

Alcènes, alcynes

Réactions d'addition électrophile

1. Orbitales de la double liaison carbone-carbone et réactivité

Les orbitales de l'éthylène ont été présentées au Chapitre 1, § 4.5.1. Nous rappelons dans la Fig. 1 les quatre OM associées à la double liaison C=C des alcènes, un couple $\sigma-\sigma^*$ et un couple $\pi-\pi^*$.

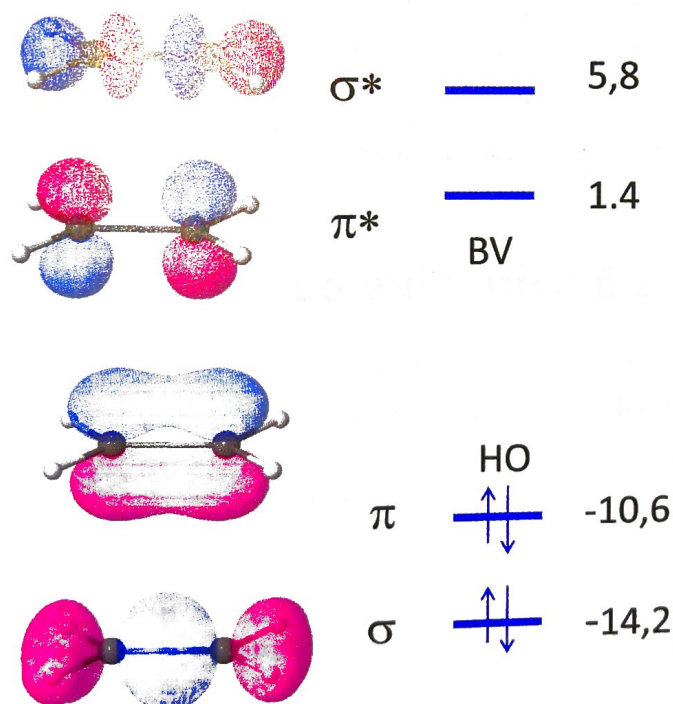


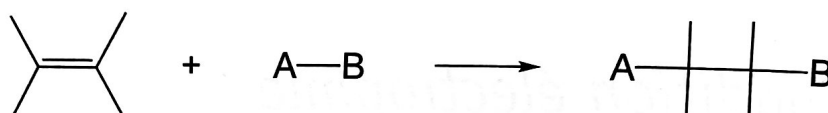
Figure 1. OM associées à la double liaison C=C de l'éthylène (énergies en eV).

En raison de sa formation par recouvrement latéral de deux OA 2p, la liaison π présente un écart liant-antiliant nettement plus petit que celui de la liaison σ : elle est

plus faible (environ 280 contre 350 kJ/mol pour une liaison σ C-C) et plus polarisable (cf. Chapitre 4, LPS 11). La liaison double C=C est plus forte (610 kJ/mol) que la liaison simple C-C et plus courte (134 pm contre 154 pm en moyenne).

La HO est l'OM π dont l'énergie, voisine de celle de NH_3 (-10,6 eV), situe l'éthylène dans la catégorie des nucléophiles moyens.

Les propriétés chimiques des alcènes sont dominées par la relative fragilité de la liaison π permettant des réactions d'addition, de bilan :



Le mécanisme ionique sera une addition électrophile. Un mécanisme radicalaire est également possible. Plus rarement, si des substitutions abaissent suffisamment l'énergie de la BV π^* , on pourra observer une attaque nucléophile.

2. Effets de substituants sur l'éthylène

La substitution peut modifier les énergies des OF π et π^* , ce qui influe sur la réactivité, et polariser ces OM (rompant la symétrie de l'éthylène). Ceci induit une régiosélectivité, notamment lors de l'addition, si le réactif est non symétrique A-B.

Ces effets ont été présentés dans leur généralité au Chapitre 2 § 2.1. et nous allons examiner comment ils se concrétisent dans le cas des alcènes.¹

2.1. Substituants à paire libre ou hyperconjugants

La plupart des substituants à paire libre usuels ont un effet σ -attracteur et π -donneur. Les substituants susceptibles de ce type d'interaction sont OR, halogène, NR_2 etc. C'est aussi le cas des alkyles, par hyperconjugaison (cf. Chapitre 2, LPS 8).

- L'effet σ attracteur sur une liaison π s'interprète classiquement grâce aux formes mésomères :



D'un point de vue orbitalaire, le groupement C=C étant appauvri en électrons, l'énergie de toutes les orbitales est abaissée, en particulier π et π^* . L'orbitale π est polarisée, ce

¹ On pourra se référer dans la discussion qui suit au Tableau de données sur les substituants (Chap. 2, Tableau 1)

qui se traduit par un coefficient supérieur de l'OA du carbone central et, visuellement, par un plus « gros » lobe sur ce carbone. Le mécanisme orbitalaire de cette interaction est détaillé dans l'encadré PC 9.

- L'effet π donneur engendre les deux formes mésomères dominantes :



En termes orbitales, le groupement C=C est enrichi en électrons et toutes ses OM voient leur énergie augmenter. On prévoit un plus « gros » lobe sur le carbone terminal. Le mécanisme orbitalaire de cette interaction est détaillé dans l'encadré PC 9.

La plupart de ces substituants à paire libre présentent donc des effets σ et des effets π antagonistes à des degrés divers. Le calcul permet de déterminer l'effet global sur l'énergie de l'OM π et sa polarisation.

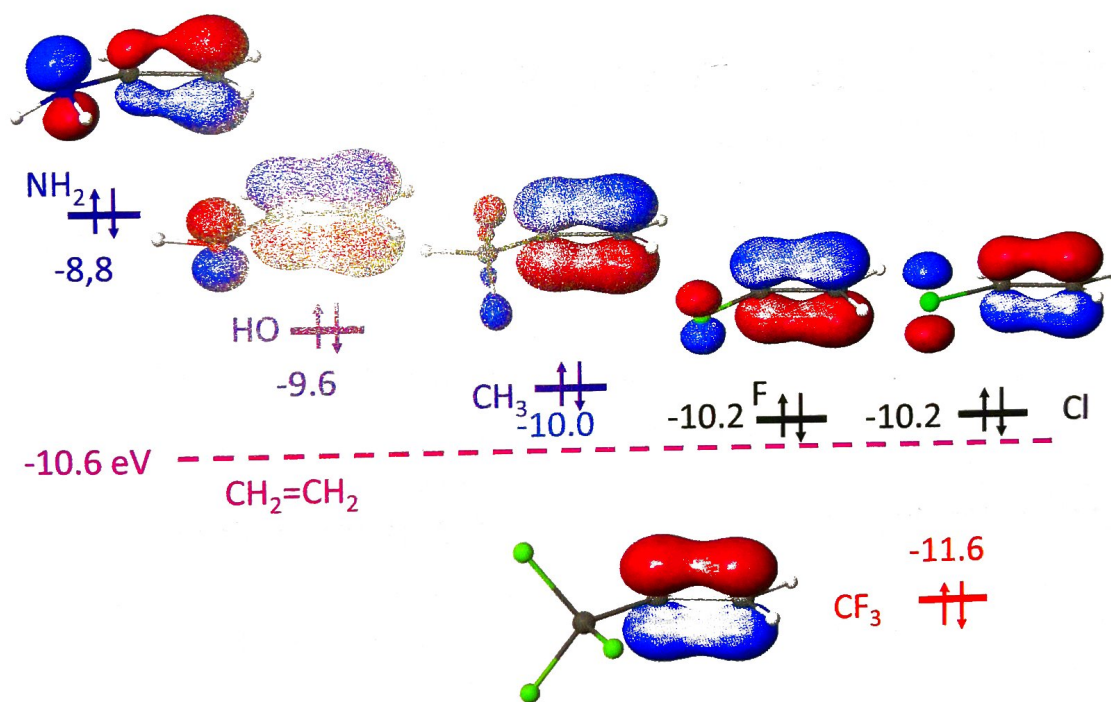


Figure 2. Orbitales π (HO) calculées (en eV) de quelques éthylènes substitués. L'énergie de l'OM correspondante de l'éthylène est $-10,6$ eV.

La Fig. 2 montre que les substituants NH_2 , OH et CH_3 ont une orbitale π d'énergie supérieure à celle de l'éthylène : ces substituants sont globalement donneurs, induisant une localisation prépondérante sur le carbone terminal. On peut souligner que dans CH_3 , c'est l'effet π (hyperconjugaison) qui est responsable de l'effet donneur. Le carbone étant plus électronégatif que H, son effet σ est faiblement *attracteur* (contrairement à ce qu'indiquent certains ouvrages de Chimie Organique).

8. Allènes

Ces molécules, dont le prototype est $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$, possèdent deux liaisons π dans des plans perpendiculaires, non conjuguées car sans interaction par raison de symétrie (Fig. 22). Le carbone central forme les deux liaisons σ_{CC} avec ses OA $2s$ et $2p_z$ et deux liaisons π_x et π_y par recouvrement de ses OA p_x et p_y avec les homologues chaque carbone terminal.

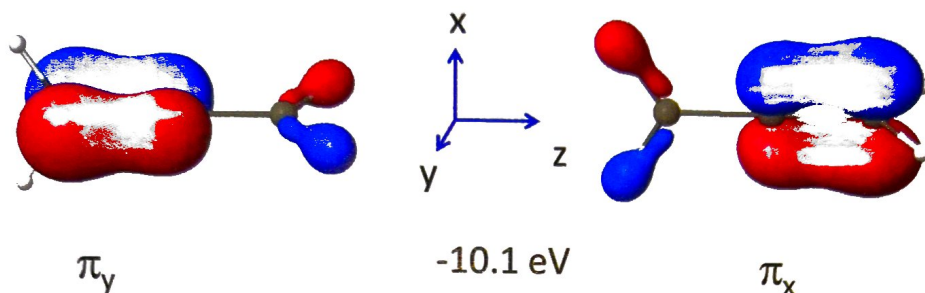


Figure 22. Orbitales π (HO) dégénérées de l'allène.

Chaque orbitale π présente un plus grand coefficient sur le carbone terminal par l'interaction d'hyperconjugaison du CH_2 . Ce cas assez particulier montre que l'hyperconjugaison peut se produire avec des liaisons C-H de carbones insaturés, avec les mêmes effets :

- La polarisation entraîne une régiosélectivité de l'addition d'hydracides, avec fixation du proton sur le carbone terminal :



- L'énergie des orbitales π , supérieure à celle de l'éthylène, laisse prévoir une plus grande réactivité.

9. Alcynes

Les OF de l'acétylène sont présentées en Fig. 23. Les deux HO dégénérées et les deux BV dégénérées sont semblables aux orbitales π et π^* de l'éthylène. Elles en diffèrent cependant par leur énergie, en relation avec une plus courte distance CC (121 pm) ce qui accroît le recouvrement : les HO et les BV sont donc respectivement plus basses et plus hautes que celles de l'éthylène. L'énergie de dissociation de la triple liaison $\text{C}\equiv\text{C}$ est de 830 kJ/mol.

On prévoit ainsi que les acétyléniques sont des nucléophiles plus faibles que les alcènes. Leur vitesse de bromation est inférieure de plusieurs ordres de grandeur à celle des alcènes correspondants, bien que la triple liaison apparaisse plus « riche en électrons »

et soit plus « délogée » lors de l'approche du réactif. On obtient en général un cation ponté intermédiaire conduisant à une *trans*-addition, avec les mêmes restrictions que pour les alcènes.

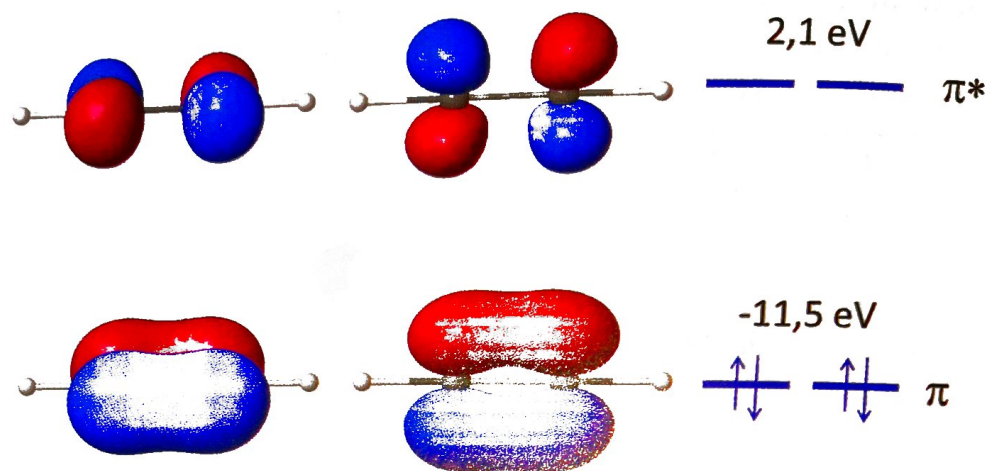


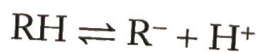
Figure 23. Orbitales frontalières de l'acétylène (énergies en eV).

Une caractéristique remarquable des acétyléniques « vrais » (c'est-à-dire monosubstitués) est une acidité bien supérieure à celle des alcanes et des alcènes (Tableau 1).

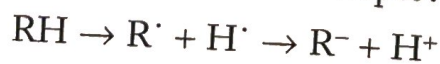
Tableau 1. Propriétés des liaisons C-H de quelques hydrocarbures RH;
 D_{RH} énergie de dissociation homolytique;
 $AE(R\cdot)$ affinité électronique du radical $R\cdot$ (énergies en kJ/mol);
 pK_A en solution aqueuse.

R-H	CH ₃ CH ₂ -H	CH ₂ =CH-H	HC≡C-H
D_{RH}	423	460	552
$AE(R\cdot)$	-27	77	288
pK_A	50	45	25

L'acidité est définie en solution aqueuse. Cependant, vu les différences importantes de pK_A on peut ici raisonner sur la base de l'équilibre en phase gazeuse :



transformation qui peut être décomposée en deux étapes :



L'énergie fournie au système dans ce processus est :

$$D_{R-H} - AE(R\cdot) + EI(H)$$