**Chapitre 3 : Alcènes**

# Généralité

## Constitution

Les composés acycliques possédant une double liaison entre 2 c sp2 sont constitués uniquement de C et H. leur formule générale est : CnH2n

Rappel : la combinaison des orbitales atomiques sp3=3 orbitales moléculaires sigma recouvrement latéral des 2 orbitales atomiques p restantes = 1 orbitale moléculaire Pi.  
cf schéma 1

La rotation selon l’axe C-C est impossible à température ambiante ce qui donne lieu à des configurations différentes (stéréoisomérie Z/E)

*Remarque* : la liaison sigma est très solide et la liaison pi est plus facile à rompre, la liaison pi va être responsable de la réactivité des alcènes.

## Propriétés physiques des alcènes

Pression atmosphérique :

-jusqu’au C4 c’est du gaz

->C4 c’est liquide puis solide

Bout à T°C < à celle de l’alcane correspondant

Ils sont insolubles dans l’eau mais solubles dans les autres hydrocarbures.

## Etat naturel et utilisations

Ils sont relativement rares dans la nature, et essentiellement présents dans le règne végétal (ocimène dans le basilic, myrcène dans le laurier) Mais la double liaison est très fréquente dans les composés naturels en association avec d’autres fonctions.

L’utilisation des alcènes :

-production de polymères divers (caoutchoucs synthétiques, films d’emballage…)

-synthèse de nombreux composés (insecticides, agents tensioactifs, colorants..)

-nombreux rôles dans les processus chimiques du vivant (synthèse du cholestérol, phéromones…)

# Nomenclature

C’est le nom de l’alcane de même squelette carboné en remplaçant la terminaison –ane par la terminaison –ène.

Mais la chaîne carbonée principale doit être la plus longue chaîne *contenant* la double liaison. La position de la double liaison est repérée par un indice placé avant la terminaison –ène. Mais la double liaison est prioritaire sur les groupements alkyles pour le choix du sens de numérotage (indice de position le plus petit possible).

*Exemple* 1 :

*Remarque* : les noms courants sont toujours employés. (cf schéma 2)

# Préparation

Il y a deux modes principaux :

-élimination sur des composés saturés (exemple : élimination d’H2O d’un alcool)

-addition sur des composés moins saturés (exemple : addition d’H2 sur un alcyne)

## Élimination d'eau d'un alcool

### a) Mécanisme E1 (élimination d'ordre 1)

Mécanisme E1: élimination de cinétique d'ordre 1

Cf schéma 9

-1ere étape: solvolyse lente donnant un carbocation. Il impose sa vitesse à la réaction et dépend seulement de la concentration de la molécule initiale. C'est une cinétique d'ordre 1.

-2ème étape: arrachement d'un proton sur le carbone voisin. Le double disponible forme une double liaison entre deux C.

*Remarques*:

-il y a une libre rotation autour de la liaison sigma du carbocation, c'est une réaction non stéréospécifique. Mais la réaction est régiosélective. L'alcène majoritaire est prévu par la règle de Zaïtsev: la double liaison se forme préférentiellement avec le C le plus substitué (= le moins hydrogéné) car l'alcène est plus stable de par une meilleure répartition de l'excès électronique de la double liaison.

Cf schéma 10

### b) Application à la préparation des alcènes

Les conditions de cette réaction sont le chauffage, la phase liquide, et la présence d'H+ (H2SO4 ou H3PO4).

-1ère étape: protonation de l'alcool et l'élimination d'H2O pour donner un carbocation (=solvolyse lente)

Cf schéma 11

-2ème étape : arrachement d'un proton sur le C voisin du C+ pour former la double liaison.

Cf schéma 12

## Addition sur un alcyne

la difficulté est d'éviter la fixation d'un deuxième H2 qui donnerait un alcane. On utilise donc un catalyseur peu actif tel que le palladium « désactivé ».

cf schéma 13

# Réactivité

## 1) Généralités

La réactivité est liée à la présence de double(s) liaison(s):

-liaison pi plus facile à rompre que la liaison sigma. Il y a possibilité d'addition par « ouverture » de la liaison pi.

-la double liaison correspond à une forte densité électronique avec des électrons plus accessibles donc il y a possibilité d'attaques par des réactifs électrophiles, ce sont des additions électrophiles (AE)

-la double liaison correspond à des points vulnérables, il y a donc possibilité de coupure notamment par certains oxydants.

## Additions

### a) Addition d'hydrogène

Cf schéma 15

Remarque: elle nécessite l'emploi de catalyseurs sur lesquels les alcènes se « fixent ». les deux H attaquent l'alcène du même côté, la réaction est stéréospécifique = cis-addition.

La réaction est employée pour transformer les huiles végétales en graisses comestibles (margarines).

### b) Additions électrophiles (AE)

* Mécanisme

-1ère étape: attaque d'un électrophile par les électrons pi de la double liaison pour former un carbocation qui existe sous deux formes.

Cf schéma 16

-2ème étape: fixation d'un nucléophile sur le carbocation grâce au doublet libre dont il dispose.

Cf schéma 17

* Addition d'hydracides halogénés (un acide qui porte un halogène et un hydrogène)

C'est l'addition du composé hétéroatomique qui doit donner le carbocation le plus stable possible. Si l'alcène est dissymétrique avec des groupes donneurs alors le proton électrophile se fixe préférentiellement sur le C le moins substitué (= le plus hydrogéné). Cela correspond à la règle de Markownikov.

Cf schéma 18

Le carbocation (a) est stabilisé par des effets donneurs, il est plus stable que le carbocation (a'), il se forme préférentiellement, c'est une réaction régiosélective.

Si l'alcène est dissymétrique avec des groupes attracteurs alors le proton électrophile se fixe préférentiellement sur le C proche des groupes attracteurs.

Cf schéma 19

Le carbocation (a') est moins déstabilisé par les effets attracteurs, il est plus stable que le carbocation (a). il se forme préférentiellement. C'est une réaction régiosélective.

* Addition d'halogènes

Cela correspond à l'addition sur une molécule symétrique: c'est la fixation de part et d'autre du plan de la double liaison. C'est la trans-addition.

Cf schéma 20

L'attaque équiprobable sur les deux C correspond à un mélange racémique.

Cf exemple 3 (cf poly même exemple)

## Polymérisations

### a) Généralités

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

### b) polymérisation radicalaire

C'est un mécanisme en 3 phases:(cf poly)

### c) Polymérisation cationique

(cf poly)