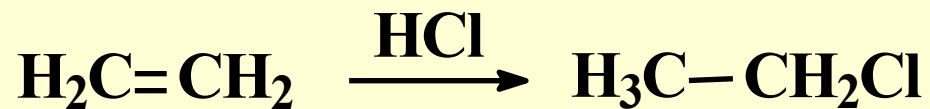
Réaction TRANS stéréosélective

3.3 Addition d'acide :

Un problème nouveau : la **régiochimie** (orientation de l'addition) peut mener à plusieurs produits si l'alcène et le coréactif sont dissymétriques.

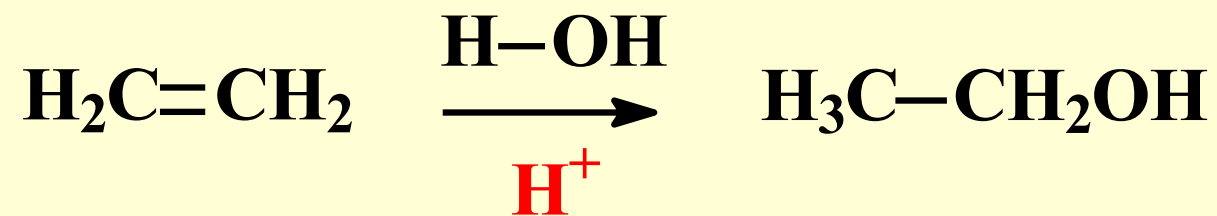


Exemples :



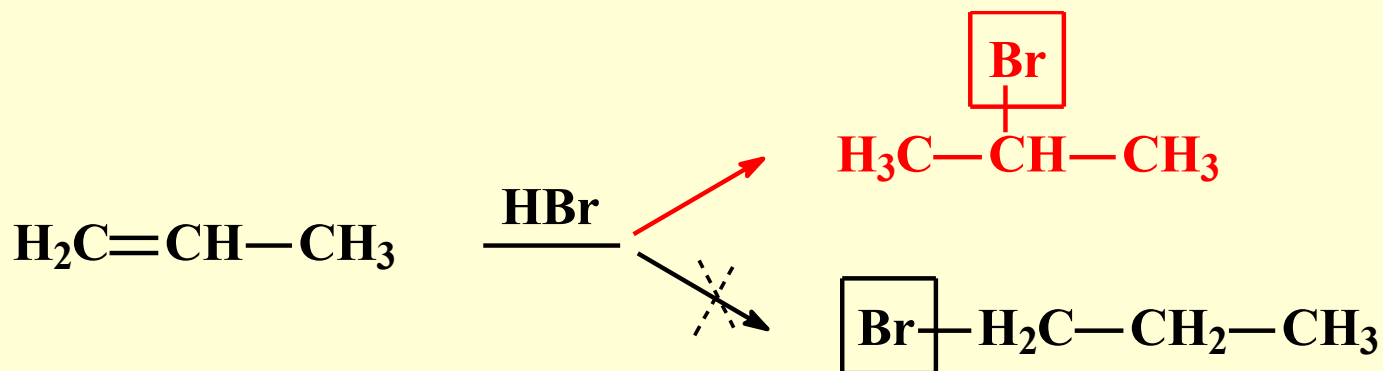
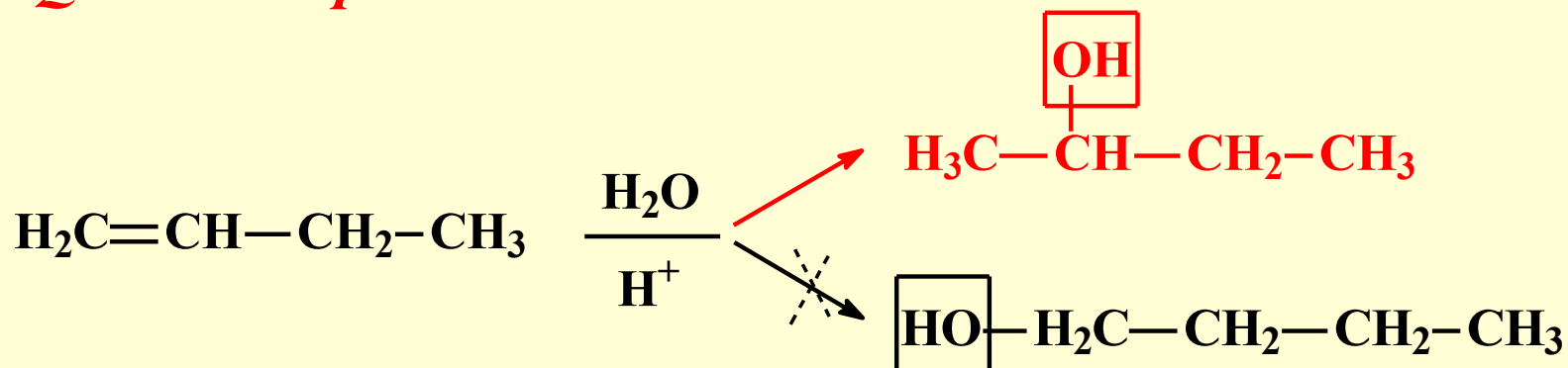
3.4 Addition d'eau :

(Catalyse acide)

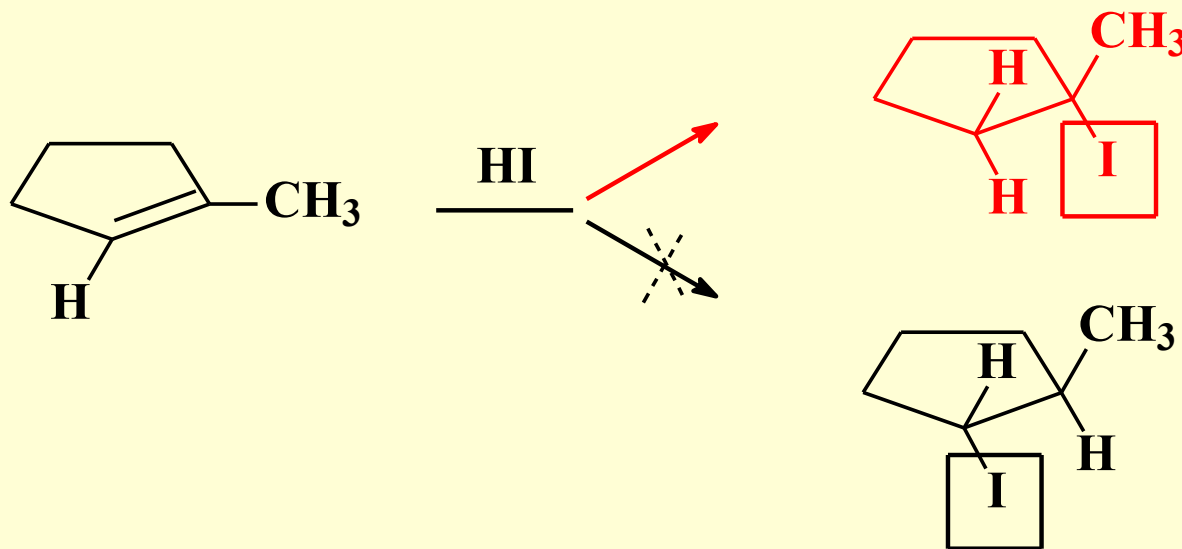


3.5 Régiochimie, mécanisme et carbocations :

Que dit l'expérience ?



Que dit l'expérience ?

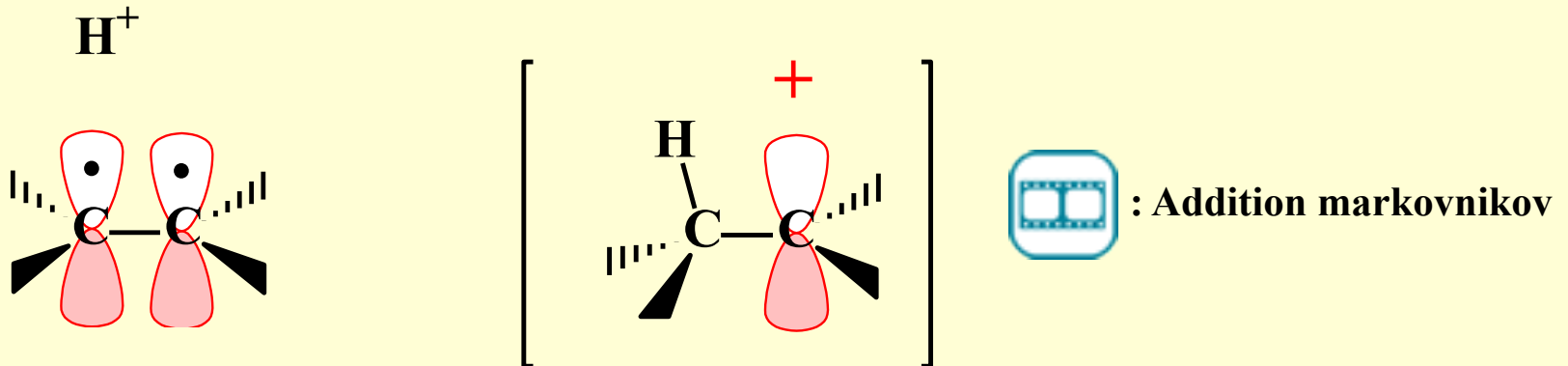
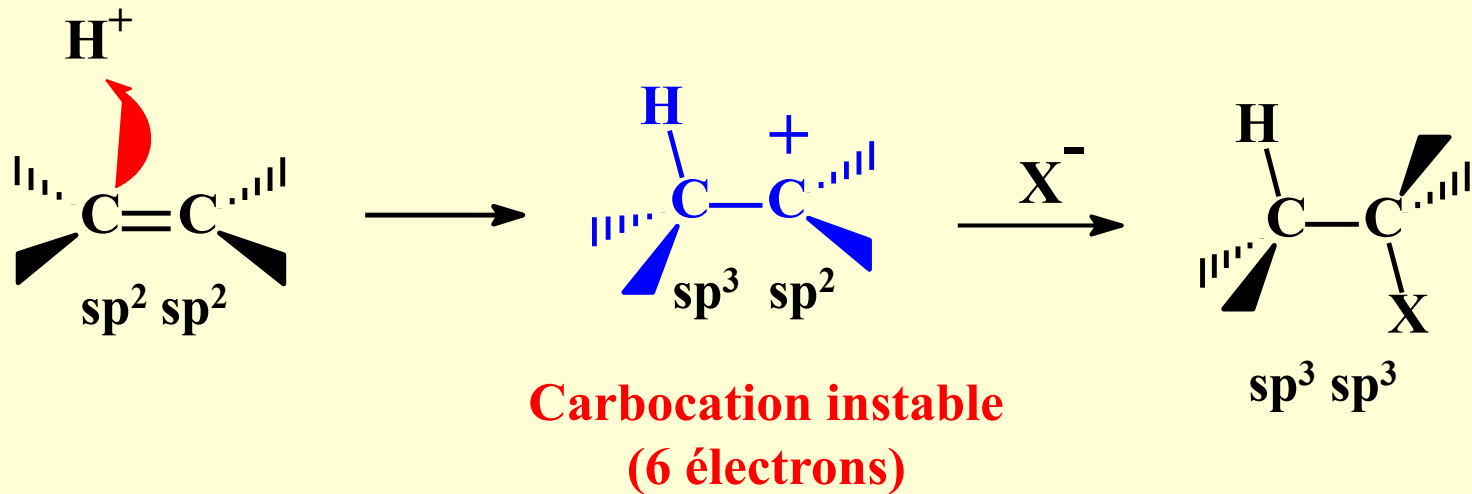


L'orientation suit la règle dite de **MARKOVNIKOV**:

La partie la plus électropositive du réactif (H par exemple dans HCl) se fixe sur le carbone du double lien qui est lié au plus grand nombre d'atomes d'hydrogène.

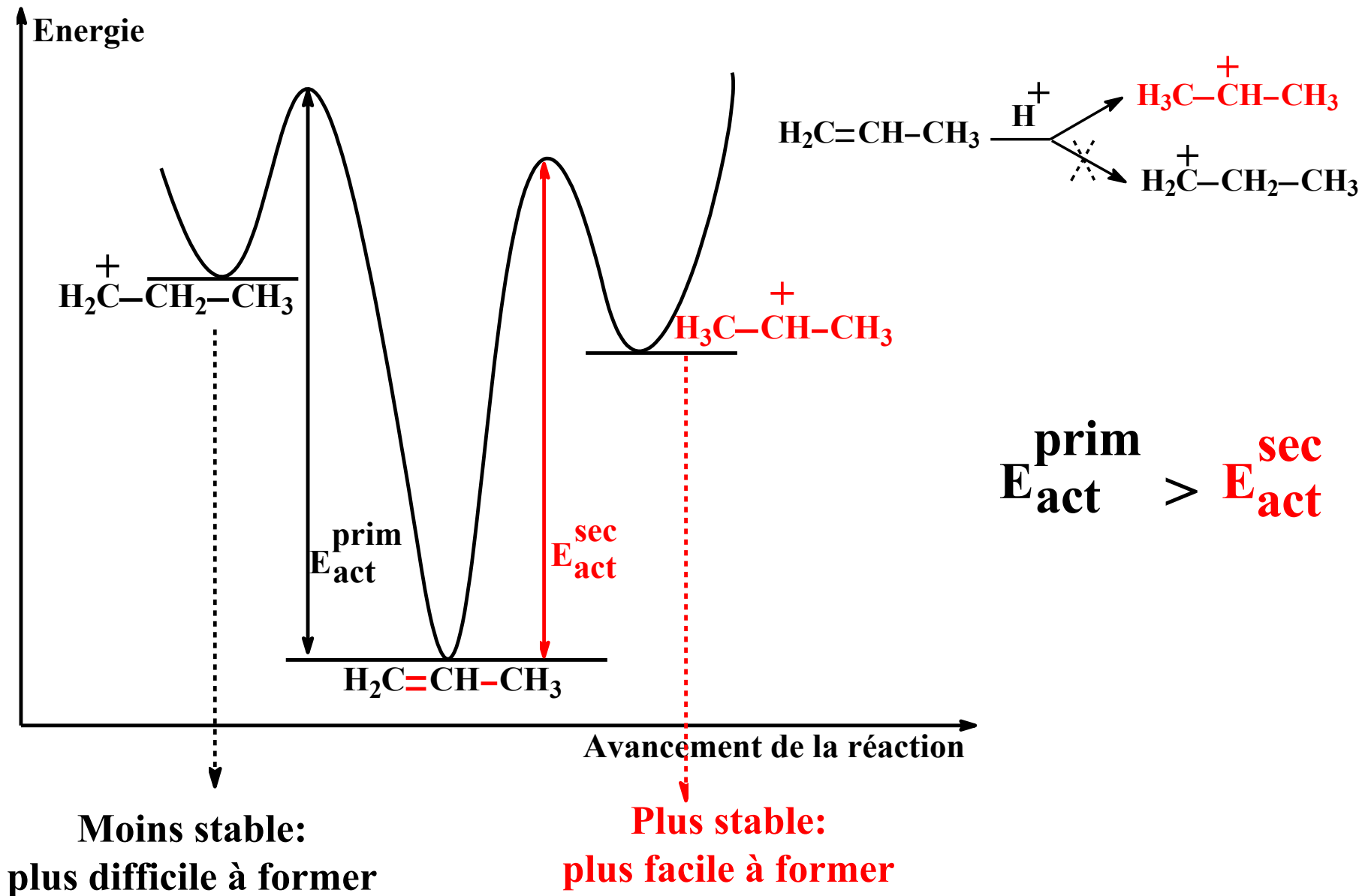
Le mécanisme :

L'addition a lieu en deux étapes consécutives :
 H^+ d'abord, X^- ensuite

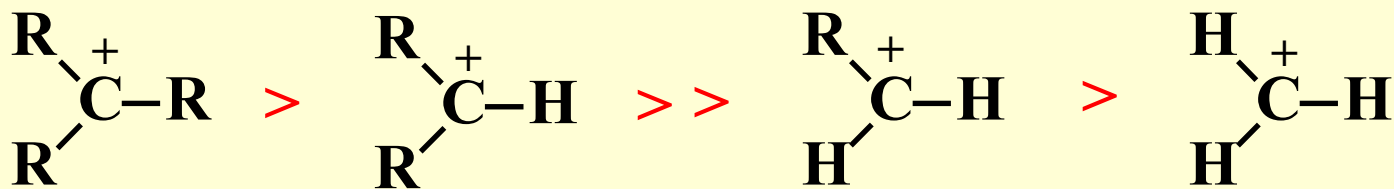


Le carbocation formé sera le plus stable des deux.

Ceci détermine l'orientation de l'addition



La stabilité des carbocations suit la séquence décroissante :

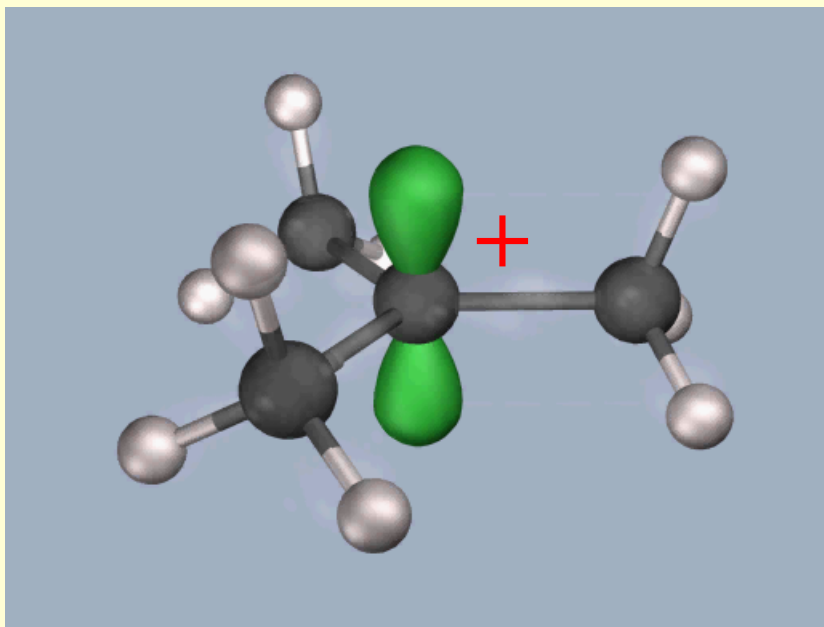


Tertiaire

Secondaire

Primaire

La stabilité est liée à la présence, en α de la charge positive de liaisons C-C et C-H qui forment autour du centre positif un nuage électronique polarisable qui stabilise le système.

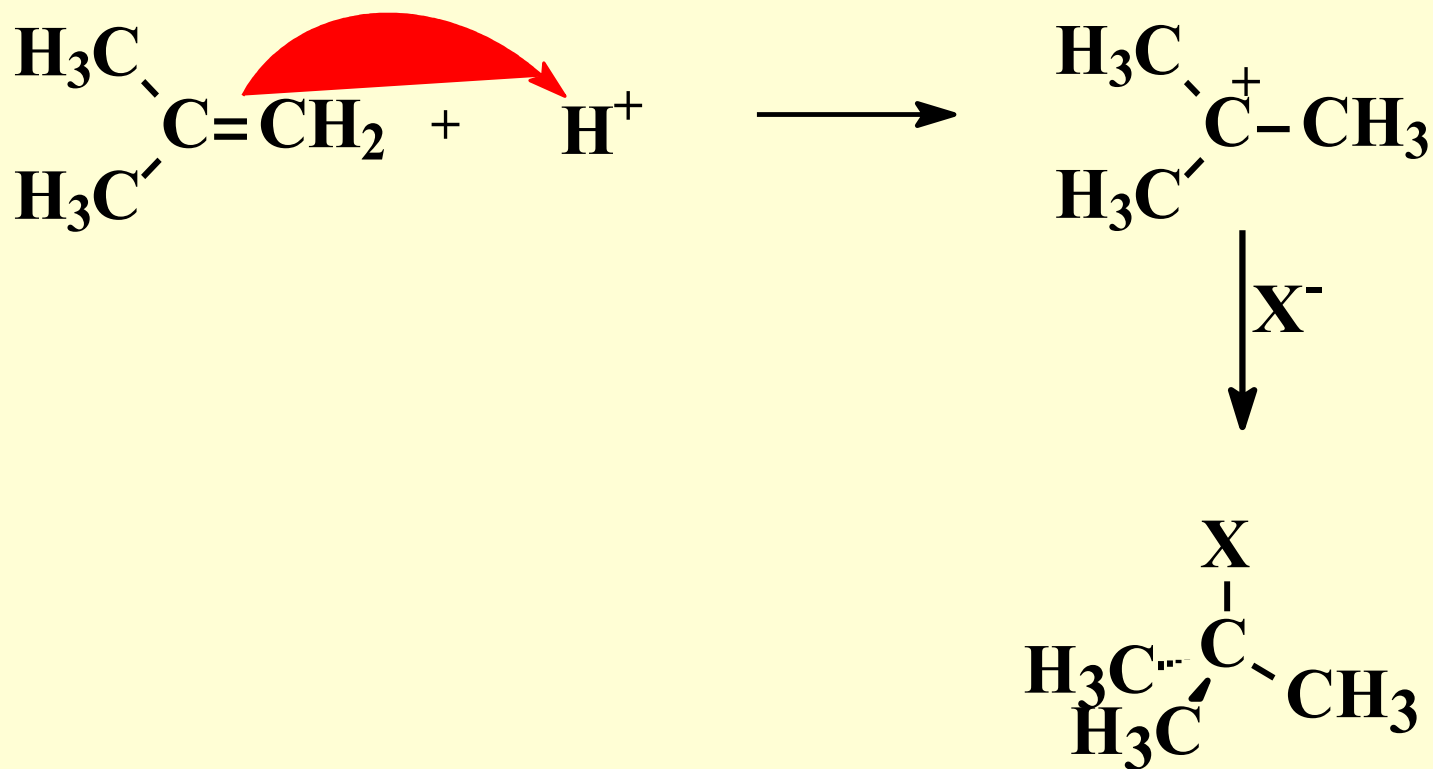


: Stabilité d'un carbocation

"No bond resonance"

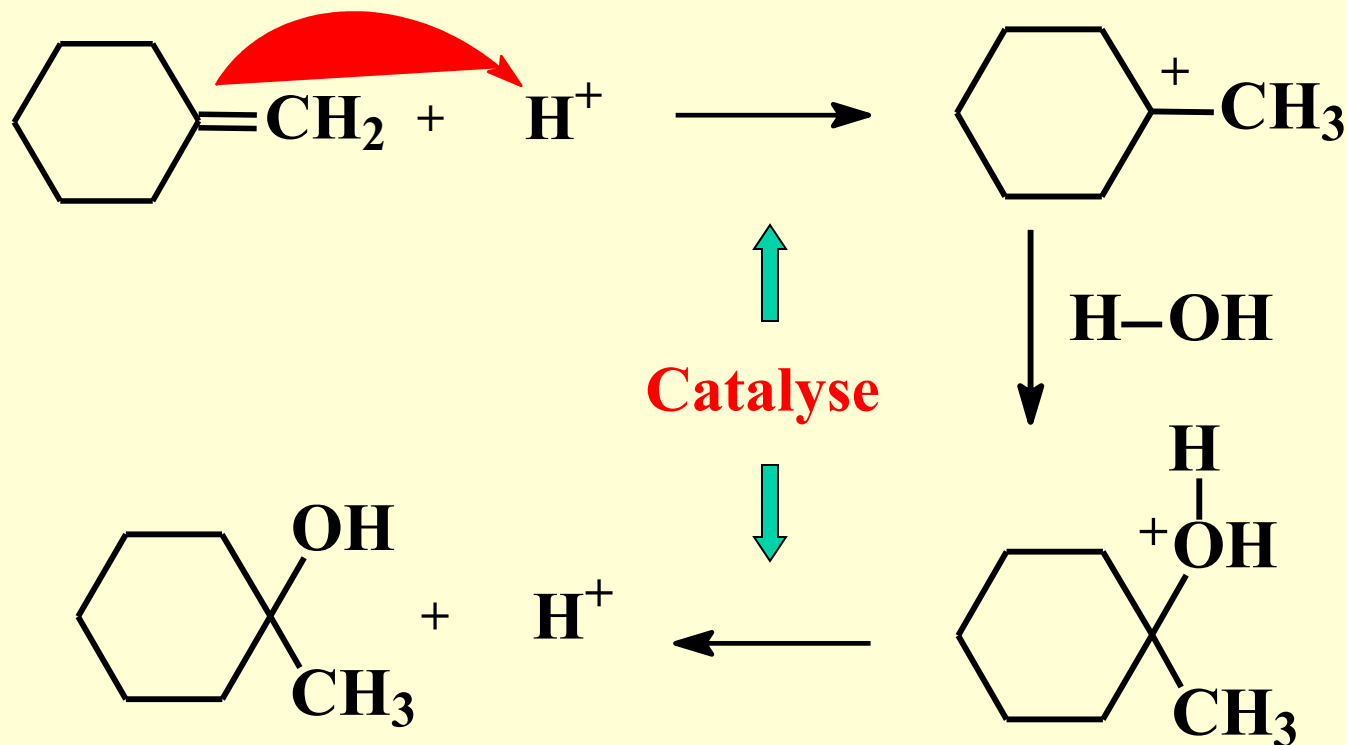
Exemples d'additions en 2 étapes

Addition d'acide



Exemples d'additions en 2 étapes :

Addition d'eau :

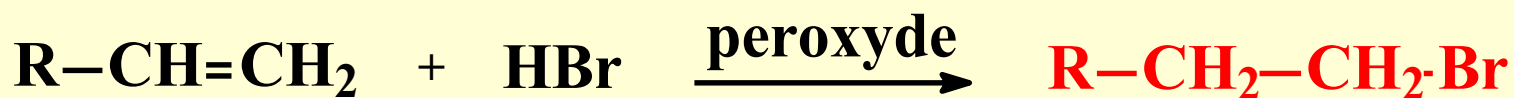


La règle d'orientation déjà énoncée reste la même:
l'addition se fait dans le sens qui permet de passer par le
carbocation le plus stable.

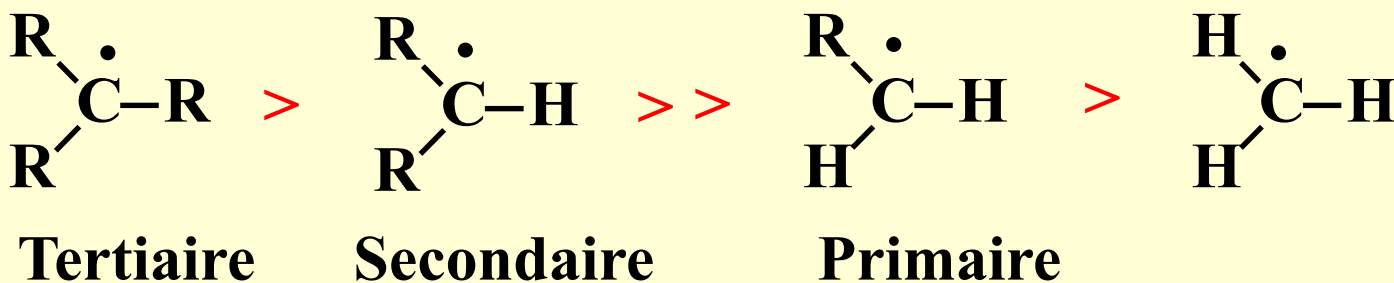
CH 4. Alcènes et alcynes

1. Nomenclature
2. Stéréoisomérisie CIS-TRANS
3. Réactions d'additions sur alcènes: réactifs symétriques et mécanisme Markovnikov
4. Additions sur alcènes: mécanisme Kharasch

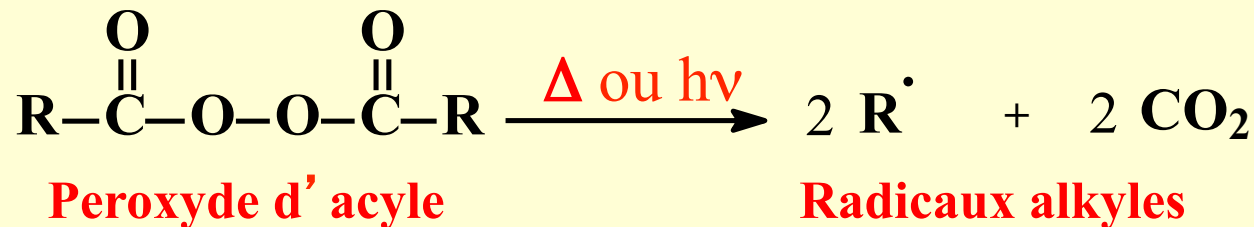
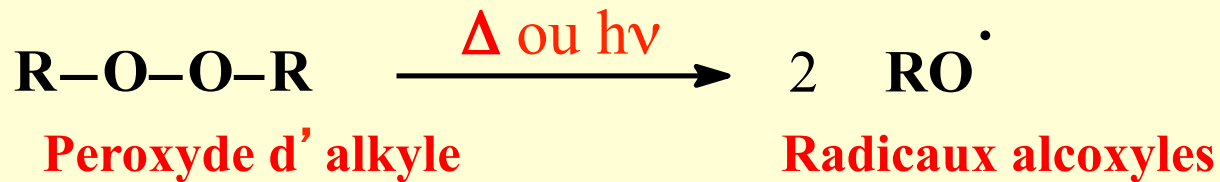
L'addition est radicalaire et suit les principes déjà énoncés, mais cette fois pour les radicaux.



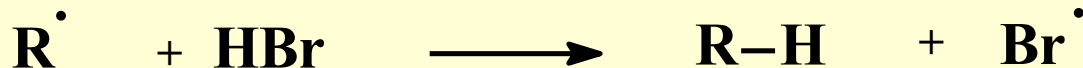
L'orientation suit les mêmes règles que pour les carbocations : l'effet déterminant est la **stabilité des radicaux**.



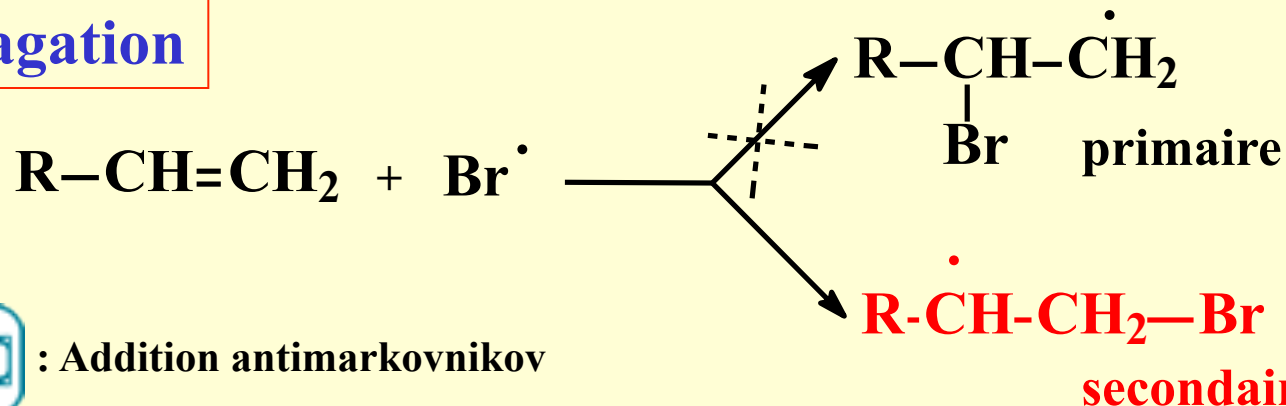
Initiation



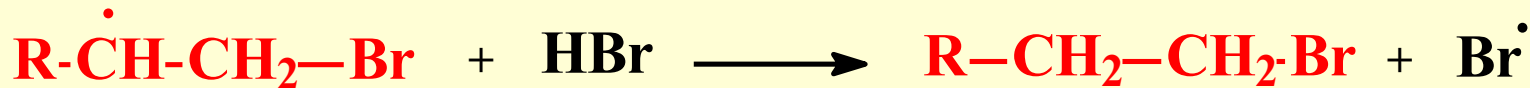
Activation



Propagation



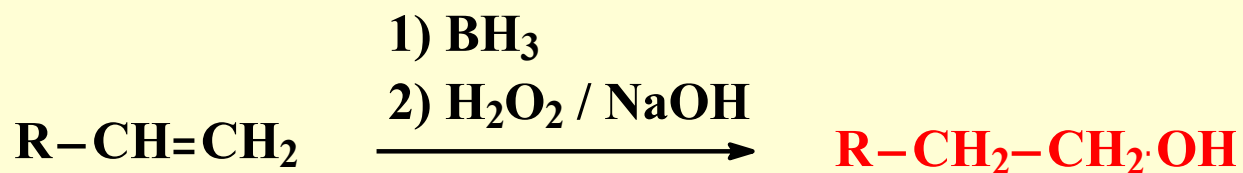
: Addition antimarkovnikov



CH 4. Alcènes et alcynes

1. Nomenclature
2. Stéréoisomérisie CIS-TRANS
3. Réactions d'additions sur alcènes: réactifs symétriques et mécanisme Markovnikov
4. Additions sur alcènes: mécanisme Kharasch
5. Addition d'eau anti-Markovnikov: hydroboration des alcènes

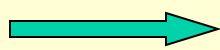
Cette addition donne un produit inversé par rapport à l'orientation de Markovnikov. Elle a lieu en deux opérations successives.



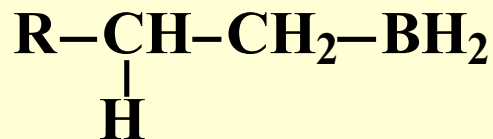
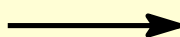
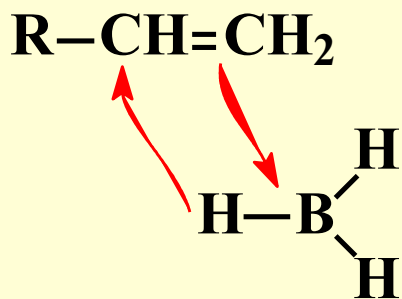
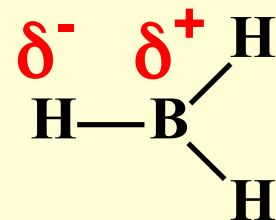
La première étape est l'addition de BH_3 sur la double liaison.
Cette addition obéit à la logique de Markovnikov.

Electronégativités :

H 2.1
B 2.0



Polarisation négative vers H

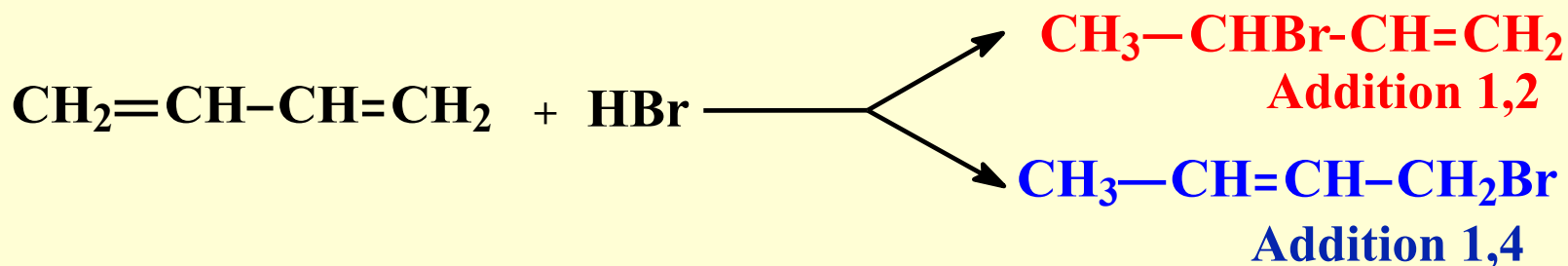


Addition Markovnikov(??) de BH_3

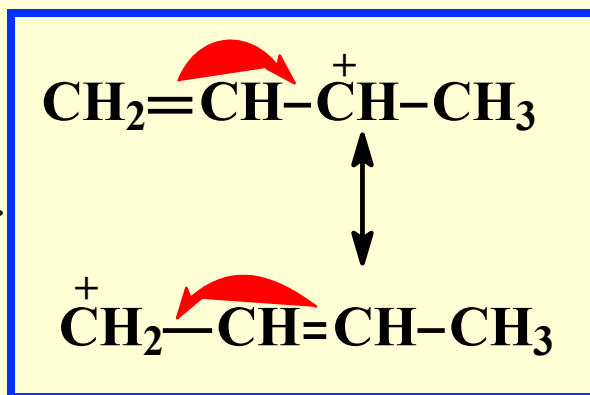
Dans **la deuxième étape**, l'oxydation par l'eau oxygéné en milieu basique fournit l'alcool « anti-Markovnikov ».

CH 4. Alcènes et alcynes

1. Nomenclature
2. Stéréoisomérisie CIS-TRANS
3. Réactions d'additions sur alcènes: réactifs symétriques et mécanisme Markovnikov
4. Additions sur alcènes: mécanisme Kharasch
5. Addition d'eau anti-Markovnikov: hydroboration des alcènes
6. Additions sur alcadiènes



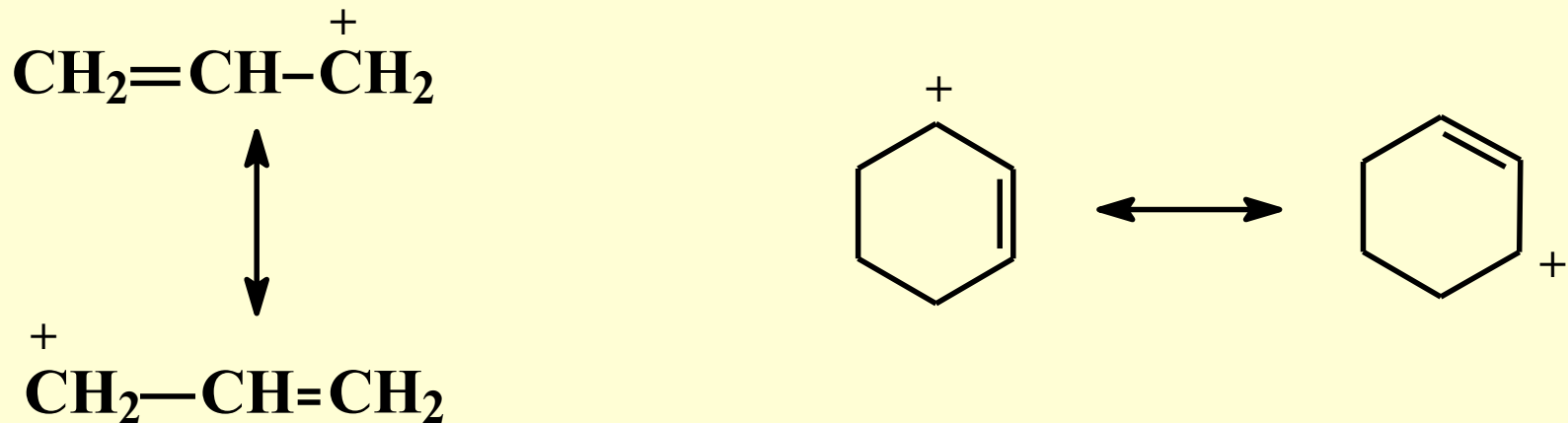
Deux produits sont formés : **addition 1,4** propre aux diènes conjugués



: Addition sur butadiène

!!! Formes mésomères = formes extrêmes de résonance. !!!
Ces deux formes ne diffèrent que par la position des électrons mobiles: Il n'y a qu'un seul carbocation, hybride des deux extrêmes. Il réagit sur les **deux** centres positifs

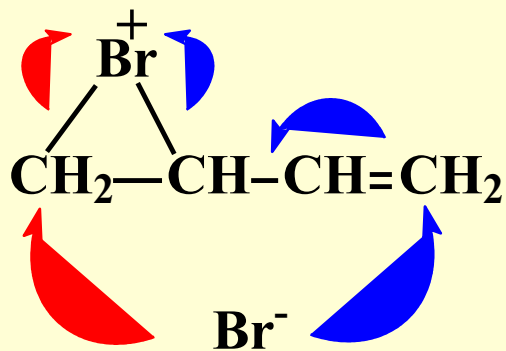
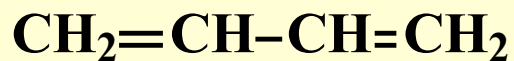
Les **carbocations conjugués**, obtenus par addition du proton sur un diène, sont des carbocations **allyliques**: la position allylique est la position située en α de la double liaison.



Cela crée, sur ces carbocations, deux positions possibles pour l'attaque d'un nucléophile.

L'addition 1,4 est possible avec d'autres réactifs que les acides.

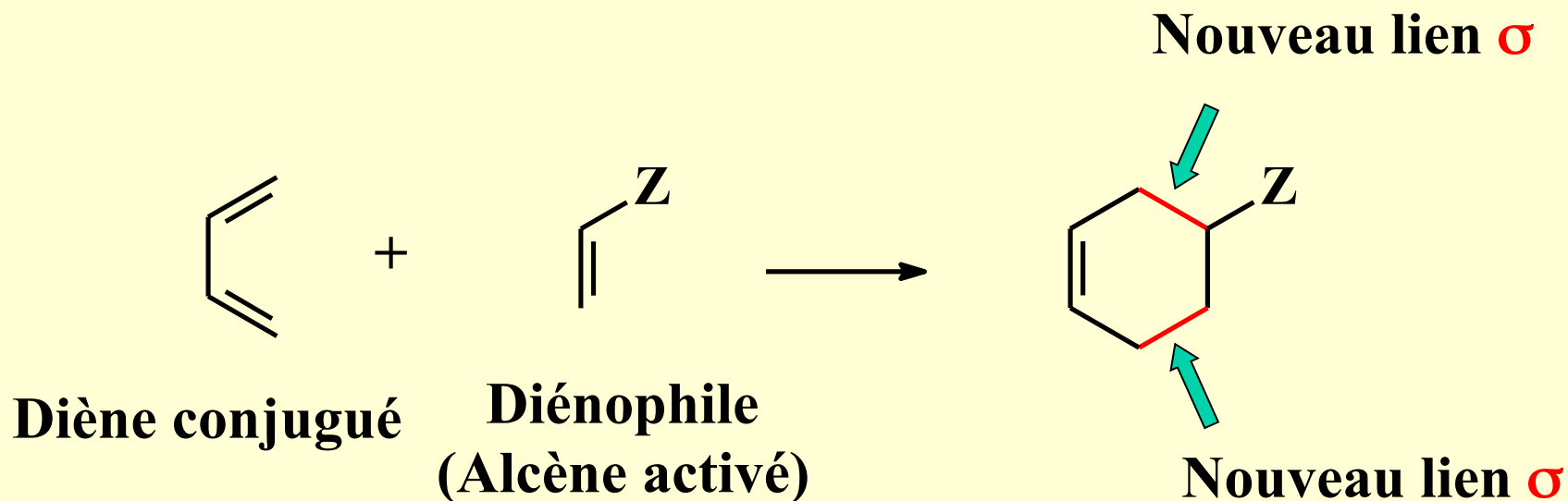
Exemple de la bromation du butadiène:



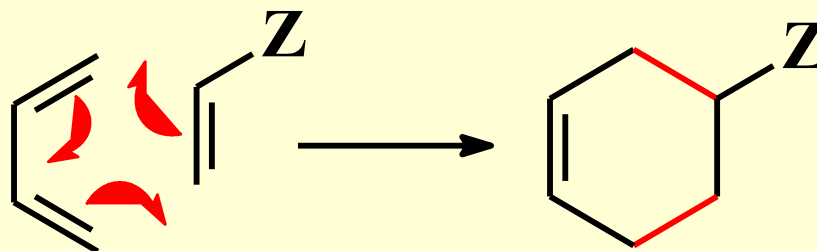
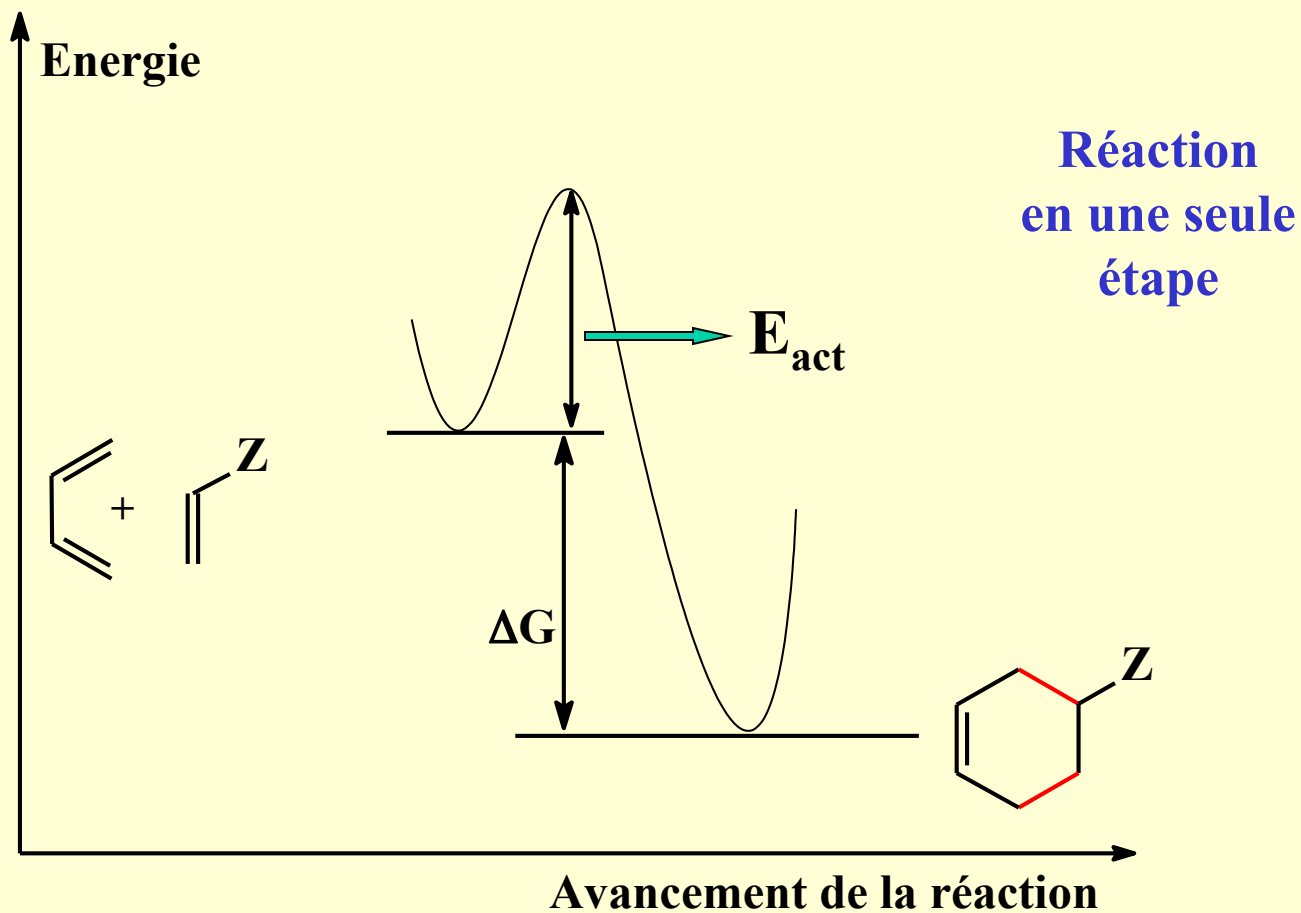
CH 4. Alcènes et alcynes

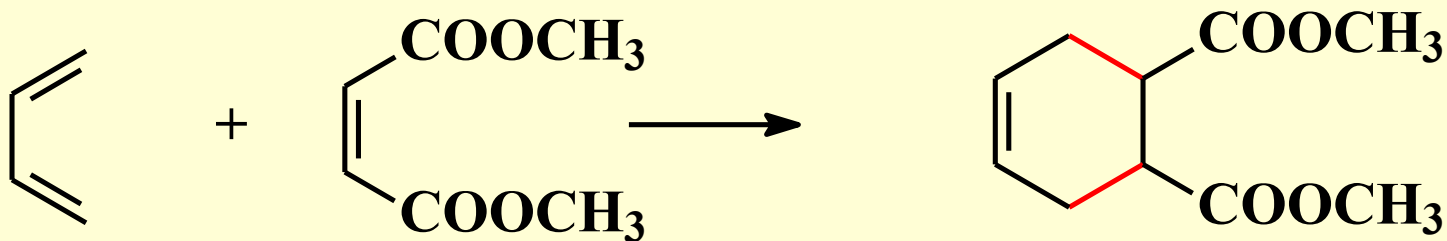
- 1. Nomenclature**
- 2. Stéréoisomérisie CIS-TRANS**
- 3. Réactions d'additions sur alcènes: réactifs symétriques et mécanisme Markovnikov**
- 4. Additions sur alcènes: mécanisme Kharasch**
- 5. Addition d'eau anti-Markovnikov: hydroboration des alcènes**
- 6. Additions sur alcadiènes**
- 7. Cycloadditions de Diels Alder**

Cycloaddition : addition avec formation d'un cycle



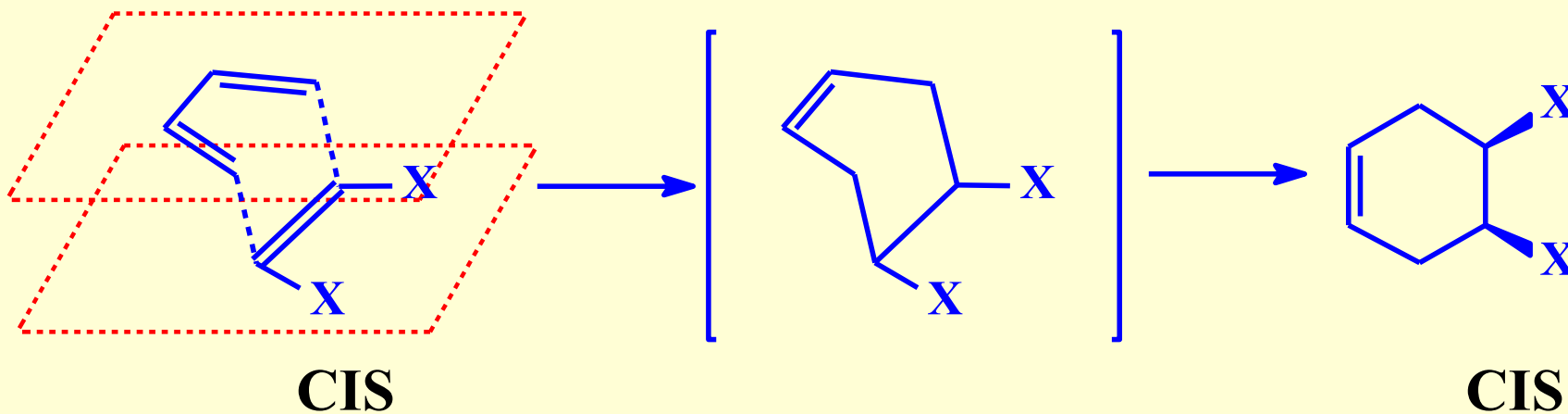
Z = -CHO, -COR, -CO₂R, -SO₂R, -CN
(accepteurs d'électrons)





CIS

CIS



CIS

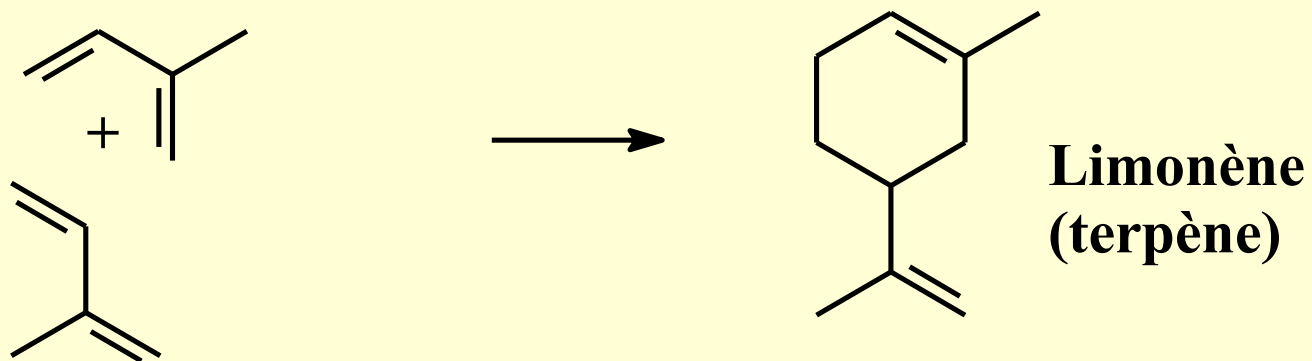
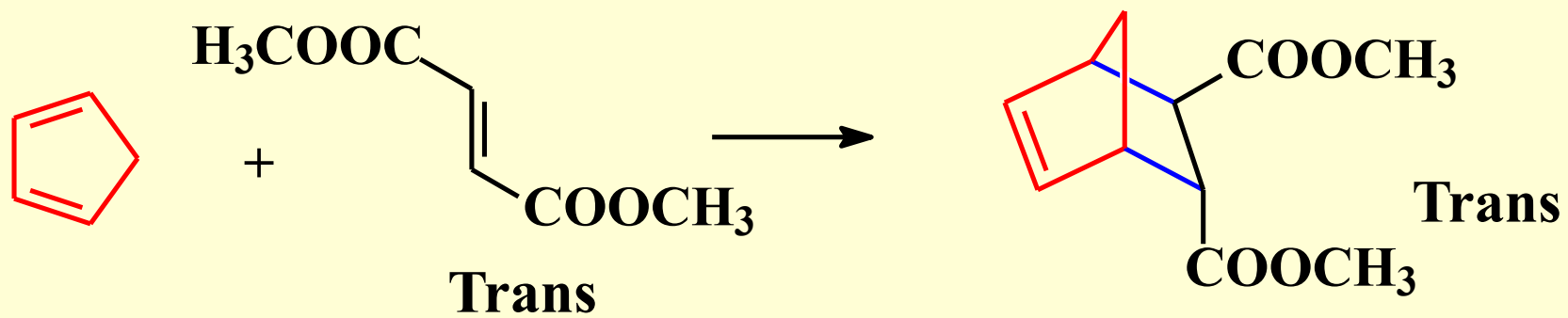
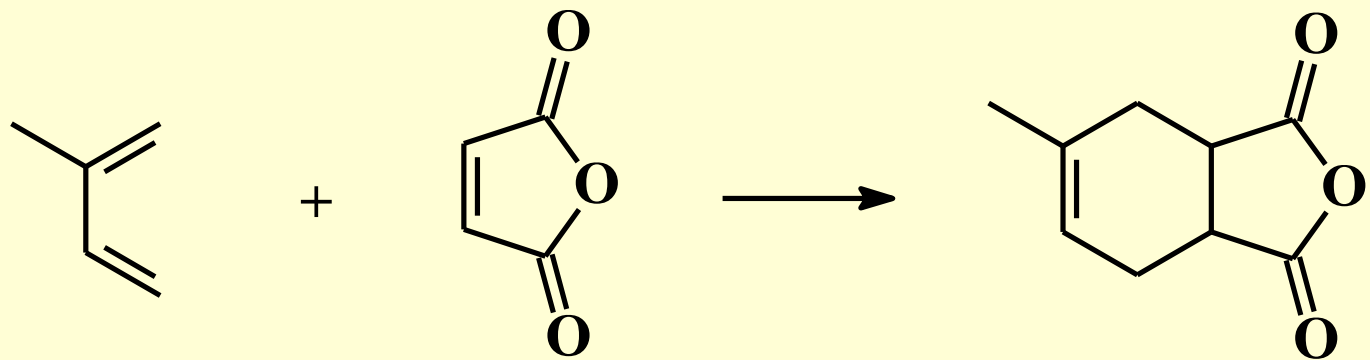
CIS

**Approche des réactifs
dans 2 plans parallèles**



: Diels Alder

**Stéréochimie
conservée**



CH 4. Alcènes et alcynes

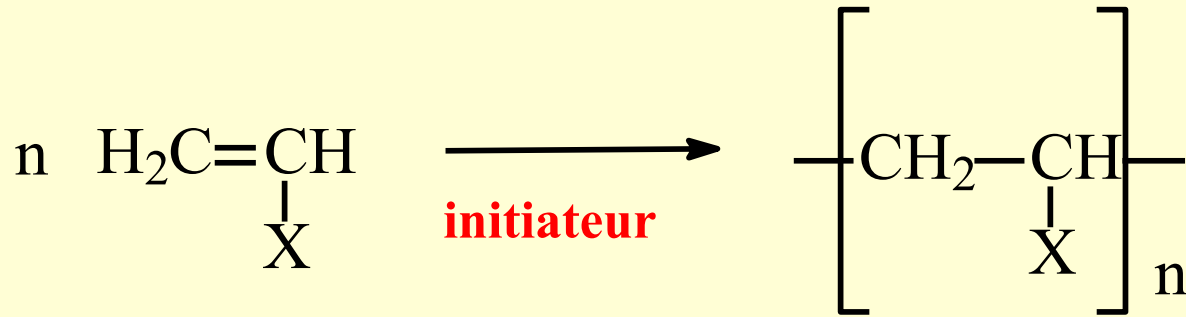
- 1. Nomenclature**
- 2. Stéréoisomérisie CIS-TRANS**
- 3. Réactions d'additions sur alcènes: réactifs symétriques et mécanisme Markovnikov**
- 4. Additions sur alcènes: mécanisme Kharasch**
- 5. Addition d'eau anti-Markovnikov: hydroboration des alcènes**
- 6. Additions sur alcadiènes**
- 7. Cycloadditions de Diels Alder**
- 8. Polymérisation radicalaire**

Polymère = macromolécule construite à partir de petites unités répétées plusieurs fois.

Polymères naturels: cellulose, amidon
caoutchouc
protéines, acides nucléiques

Polymères synthétiques: matières plastiques, films
fibres synthétiques
caoutchouc synthétique
plexiglas
composants de peintures, adhésifs, etc....

Polymères vinyliques : obtenus à partir de dérivés de l'éthylène.



Monomère

Polymère

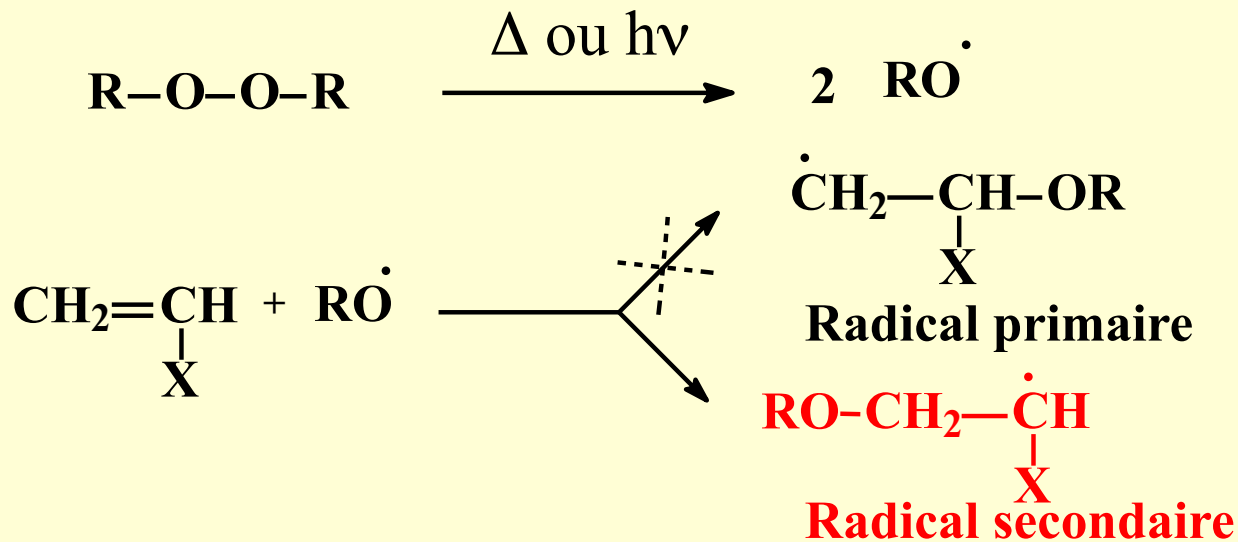
n peut être très élevé et définit le degré de polymérisation (ex: 1000 ou 10000)

Aux extrémités, on trouvera des motifs variables, fonction du mode de préparation du polymère

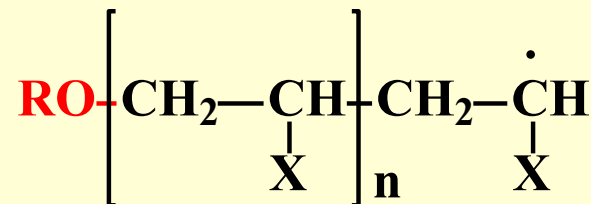
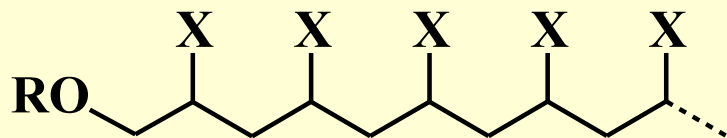
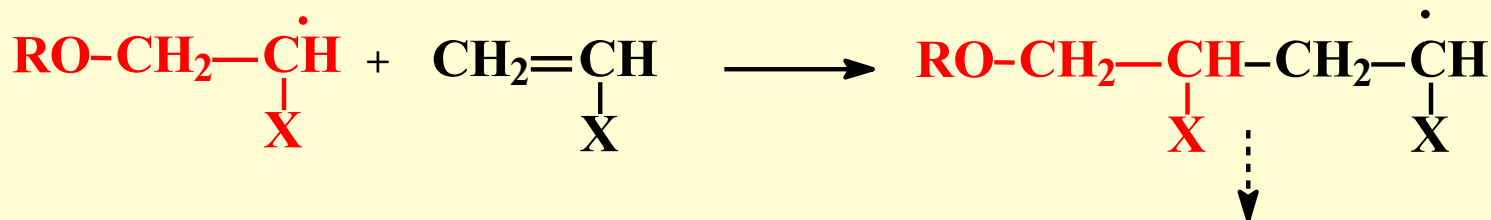
Si n est très grand, le groupe terminal n'aura pas beaucoup d'influence sur les propriétés

Le mécanisme d'une polymérisation radicalaire en chaîne montre que les principes déjà énoncés (stabilité des radicaux intermédiaires) sont ici responsables de la régularité du polymère.

Initiation



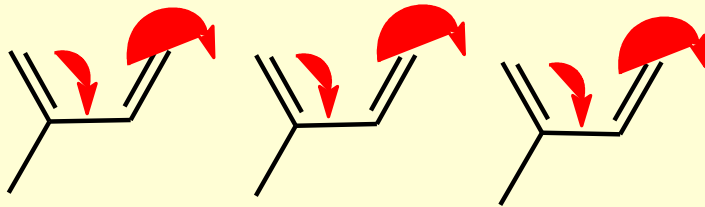
Propagation



Terminaisons

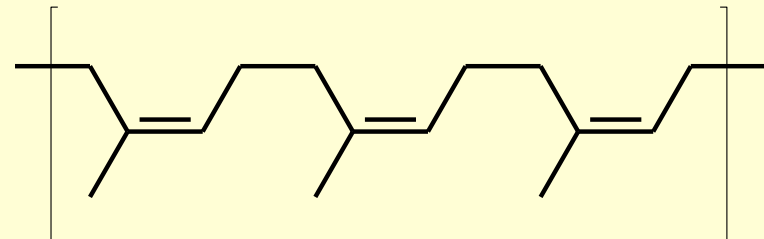
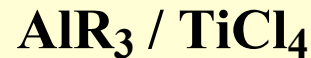
Le caoutchouc naturel :

- provient de la souche de l'HEVEA se compose de polyisoprène mélangé à raison de 2.5% avec des protéines et avec 3% de corps gras et d'eau.
- est un produit collant, malodorant, ramollissant à chaud, durcissant à froid.



Le caoutchouc synthétique :

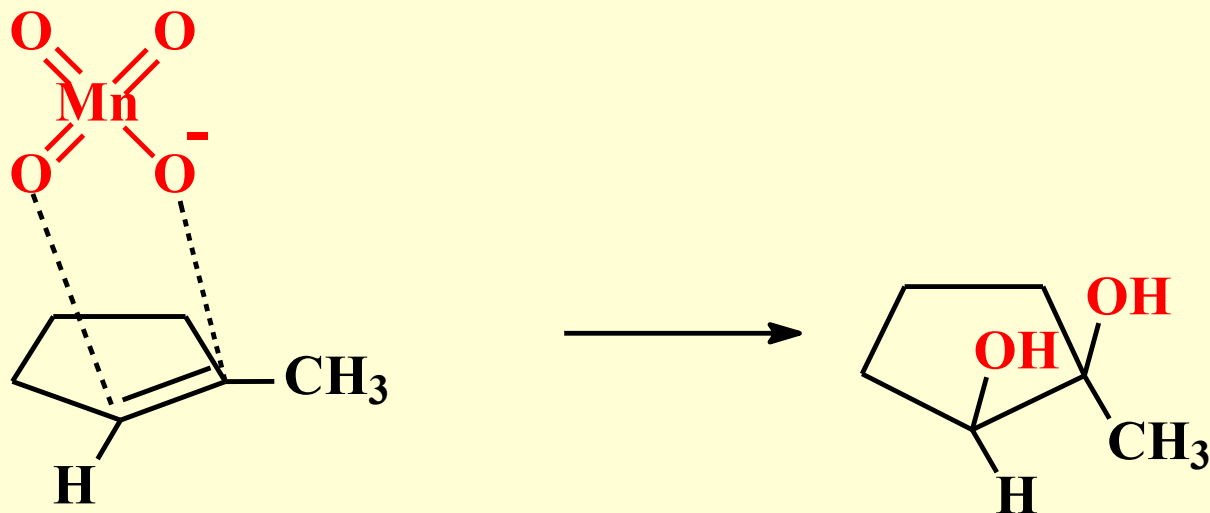
possède des propriétés mieux contrôlables et est préparé par polymérisation de l'isoprène à l'aide du catalyseur de Ziegler Natta.



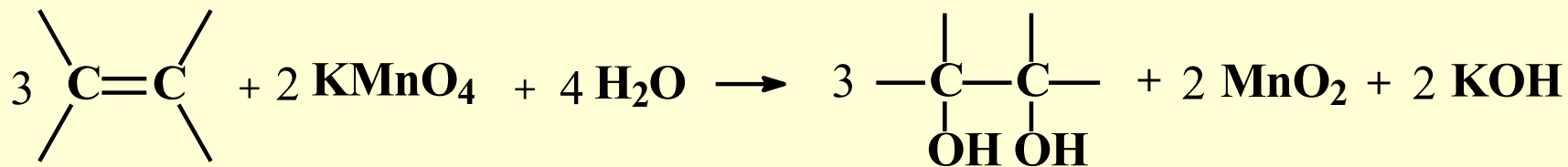
CH 4. Alcènes et alcynes

- 1. Nomenclature**
- 2. Stéréoisomérisie CIS-TRANS**
- 3. Réactions d'additions sur alcènes: réactifs symétriques et mécanisme Markovnikov**
- 4. Additions sur alcènes: mécanisme Kharasch**
- 5. Addition d'eau anti-Markovnikov: hydroboration des alcènes**
- 6. Additions sur alcadiènes**
- 7. Cycloadditions de Diels Alder**
- 8. Polymérisation radicalaire**
- 9. Oxydation des alcènes**

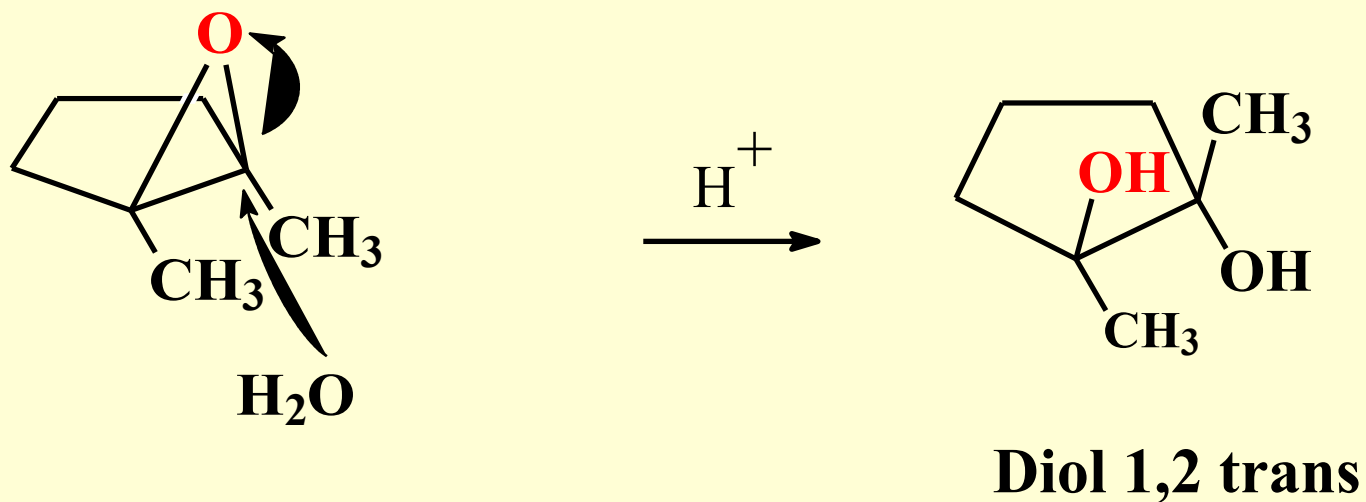
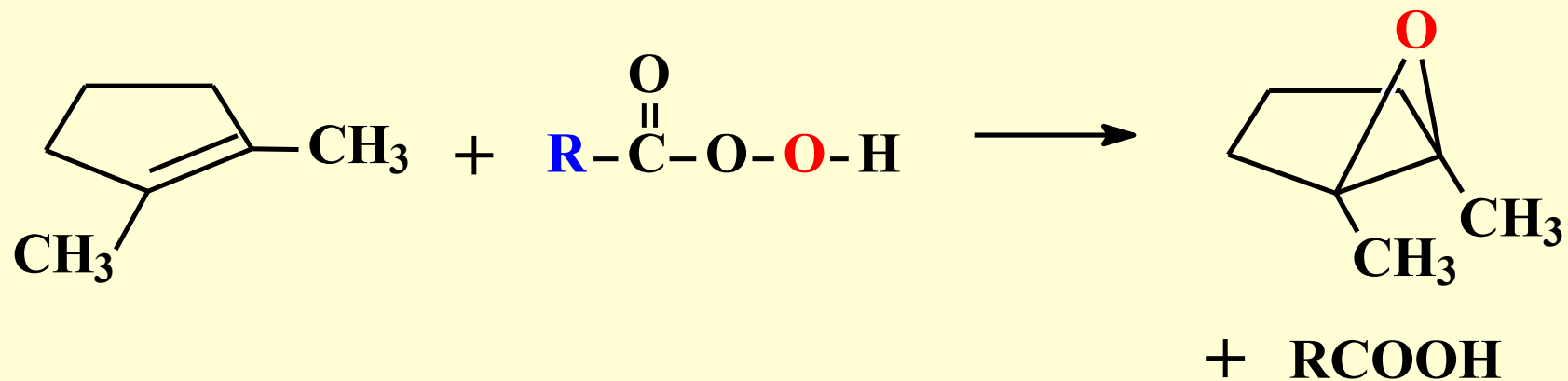
9.1 Oxydation au permanganate : formation de diols 1,2 cis



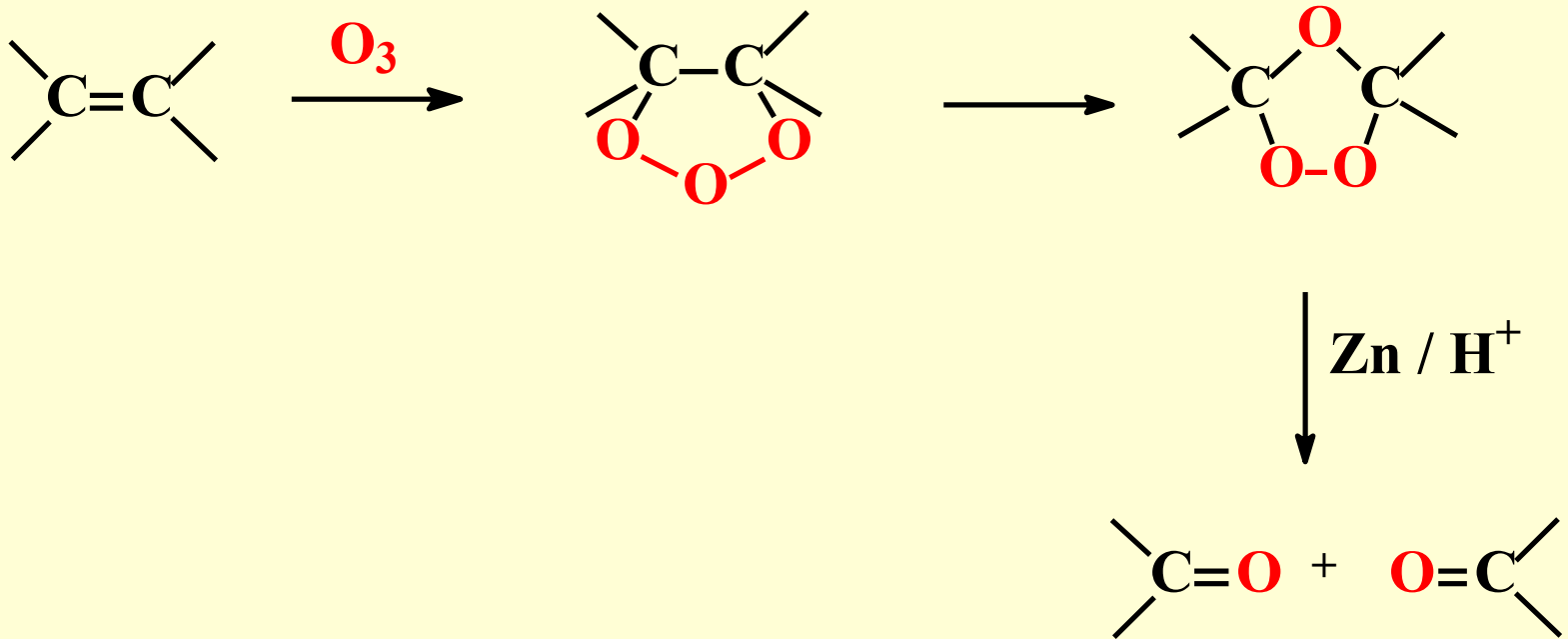
Addition CIS

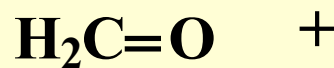
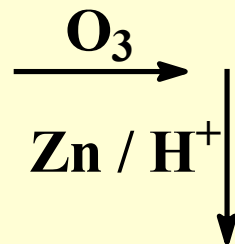
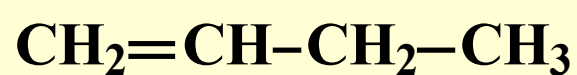


9.2 Epoxydation par peracides et formation de diols 1,2 trans

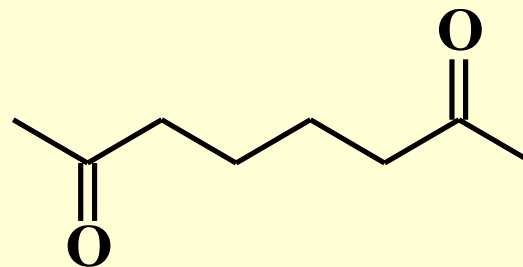
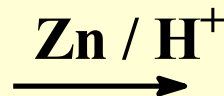
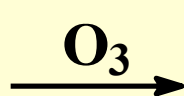
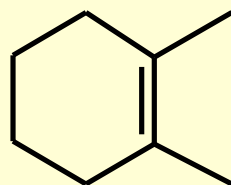


9.3 Ozonolyse





+

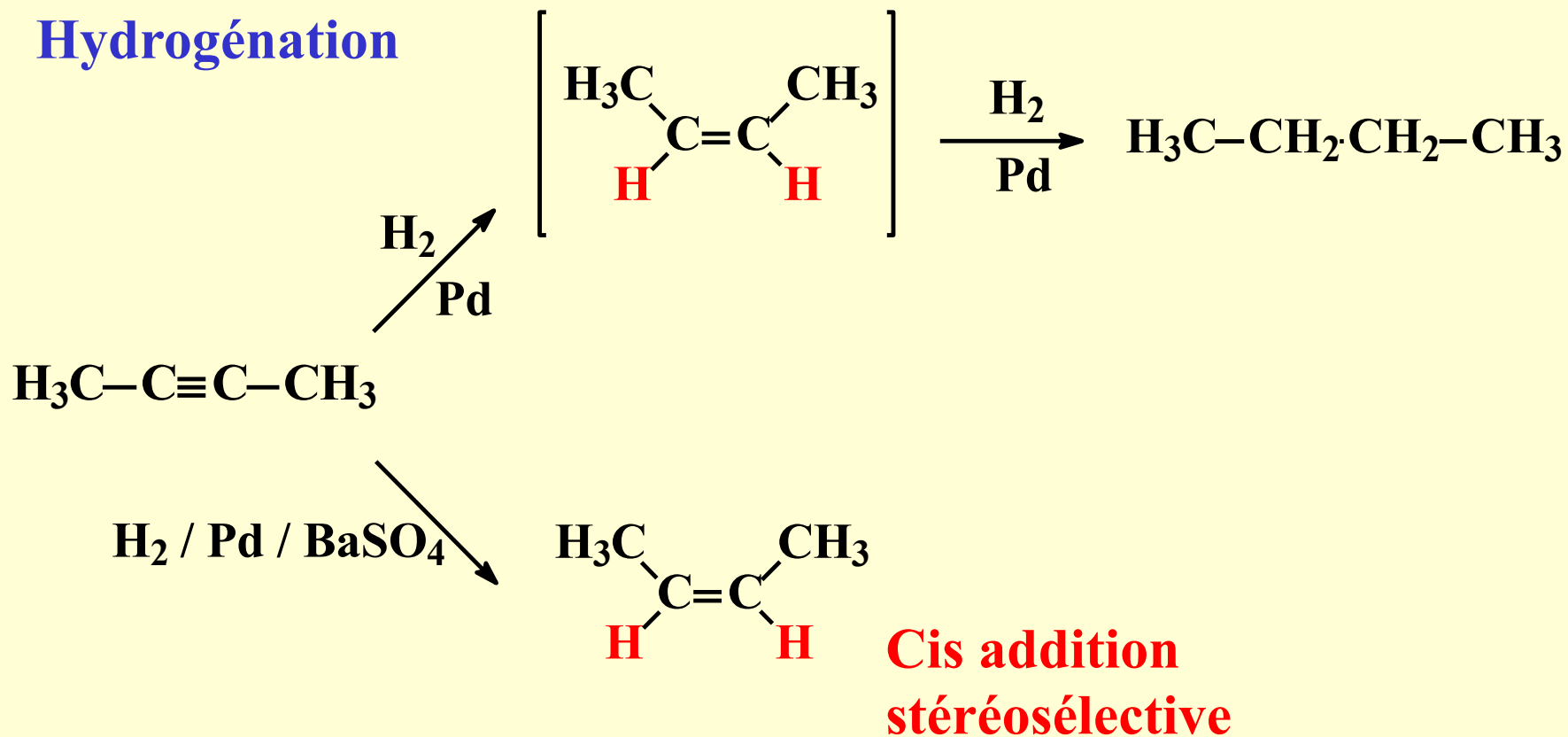


Le procédé est utilisé pour localiser une liaison double.

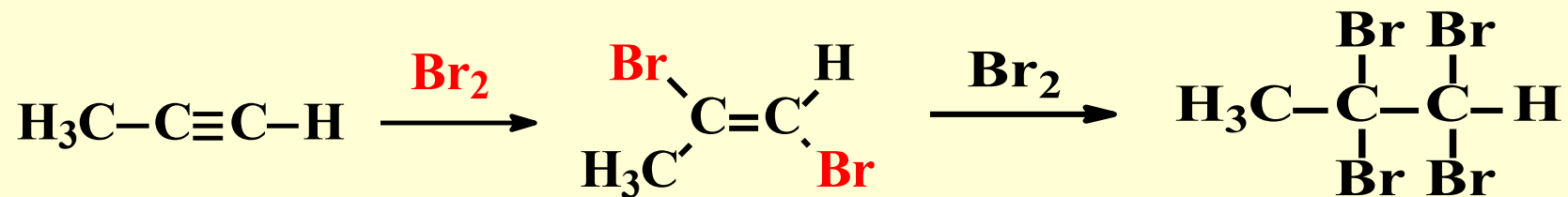
CH 4. Alcènes et alcynes

- 1. Nomenclature**
- 2. Stéréoisomérisie CIS-TRANS**
- 3. Réactions d'additions sur alcènes: réactifs symétriques et mécanisme Markovnikov**
- 4. Additions sur alcènes: mécanisme Kharasch**
- 5. Addition d'eau anti-Markovnikov: hydroboration des alcènes**
- 6. Additions sur alcadiènes**
- 7. Cycloadditions de Diels Alder**
- 8. Polymérisation radicalaire**
- 9. Oxydation des alcènes**
- 10. Additions sur alcynes**

Hydrogénation

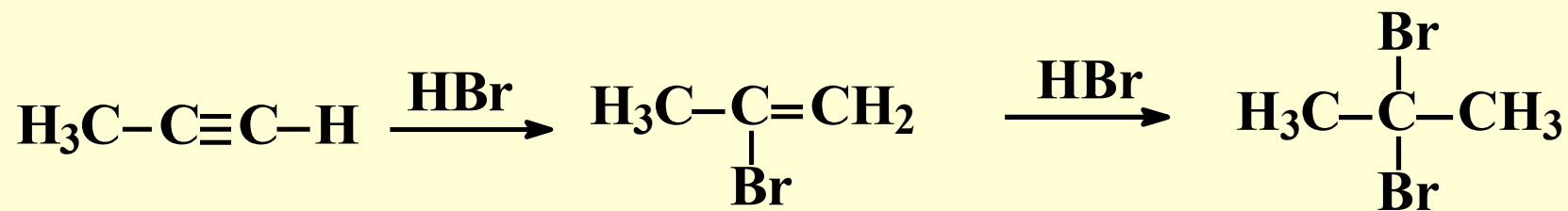


Bromation



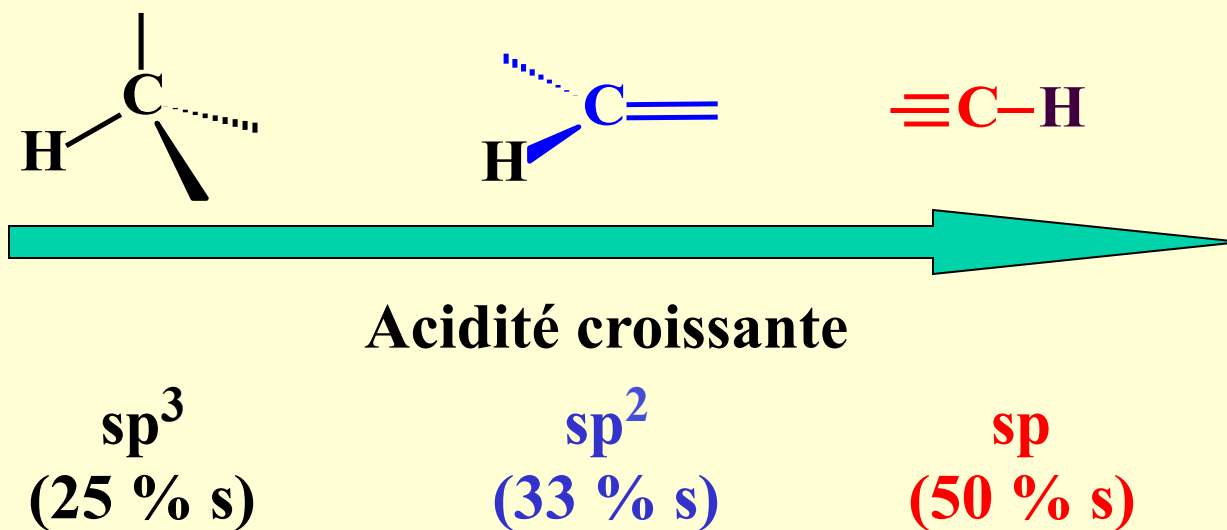
Addition TRANS
stéréosélective

Addition de H-X



CH 4. Alcènes et alcynes

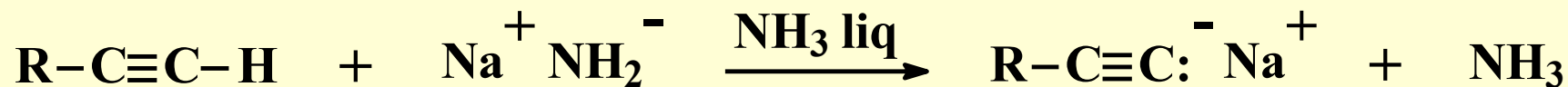
1. Nomenclature
2. Stéréoisomérisie CIS-TRANS
3. Réactions d'additions sur alcènes: réactifs symétriques et mécanisme Markovnikov
4. Additions sur alcènes: mécanisme Kharasch
5. Addition d'eau anti-Markovnikov: hydroboration des alcènes
6. Additions sur alcadiènes
7. Cycloadditions de Diels Alder
8. Polymérisation radicalaire
9. Oxydation des alcènes
10. Additions sur alcynes
11. Acidité des alcynes



L'orbitale s est plus serrée autour du noyau: les électrons seront plus retenus par le noyau.

L'augmentation du caractère s entraîne une augmentation de l'acidité.

Les acétylènes terminaux sont faiblement acides ($pK_a = 25$).



**Anion amidure
(base tres forte)**

**Acétylure de sodium
(Carbanion)**

