
Préparation aux Olympiades Internationales de la Chimie 2018

Alcènes et dérivés éthyléniques

Structure et réactivités

22 janvier 2024

Léo CORNE

leo.corne@ens-lyon.fr

ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE LYON

Ce cours fait partie du programme de préparation aux Olympiades Internationales de Chimie dispensé au Lycée du Parc de Lyon. Il comportera des notions importantes de chimie organique autour de la famille des alcènes, en accord avec le programme de présélection 2024 des Olympiades. Une présentation des propriétés de structure de cette famille sera d'abord présentée, puis les réactions d'addition sur des alcènes seront présentées. Enfin, un point sur l'oxydoréduction des alcènes en chimie organique sera fait. Je remercie particulièrement Vincent Wieczny pour son cours duquel je me suis inspiré.

Table des matières

I. Structure et propriétés des alcènes et des dérivés éthyléniques	2
A. Alcènes, cyclènes et dérivés éthyléniques	2
B. Structure de la liaison éthylénique	3
C. Propriétés spectroscopiques des alcènes	4
D. Réactivité de la liaison éthylénique	5
II. Réaction d'additions électrophiles sur les dérivés éthyléniques	5
A. Addition des halogénures d'hydrogène : hydrohalogénéation	5
B. Addition d'eau : hydratation	7
C. Formation d'alcool autrement : Hydroboration	8
III. Réactions d'oxydo-réduction sur les dérivés éthyléniques	9
A. Oxydation des dérivés éthyléniques	9
B. Réduction des dérivés éthyléniques par hydrogénation catalytique	12

Introduction

La double liaison carbone-carbone, $C = C$, se rencontre notamment au sein des **alcènes** et plus généralement des **dérivés éthyléniques**. La structure et la réactivité des composés éthyléniques s'inscrivent au cœur des outils tant de la nature que du chimiste pour moduler des propriétés physico-chimiques des molécules organiques. Du point de vue biologique, l'isomérisation *Z/E* est par exemple essentielle à la vision, dans la mesure où la rétinal [Fig. 1 (a)], sous l'effet d'une irradiation lumineuse, s'isomérise en induisant un signal nerveux. Qui plus est, le caractère étendu d'une alternance de liaisons doubles et simples rend les espèces en question capables d'absorber dans le visible à l'image du β -carotène [Fig. 1 (b)]. D'un point de vue du chimiste, la réactivité accrue des liaisons doubles $C = C$ par rapport aux liaisons simples ouvre la voie à une grande diversité de transformations chimiques, de la fonctionnalisation à la polymérisation.

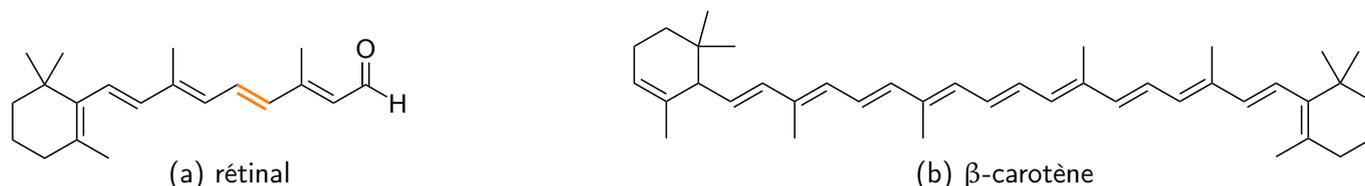


FIGURE 1 – Exemples de dérivés éthyléniques naturels. (a) Rétinal avec la liaison isomérisable marquée en orange. (b) β -carotène.

I. Structure et propriétés des alcènes et des dérivés éthyléniques

A. Alcènes, cyclènes et dérivés éthyléniques

Un *alcène* est un hydrocarbure à chaîne ouverte dont la molécule possède une unique double liaison $C = C$ et de formule brute C_nH_{2n} [Fig. 2 (a)].

Lorsqu'un hydrocarbure cyclique possède une double liaison, on parle de *cyclène* [Fig. 2 (b)]. Qu'il s'agisse d'alcènes ou de cyclènes, ces deux familles de composés ne recouvrent que le cas des espèces possédant une unique liaison double sans autre groupement fonctionnel.

On appelle *dérivé éthylénique* un composé dont la structure possède au moins une double liaison $C = C$ [Fig. 2 (c)].

Un dérivé éthylénique peut posséder d'autres groupes fonctionnels (alcool, aldéhyde, ...). Les propriétés des liaisons doubles $C = C$ des dérivés éthyléniques sont généralement les mêmes que celles des alcènes et des cyclènes, c'est pourquoi on considèrera indifféremment les différentes familles éthyléniques.

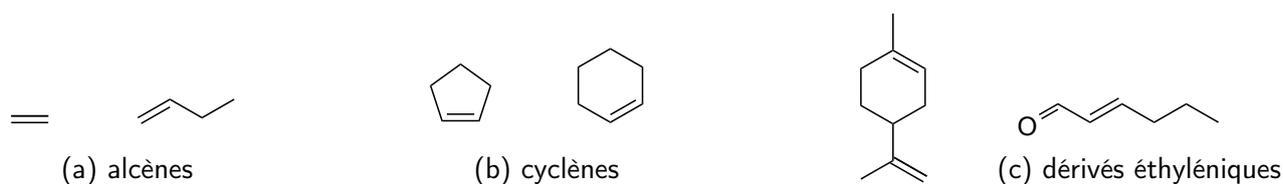


FIGURE 2 – Exemples d'alcènes, de cyclènes et de dérivés éthyléniques.

B. Structure de la liaison éthylénique

• **Caractéristiques de la liaison éthylénique.** Les deux atomes de carbone de la double liaison et les quatre atomes adjacents sont coplanaires. Les *angles de valence* autour des atomes de la double liaison sont d'environ 120° .

Une double liaison $C = C$ est localement **plane**.

La planéité de la liaison double $C = C$ assure l'existence de deux configurations diastéréoisomères, notées *Z* (pour *zusammen*, ensemble en allemand) et *E* (pour *entgegen*, à l'opposé en allemand), à l'image du but-2-ène [Fig. 3].



FIGURE 3 – Diastéréoisomérisation Z-E du but-2-ène.

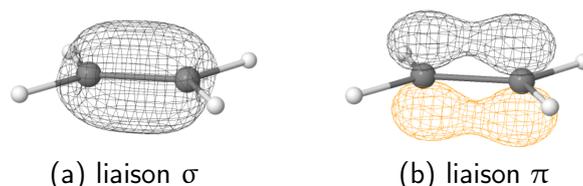
La liaison double $C = C$ est plus courte, $d_{C=C} = 133 \text{ pm}$ (éthène), qu'une liaison simple $C - C$ (éthane), $d_{C-C} = 154 \text{ pm}$, ce qui est en accord avec le fait que la liaison double soit plus forte énergétiquement, $E_{d_{C=C}} = 615 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (éthène) que la liaison simple équivalente, $E_{d_{C-C}} = 347 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (éthane).

E_d désigne l'énergie de dissociation de la liaison, c'est-à-dire l'énergie nécessaire à apporter pour rompre la liaison : elle est le reflet de la force de la liaison avant rupture.

Si la liaison double $C = C$ est indéniablement une liaison forte, elle n'est pas équivalente énergétiquement à deux liaisons simples $C - C$.

• **Nature de la liaison éthylénique.** La représentation de LEWIS ne permet d'expliciter de différence entre les deux paires électroniques formant la liaison double $C = C$, alors qu'elles ne sont pas équivalentes d'un point de vue spatial et énergétique.

L'étude des liaisons chimiques dans le cadre de la physique quantique fait intervenir la densité électronique des électrons participant à ces liaisons. La densité électronique (équivalente à la probabilité de présence de l'électron dans un volume donné) est représenté par des volumes à l'intérieur desquels l'électron présente une probabilité supérieure à un certain seuil de s'y trouver [Fig. 4].

FIGURE 4 – Nature de la liaison éthylénique. (a) Nuage électronique de la liaison σ . (b) Nuage électronique de la liaison π .

La double liaison $C = C$ est en fait décrite par deux liaisons de nature différente, l'une est dite σ (*sigma*) et l'autre est dite π (*pi*) :

- dans la liaison σ , le nuage électronique est de symétrie de révolution autour de l'axe internucléaire [Fig. 4 (a)]; le doublet électronique σ mis en jeu est bas en énergie, $E_\sigma = -33,2 \text{ eV}$;
- dans la liaison π , le nuage électronique est symétrique par rapport au plan de la double liaison formé par les atomes de carbone et les quatre atomes qui leur sont liés [Fig. 4 (a)]; le doublet électronique π mis en jeu est haut en énergie, $E_\pi = -10,6 \text{ eV}$, justifiant ainsi sa réactivité.

La double nature de cette liaison permet d'appréhender l'origine de la réactivité de la double liaison $\text{C} = \text{C}$.

Le doublet π de la liaison $\text{C} = \text{C}$ assure par répulsion électronique la planéité de la liaison, entraînant l'obtention de trois liaisons dans le même plan, séparées par un angle de 120° . Ce doublet π permet d'expliquer la non-rotation autour de la liaison $\text{C} = \text{C}$ (à température ambiante) à l'origine de la séparation de deux configurations diastéréoisomères *Z* et *E* pour certaines molécules.

Le double nature de la liaison double $\text{C} = \text{C}$ permet de comprendre la **planéité** et la **stéréochimie** de la liaison éthylénique. Le caractère haut en énergie du doublet π est à l'origine de la **réactivité accrue** de la liaison double $\text{C} = \text{C}$.

C. Propriétés spectroscopiques des alcènes

• Spectroscopie infrarouge

Vibration d'élongation de la liaison	C – H vinylique	C = C
$\sigma \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	> 3000	1500-1700

TABLE 1 – Signatures infrarouges caractéristiques des dérivés éthyléniques.

• Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire ^1H

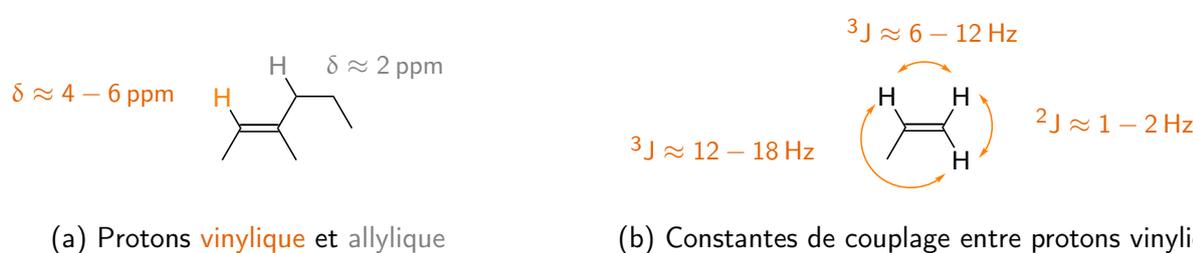


FIGURE 5 – Signatures spectroscopiques en résonance magnétique nucléaire ^1H des dérivés éthyléniques

• **Spectroscopie ultraviolet-visible.** La liaison double $\text{C} = \text{C}$ est un chromophore (groupe d'atomes capable d'adsorber un rayonnement lumineux via des transitions électroniques) à l'origine d'une absorption de photons dans le domaine ultraviolet-visible : la transition électronique met en jeu deux niveaux électroniques, notés π et π^* , propres à la liaison π . Plus la conjugaison est élevée, c'est-à-dire plus l'alternance de liaisons simples et doubles est étendue, plus l'énergie de la transition est faible donc plus l'absorption est déplacée dans le domaine visible [Fig. 6].

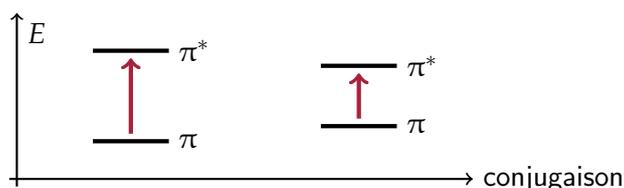


FIGURE 6 – Signatures des dérivés éthyléniques en spectroscopie ultraviolet-visible

D. Réactivité de la liaison éthylénique

La liaison π gouverne la réactivité des dérivés éthyléniques : en effet, la liaison double $C = C$ constitue un site à forte densité électronique. Le doublet π est haut en énergie donc particulièrement réactif de sorte à créer une liaison en apportant deux électrons [Fig. 7].

Ce site basique au sens de Lewis et nucléophile donne un rôle de base de Lewis et de nucléophile au dérivé éthylénique, qui peut donc subir une attaque de la part d'acides et d'électrophiles, parmi lesquels on retrouve certains oxydants, accepteurs d'électrons par définition.

Un dérivé éthylénique peut être activé par un acide de Lewis ou de Brønsted de sorte à constituer un électrophile intéressant vis-à-vis de composés nucléophiles.



FIGURE 7 – Réactivité des alcènes et des dérivés éthyléniques

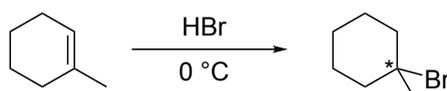
Un dérivé éthylénique présente des électrons π localisés hors du plan de la molécule et disponible énergétiquement, ce qui en fait :

- une base de Lewis et de Brønsted ;
- un nucléophile ;
- un électrophile en cas d'activation par un acide ;
- une espèce riche en électrons facile à oxyder ;

II. Réaction d'additions électrophiles sur les dérivés éthyléniques

A. Addition des halogénures d'hydrogène : hydrohalogénéation

1. Observations expérimentales



Un halogénure d'hydrogène $H - X$ réagit sur une double liaison éthylénique pour donner, par une réaction d'addition, un dérivé halogéné : un alcène donne ainsi un *halogénoalcane*.

• **Régiosélectivité et règle historique de MARKOVNIKOV.** La réaction d'hydrohalogénéation sur un dérivé éthylénique dissymétrique est **régiosélective** dans la mesure où elle mène préférentiellement à un isomère de constitution parmi tous les isomères possibles : l'atome de brome s'additionne préférentiellement sur l'atome de carbone le plus substitué de la liaison éthylénique. On parle de **règle historique de Markovnikov** du nom du chimiste russe, qui l'a énoncée en 1869.

• **Stéréosélectivité.** La réaction d'hydrohalogénéation n'est en général **pas stéréosélective** dans la mesure où elle ne mène pas préférentiellement à un stéréoisomère de configuration par rapport à d'autres.

• **Cinétique de la réaction d'hydrohalogénéation.**

— **Loi cinétique.** La loi de vitesse de la réaction d'hydrohalogénéation s'écrit $v = k[\text{alcène}][\text{HX}]$, ce qui indique que l'étape cinétiquement déterminante met en jeu l'alcène et l'halogénure d'hydrogène.

— **Influence des substituants de la liaison éthylénique.** Plus la liaison éthylénique est substituée, plus la vitesse de réaction d'hydrohalogénéation est grande.

— **Influence de l'halogénure d'hydrogène.** La vitesse de réaction dépend de l'halogénure d'hydrogène selon $v_{\text{HI}} > v_{\text{HBr}} > v_{\text{HCl}}$: la liaison H-I est plus polarisable (qui peut être polarisée sous l'effet de l'approche d'un réactif) que H-Br et H-Cl.

2. Mécanisme réactionnel

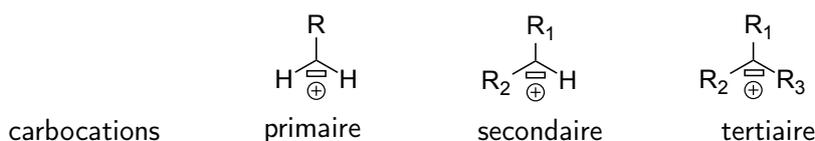
Un mécanisme en deux étapes est proposé. La première étape, cinétiquement déterminante, consiste en une addition électrophile de l'atome d'hydrogène sur la double liaison à partir de l'halogénure d'hydrogène de sorte à former un carbocation tout en libérant l'ion halogénure dans le milieu réactionnel.

Le carbocation, dont l'électrophilie a été activée et mise en évidence par une lacune électronique, subit alors une addition nucléophile de la part de l'ion halogénure pour former le dérivé halogéné.

La planéité du carbocation trigonal plan au cours de la seconde étape assure une addition équiprobable de l'ion halogénure de part et d'autre du plan, de sorte à obtenir les deux stéréoisomères de configuration en proportions égales : la réaction est donc **non stéréosélective**.

3. Interprétation de la régiosélectivité et règle de Markovnikov

Au cours de l'étape cinétiquement déterminante, l'atome d'hydrogène peut *a priori* se fixer sur l'un ou l'autre des deux atomes éthyléniques conduisant à des carbocations de nature différente : leur nature est caractérisé par leur classe selon leur degré de substitution.



- **Stabilité des carbocations.** Un carbocation est une espèce généralement très peu stable mais qui peut être stabilisée en comblant partiellement la charge positive par effet inductif donneur ou en la délocalisant, en particulier dans le cas de grande conjugaison. Ainsi, la stabilité des carbocations augmente avec leur classe du fait de l'effet inductif.

- **Conséquence en termes de régiosélectivité.**

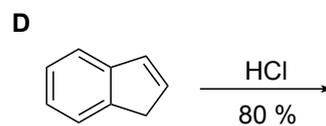
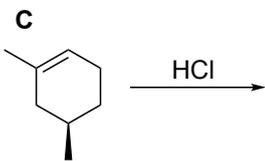
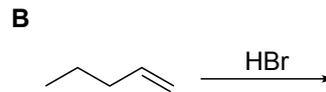
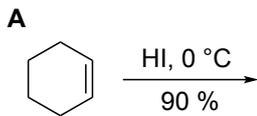
Profil réactionnel

Le postulat de HAMMOND a pour corollaire que stabiliser un intermédiaire réactionnel revient à stabiliser l'état de transition qui lui donne naissance lorsque ces états sont proches énergétiquement. En particulier, dans le cas de l'hydrohalogénéation, **plus l'intermédiaire carbocationique est stable, plus l'état de transition y menant sera bas en énergie et plus l'énergie d'activation de l'étape cinétiquement déterminante sera faible.**

La réaction d'hydrohalogénéation est **sous contrôle cinétique**, ce qui signifie que le produit formé le plus rapidement est le produit majoritaire. Du fait de la première étape cinétiquement déterminante, le carbocation formé le plus rapidement conduit le plus vite au produit halogéné et donc au produit majoritaire.

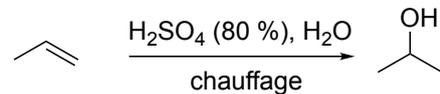
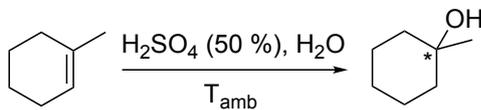
Règle de MARKOVNIKOV. Lors de l'addition d'un halogénure d'hydrogène H – X sur un dérivé éthylénique dissymétrique, le produit majoritaire provient du passage par le carbocation le plus stable formé à l'issue de l'étape réactionnelle cinétiquement déterminante.

Exemples.



B. Addition d'eau : hydratation

1. Observations expérimentales



L'addition d'eau sur un dérivé éthylénique en présence d'un acide fort, comme l'acide sulfurique, permet d'obtenir un alcool : on parle de réaction d'**hydratation**.

• **Conditions opératoires.** Une solution acide peu concentrée suffit pour une addition à froid sur un dérivé substitué au niveau de la liaison double, alors qu'un alcène peu substitué nécessitera une solution acide plus concentrée et éventuellement un chauffage du milieu réactionnel.

• **Sélectivités.** De même que l'hydrohalogénéation, la réaction d'hydratation est *régiosélective*. L'alcool de classe la plus élevée est obtenu très majoritairement, c'est-à-dire l'alcool le plus substitué.

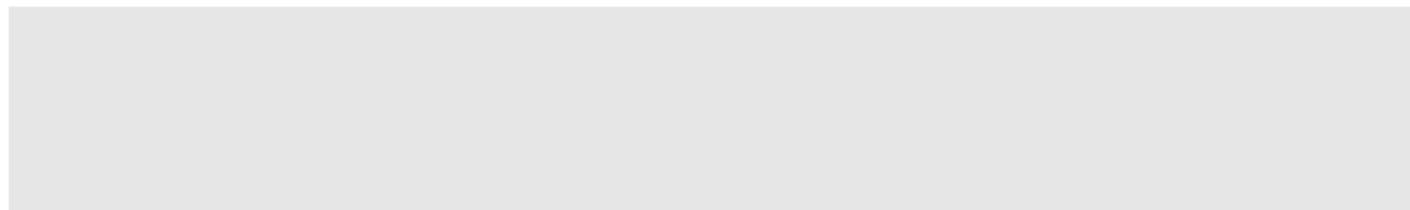
La réaction d'hydratation est **régiosélective** et suit la **règle de Markovnikov**. En revanche, la réaction d'hydratation n'est, en général, **pas stéréosélective**.

2. Mécanisme réactionnel

Au cours d'une première étape cinétiquement déterminante, l'ion hydronium $\text{H}_{(\text{aq})}^+$ permet d'activer l'électrophilie du dérivé éthylénique sous forme d'un carbocation, qui subit ensuite une addition nucléophile de l'eau¹. L'acide conjugué de l'alcool est alors formé : très fort, il est largement déprotoné en milieu aqueux sous

1. plus nucléophile que l'anion de l'acide fort et présente en plus grande quantité

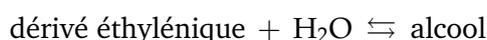
forme alcool. L'ion hydronium $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ a donc un rôle de catalyseur homogène dans la mesure où il est régénéré en fin de réaction. L'exemple du 2-méthylpropène est donné ci-après.



Comme précédemment, le passage par le carbocation le plus stable conduit à l'alcool obtenu majoritairement.

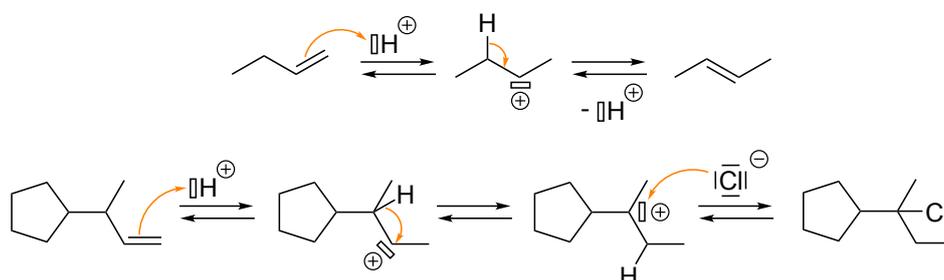
3. Limites de la réaction d'hydratation

• **Équilibre entre hydratation et déshydratation.** Si l'hydratation n'est observée qu'en présence d'un acide fort, il n'est pas rare d'atteindre un équilibre entre l'hydratation et la déshydratation.



Lorsque l'équilibre est atteint, il peut être déplacé dans le sens de l'hydratation par excès d'eau et dans le sens de la déshydratation par élimination de l'eau ou de l'alcène ou par élévation de température, qui favorise les réactions d'élimination.

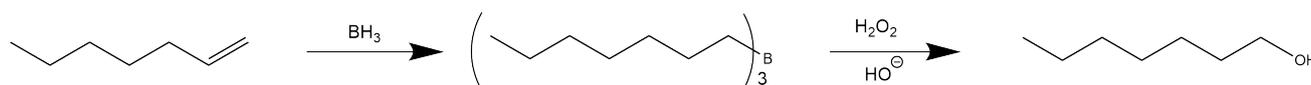
• **Réactions parasites.** Les conditions acides sont des conditions très dures qui font intervenir des composés carbocationiques hauts en énergie, c'est pourquoi il arrive d'observer des produits non attendus et non voulus issus d'isomérisation (formation d'un autre isomère) ou de transposition (changement de la connectique structurale).



C. Formation d'alcool autrement : Hydroboration

Lors de la transformation d'alcène à alcool, il est possible de contrôler la réaction avec une autre régiosélectivité que celle de Markovnikov. Pour cela, un réactif contenant du bore est nécessaire, lors d'un processus en deux étapes.

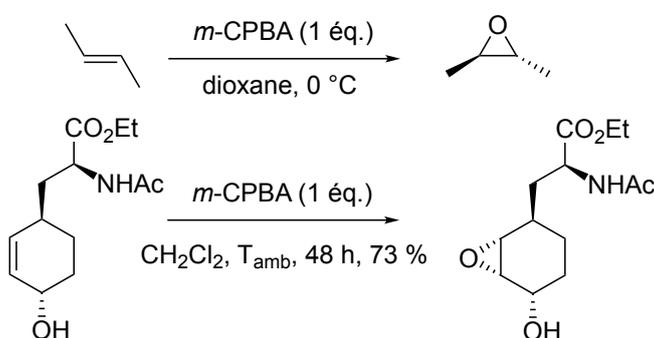
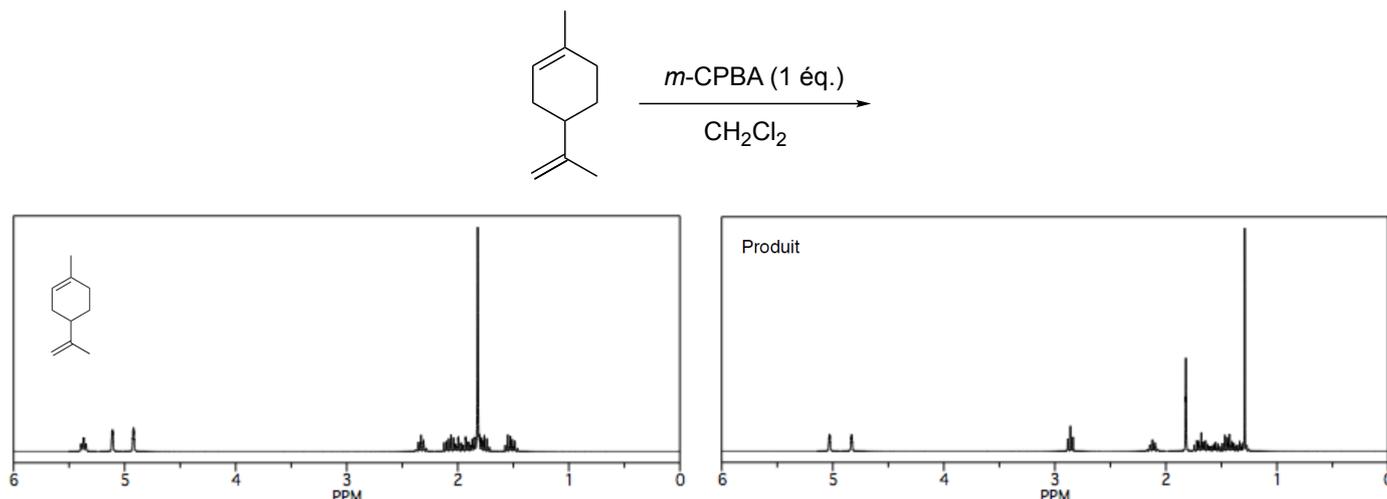
• **Conditions opératoires.** Tout d'abord, la synthèse d'un alkylborane à partir d'un borane (composé possédant une liaison bore-hydrogène) et d'un alcène. Puis l'alkylborane est oxydé en milieu basique par de l'eau oxygéné pour donner lieu à un alcool.



En présence du borane BH_3 , on assiste à trois alkylation successive du bore. ces trois réactions d'addition s'effectuent avec des constantes de vitesse de plus en plus faibles, en raison de la diminution du caractère électrophile de l'atome de bore avec la substitution.

• **Sélectivités.** La réaction d'hydroboration possède une régiosélectivité élevée. En effet, l'atome de bore s'additionne sur le carbone le moins substitué de l'alcène. On parle de sélectivité (ou produit) Anti-MARKOVNIKOV.

• Observations expérimentales

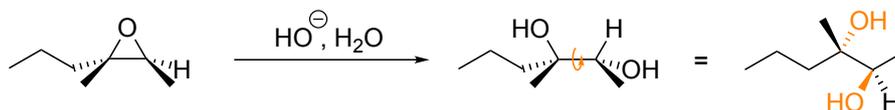


• Caractéristiques de la réaction d'époxydation

Placé en présence d'un peracide, un alcène s'oxyde en *époxyde*. La réaction d'époxydation présente certaines caractéristiques :

- la **conservation de la stéréochimie** de l'alcène au sein de l'époxyde ;
- la **réactivité accrue de la liaison la plus riche en électrons**, c'est-à-dire la plus substituée, en cas de compétition entre deux liaisons doubles ;
- l'**orientation de la stéréosélectivité** par l'intermédiaire de groupements donneurs de liaisons hydrogène.

• **Ouverture des époxydes en milieu basique.** Les époxydes sont des espèces très électrophiles, du fait de la présence de l'atome d'oxygène et de la tension de cycle : l'ouverture du cycle peut avoir lieu entre autres en milieu basique, c'est-à-dire en présence d'ions hydroxyde $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$, très nucléophiles.

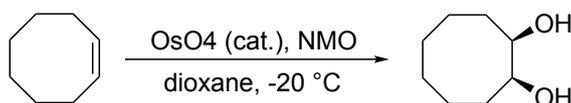


L'ouverture des époxydes en conditions basiques se fait selon un mécanisme de type $\text{S}_{\text{N}}2$: l'attaque de l'ion hydroxyde $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ a lieu préférentiellement sur le *carbone le moins encombré* de l'époxyde en *anti* pour des raisons stériques. La réaction est catalysée par les ions hydroxyde $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$.

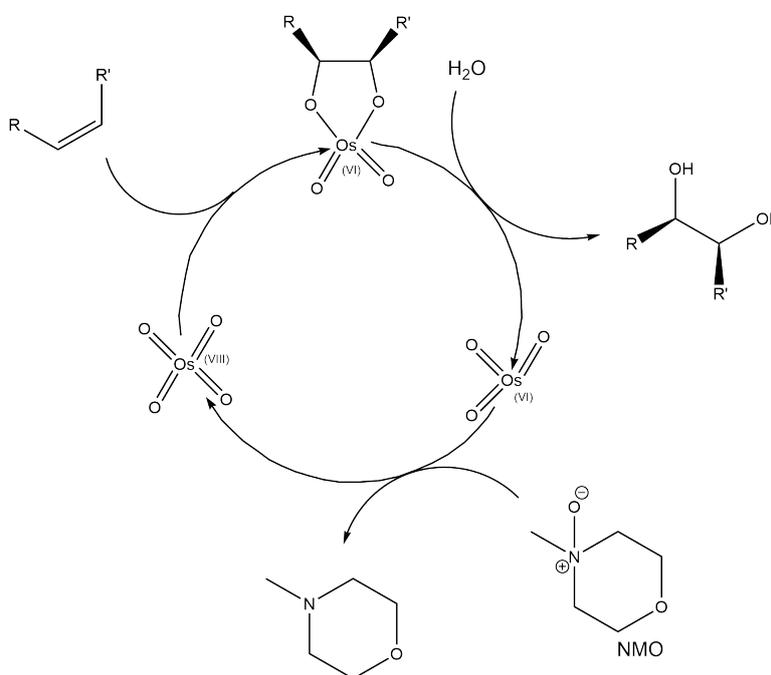
Un époxyde est un composé électrophile, qui s'ouvre en conditions basiques sous l'action d'ions nucléophiles hydroxyde $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$. Sous **contrôle stérique**, l'addition nucléophile est **régiosélective** et **stéréospécifique** de sorte à favoriser la formation d'un **diol vicinal anti**.

2. Dihydroxylation des dérivés éthyléniques

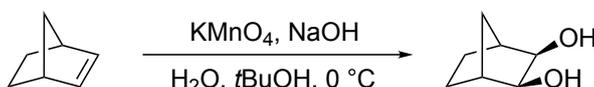
- **Hydroxylation par le tétraoxyde d'osmium.** Le traitement d'un alcène par le tétraoxyde d'osmium OsO_4 permet d'obtenir directement un *diol vicinal syn*. Pour autant, la toxicité et le coût du réactif impose sous recours en quantité catalytique en présence d'un co-oxydant en quantité stoechiométrique, qu'il s'agisse du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ou de la *N*-méthylmorpholine-*N*-oxyde, notée NMO.



- **Cycle catalytique de la dihydroxylation au tétraoxyde d'osmium avec recours à un co-oxydant**



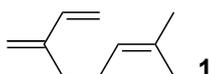
- **Hydroxylation par le permanganate de potassium.** Moins chimiosélectif que le tétraoxyde d'osmium, on peut aussi utiliser le permanganate de potassium, dilué et à froid.



La dihydroxylation des dérivés éthyléniques fait appel à des *agents oxydants*, tels que le *tétraoxyde d'osmium* utilisé en quantité catalytique avec un co-oxydant (peroxyde d'hydrogène ou *N*-méthylmorpholine-*N*-oxyde) ou le *permanganate de potassium* en milieu dilué et à froid. Le produit de la dihydroxylation est le **diol vicinal syn**.

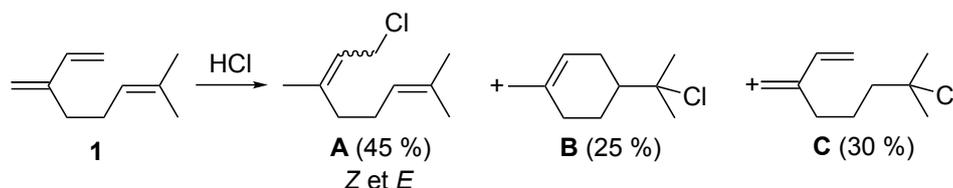
Un monoterpène, le myrcène

Le myrcène **1** est traité avec du *m*-CPBA (1 équivalent) à température ambiante.



1. Quels sont les produits potentiellement obtenus ?
2. Comment former un diol ensuite ?

Le myrcène **1**, traité par du chlorure d'hydrogène gazeux sec $\text{HCl}_{(g)}$, conduit à trois produits **A**, **B** et **C**.

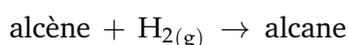


3. Proposer les structures des différents carbocations que peut générer le myrcène en milieu acide. Lesquels sont les plus stables ?
4. En déduire le mécanisme de formation de **A** et **C**.
5. Proposer un mécanisme justifiant l'obtention de **B**.
6. Pourquoi faut-il du chlorure d'hydrogène gazeux et sec $\text{HCl}_{(g)}$ au lieu d'une solution aqueuse de $\text{HCl}_{(aq)}$?

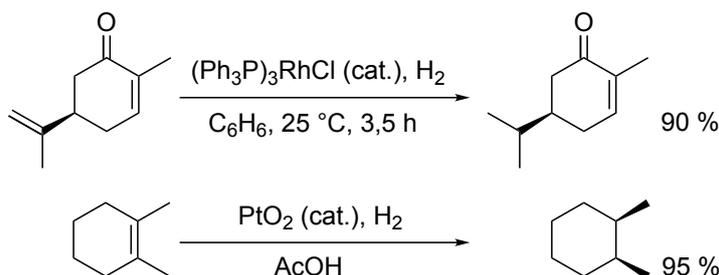
B. Réduction des dérivés éthyléniques par hydrogénation catalytique

1. Observations expérimentales

Bien que très favorable thermodynamiquement du fait du fort pouvoir réducteur du dihydrogène H_2 , la réaction de réduction d'un alcène en alcane par le dihydrogène gazeux $\text{H}_{2(g)}$ est bloquée cinétiquement :



Pourtant en présence de certains sels métalliques ou des certains métaux ou oxydes métalliques, on observe l'hydrogénation de la liaison double $\text{C} = \text{C}$ avec certaines sélectivités.



2. Caractéristiques de l'hydrogénation catalytique

- **Nécessité d'une catalyse.** Le blocage cinétique de la réaction d'hydrogénation, du fait de la rupture difficile de la liaison $\text{H} - \text{H}$, impose une approche catalytique. L'activation catalytique peut se faire en présence de dihydrogène par *catalyse homogène*, via le catalyseur de Wilkinson $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ par exemple, ou par *catalyse hétérogène* à la surface d'un métal ou un oxyde finement divisé, tel que le nickel de Raney, la palladium Pd, le platine Pt ou l'oxyde de platine PtO_2 .

- **Sélectivités de l'hydrogénation catalytique.**

- **Chimiosélectivité.** La liaison double **la moins encombrée stériquement** est réduite préférentiellement.
- **Stéréosélectivité.** L'addition du dihydrogène est **stéréospécifique syn** : les deux atomes d'hydrogène se fixent du même côté du plan.

La syn-stéréospécificité de l'addition du dihydrogène peut être appréhendé par le mécanisme hétérogène d'hydrogénation catalytique.