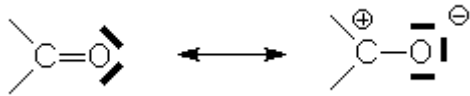


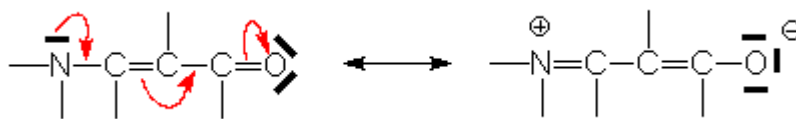
1. Effets mésomères (E)

Si l'on considère les deux formes limites d'un carbonyle :

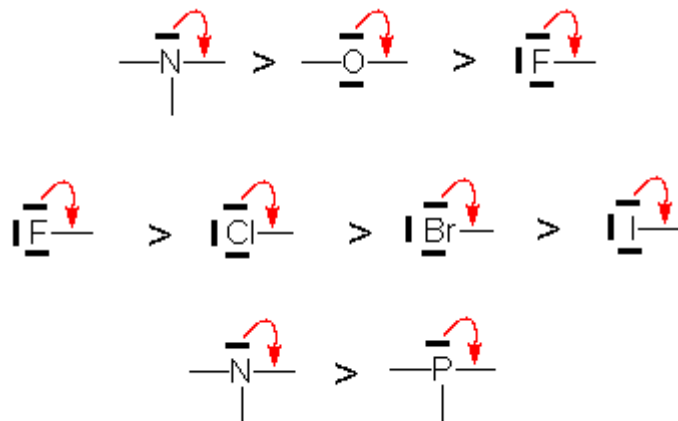


la contribution de la forme (II) détermine un déplacement partiel du doublet π vers O .
Cet effet mésomère n'est important que dans une structure où le groupe accepteur

(C=O) est conjugué avec un groupe donneur d'électrons $\text{---}\overset{\ominus}{\text{N}}\text{---}$:



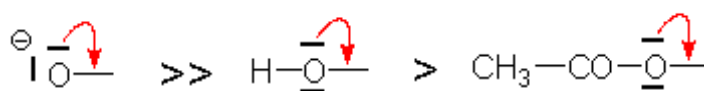
Les effets mésomères sont négatifs lorsqu'il y a acceptation d'électrons (C=O), et positifs lorsqu'il y a don d'électrons



1.1. Effets + E.

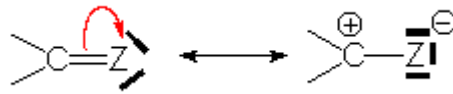
Les atomes présentant un doublet libre peuvent le donner pour former une liaison π avec l'atome voisin. Cette tendance diminue dans une même période avec l'augmentation de l'électronégativité, mais, dans une même colonne, diminue avec l'augmentation de la taille de l'atome.

Les groupes alkyles présentent un effet +E par hyperconjugaison. Cet effet diminue lorsque la substitution augmente sur le carbone.

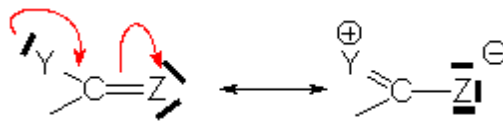


Les charges négatives confèrent un très fort effet +E. La substitution d'un groupe +E par un groupe -E diminue l'effet +E du premier

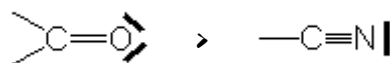
1.2. Effets - E.



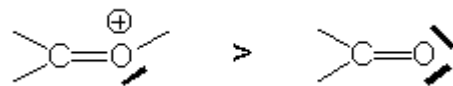
Les fonctions insaturées peuvent accepter un doublet, par conversion de leur double liaison en un doublet n :



Cette tendance est d'autant plus forte que l'atome accepteur est plus électro-négatif :

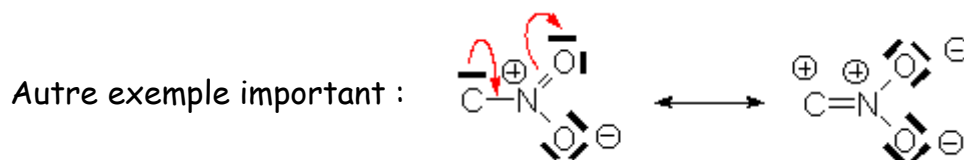
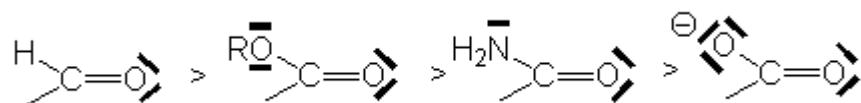


Cet effet est considérablement augmenté si l'atome possède une charge \oplus :



Il est diminué s'il est compensé par conjugaison avec un groupe donneur

Ceci rend compte de la diminution de l'effet -E dans la série :



Les effets E se transmettent par les systèmes π conjugués, alors que les effets I se transmettent le long des liaisons σ .

Effets électroniques

groupement	- E	- I	+ I	+ E
$-\overset{\oplus}{\text{N}} \equiv \text{N}$	''''''	''''''		
$-\text{NO}_2$	''''	''''		
$-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{Me}_3$		''''''		
$-\text{CF}_3$		''''''		
$-\text{C}=\text{O}$	''	''		
$-\text{C} \equiv \text{N}$	''	''''		
$-\text{CO}-\text{OMe}$	'	''		
$-\text{SO}_2-\text{Me}$		''''		
$-\text{F}$		''''		''
$-\text{Cl} \& -\text{Br}$		''		'
$-\text{I}$		'		'
$-\text{C}_6\text{H}_5$	'	'		'
$-\text{CH}_3$			'	'
$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$			''	
$-\text{SMe}$				'
$-\text{OMe}$				''
$-\text{NMe}_2$				''''
$-\text{SiMe}_3$			''''	
$-\text{O}^-$			''''	''''''

2. Structure de la double liaison.

L'énergie de liaison vaut 606 kJ.mol^{-1} . Grâce à la méthode OM (voir infra), on peut déterminer l'énergie de la liaison π (β pour une molécule, $\text{N}\beta$ pour une mole). On trouve 188 kJ.mol^{-1} pour E_π . La liaison σ faisant partie de cette double liaison a donc une énergie de 418 kJ.mol^{-1} .

On remarque que cette énergie est plus élevée que celle d'une liaison σ classique (347 kJ.mol^{-1}). Ceci est lié au raccourcissement de la liaison : $0,1544 \text{ nm}$ pour $\text{C}-\text{C}$ et $0,1334$

nm pour C=C. La liaison σ est donc très solide, alors que la liaison π est facile à rompre : c'est elle qui fait la réactivité des alcènes.

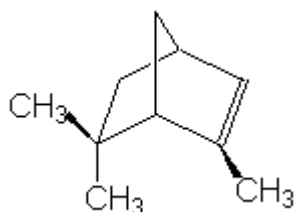
Ce doublet π de liaison est riche en électrons, qui sont relativement peu retenus par les atomes de carbone. Ces électrons seront donc très facilement sollicités par les groupements pauvres en électron, dits électrophiles. Le doublet π a donc des propriétés nucléophiles importantes. Comme on étudie généralement l'action des agents extérieurs sur l'alcène, on parlera **d'additions et de substitutions électrophiles** sur la double liaison.

3. Nomenclature et propriétés physiques.

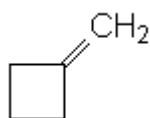
On remplace le suffixe -ane par le suffixe -ène.

3.1. Quelques exemples.

Quelques noms usuels : propylène pour propène $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$. Les cycloalcènes trans n'existent que si $n \geq 6$. La nomenclature est un peu particulière pour certains cycles :



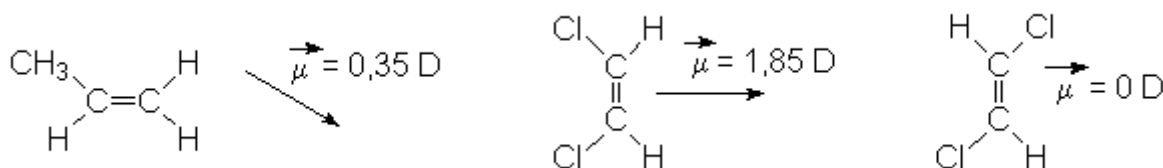
α -pinène ou 2,6,6-triméthyl-bicyclo [2,2,1] hept-2-ène



méthylènegcyclobutane

3.2. Moment dipolaire des alcènes.

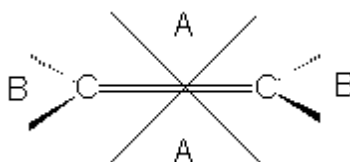
À cause de la rigidité de la molécule, il existe un moment dipolaire pour les molécules dissymétriques :



3.3. RMN de l'alcène.

Ainsi qu'on le voit en spectroscopie, la circulation des électrons dans le système π crée un champ induit qui fait résonner les protons pour un champ plus faible à l'extérieur du cône d'anisotropie, et pour un champ plus fort à l'intérieur de ce cône. Donc les protons éthyléniques résonnent à champ faible :

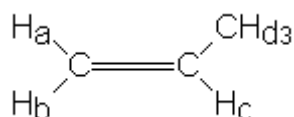
$\delta = 5,64$ ppm pour l'éthène.



zone A : intérieur du cône d'anisotropie, déplacement de la résonance vers les champs forts .

zone B : déplacement vers les champs faibles.

Exemple du propène : massif très complexe entre 4,9 et 5,3 ppm



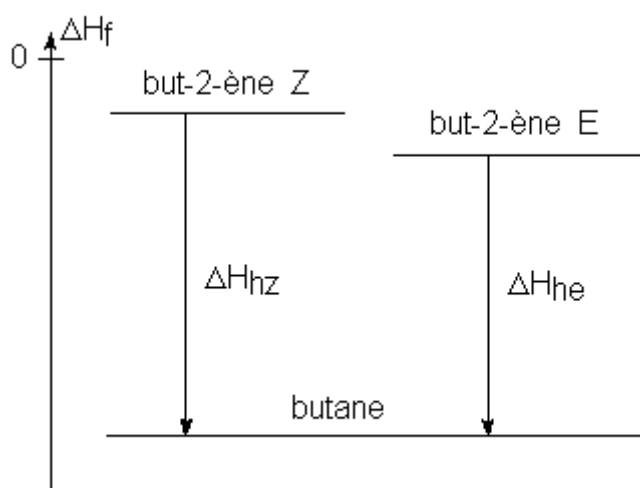
3.4. Stabilité des alcènes.

L'étude de l'hydrogénation de divers alcènes isomères en un alcane identique permet de comparer les stabilités des doubles liaisons en fonction de leurs substituants.

Exemple : comparaison du but-2-ène Z et du but-2-ène E

$\Delta H_{hz} = -119,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ = enthalpie d'hydrogénation du but-2-ène Z

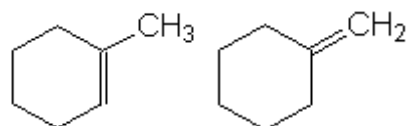
$\Delta H_{he} = -115,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ = enthalpie d'hydrogénation du but-2-ène E



Cette différence de stabilité provient des contraintes stériques, plus importantes dans le Z que dans le E.

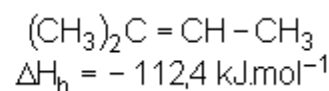
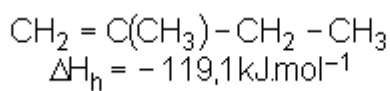
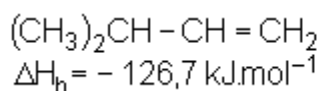
Autres exemples :

- les doubles liaisons exocycliques sont moins stables :



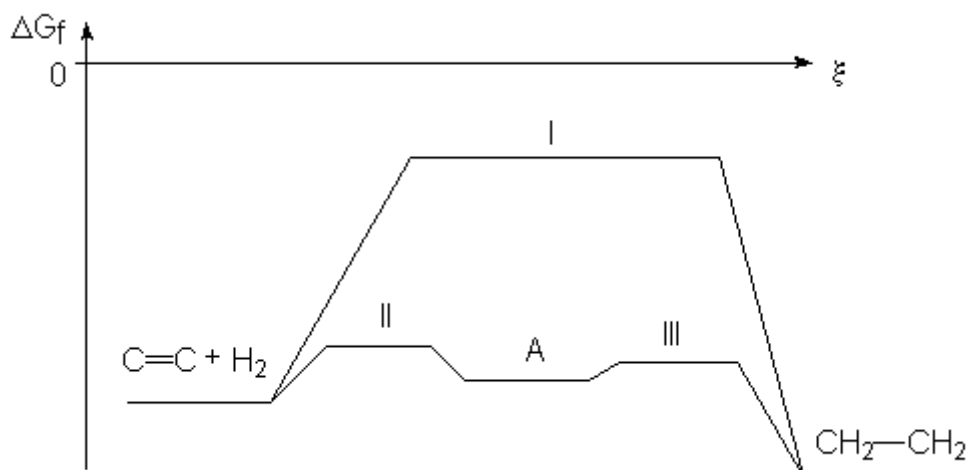
$$\Delta H_h = -116,2 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \Delta H_h = -106,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

- la substitution par des groupes donneurs augmente la stabilité de la double liaison :



3.5. Hydrogénation catalytique.

L'hydrogénation des alcènes est exothermique (cf 3.4.), mais son énergie d'activation est élevée et elle nécessite un catalyseur pour que sa vitesse soit significative. Le diagramme énergie / avancement est le suivant pour cette réaction :

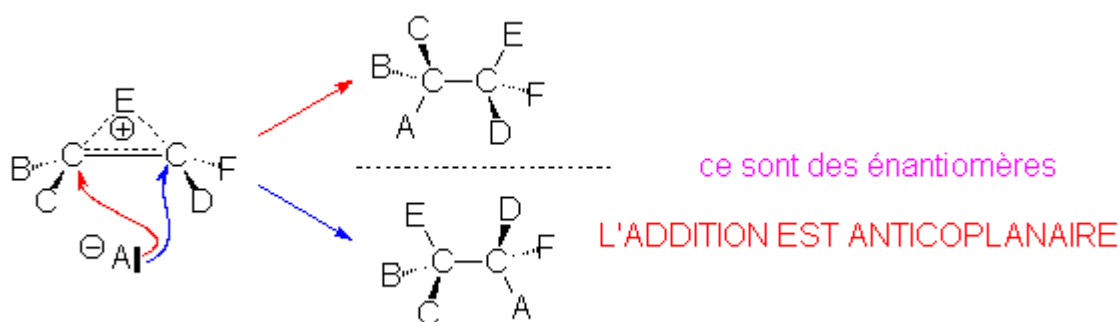


I : état de transition du type $\text{H}\cdots\text{C}=\text{C}\cdots\text{H}$

II : état de transition du type $\text{M}\cdots\text{C}=\text{C}\cdots\text{M}$

où M est un atome du métal catalyseur

(on a aussi à ce moment là) $\text{M}\cdots\text{H}\cdots\text{H}\cdots\text{M}$



L'ion " onium " (B) ne peut être attaqué par le nucléophile A^- associé à l'électrophile qu'à l'opposé du cycle trigonal. L'un ou l'autre carbone peut être attaqué.

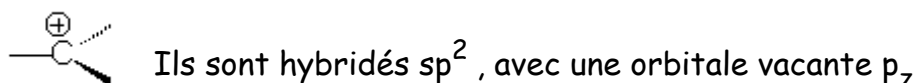
Cette stéréospécificité est cependant relative. Elle dépend de la stabilité de l'ion "onium" intermédiaire. Celle-ci est importante avec un atome E gros et polarisable comme le brome, partielle avec le chlore, inexistante avec l'hydrogène. C'est pourquoi cette stéréospécificité s'applique lors de l'addition de Br_2 ou de $BrOH$, pour lesquels l'électrophile est Br^+ , alors que l'on n'en tient pas compte lors de l'addition de composés à hydrogène mobile tels que l'eau.

4.1.2. Orientation de l'addition.

Celle-ci dépend de la position du carbocation intermédiaire (B). Ce sera le carbocation le plus stable (état intermédiaire) qui conduira à la vitesse de formation du produit final le plus rapide. Il nous faut donc étudier les carbocations.

4.2. Les ions carbéniums (ou carbocations).

4.2.1. Structure.

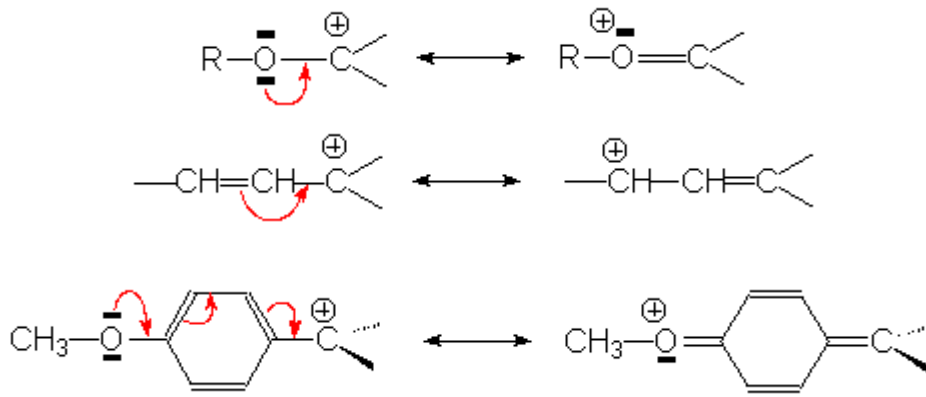


4.2.2. Stabilité.

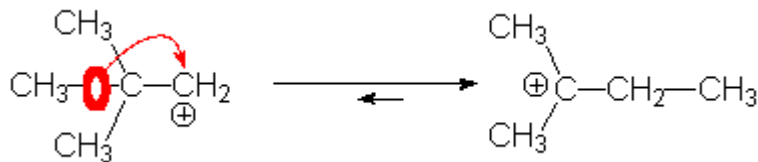
Ils sont stabilisés par les effets + I :

ΔH_f (kJ.mol ⁻¹)	727	811	941	1078

ou par les effets + E (résonance) :

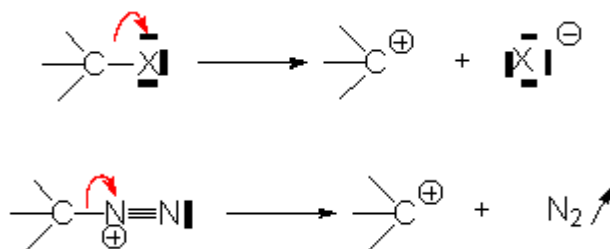


Certains carbocations sont très instables et se réarrangent immédiatement par attaque électrophile intramoléculaire d'un doublet s, pour donner un carbocation plus stable (secondaire ou tertiaire): c'est le réarrangement de WAGNER - MEERWEIN.

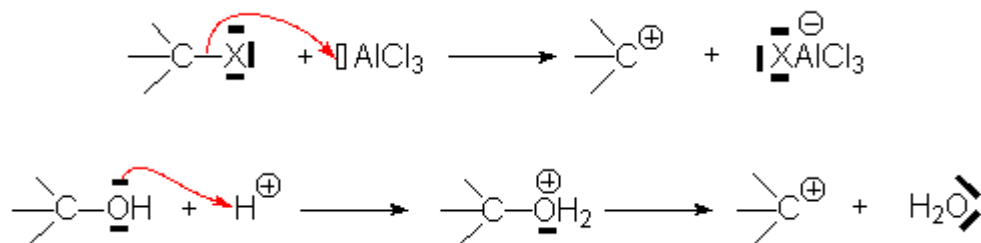


4.2.3. Modes de formation.

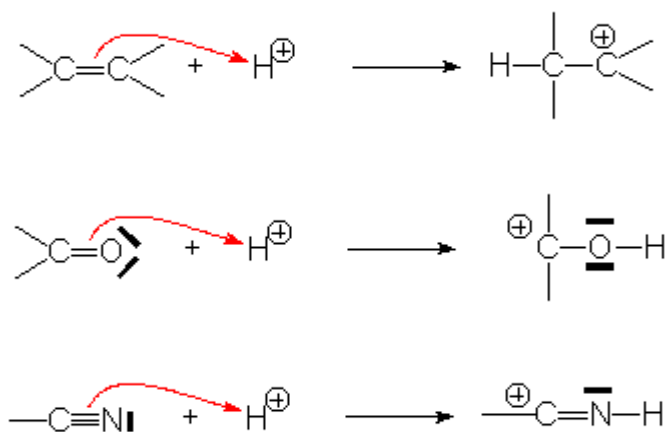
- départ d'un anion, ou d'azote :



- départ d'un groupe électro-négatif à la suite de l'attaque de ce groupe par une structure électrophile :



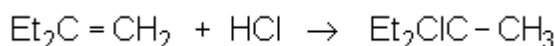
- attaque d'un doublet π :



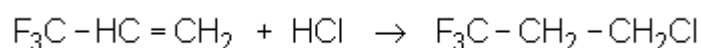
4.2.4. Orientation de l'addition électrophile sur les alcènes.

L'addition d'un composé hétéroatomique (HCl par exemple) se fait donc de manière à ce que le carbocation intermédiaire obtenu soit le plus stable. C'est la règle de MARKOWNIKOW :

Lorsqu'un alcène n'est substitué que par des groupes alkyle, l'addition électrophile se fait de manière à ce que le groupe électrophile se fixe sur le carbone le moins substitué :



Exception: lorsque l'un des carbones sp^2 est substitué par des groupes attracteurs, l'électrophile se fixe sur ce carbone :

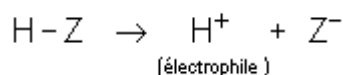


4.3. Vitesse de l'addition électrophile.

Celle-ci est d'autant plus rapide que l'état de transition correspondant à la réaction lente (l'attaque de l'électrophile) est plus stable : il suffit de connaître l'énergie de formation du carbocation intermédiaire, proche de celle du premier état de transition. La vitesse est donc d'autant plus importante que les substituants sont donneurs. La stabilité des produits finaux étant semblable, la réaction sera surtout cinétique.

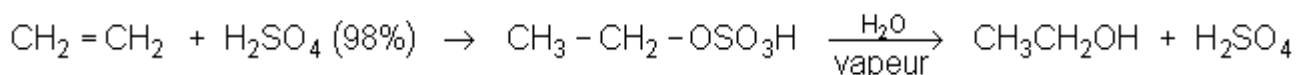
4.4. Quelques exemples.

4.4.1. Addition d'acides.

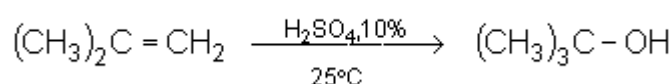


Par exemple l'addition de HCl, HBr, CF_3COOH sur l'éthène $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ donne

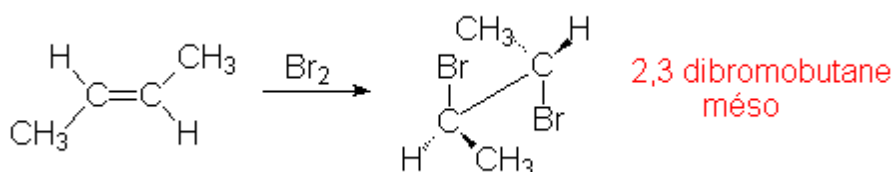
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$, et $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOFC}_3$. Ces acides libèrent facilement des protons. D'autres sont beaucoup moins forts et libèrent peu de protons. Il faut alors ajouter des protons grâce à un acide fort présentant un anion peu nucléophile tel que HSO_4^- . L'acide sulfurique ou l'acide paratoluènesulfonique $\text{CH}_3-\Phi-\text{SO}_3\text{H}$ sont de très bonnes sources de protons. Ainsi, l'on peut additionner des acides faibles présentant des anions nucléophiles tels que H_2O ou CH_3COOH en présence de tels acides forts :



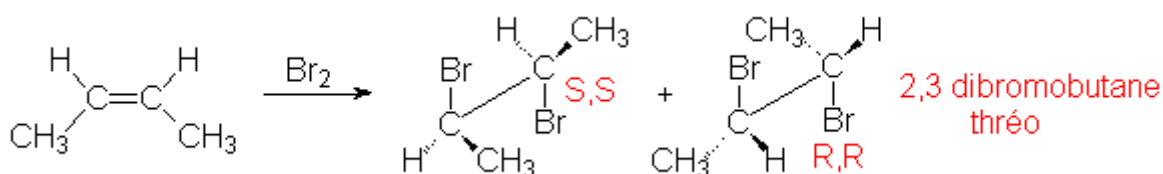
Pour obtenir le *2,2-diméthyl-propanol-2*, dont le carbocation intermédiaire se forme très facilement, on utilise industriellement H_2SO_4 à 10% à 25°C , milieu suffisamment protonant pour hydrater le *2-méthyl-propène* :



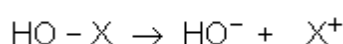
4.4.2. Addition d'halogène.



sous l'effet du champ créé par les électrons de l'éthylénique, les halogènes sont polarisés et apparaît un cation électrophile et un anion nucléophile : $\text{X}_2 \rightarrow \text{X}^+ + \text{X}^-$. L'addition, comme précédemment est anticoplanaire. La stéréochimie des produits obtenus dépend de ce mécanisme :



4.4.3. Formation d'halohydrines.

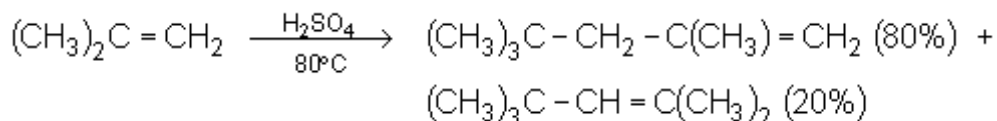


de même avec $\text{I} - \text{Cl}$ ($\rightarrow \text{I}^+ + \text{Cl}^-$) ou $\text{Cl} - \text{NO}$ ($\rightarrow \text{Cl}^- + \text{}^+\text{NO}$)

L'addition est anticoplanaire (stéréospécificité stricte avec HOBr).

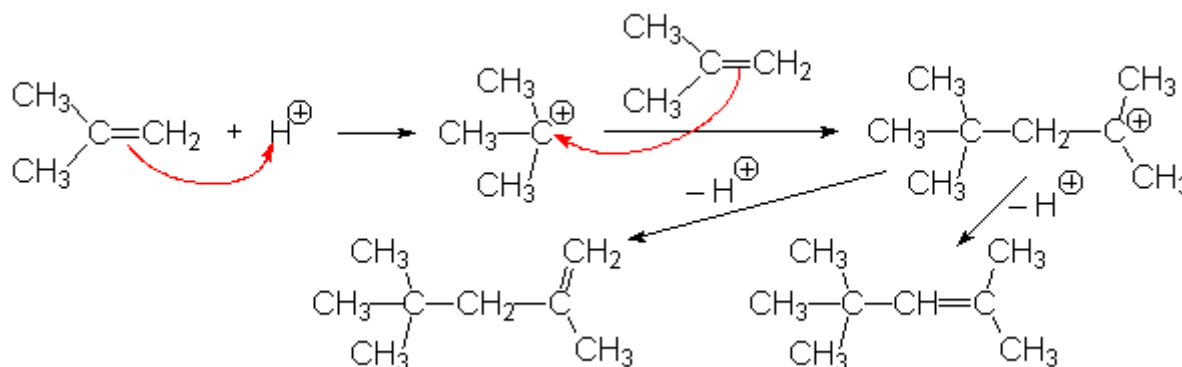
4.4.4. Dimérisation cationique.

Cette réaction est catalysée par les acides :



Le 2,4,4-pent-1-ène est plus stable à cause de la répulsion entre les groupes tertiobutyl et méthyl du 2,4,4-pent-2-ène.

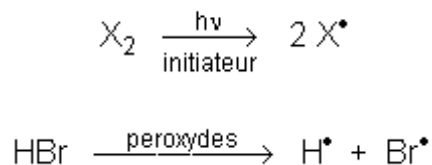
Voici le mécanisme:



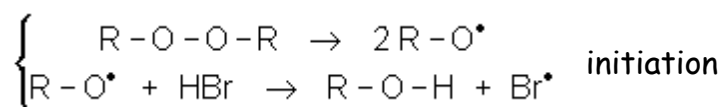
Si H_2SO_4 est trop concentré, on peut obtenir un polymère, car H^+ n'est plus arraché par l'eau.

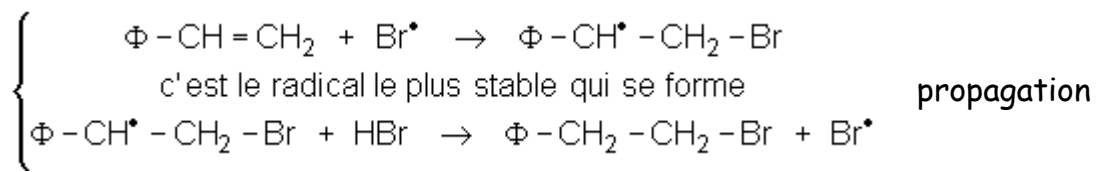
5. Additions radicalaires sur les alcènes.

En présence d'initiateurs radicalaires, les halogènes et le bromure d'hydrogène se décomposent en radicaux :



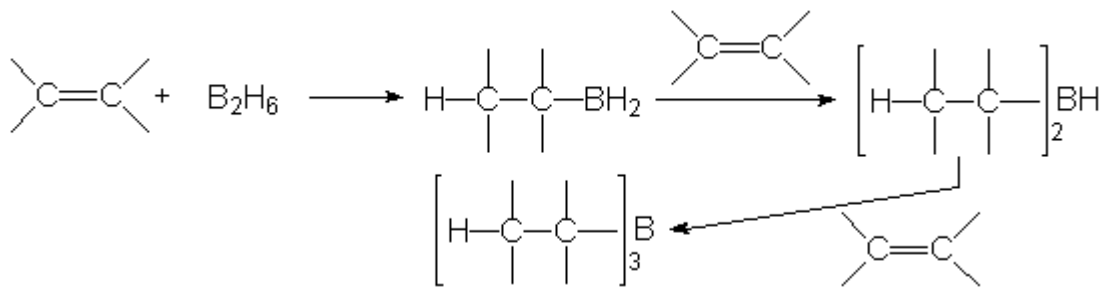
Lorsque l'on fait réagir HBr sur un alcène en présence de peroxyde, le véritable électrophile est Br^\bullet : c'est le radical le plus stable et le plus réactif, contrairement à H^\bullet . On obtient une addition dont l'orientation est antimarkownikow : c'est l'effet KARASCH :





Cette réaction se fait bien avec HBr, mais pas du tout avec HCl ni HI.

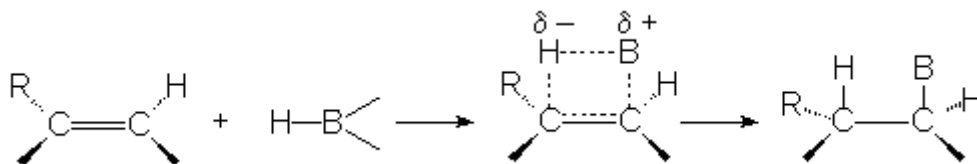
6. Hydroboration



Cette réaction peut se faire avec les hydrures de bore ou les hydrures d'aluminium, mais principalement avec le diborane B_2H_6 :

On obtient des trialkylboranes qui sont des intermédiaires réactionnels très importants.

6.1. Orientation de l'addition.



Cette addition est "synclonaire"
Cela ressemble

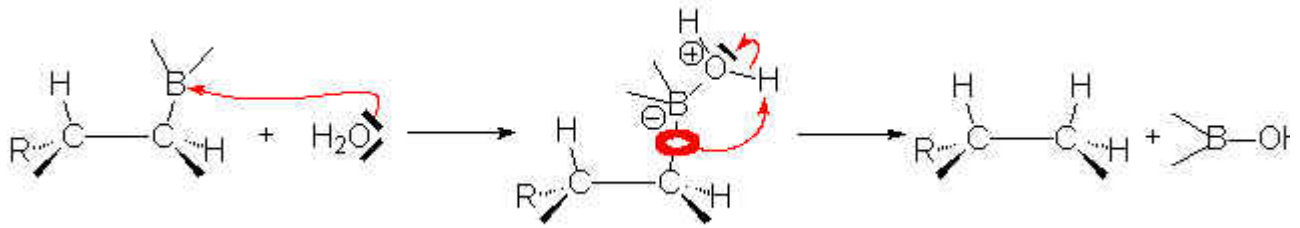
à l'addition de H_2 en présence de catalyseur.

Le bore se fixe sur le carbone le moins substitué par des groupes donneurs, car B est moins électro-négatif que H.

6.2. Réaction des alkylboranes.

6.2.1. Hydrolyse.

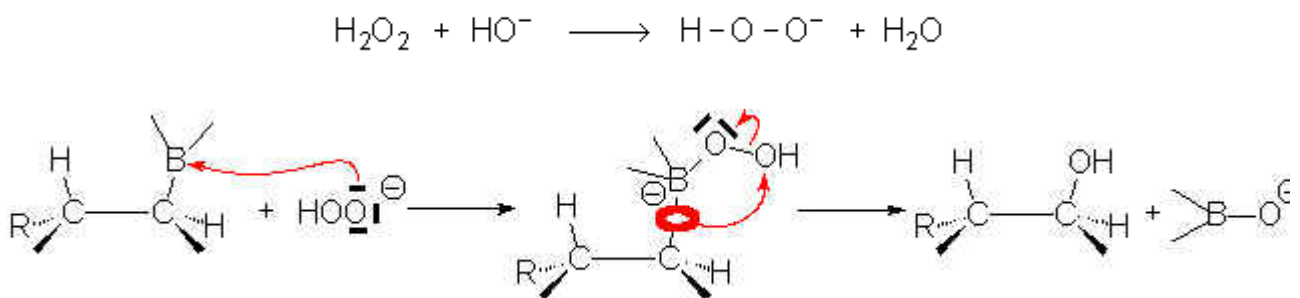
Celle-ci ne se fait bien qu'en milieu acide faible ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$). H_2O attaque d'abord le bore, puis un H^+ substitue du même côté le bore :



L'hydroboration suivie d'une hydrolyse acide conduit donc à une hydrogénation syncoplanaire d'un alcène.

6.2.2. Hydrolyse oxydante par le peroxyde d'hydrogène.

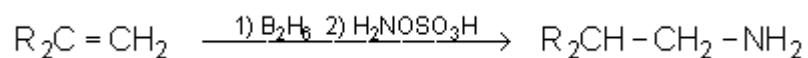
Cette réaction se fait en milieu basique. OH substitue B également du même côté.



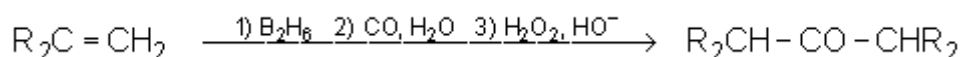
L'hydroboration suivie de l'action du peroxyde d'hydrogène en milieu basique conduit à une addition d' H_2O syncoplanaire et antimarkownikow sur un alcène.

6.2.3. Autres réactions des alkylboranes.

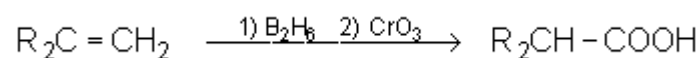
La réaction du sulfate d'hydroxylamine $\text{H}_2\text{N}-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$ sur l'alkylborane conduit finalement à l'addition syncoplanaire et antimarkownikow de NH_3 sur l'alcène :



De même :



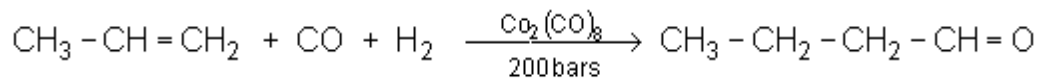
Et :



7. Autres additions

7.1. Oxosynthèse

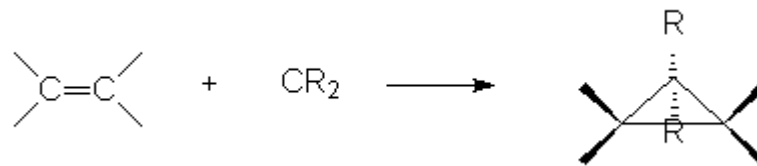
Ce procédé permet de synthétiser industriellement des aldéhydes puis des alcools par addition de monoxyde de carbone et d'hydrogène sur un alcène en présence d'un catalyseur qui est généralement l'octocarbonylodicrobalte $\text{Co}_2(\text{CO})_8$:



Cet aldéhyde peut ensuite être réduit en butan-1-ol

7.2. Addition des carbènes

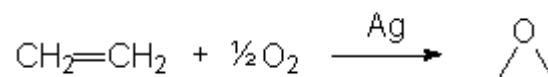
Ils sont fortement électrophiles par leur lacune et attaquent les doublets π et σ :



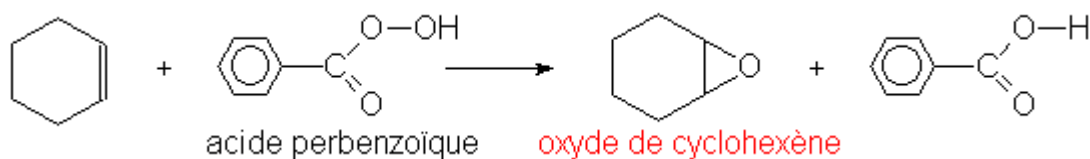
8. Réactions d'oxydation.

8.1. Synthèse d'oxiranes.

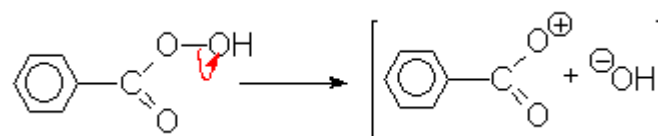
Industriellement, l'oxiranne (ou oxyde d'éthylène, ou époxyde), est synthétisé par oxydation en présence d'argent :

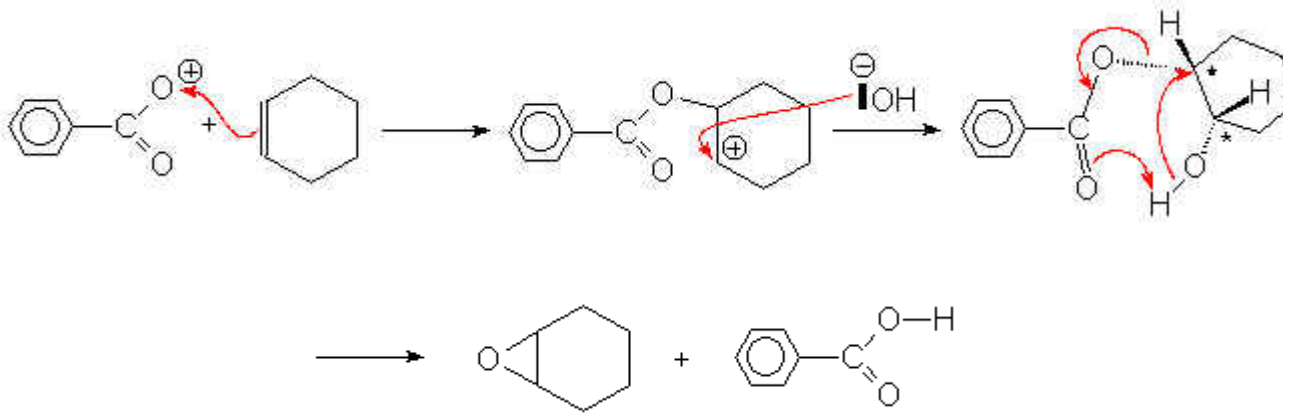


Au laboratoire, les peracides organiques oxydent les alcènes en oxiranes :

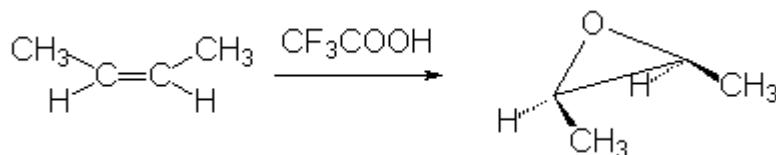


La vitesse de la réaction sera d'autant plus importante que la double liaison est substituée par des groupements donneurs d'électrons.



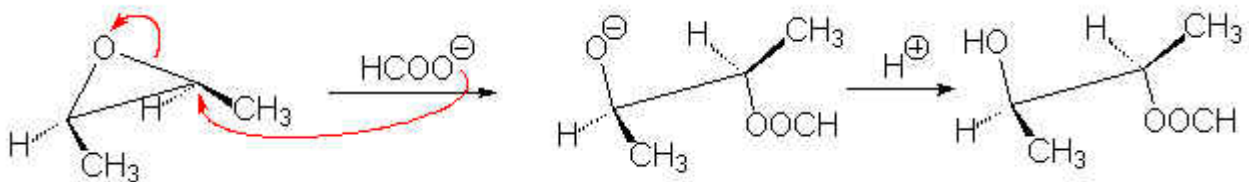


Mais ce mécanisme n'explique pas la rétention de configuration des carbones marqués *. Aussi est-il plus correct d'envisager un mécanisme totalement concerté.

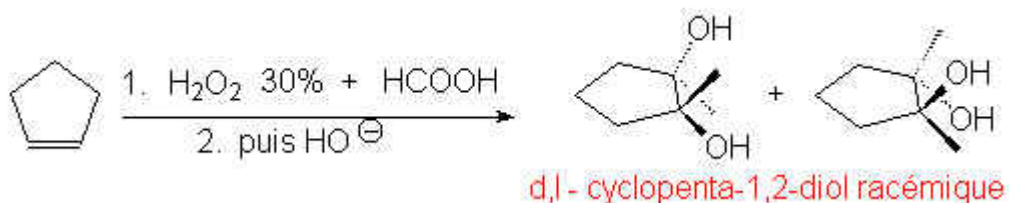


L'addition est donc cis : le but-2-ène Z donne ainsi le 2,3-diméthyl oxirane méso :

Si on utilise un peracide fort (HCOOOH), l'époxyde formé intermédiairement est hydrolysé en *anti*-hydroxy-ester, car la base HCOO⁻

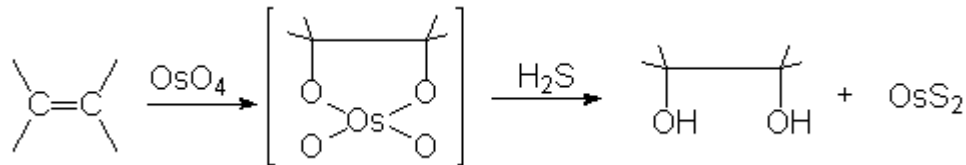
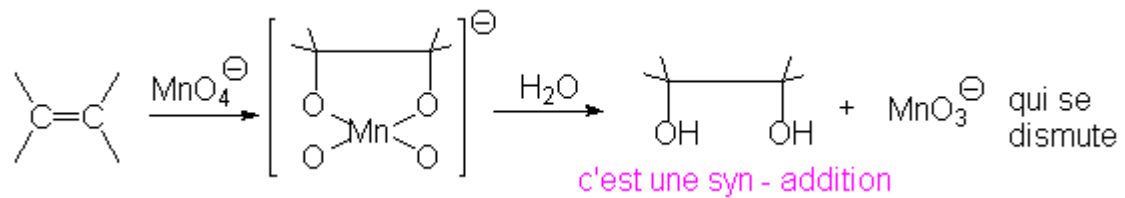


L'hydrolyse alcaline de cet α -hydroxy-ester donne un diol-1,2. Le résultat est une *anti*-bis-hydroxylation. On obtient le même résultat en formant in situ l'acide perméthanoïque :



8.2. Syn (ou cis) hydroxylation.

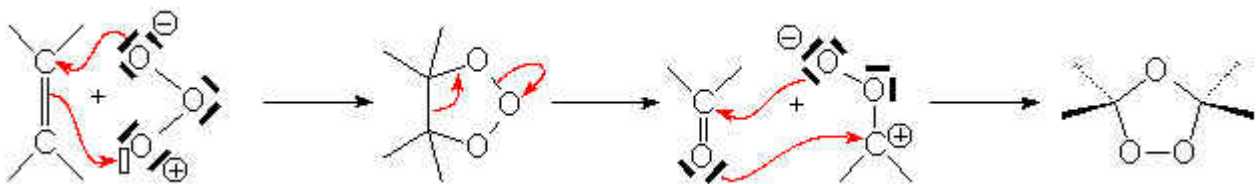
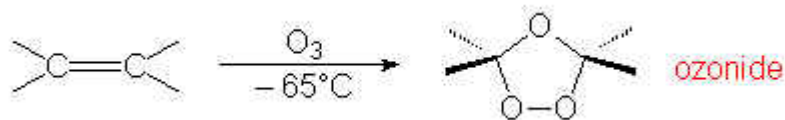
Deux réactifs essentiels : MnO_4^- , K^+ et OsO_4 (cher et toxique)



Ainsi le but-2-ène Z donnera-t-il le *buta-2,3-diol méso* par ce type de réaction.

8.3. Ozonolyse.

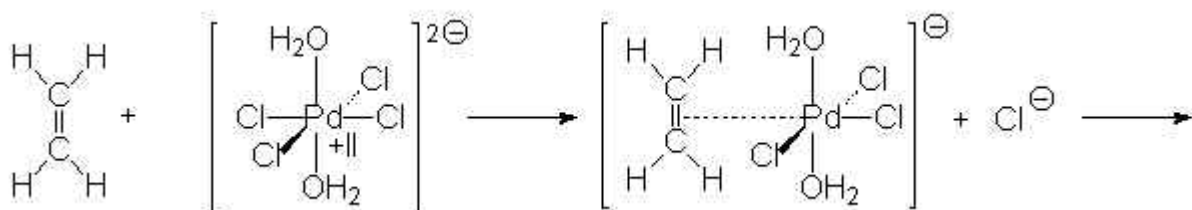
O₃ réagit à basse température avec tous les alcènes :

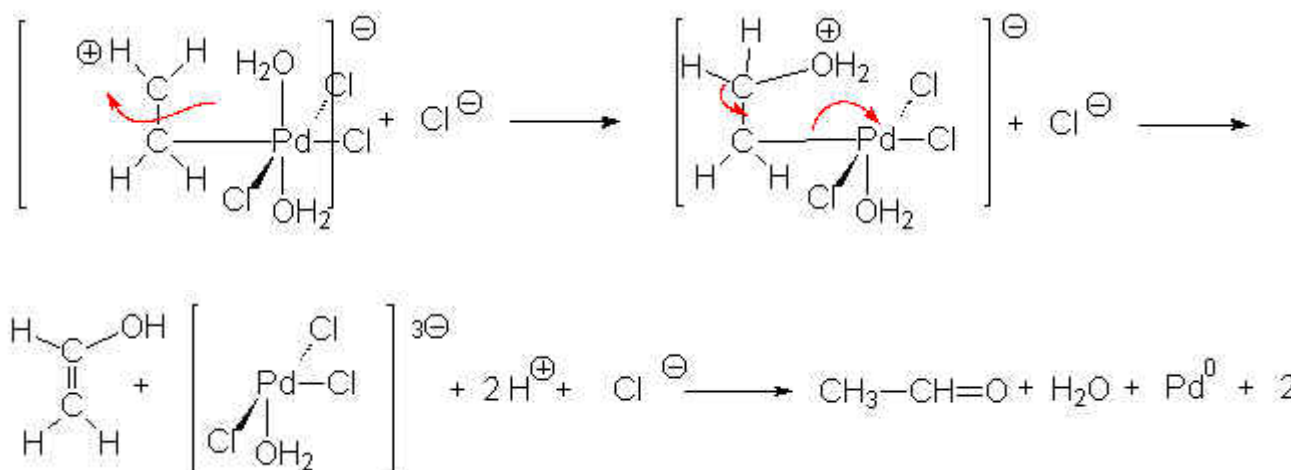


Les ozonides sont dangereux et explosifs. Ils sont ensuite traités par divers réducteurs pour donner des aldéhydes et cétones isolables et identifiables : Zn, CH₃COOH ou H₂/Pd, I⁻, PF₃. Si on décompose l'ozonide par un excès d'eau oxygénée dans l'acide acétique, on obtient un acide, dans le cas où le traitement réducteur donne un aldéhyde.

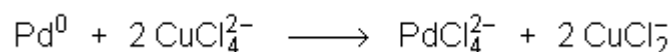
8.4. Réaction de WACKER.

C'est l'oxydation catalysée de l'éthène en éthanal par l'oxygène de l'air. Le catalyseur est le chlorure palladeux PdCl₄(H₂O)₂²⁻

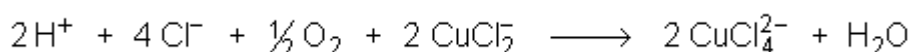




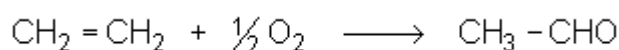
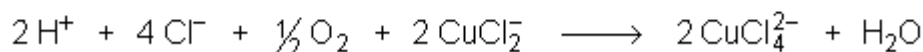
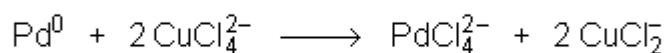
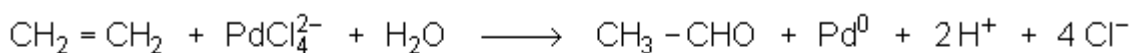
Puis Pd^0 est oxydé par Cu^{2+}



L'oxygène de l'air oxyde ensuite Cu :

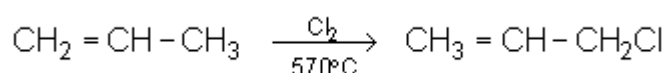


Globalement, la réaction s'écrit donc :



8.5. Oxydation par les halogènes.

Oxydation allylique : à haute température ($> 500^\circ\text{C}$), le chlore opère une [substitution radicalaire](#) sur les hydrogènes d'un carbone sp^3 (tétraédrique) situé en α d'une double liaison Carbone - Carbone :



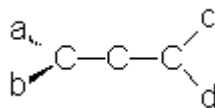
9. Les diènes conjugués.

9.1. Structure

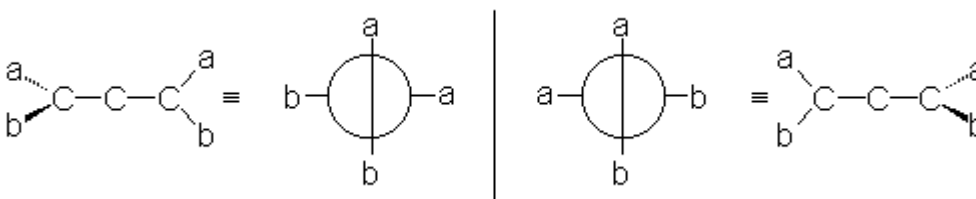
Ce sont des diènes $n, n+2$. Leurs propriétés sont différentes de celles des diènes isolés ($n, n+m$, avec $m > 3$) ou des diènes cumulés tels les allènes :



9.1.1. Les allènes.



Le propadiène en est un. Appelé aussi "allène". La géométrie des liaisons est la suivante :



Les deux systèmes π étant perpendiculaires, les liaisons a et b sont dans un plan perpendiculaire au plan contenant les liaisons c et d. Cela entraîne l'isomérisie "allénique", qui est une isomérisie optique.

Pour qu'il y ait isomérisie "allénique", il suffit que les deux carbones terminaux ne portent pas de substituants identiques.

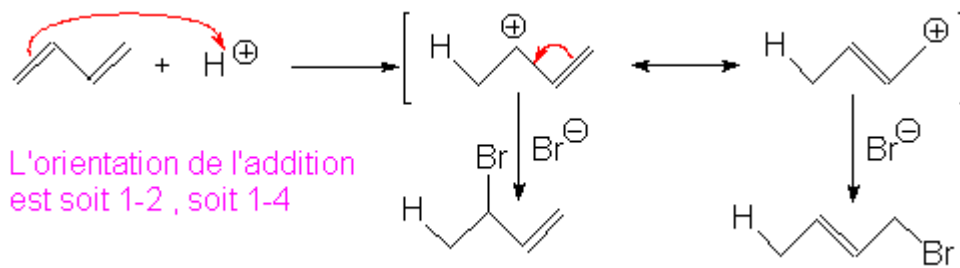
9.1.2. Diènes conjugués: résonance.

Nous avons déjà vu comment la conjugaison augmentait la stabilité de ces molécules (cf énergie de résonance). Celle-ci peut être mise en évidence par la comparaison des enthalpies d'hydrogénation du buta-1,3-diène s-trans ($-238,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et du penta-1,4-diène ($-254,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Le premier est conjugué, l'autre pas, tout en possédant le même nombre de doubles liaisons. L'énergie de résonance vaut donc $15,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

D'autre part, la nucléophilie de ces alcènes augmente, car la plus haute orbitale occupée, qui contient le doublet nucléophile, a une énergie moins basse que dans le cas des alcènes, donc ce doublet est plus disponible. La réactivité des diènes conjugués est donc plus importante que celle des alcènes.

9.2. Additions électrophiles conjuguées.

La vitesse de réaction est augmentée, car le carbocation intermédiaire est stabilisé par résonance avec la double liaison restante :



Les proportions relatives dépendent de la température, de la durée de la réaction et du solvant.

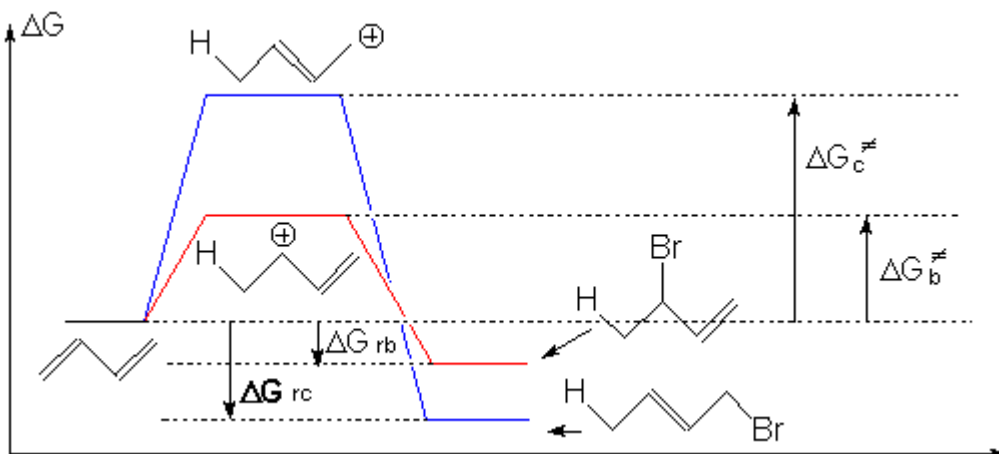
Les solvants polaires favorisent l'addition 1-4.

Un temps de réaction important crée des conditions propres à un contrôle thermodynamique, nous allons voir que dans ces conditions, c'est l'addition 1-4 qui est favorisée.

À -60°C , on obtient, pour la réaction précédente, 80% de 1-2 et 20% de 1-4.

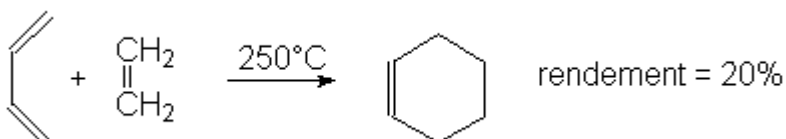
À $+25^{\circ}\text{C}$, on obtient 20% de 1-2 et 80% de 1-4.

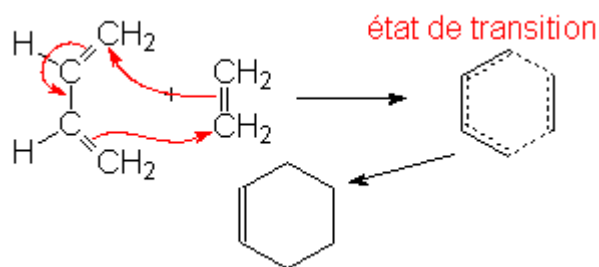
Comme nous l'avons montré, le premier cas correspond à un contrôle cinétique de la réaction, le second à un contrôle thermodynamique :



Le carbocation le plus stable est le carbocation secondaire. L'alcène final le plus stable sera celui où la double liaison est la plus substituée.

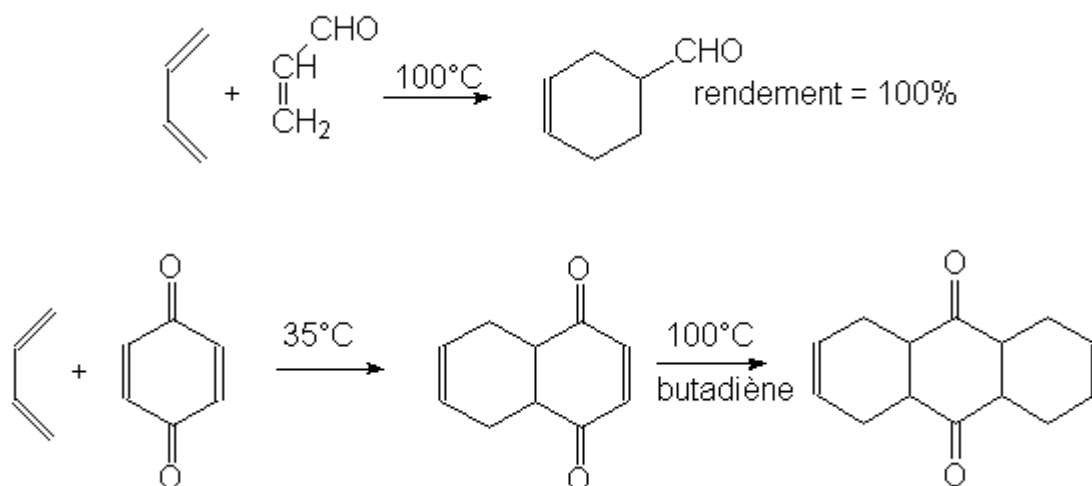
9.3. Cycloadditions. Réaction de Diels-Alder.



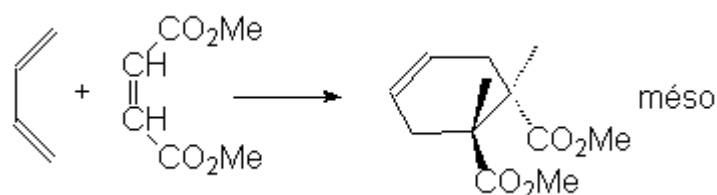


C'est une addition 1-4 d'un alcène à un diène conjugué : c'est une cycloaddition car elle donne un composé cyclique. Pour réagir, le diène doit être de conformation s-cis. La réaction est d'autant plus rapide que l'alcène (ou philodène) est pauvre en électron (substitué par des groupes attracteurs d'électrons) et que le diène en est riche.

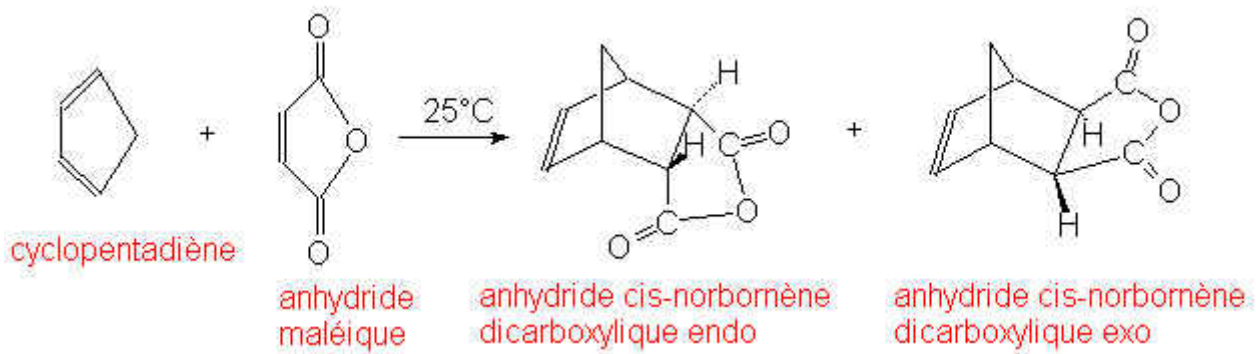
Exemple :



Les configurations sont conservées, donc les liaisons σ se forment avant la rupture des π .



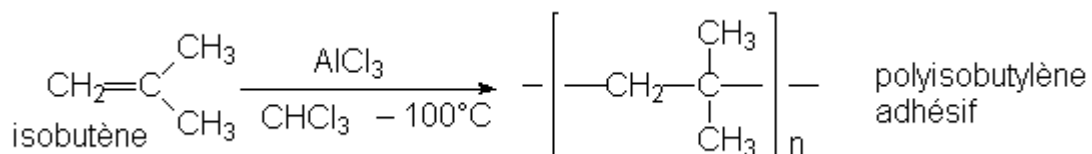
Quand le diène est cyclique, deux isomères sont obtenus :



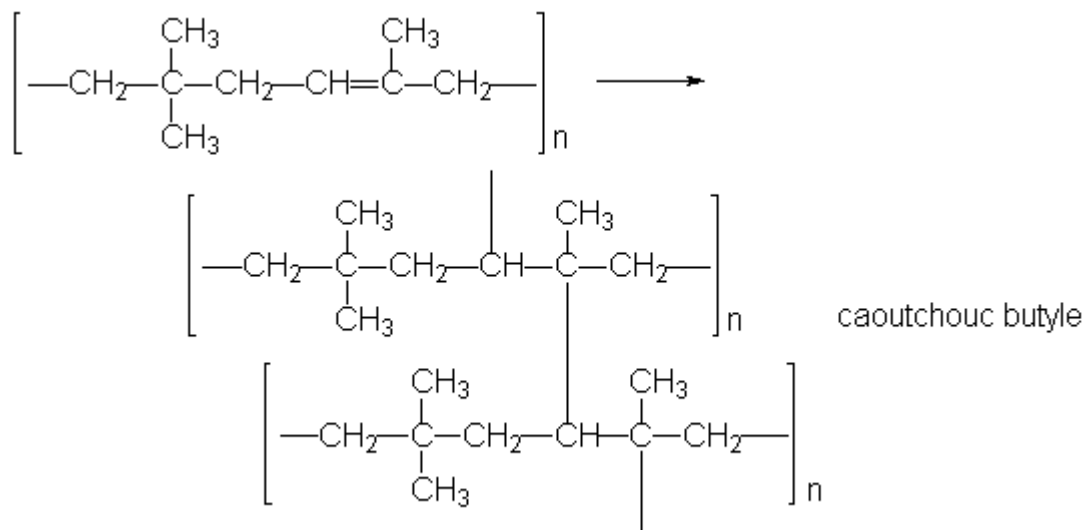
C'est l'état de transition qui donne l'*adduct endo* qui est le plus stable.

10. Polymérisations.

Ces réactions sont des réactions en chaîne. Elles sont catalysées par la plupart des entités instables: cations ou acides de Lewis, anions, radicaux. Les éthyléniques les plus réactifs sont ceux qui sont riches en électrons, donc substitués par des groupements donneurs. Par exemple:

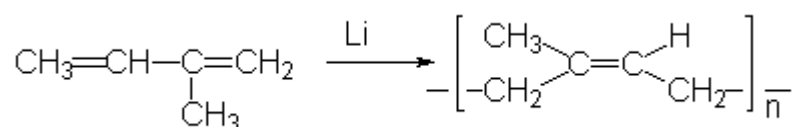


Les polymères obtenus à partir de diènes peuvent se relier par concaténation. Par exemple, le copolymère isobutène-isoprène donne par concaténation le caoutchouc butyle:

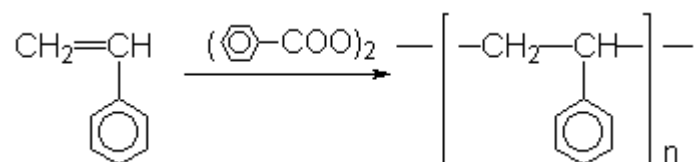


La polymérisation anionique se fait par exemple grâce aux composés suivants : NH_2^- , Li.

L'isoprène est ainsi polymérisé par Li en caoutchouc corail, presque entièrement cis (alors que le caoutchouc naturel est entièrement cis)

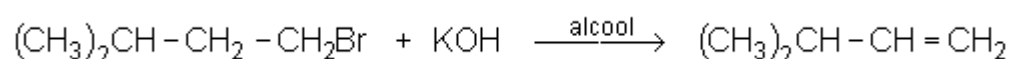


Les polymérisations radicalaires sont catalysées par les peroxydes, tels le peroxyde de benzoyle $\Phi-\text{CO}-\text{O}-\text{O}-\text{CO}-\Phi$. On obtient le polystyrène :

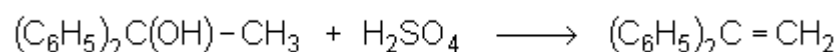


11. Méthodes de synthèse des alcènes.

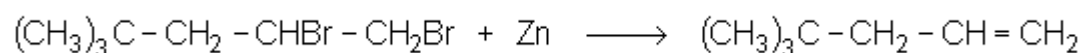
11.1. Déshydrohalogénéation des halogénures d'alkyle.



11.2. Déshydratation des alcools.



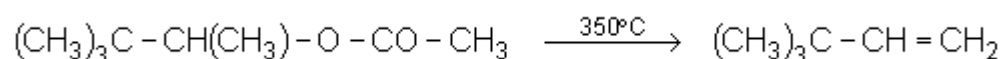
11.3. Déshalogénéation des halogénures vicinaux.



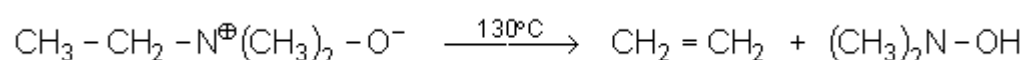
11.4. Pyrolyse d'hydroxydes d'ammonium quaternaires (réaction d'Hoffmann).



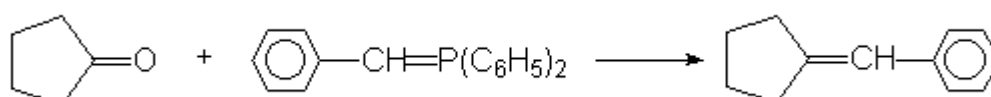
11.5. Pyrolyse des esters.



11.6. Pyrolyse des oxydes d'amine.



11.7. Réaction de WITTIG.



11.8. Réduction des acétyléniques.

