

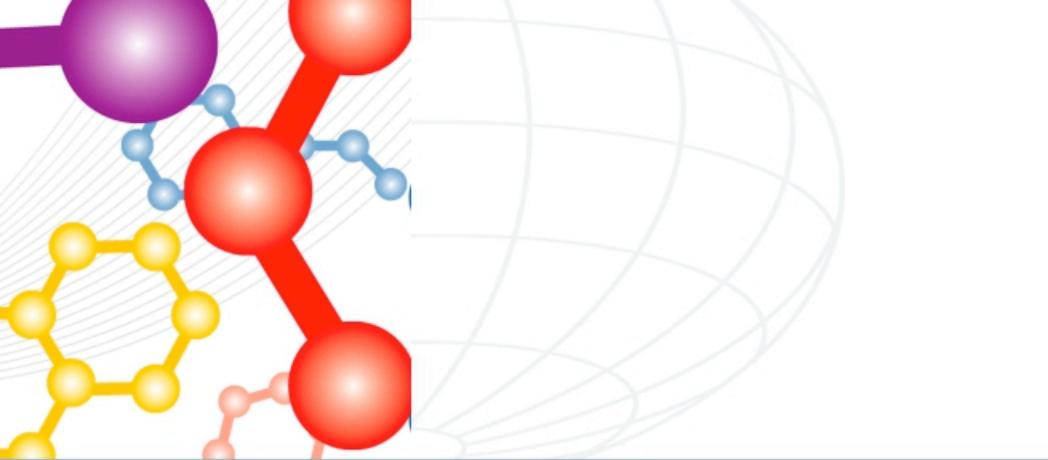


Chimie des Biomolécules

PACES UE1

Pr. Nicolas Willand

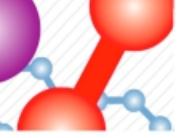




Chapitre 1: les Lipides

Partie 1.3: les alcènes





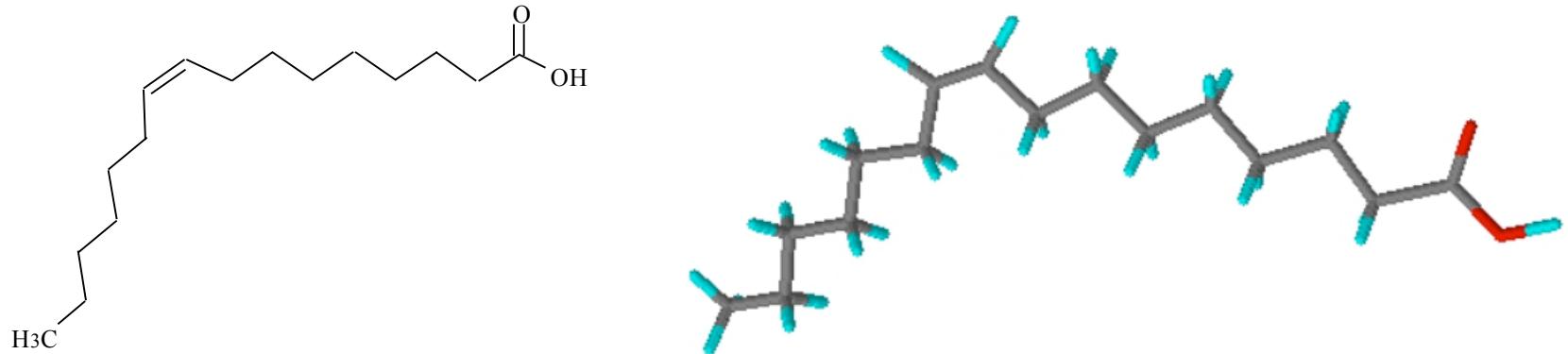
Partie 1.3: Les Alcènes

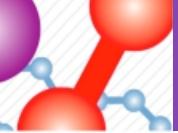
Partie 1.3.1: Généralités

- Formule brute C_nH_{2n} avec n entier positif, et $n \geq 2$
- Hydrocarbures **insaturés**

Exemple d'acides gras insaturés

Acide palmitoléique ou acide cis-9-hexadécénoïque





Partie 1.3: Les Alcènes

Partie 1.3.2: Nomenclature

■ nom formé par l'association d'un **suffixe ène** indiquant qu'il s'agit d'un **alcène** et d'un **préfixe** spécifique de la longueur de chaîne



éth ène



(ou éthylène)



prop ène



(ou propylène)



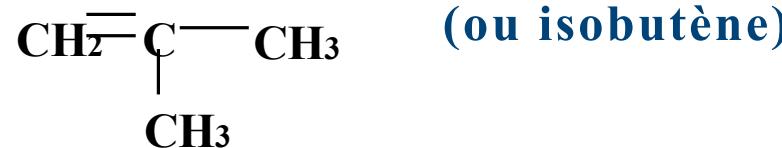
But -1-ène



But -2-ène



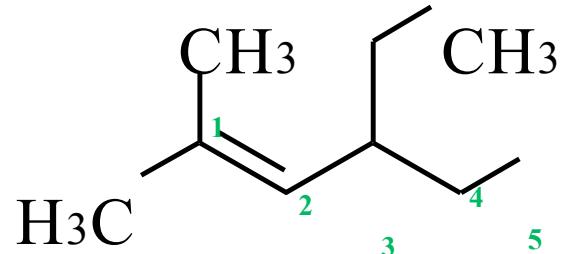
méthylprop ène





Partie 1.3: Les Alcènes

Partie 1.3.2: Nomenclature



RÈGLE 1:

- Rechercher la chaîne carbonée la plus longue.
6 carbones : hexène

RÈGLE 2:

- Numéroter la chaîne carbonée pour avoir l'indice le plus petit sur le premier carbone engagé dans la liaison double.

RÈGLE 3:

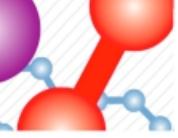
- Nommer tous les groupes carbonés greffés sur la chaîne principale
2: méthyle, 4: éthyle

RÈGLE 4:

- Écrire le nom de l'alcène en arrangeant les substituants par ordre alphabétique, chacun étant précédé, entre deux tirets, du numéro de l'atome de carbone qui le porte, suivi du nom de la chaîne principale, portant entre deux tirets l'emplacement du premier carbone engagé dans la liaison double.

4-éthyl-2-méthylhex-2-ène





Partie 1.3: Les Alcènes

Partie 1.3.3: Structure des alcènes

■ Cas de l'éthène (éthylène) C₂H₄

➤ Molécule plane

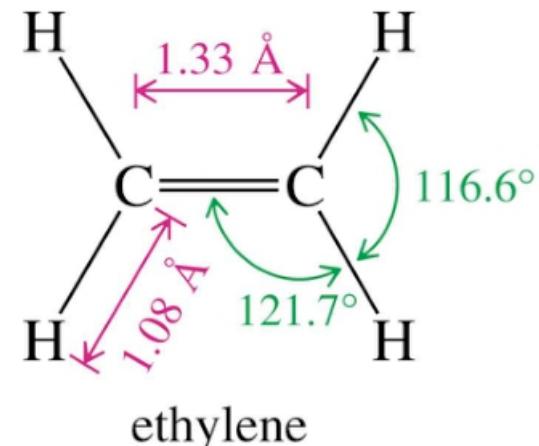
➤ angles de liaisons ~ 120°

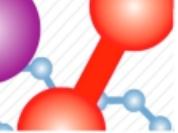
➤ Distances interatomiques plus courtes

➤ Energie:

➤ liaison = 600 kJ/mol (350 + 250)

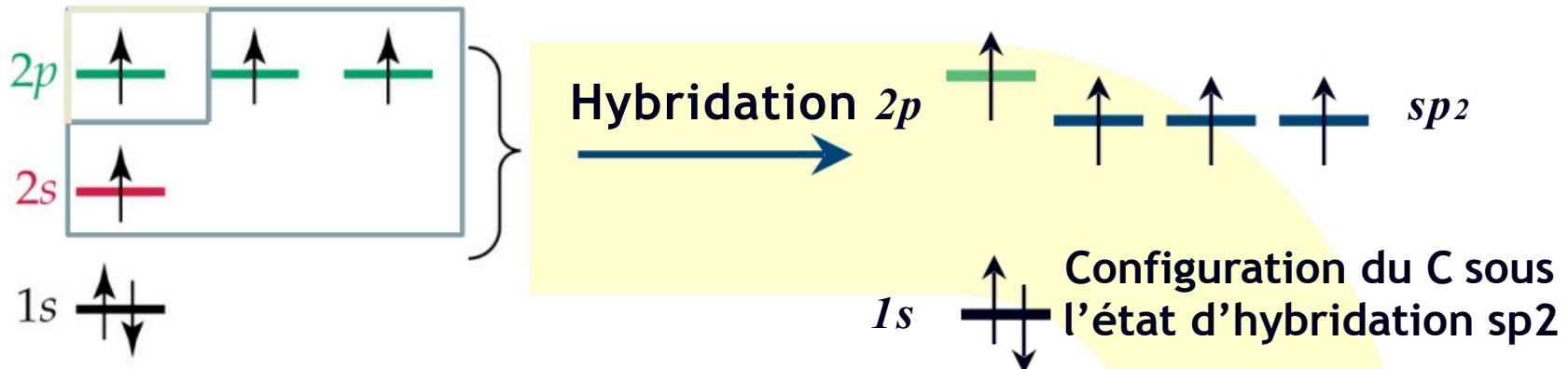
➤ la double liaison constitue un site fragile riche en électrons





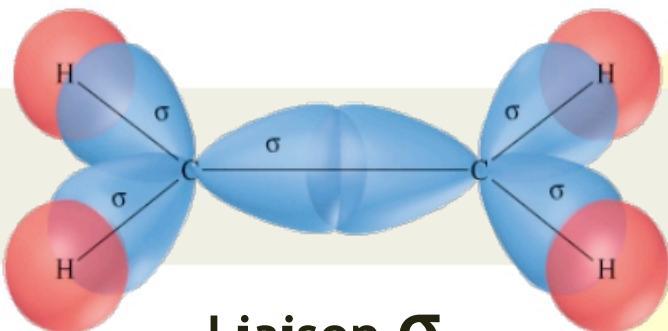
Partie 1.3: Les Alcènes

Partie 1.3.3: Structure des alcènes



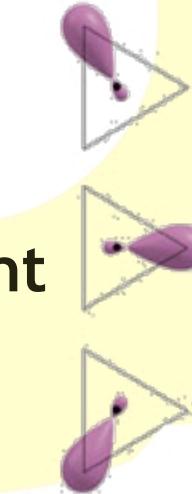
Configuration du C dans l'état excité

Configuration du C sous
l'état d'hybridation sp_2

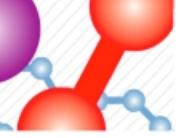


Liaison σ

Recouvrement frontal

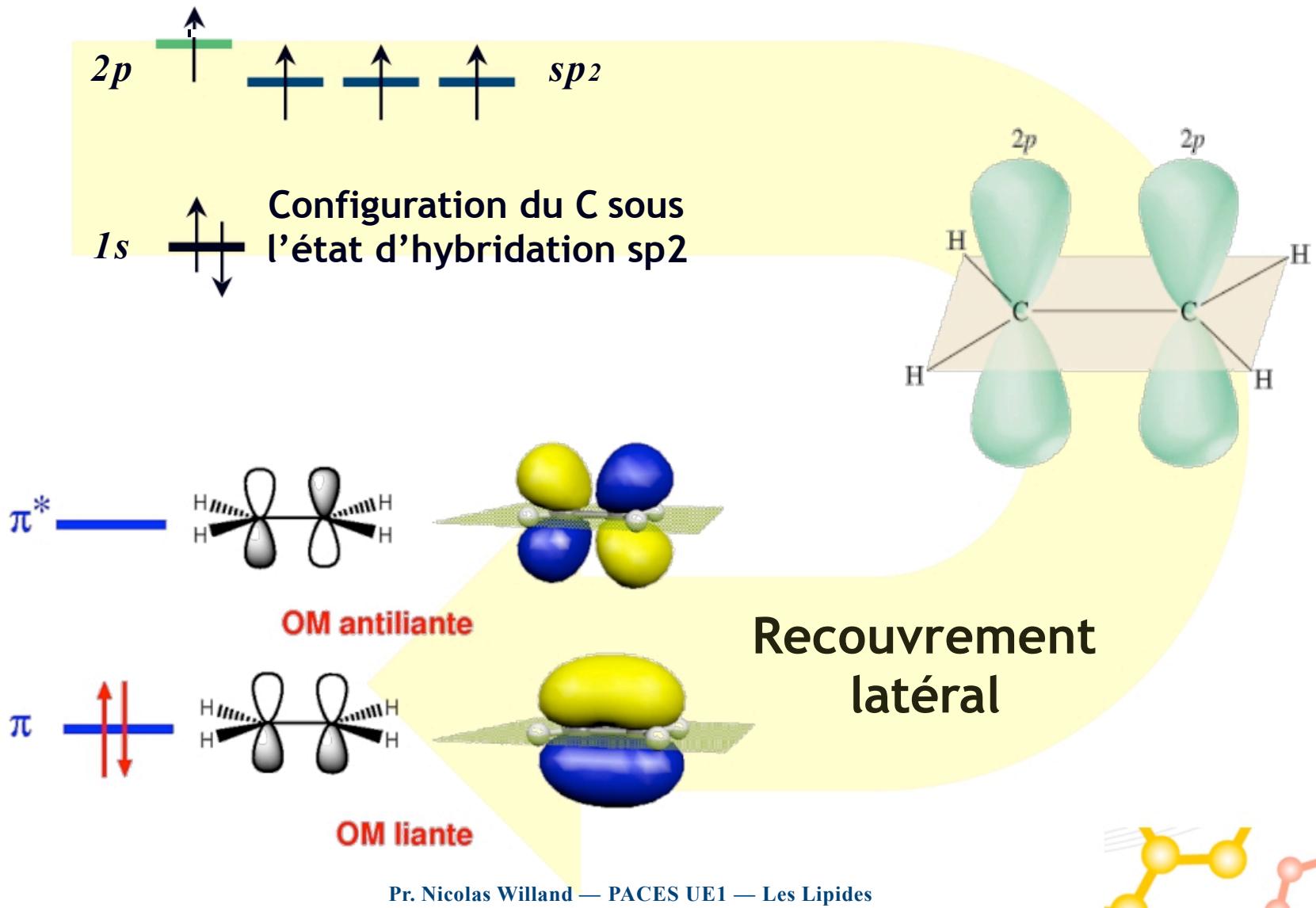


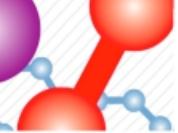
trois orbitales sp_2



Partie 1.3: Les Alcènes

Partie 1.3.3: Structure des alcènes





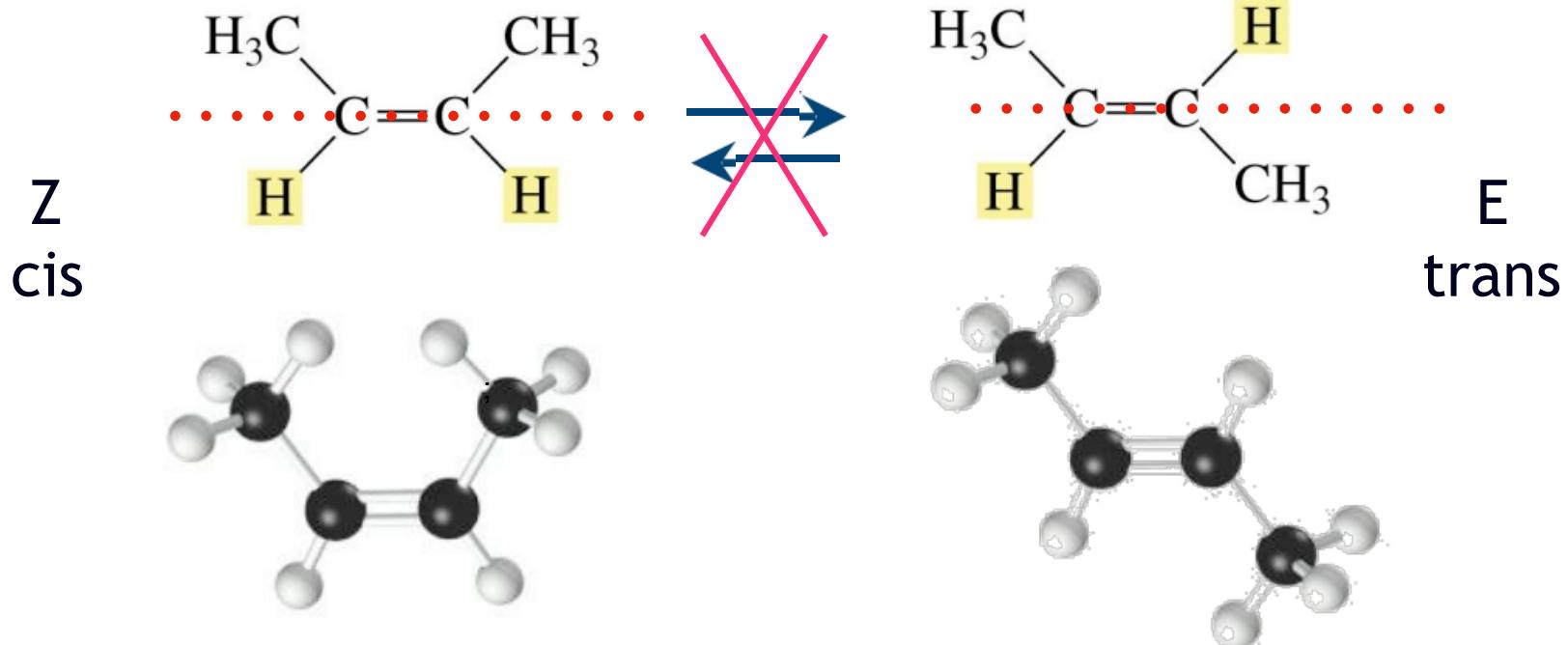
Partie 1.3: Les Alcènes

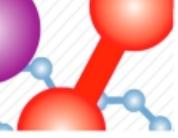
Partie 1.3.4: Stéréochimie des alcènes

Cas du but-2-ène C₄H₈



Il existe 2 isomères possibles du but-2-ène

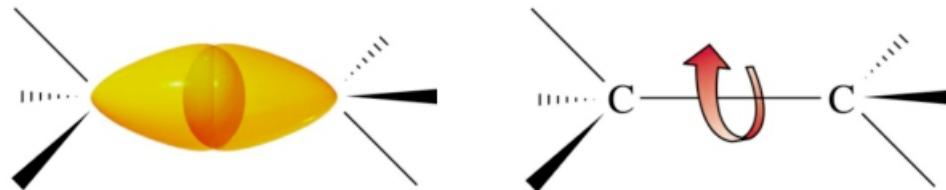




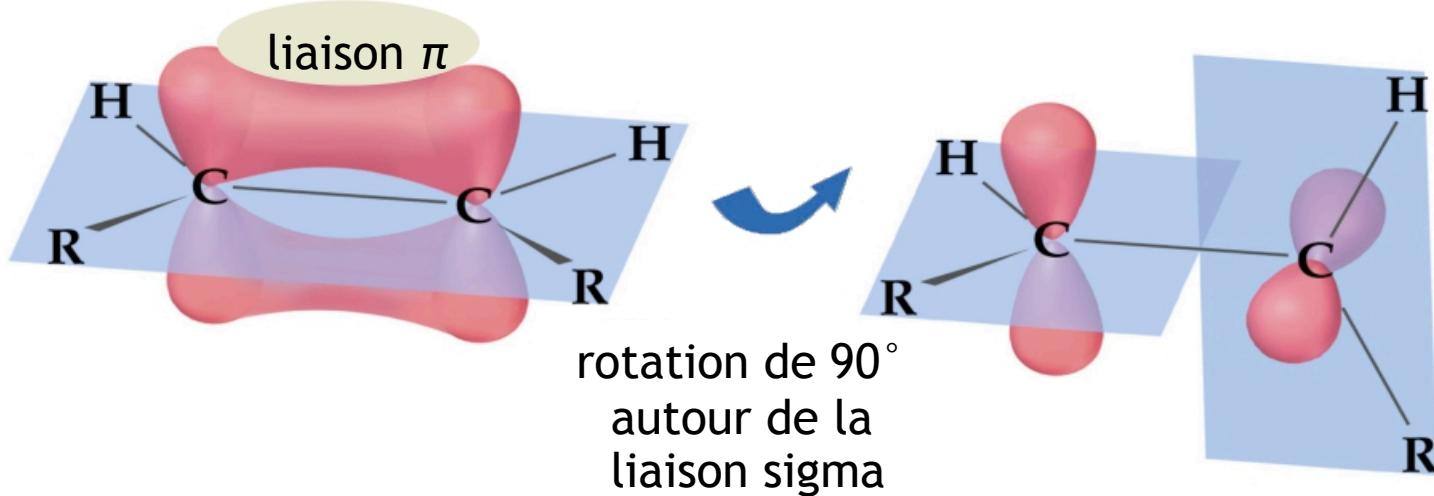
Partie 1.3: Les Alcènes

Partie 1.3.4: Stéréochimie des alcènes

Dans une liaison σ , la rotation ne modifie pas le recouvrement des orbitales



Dans une liaison π , la rotation à 90° abolit le recouvrement des orbitales 2p



il faut briser la liaison Π (250 kJ/mol)

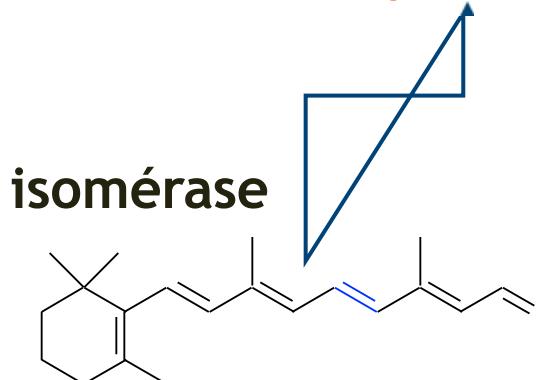
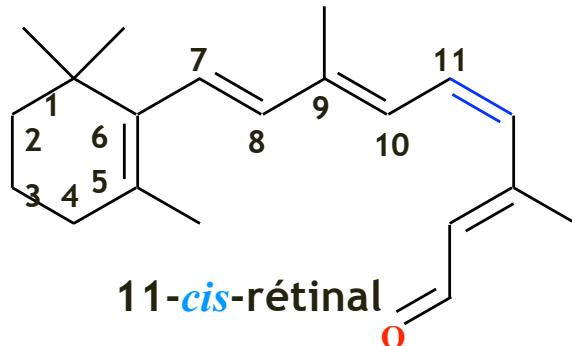
Cette rotation nécessite soit des températures très élevées, soit une irradiation ($h\nu$).



Partie 1.3: Les Alcènes

Partie 1.3.5: Stéréochimie des alcènes

■ La chimie de la vision:

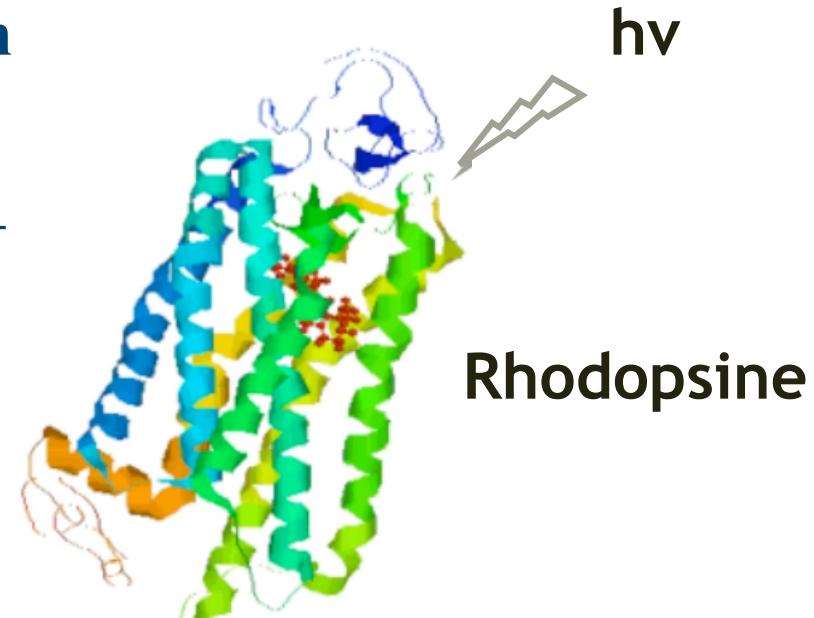


tout-*trans*-rétinal

Association
+ Opsine

une molécule de 11-*cis*-rétinal est associée de manière covalente à un résidu d'une lysine formant un complexe rhodopsine

Dissociation
- Opsine



C'est l'isomérisation du 11-*cis*-rétinal en 11-*trans*-rétinal, induite par un photon, qui entraîne l'activation de la rhodopsine.

Message au cerveau

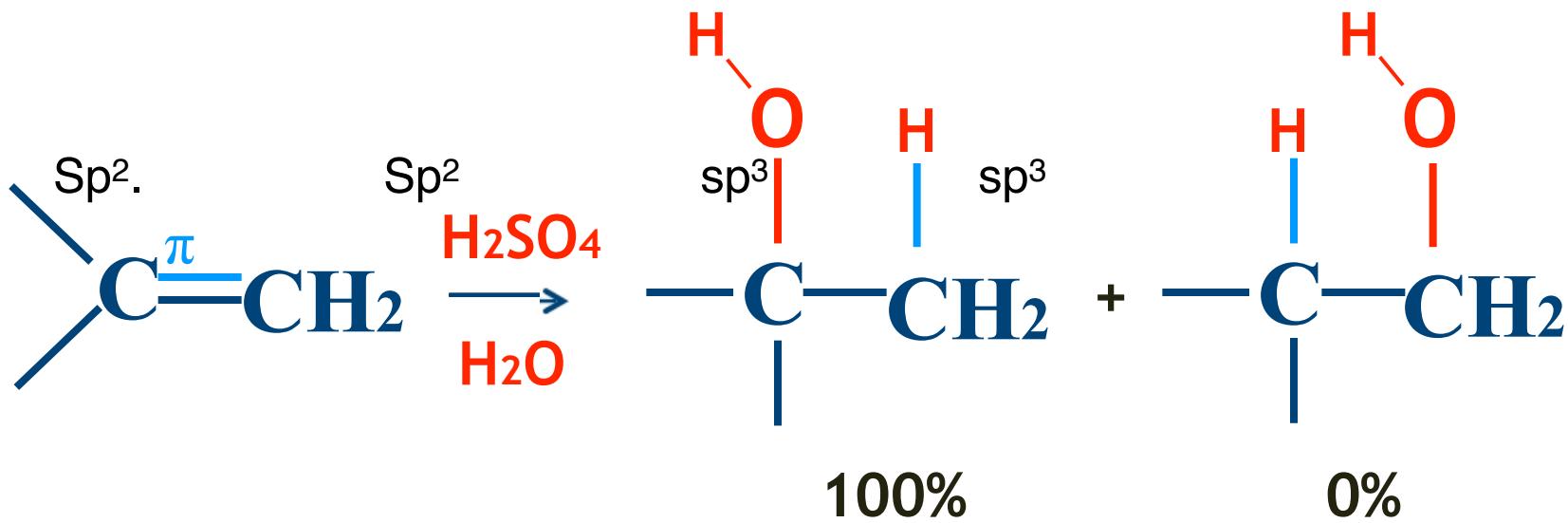




Partie 1.3: Les Alcènes

Partie 1.3.6: Propriétés chimiques des alcènes

Réaction prototype: hydratation du méthylpropène



- L'addition d'eau sur un composé éthylénique s'appelle une hydratation.
- Cette réaction est catalysée en milieu acide (présence de H₂SO₄).
- Elle conduit à la formation d'un alcool.
- La réaction est régiosélective.





Partie 1.3: Les Alcènes

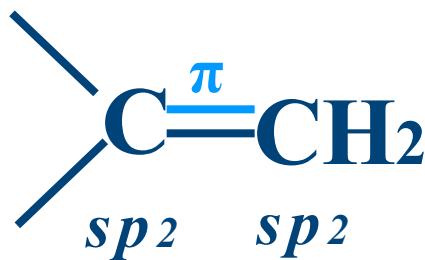
Partie 1.3.6: Propriétés chimiques des alcènes

■ Les alcènes jouent le rôle de nucléophiles et réagissent avec les électrophiles

Nucléophile
molécule ayant une densité électronique importante



Electrophile
molécule ayant une densité électronique particulièrement faible

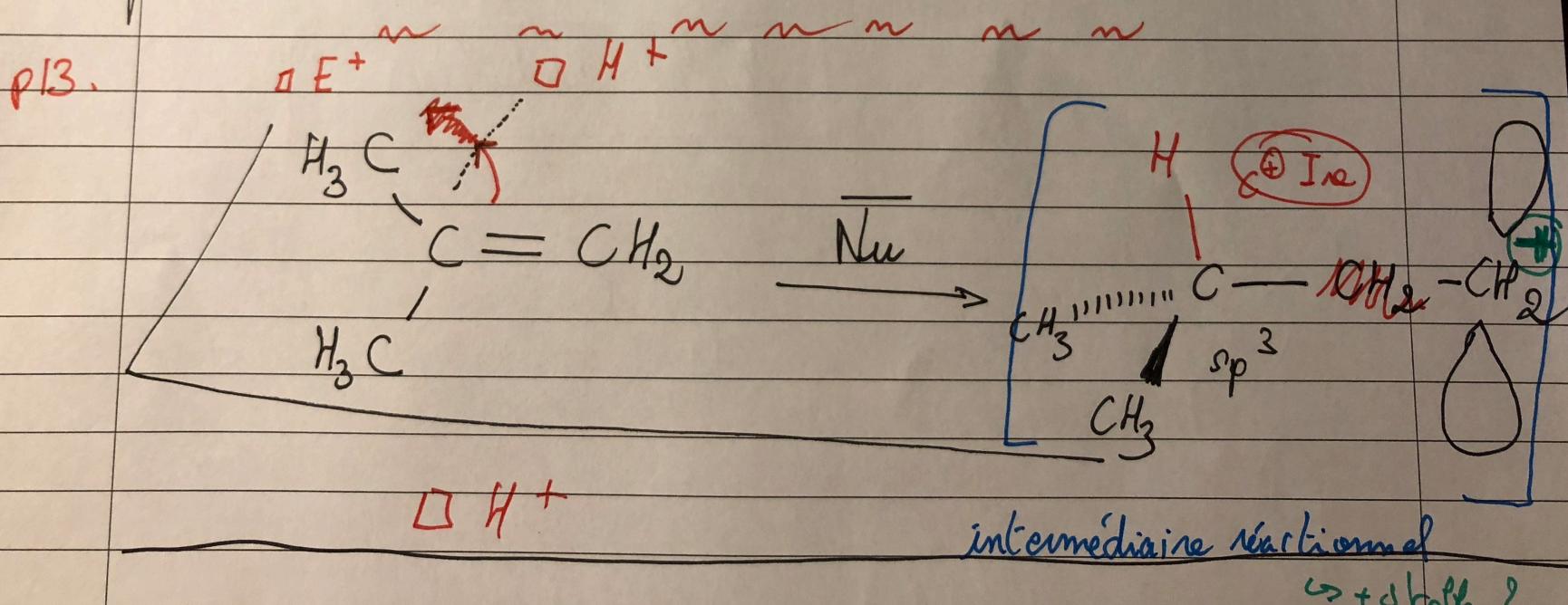
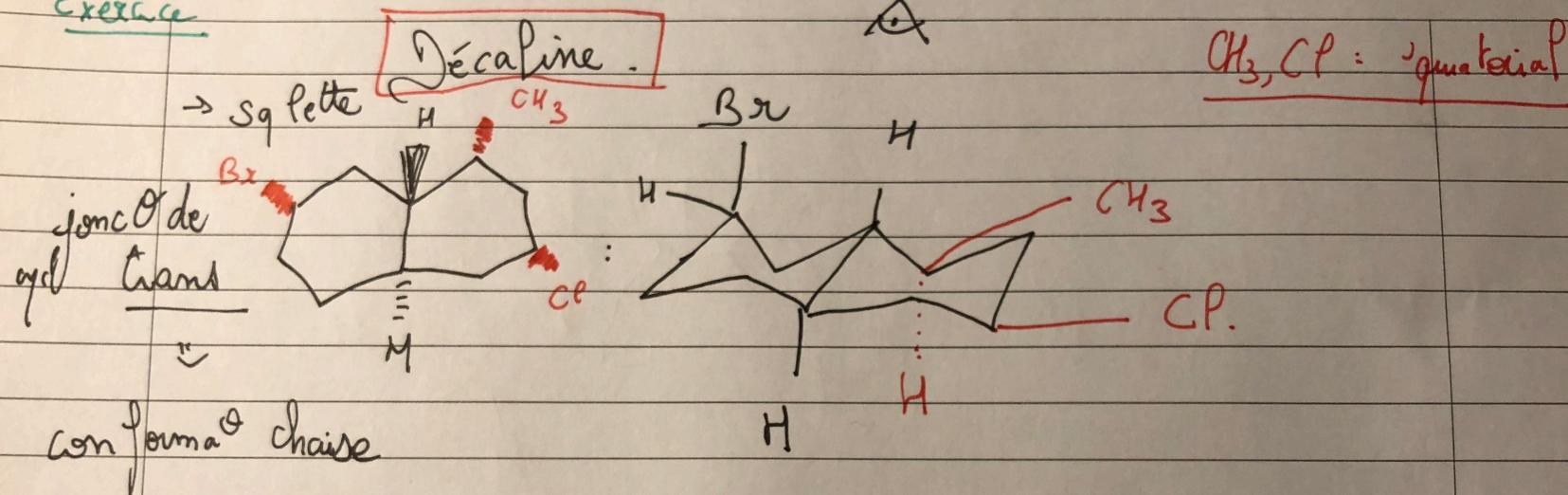


Riche en e-



UE1.

Exercice.



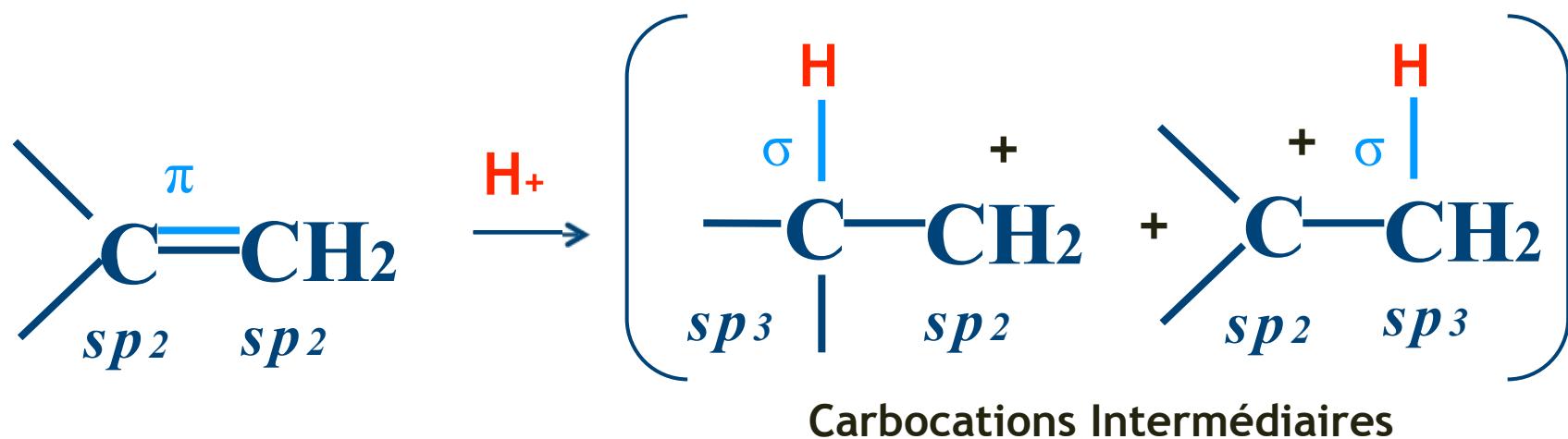


Partie 1.3: Les Alcènes

Partie 1.3.6: Propriétés chimiques des alcènes

Réaction prototype: hydratation du méthylpropène

Etape n° 1:



- La formation du carbocation constitue l'étape lente
- Plus le carbocation intermédiaire est stable, plus la réaction sera rapide

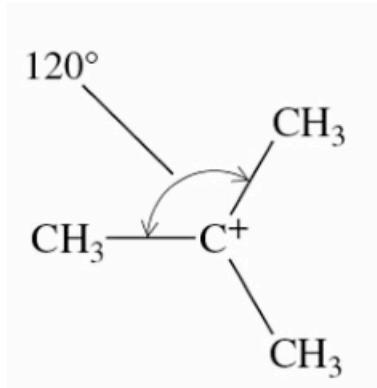


Partie 1.3: Les Alcènes

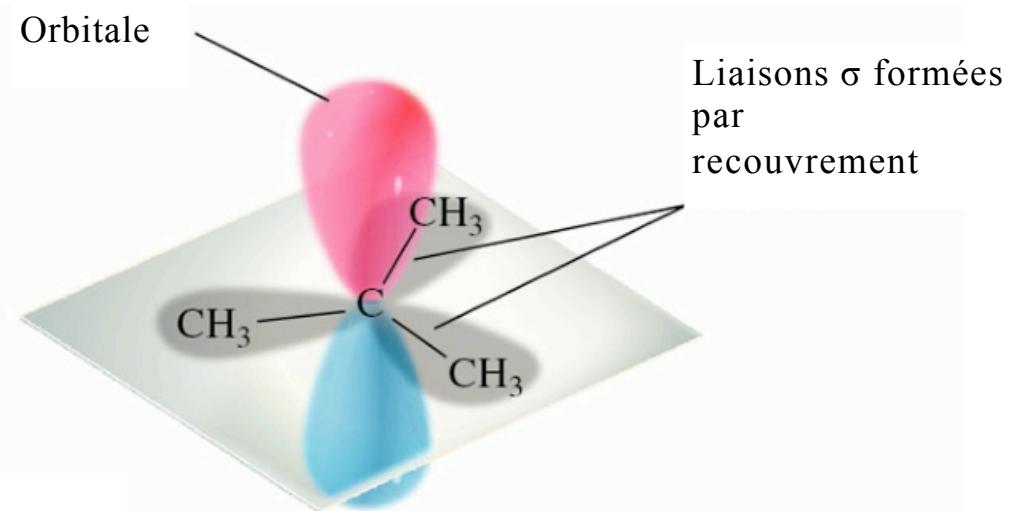
Partie 1.3.6: Propriétés chimiques des alcènes

Le carbocation

- Les angles de liaison autour du C^+ sont d'environ 120°
- Le carbone est hybridé sp^2 pour former les liaisons σ avec les trois substituants
- Une orbitale vacante $2p$ se trouve perpendiculaire au plan des liaisons sigma



Cation *tertio*-butylique





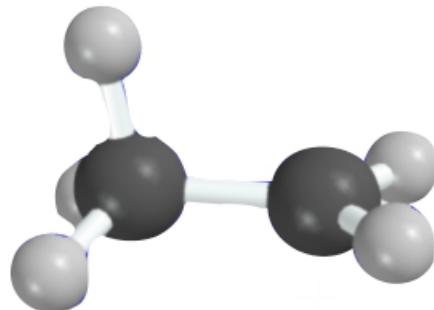
Partie 1.3: Les Alcènes

Partie 1.3.6: Propriétés chimiques des alcènes

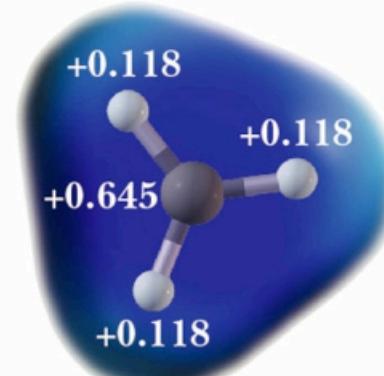
■ La stabilisation des carbocations: ● l'effet inducteur

Le C₊ polarise les électrons des liaisons σ adjacentes en attirant à lui les électrons. La charge positive du cation se délocalise en partie sur les atomes voisins.

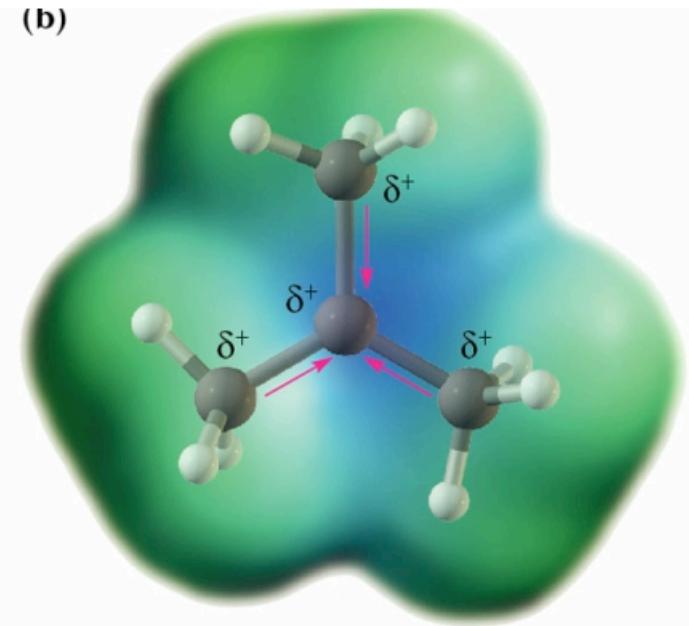
Au plus cette délocalisation est importante, au plus le carbocation sera stable.

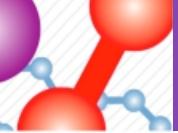


(a)



(b)



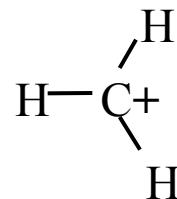


Partie 1.3: Les Alcènes

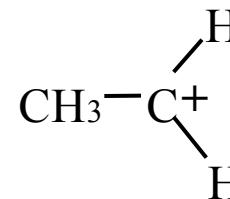
Partie 1.3.6: Propriétés chimiques des alcènes

■ La stabilisation des carbocations: ● l'effet inducteur

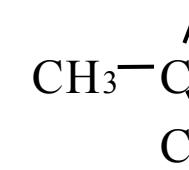
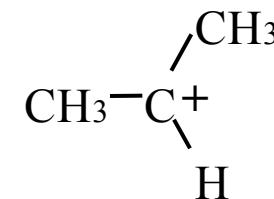
Carbocations Ir.



Carbocations IIr



Carbocations IIIr



Stabilité



Les carbocations méthyle et primaire sont tellement instables qu'ils ne sont jamais observés en solution.





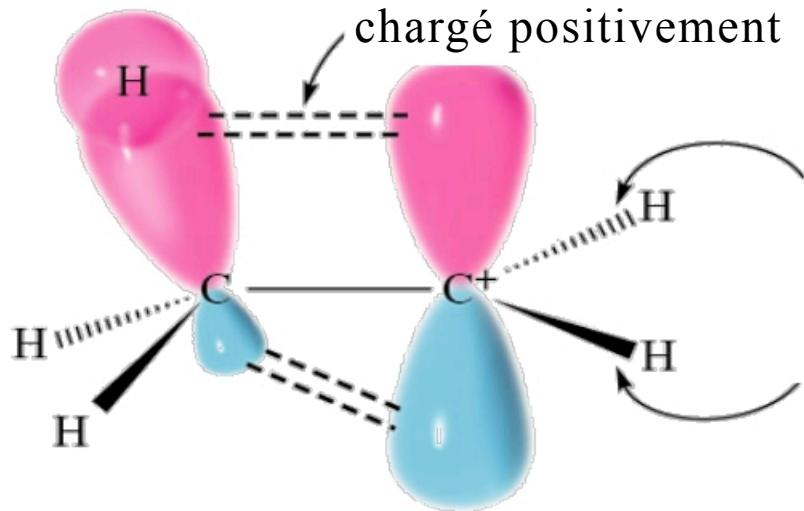
Partie 1.3: Les Alcènes

Partie 1.3.6: Propriétés chimiques des alcènes

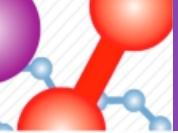
■ La stabilisation des carbocations: ● l'hyperconjugaison

L'hyperconjugaison met en jeu le recouvrement partiel de l'orbitale liante s d'une liaison C—H ou C—C voisine avec l'orbitale 2p vacante du carbone cationique. Il en résulte un effet stabilisant par délocalisation de la charge positive.

Délocalisation des électrons de la liaison C—H
voisine vers l'orbitale 2p vacante du carbone
chargé positivement



Les électrons de la liaison σ C—H,
perpendiculaire à l'orbitale 2p du carbone
ne peuvent pas donner ce phénomène.

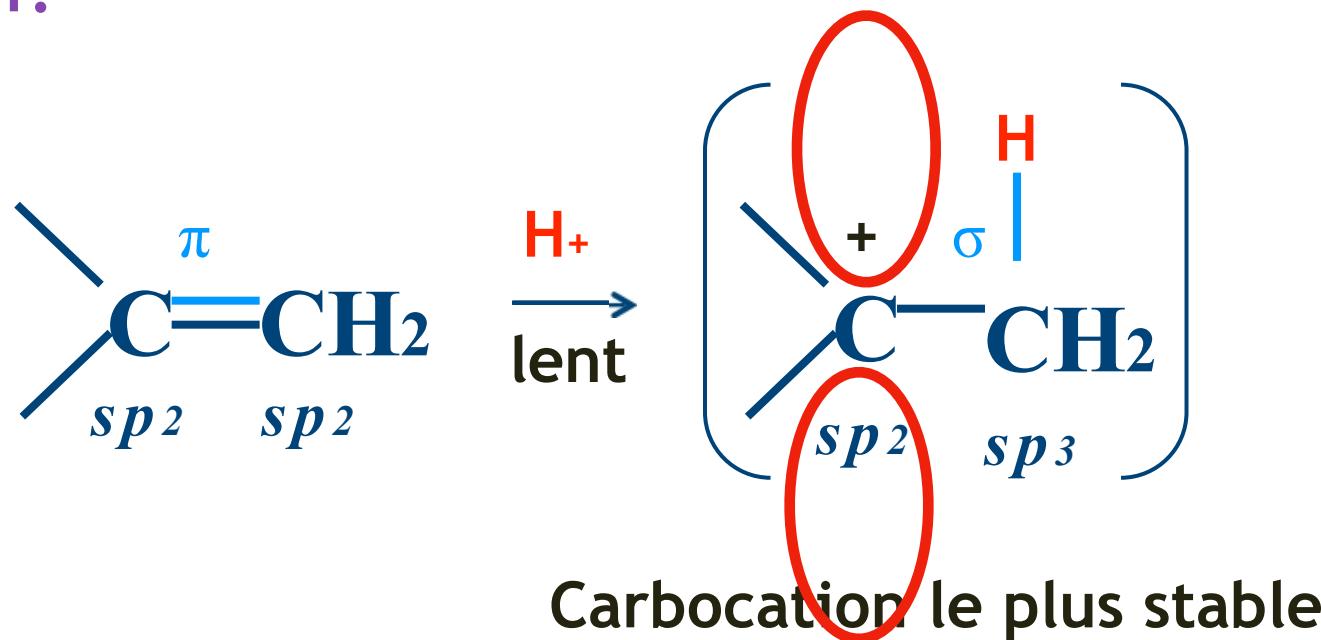


Partie 1.3: Les Alcènes

Partie 1.3.6: Propriétés chimiques des alcènes

Réaction prototype: hydratation du méthylpropène

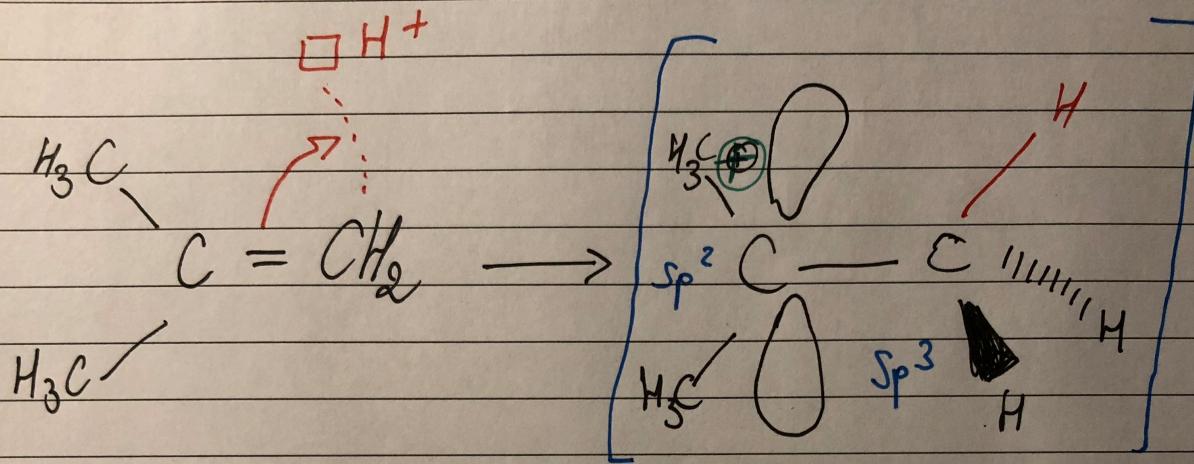
Etape n°1:



$\square H^+$

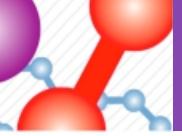
intermediate reaction

$\leftrightarrow + \text{stability}$?



$\overset{+}{C}$: carbocations

$C^{\oplus} II^{\alpha}$

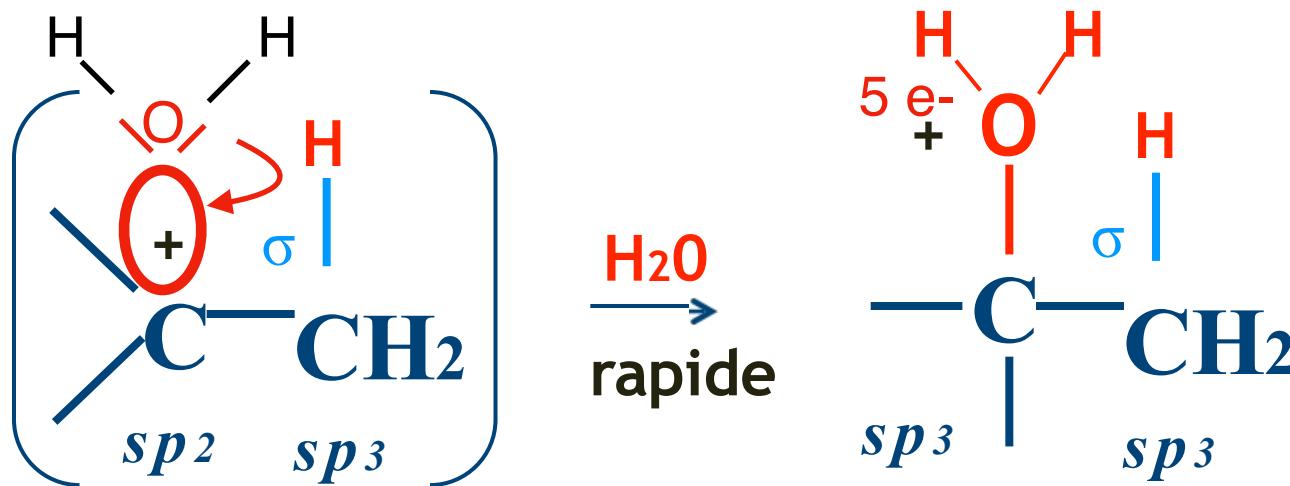


Partie 1.3: Les Alcènes

Partie 1.3.6: Propriétés chimiques des alcènes

■ Réaction prototype: hydratation du méthylpropène

Etape n° 2 : attaque nucléophile de l'eau sur le carbocation



Riche en e-

2/

UE 1.

p16 2 carbocations limités

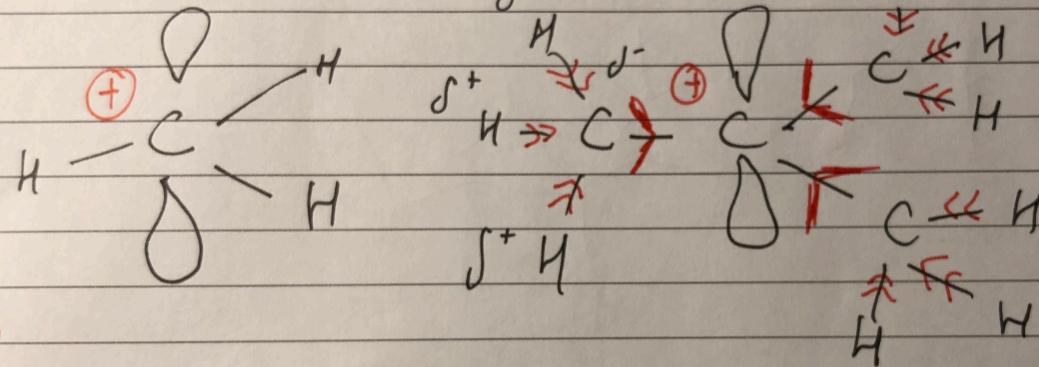
Pourrie

en

e⁻

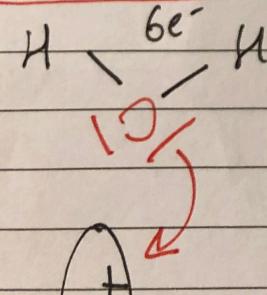
↓

un peu saines



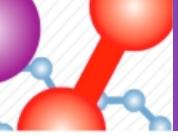
[Effet inducteur]

p20



$6e^-$

(+)

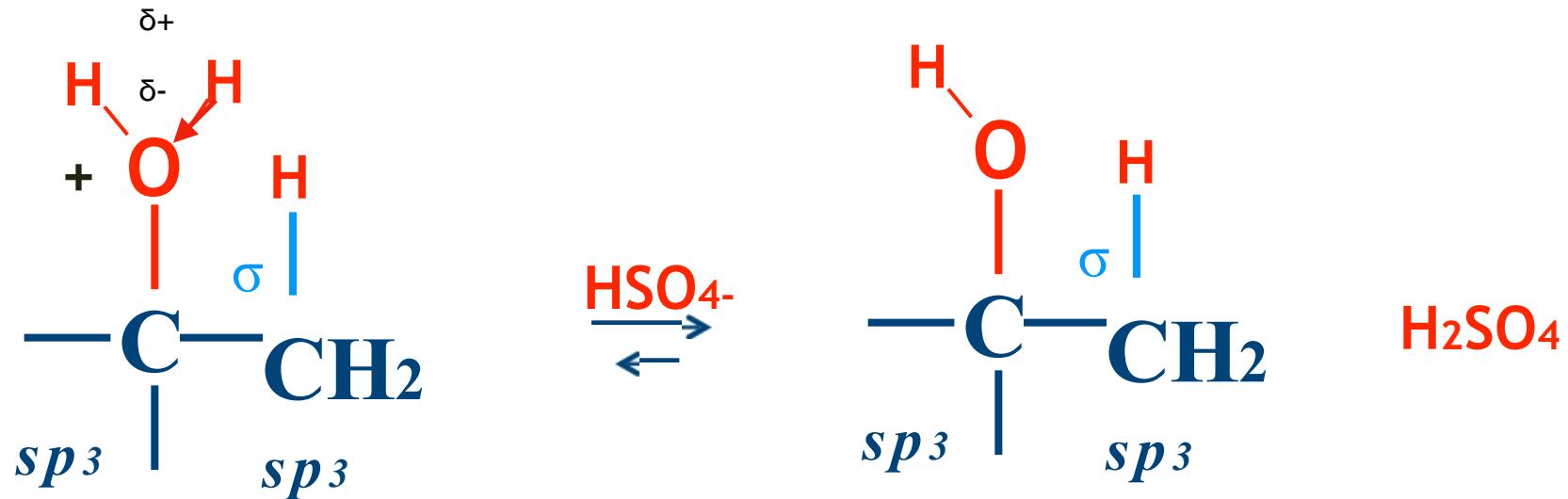


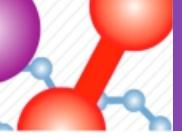
Partie 1.3: Les Alcènes

Partie 1.3.6: Propriétés chimiques des alcènes

■ Réaction prototype: hydratation du méthylpropène

Etape n°3 : déprotonation

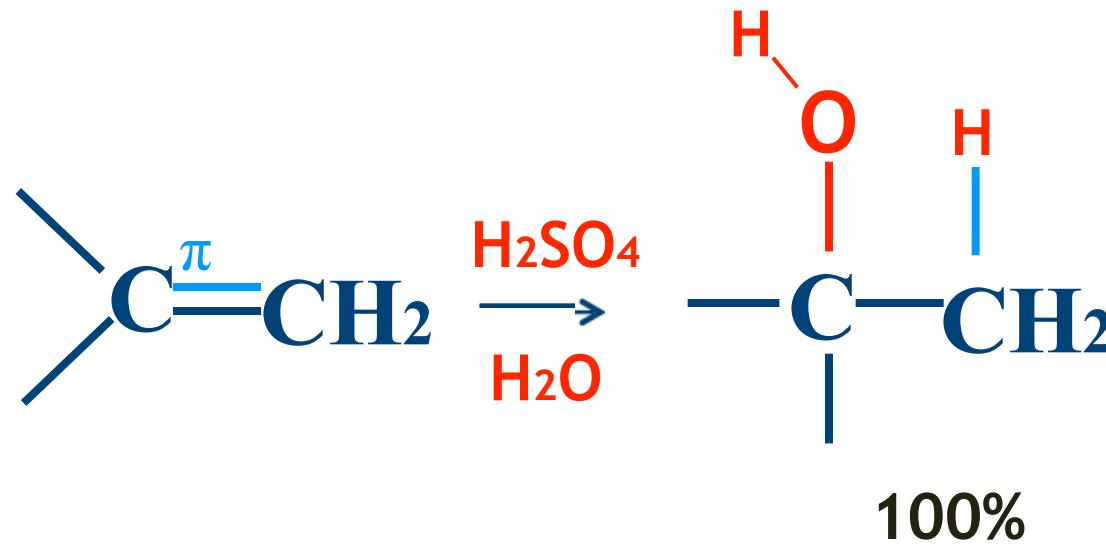




Partie 1.3: Les Alcènes

Partie 1.3.6: Propriétés chimiques des alcènes

■ Réaction prototype: hydratation du méthylpropène:
● Bilan



Réaction d'addition

1. Passage par le carbocation le plus stable
2. Le produit final est un alcool
3. L'alcène joue le rôle de nucléophile lors de la première étape
4. Le carbocation intermédiaire joue le rôle d'électrophile
5. Réaction régiosélective: formation d'un seul alcool majoritairement



Partie 1.3: Les Alcènes

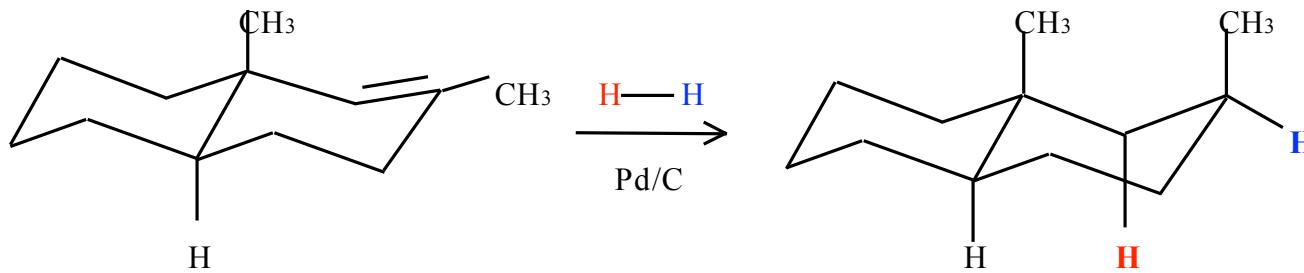
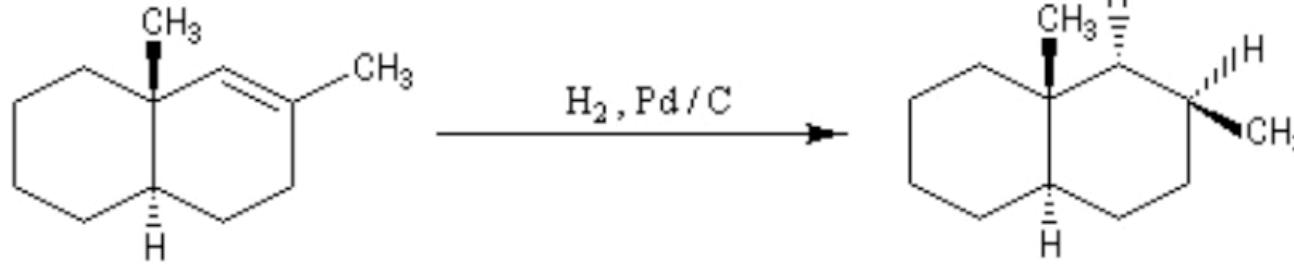
Partie 1.3.6: Propriétés chimiques des alcènes

Autre réaction d'addition: l'hydrogénéation catalytique

les liaisons doubles C=C peuvent être réduites par hydrogénéation

Obtention de corps gras solides (industrie alimentaire)

FIXATION 2 H en dessous :



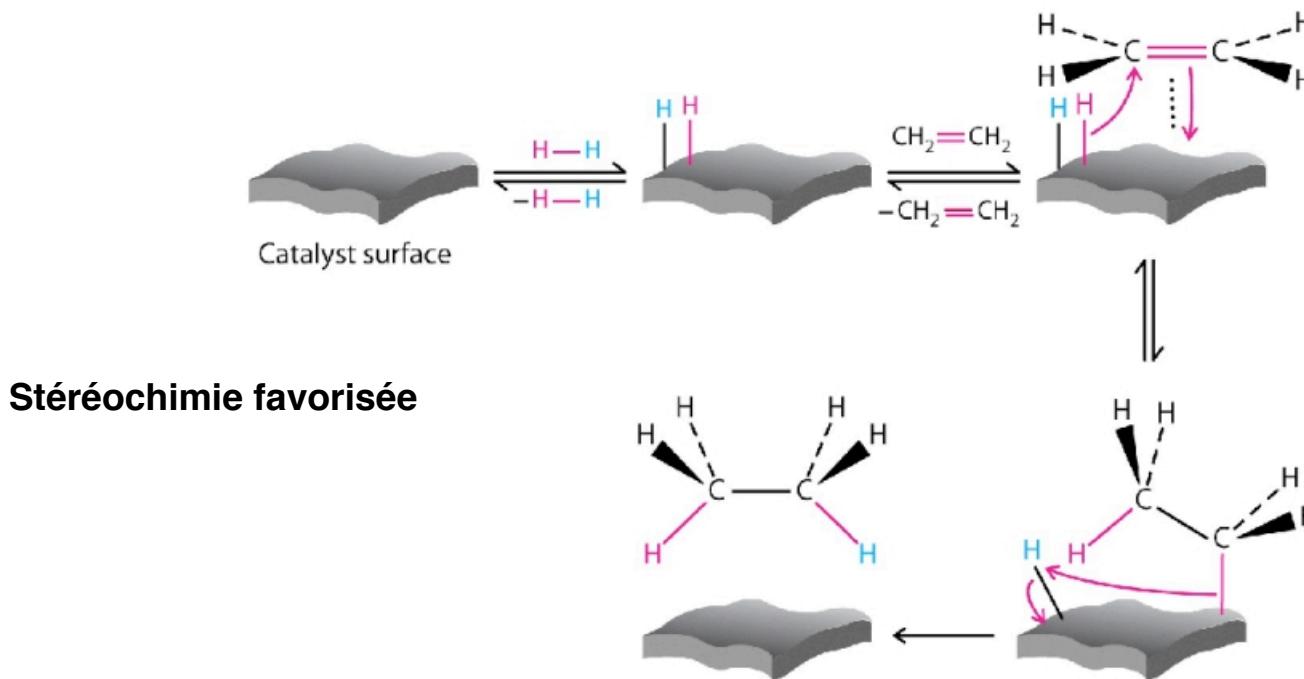


Partie 1.3: Les Alcènes

Partie 1.3.6: Propriétés chimiques des alcènes

■ Autre réaction d'addition: l'hydrogénéation catalytique

On utilise des métaux tels que le platine, le palladium ou le nickel à l'état très finement divisé (de manière à offrir la plus grande surface possible)



L'addition est **stéréospecifique**: elle se fait selon une orientation *syn*