

## Alcènes

Manon LECONTE - ENS de Lyon

Dernière mise à jour : 16 mai 2020

*Merci à Joachim Galiana pour sa précieuse aide.*

**Mots-clés** : alcènes, hydroboration, hydratation des alcènes, halogénéation des alcènes, réaction de Diels-Alder, métathèse des alcènes.

**Niveau** : L2

**Pré-requis** :

- Groupements fonctionnels en chimie organique (alcène, hydroxyle, carbonyle) [L1]
- Représentation de Newman [L1]
- Réactions de base en chimie organique (addition, élimination, substitution) [L1]
- Oxydoréduction en phase aqueuse [L1]
- Stabilité des alcènes, carbocations, ... [L2]
- Réactivité en chimie organique (nucléophilie, électrophilie, acido-basicité, groupe partant) [L2]
- Contrôle thermodynamique, contrôle cinétique [L2]

**Bibliographie** :

- Définitions IUPAC de la règle de Zaitsev (*Saytzeff rule*), de la règle de Hofmann, de la règle de Markovnikov (*Markownikoff rule*) (*Hofmann rule*) [Niveau : \* ]
- Drouin, *Introduction à la chimie organique* [Niveau : \*\* ]
- Fosset, *Chimie tout-en-un PCSI* [Niveau : \* ]
- Fosset, *Chimie tout-en-un PC* [Niveau : \* ]
- Vollhardt, *Traité de chimie organique* [Niveau : \*\* ]
- Kürti, *Strategic applications of named reactions in organic synthesis* [Niveau : \*\*\* ]

## Plan proposé

<b>I - Préparation des alcènes</b>	<b>1</b>
<b>II - Propriétés d'oxydoréduction des alcènes</b>	<b>4</b>
<b>III - Aménagement fonctionnel des alcènes</b>	<b>4</b>
<b>IV - Modification du squelette carboné à partir d'une fonction alcène</b>	<b>7</b>

## Introduction pédagogique

Ce cours offre un premier raisonnement sur la stéréo- et régiosélectivité des réactions. En effet, les additions sur les alcènes sont propices à des raisonnements simples, se basant sur des critères (gène stérique, mécanisme) que les élèves peuvent facilement s'approprier.

Le choix est fait de ne parler que de la réaction de Diels-Alder, plutôt que des réactions péricycliques de manière générale. En outre, on ne parlera pas des additions radicalaires sur les alcènes, plutôt abordées en L3.

### Difficultés :

- la finalité de la réaction d'hydroboration est d'hydrater l'alcène, via un mécanisme pas forcément évident pour des élèves de L2 (transposition) ;
- réfléchir à la sélectivité des réactions.

### Exemples de TD :

- synthèse à trous (produits, réactions, conditions opératoires) ;
- déterminer la stéréochimie du produit d'une réaction.

### Exemples de TP :

- Réaction de Wittig dans l'eau ;
- Réaction de Diels-Alder.

## Introduction

Les alcènes sont très présents dans la nature, notamment dans les acides gras et les terpènes (ces composés sont des oligomères de l'isoprène, un dialcène).

Ils représentent également un enjeu dans l'industrie agroalimentaires car les acides gras insaturés ont une température de fusion supérieure à celle des acides gras saturés. Certains industriels, notamment de la margarine, cherchent alors à transformer les alcènes des graisses en liaisons simples C-C afin d'obtenir un produit plus simple à mettre en forme et à conserver (la liaison simple étant moins réactive, le produit se dégrade moins vite ainsi).

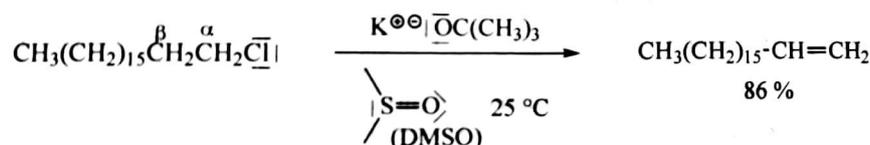
Mais, la double liaison C=C des alcènes peut également être intéressante en chimie organique, grâce à sa grande réactivité. Elle est en effet riche en électron, ce qui fait d'elle un site nucléophile.

**Objectifs** – Connaître les réactions de formation des alcènes.  
Connaître la réactivité des alcènes

## I - Préparation des alcènes

### A/ $\beta$ -élimination

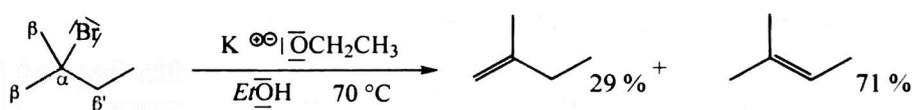
Lorsqu'un bon groupement partant se trouve en  $\beta$  d'un proton acide, il peut être éliminé sous l'action d'une base :



**Figure 1** –  $\beta$ -élimination d'un chlorure sous l'effet d'un alcoolate (**Source** : Fosset PCSI (p. 585)).

Cette réaction entraîne cependant des problèmes de sélectivité : si le groupement partant possède deux protons en  $\beta$ , lequel sera déprotoné ? Si le carbone en  $\beta$  possède plusieurs substituants, quelle sera la stéréochimie de l'alcène final ?

Pour répondre à la première question, on considère un autre exemple :



**Figure 2** –  $\beta$ -élimination régiosélective (**Source** : Fosset PCSI (p. 585)).

La réaction ci-dessus est **régiosélective** : elle conduit à deux régioisomères dans des proportions différentes.

**Définition – Règle de Zaitsev** : si plusieurs alcènes peuvent être produits par une réaction d'élimination, c'est l'**alcène le plus stable** qui sera formé majoritairement.

Généralement, l'alcène le plus stable est l'alcène le plus substitué.

Cette règle possède une exception, si le groupement partant est **très encombré** (historiquement, s'il s'agit d'un groupement ammonium quaternaire).

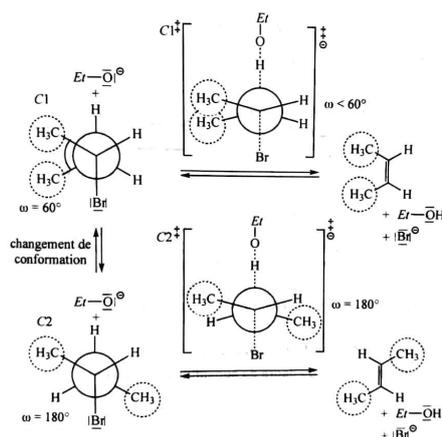
**Définition – Règle de Hofmann** : si plusieurs alcènes peuvent être produits par une  $\beta$ -élimination, c'est l'**alcène le moins substitué** qui sera formé majoritairement.

La majorité des  $\beta$ -éliminations suivent la règle de Zaitsev.

Enfin, pour répondre à la seconde question, il faut considérer le mécanisme de la réaction. Il est de type  $E_2$  et l'élimination du groupe partant se fait en *anti* du proton arraché par la base. Pour mieux le visualiser, on utilise la représentation de Newman (figure 3).

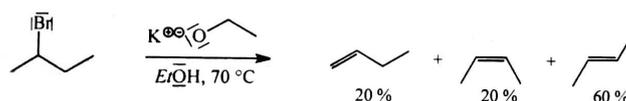
**Remarque** – Il y a un profil réactionnel dans le Fosset PCSI (p. 590).

L'élimination se fait de sorte à minimiser la gêne stérique entre les substituants de la double liaison qui va être formée. Elle conduit alors généralement à l'isomère (*E*).



**Figure 3** – Mécanisme d'une  $\beta$ -élimination stéréosélective (Source : Fosset PCSI (p. 589)).

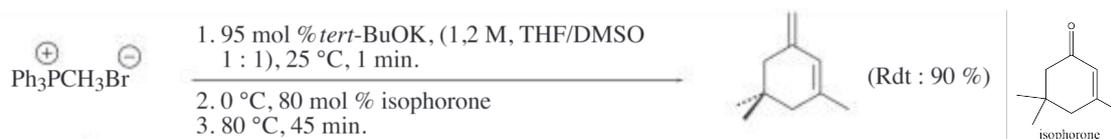
L'exemple suivant permet de résumer la régio- et la stéréosélectivité de la  $\beta$ -élimination :



**Figure 4** –  $\beta$ -élimination régio- et stéréosélective (Source : Fosset PCSI (p. 589)).

## B/ Réaction de Wittig

L'addition de  $\text{PH}_3\text{PCH}_3^+$ ,  $\text{Br}^-$ , un sel de phosphonium (mécanisme de formation dans le cours "Réactions faisant intervenir des carbanions", partie I-C/), en présence d'une base conduit à la conversion du groupement carbonyle de l'isophorone en une double liaison C=C.

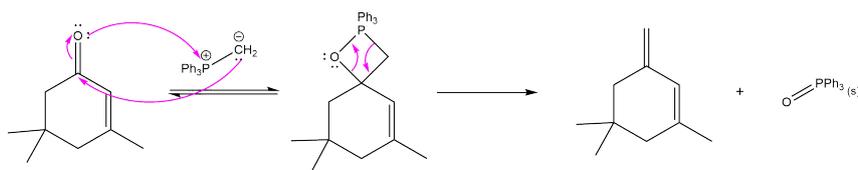


**Figure 5** – Réaction de Wittig (Source : ICO (p. 616)).

Le mécanisme de la réaction est le suivant :

La réaction possède un excellent rendement (90%) pour plusieurs raisons. D'une part, la force de la liaison P=O est la force motrice de la réaction. En outre, le sous-produit formé est partiellement solide, ce qui rompt l'équilibre et tire la réaction vers la formation du produit.

Dans cet exemple, il n'y a pas de problème de stéréosélectivité, c'est-à-dire pour savoir quel stéréoisomère sera majoritairement formé. La stéréosélectivité de la réaction de Wittig dépend de l'ylure utilisé :



- un **ylure stabilisé** (portant un groupement ester, carbonyle, ... permettant de stabiliser la charge négative de l'ylure) induit un contrôle thermodynamique. On forme donc le stéréoisomère le plus stable, à savoir l'alcène (*E*) ;
- un **ylure non stabilisé** (portant une chaîne alkyle ne permettant pas de stabiliser la charge négative de l'ylure) induit un contrôle cinétique. On forme donc le stéréoisomère le plus rapide à former, à savoir l'alcène (*Z*) ;
- un **ylure semi-stabilisé** (portant un groupement aryle, allyle, ... stabilisant partiellement la charge négative de l'ylure) induit un contrôle mixte : on ne peut prédire *a priori* quel sera le stéréoisomère majoritaire.

**Remarque** – Mécanisme sous contrôle thermodynamique dans le Bruckner (p. 461).

## II - Propriétés d'oxydoréduction des alcènes

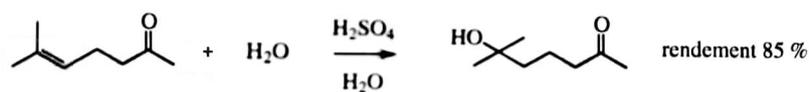
Voir le cours "Oxydoréduction en chimie organique", partie II.

## III - Aménagement fonctionnel des alcènes

Les doubles liaisons C=C sont des sites nucléophiles. Elles peuvent donc subir des additions électrophiles de composés tels que l'eau, les halogénures d'hydrogène, ...

### A/ Hydratation

L'hydratation des alcènes est l'addition électrophile d'une molécule d'eau sur la double liaison C=C.



**Figure 6** – Hydratation d'un alcène (**Source** : Fosset PC (p. 683)).

Cette réaction est catalysée par un acide qui entraîne la formation d'un carbocation très électrophile pouvant subir l'addition nucléophile d'une molécule d'eau.

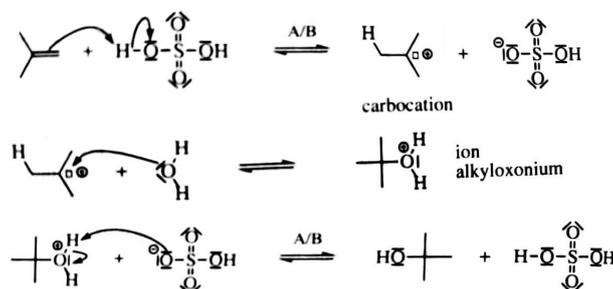


Figure 7 – Mécanisme de l'hydratation d'un alcène (Source : Fosset PC (p. 685)).

L'hydratation des alcènes est également régiosélective.

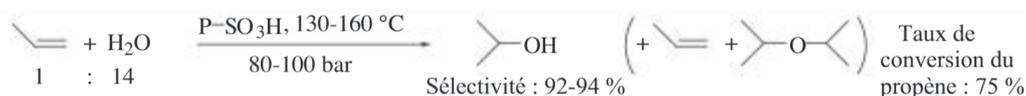


Figure 8 – Hydratation régiosélective d'un alcène (Source : Drouin (p. 196)).

**Définition – Règle de Markovnikov** : au cours de l'addition d'une molécule polaire sur un alcène, l'addition de l'atome le plus nucléophile se fait sur le carbone le plus substitué.

Cette règle s'explique par le fait que le produit majoritaire est celui issu du **carbocation le plus stable**, soit le plus substitué. La régiosélectivité Markovnikov conduit à la formation de l'**alcool le plus substitué**.

**Remarque** – Profil réactionnel dans le Fosset PC (p. 686).

## B/ Hydroboration

Il existe une autre manière d'hydrater un alcène, qui passe par la formation d'un alkylborane. Il s'agit de l'**hydroboration**. Elle fut découverte par Brown, ce qui lui valut un Prix Nobel de chimie en 1979.

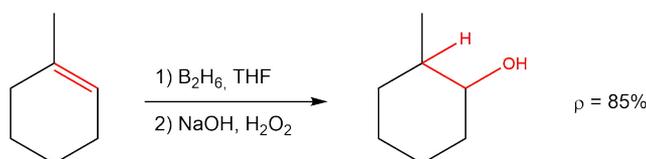


Figure 9 – Réaction d'hydroboration (Source : Drouin (p. 217)).

On observe cette fois une régiosélectivité **anti-Markovnikov**, expliquée par le mécanisme.

### Mécanisme de l'hydroboration

1. dimérisation  $B_2H_6$  et  $BH_3$
2. syn-addition de  $B_2H_6$  sur l'alcène, avec B du côté le moins encombré de la liaison  $C=C$
3. réaction acidobasique entre la soude et l'eau oxygénée
4. addition de l'ion hydroperoxyde sur l'alkylborane  $\rightarrow$  perborate instable  $\rightarrow$  réarrangement de l'alkyle avec le perborate  $\rightarrow$  borate
5. hydrolyse  $\rightarrow$  alcool

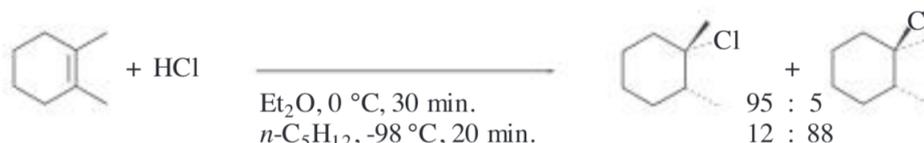
On reproduit le schéma 2 fois pour former  $B(OH)_3$ .

| **Remarque** – Mécanisme dans le Fosset PC (p. 699-700).

## C/ Halogénéation

### 1) A partir d'halogénures d'hydrogène

Une première manière d'halogéner un alcène est d'effectuer une addition électrophile par un halogénure d'hydrogène. Le mécanisme est proche de celui de l'hydratation des alcènes (figure 7). Cette réaction suit la règle de Markovnikov, c'est pourquoi le carbone portant l'halogène est le plus substitué.



**Figure 10** – Addition d'acide chlorhydrique sur un alcène (**Source** : Drouin (p. 192)).

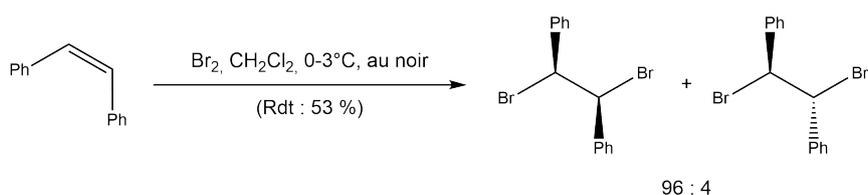
On remarque de plus que cette réaction est **stéréosélective**. Elle conduit à une addition *anti* du chlorure par rapport à l'hydrogène à température ambiante, mais on peut observer l'addition *syn* à très basse température.

| **Remarque** – L'halogénéation des alcènes par les halogénures d'hydrogène peut se faire par voie radicalaire s'il y a un amorceur radicalaire dans le milieu ou une photoactivation.

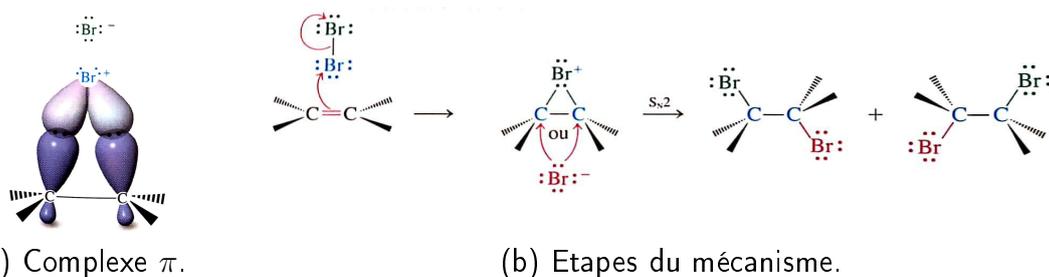
### 2) A partir de dihalogènes

L'addition de dihalogènes sur les alcènes est plus complexe que celle d'halogénures d'hydrogène. Elle ne peut se faire qu'à partir de  $Cl_2$  ou  $Br_2$  (l'addition  $I_2$  est très lente et donc rarement considérée).

Le premier intermédiaire de la réaction est un **complexe  $\pi$**  entre le dibrome et la double liaison  $C=C$ , qui induit la rupture de la liaison halogène-halogène et la formation d'un **ion bromonium ponté**. Le bromure libéré s'additionne ensuite sur l'un des carbones de la liaison, en *anti* de l'autre atome de brome.



**Figure 11** – Addition de dibrome sur un alcène (**Source** : Drouin (p. 198)).



**Figure 12** – Mécanisme de l'addition du dibrome sur un alcène (**Source** : Vollhardt (pp. 520-521)).

**Remarque** – L'ion bromonium peut être ouvert par l'addition d'un meilleur nucléophile que  $\text{Br}^-$  qui aurait été ajouté dans le milieu réactionnel.

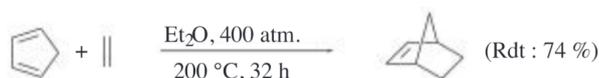
## IV - Modification du squelette carboné à partir d'une fonction alcène

La réaction de Wittig, vue en sous-partie I-B/, constitue une étape d'agrandissement du squelette carboné si l'ylure de phosphore utilisé possède plus d'un atome de carbone. Il existe d'autres méthodes pour modifier le squelette carboné d'une molécule à partir d'une fonction alcène, que l'on va détailler par la suite.

### A/ Réaction de Diels-Alder

La réaction de Diels-Alder est une cycloaddition [4+2] entre un diène et un diénophile (possédant une liaison  $\pi$ ).

**Définition** – **Cycloaddition** : cyclisation dans laquelle les électrons des liaisons  $\sigma$  formées proviennent de liaisons  $\pi$ . Elle est notée  $[n+m]$ , avec  $n$  et  $m$  les nombres d'électrons  $\pi$  des deux molécules mises en jeu.



**Figure 13** – Réaction de Diels-Alder (**Source** : Drouin (p. 239)).

Le mécanisme de cette réaction est concerté et asynchrone.



Cette réaction est également régiosélective et stéréosélective. C'est ce que nous verrons dans le cours "Réactions péricycliques".

## B/ Métathèse des alcènes

La **métathèse** est une réaction de couplage entre deux fonctions alcènes. Elle fut l'objet du Prix Nobel de chimie de 2005, décerné à Chauvin, Grubbs et Schrock.

Elle peut se faire au sein de la même molécule. On parle alors de **métathèse cyclisante** ou **RCM** (*ring closing metathesis*).

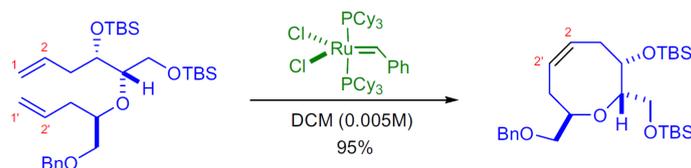


Figure 14 – Métathèse cyclisante (Source : Kürti (p. 11)).

Cette réaction peut également se faire dans le sens inverse. On parle alors d'ouverture de cycle ou **ROM** (*ring opening metathesis*).

Elle peut également se faire entre deux molécules différentes. Elle est alors appelée **métathèse croisée** ou **CM** (*cross metathesis*). Enfin, elle peut conduire à la formation d'une macromolécule si une molécule possède deux fonctions alcènes.

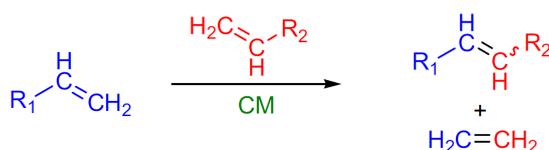


Figure 15 – Métathèse croisée (Source : Kürti (p. 10)).

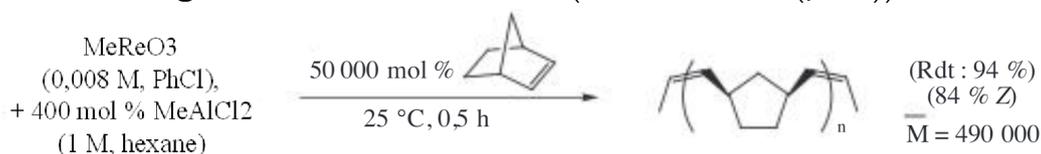
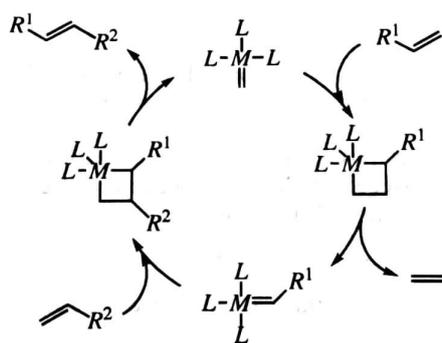


Figure 16 – Polymérisation par métathèse (Source : Drouin (p. 230)).

Cette réaction est permise par des catalyseurs homogènes à base de métaux de transition. Le mécanisme de cette réaction correspond donc à un cycle catalytique (figure 17).

| **Remarque** – Cycle catalytique à commenter.



**Figure 17** – Cycle catalytique simplifié de la métathèse des alcènes (**Source** : Fosset PC (p. 915)).

## Conclusion

Les alcènes sont des composés nucléophiles, qui peuvent subir des réactions d'addition électrophile. Ils sont formés par des réactions d'élimination ou par la réaction de Wittig. Les réactions faisant intervenir des alcènes posent de nombreuses questions de sélectivité (régio- et stéréosélectivité) et ce cours offre des outils pour déterminer quel sera le produit majoritaire.

Les alcènes peuvent également servir à modifier le squelette carboné d'une molécule. La métathèse des alcènes offre de nombreux moyens pour coupler des alcènes, porté par une même ou par deux molécules. La réaction de Diels-Alder est une réaction péricyclique. Elle présente une sélectivité particulière, parce qu'elle se fait sous contrôle frontalier. C'est ce que l'on verra dans le cours "Réactions péricycliques".