Chapitre 3 : les alcènes

###### 1) Généralité

### Constitution.

* Composé acyclique, possédant une double liaison entre deux carbones sp² (hybrides), constitués uniquement de C et H.

Rappel : combinaison des orbitales sp2 = 3 orbitales moléculaire sigma

* Recouvrement latéral des 2 orbitales atomiques p restantes = 1 orbitale moléculaire pi
* la rotation selon l’axe C-C est impossible à température ambiante🡪 stéréoisomérie Z/E
* Sigma plus solide que la liaison pi (plus facile à rompre) , celle-ci sera responsable de la réactivité de l’alcène.
* Sa formule générale est CnH2n.

### Propriétés physiques.

A la pression atmosphérique :

* Jusqu’à C4 🡪 gaz
* >C4 🡪 liquides puis solides.
* Il bout à des températures inférieures à celle de l’alcane correspondant, nécessite donc moins d’énergie.
* insolubles dans l’eau mais solubles dans les autres hydrocarbures.
* Les hydrocarbures sont donc apolaires

### État naturel et utilisation.

Relativement rares dans la nature et essentiellement présents dans le règne végétal (myrcène de laurier).Mais la double liaison associée à d’autre fonction est très présente dans les compo naturels.

Elle possède alors une forte réactivité et une certaine solidité.

Utilisation :

* + permet la production de polymères divers (caoutchoucs synthétiques, films d’emballage…),
  + la synthèse de nombreux composés (insecticides, agents tensioactifs=additif permettant le mélange de composé non miscible, colorants…)
  + nombreux rôles dans les processus chimiques du vivant (synthèse du cholestérol phéromones…).

## 2) Nommenclature.

C’est le même nom que celui de l’alcane de même squelette carboné en remplaçant la terminaison –ane par –ène. La chaine carbonée principale doit contenir la double liaison

La position de la double liaison est repérée par un indice avant la terminaison –ène. Mais la double liaison est prioritaire sur les groupements alkyles pour le choix du sens de numérotage. Elle doit avoir le plus petit indice possible.

## 3) Préparation.

Il y a deux modes de préparation principaux :

* Élimination des composés saturés. (on part de l’alcane)

Ex : élimination d’H2O d’un alcool

* Addition sur des composés moins saturés. (on part de l’alcyne)

Ex : addition d’H2 sur alcyne

### 1) Élimination d’eau d’un alcool.

#### Mécanisme E1 (voir poly 5)

Élimination de cinétique d’ordre 1.

Première étape : Solvolyse lente (car le carbocation est instable) donnant un carbocation.

* + Elle impose sa vitesse à la réaction et dépend seulement de la concentration de la molécule initiale.
  + Le solvant casse la liaison C-OH
  + C’est une cinétique d’ordre 1.

Deuxième étape : arrachement d’un proton sur le carbone voisin.

* + Le doublet disponible forme une double liaison entre les deux carbones.

**Remarque** :

Libre rotation de la liaison sigma du carbocation  🡪 réaction non stéréospécifique (production de 2 alcènes). Mais la réaction est régioséléctive.

L’alcène majoritaire est prévu par la règle de Zaïtsev :

La double liaison se forme préférentiellement avec le carbone le plus substitué (= le moins hydrogéné) car l’alcène plus stable par la meilleur répartition de l’« excès électronique » de la double liaison.

#### Application à la préparation d’alcène

Il faut chauffer, être en phase liquide et être en milieu acide (présence de H+)

Première étape :

protonation de l’alcool et élimination d’H2O pour donner un carbocation (= solvolyse lente).

Deuxième étape : arrachement d’un proton sur le carbone voisin du C+ pour former la double liaison.

### 2) Addition sur un alcyne.

Difficulté = éviter la fixation d’1 deuxième H2 qui donnerait 1 alcane.

On utilise un catalyseur peu actif tel que le palladium « désactivé ».

## 4) Réactivité.

### 1) Généralités

Elle est liée à la présence de double(s) liaison(s).

* liaisons pi plus facile à rompre que les liaisons sigma.

On peut **additionner** par ouverture de la liaison pi.

* La double liaison correspond à une forte densité électronique (présence 4 e- au lieu de 2) avec des électrons plus accessibles.On peut alors attaquer par des réactifs électrophiles (AE).
* Les doubles liaisons sont des points vulnérables. On peut couper notamment par certains oxydants.

### 2) Additions.

#### Addition d’hydrogène

Remarque :

* Il y a nécessité de catalyseur sur lesquels les alcènes se fixent :
  + les deux hydrogènes attaquent l’alcène du même côté
  + La réaction est stéréospécifique (cis-addition).
* réaction employée pour transformer les huiles végétales en graisses comestibles (margarine).

#### Addition électrophiles (AE).

##### Mécanisme (voir poly 5)

##### Addition d’hydracides halogénés.

##### (HCl)

Addition du composé hétéro-atomique doit donner le carbocation le plus stable possible.

règle de Markownikov. :

Si l’alcène est dissymétrique avec des groupes donneurs alors le proton électrophile se fixe préférentiellement sur le Carbone le moins substitué (le plus hydrogéné).

Le carbocation « a » stabilisé par des effets donneurs se forme préférentiellement (plus stable).La réaction est régiosélective.

Plus stable que carbocation « a’ ». se forme préférentiellement, réaction régioselective.

##### Addition d’halogènes.

L’addition sur une molécule symétrique :

La fixation se fait de part et d’autre du plan de la double liaison. On parle de trans-addition.

L’attaque est équiprobable sur les deux carbones. On a donc un mélange racémique.

### 3) La polymérisation.

#### Généralités.

C’est une réaction en chaîne d’un grand intérêt économique qui permet la fabrication de nombreux matériaux (plastiques ou film d’emballage…).

#### Polymérisation radicalaire (voir poly 6)

C’est un mécanisme en trois étapes :

* Phase d’initiation
* Phase de propagation
* Phase d’arrêt ou de terminaison.

#### Polymérisation cationique (voir poly 6)