

UE Pharmacie - Chimie – Chimie Organique

Chapitre 3 : **Alcènes**

Professeur Ahcène BOUMENDJEL

Année universitaire 2011/2012

Université Joseph Fourier de Grenoble - Tous droits réservés.

Alcènes

1. Généralités

2. Réactivité des Alcènes

2.1. Addition de HX

2.2.1. Addition électrophile

2.2.2. Addition radicalaire

2.2. Réaction d'hydratation

2.2.1. Hydratation en milieu acide

2.2.2. Hydroboration

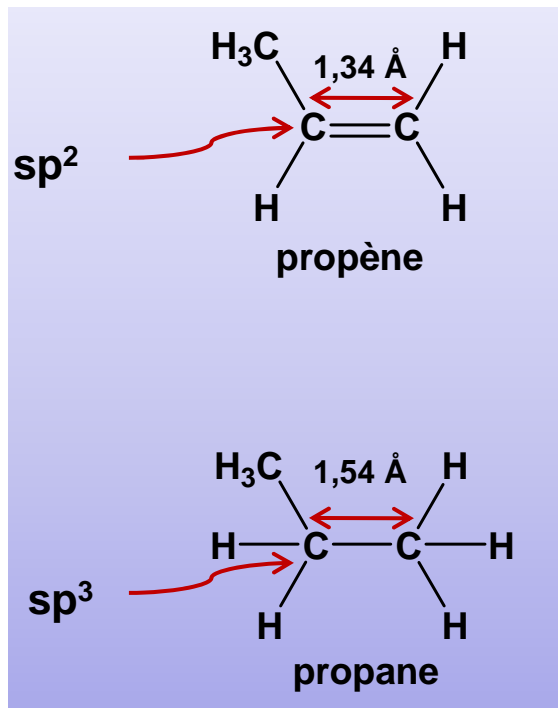
2.3. Hydrogénation catalytique

1. Généralités sur les alcènes

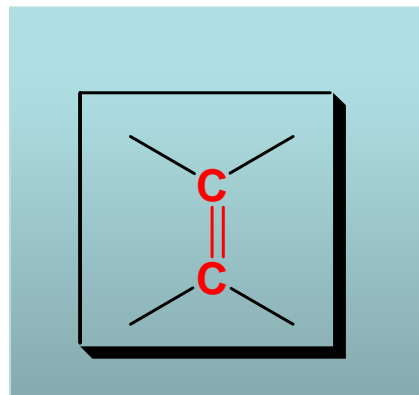
- Hydrocarbures insaturés linéaires ou ramifiés, cycliques ou non
Formule : C_nH_{2n}

- Hybridation sp^2 (l'orbitale 2s de C est hybridée seulement avec 2 des 3 orbitales 2p)

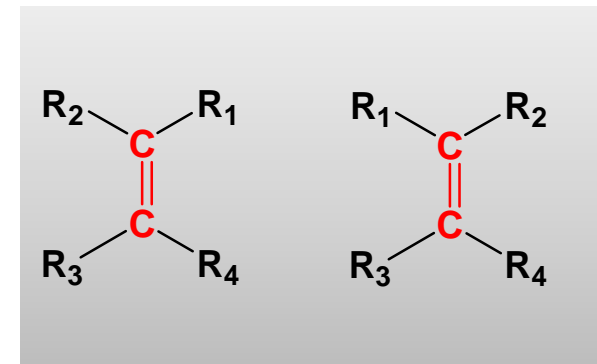
- Stéréoisomérisie = Diastéréoisomérisie **Z / E** ou **cis / trans**



Hybridation des carbones $C=C$



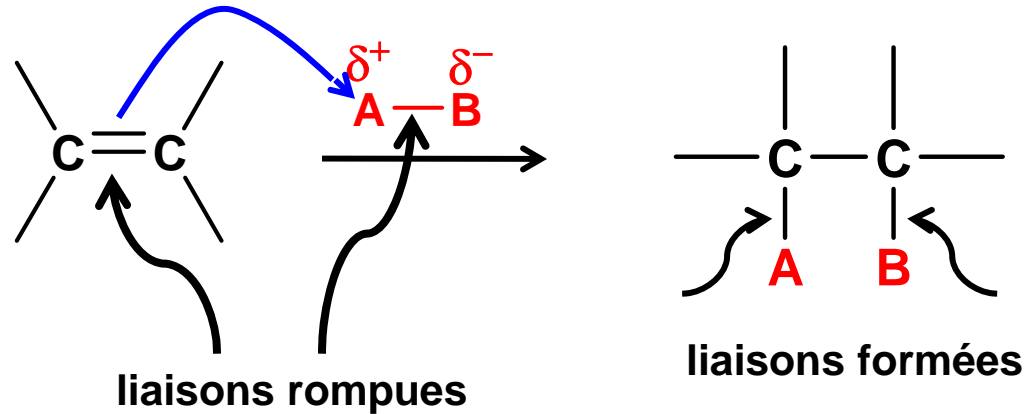
planarité de l'alcène



stéréoisomérisie
cis / trans ou Z / E

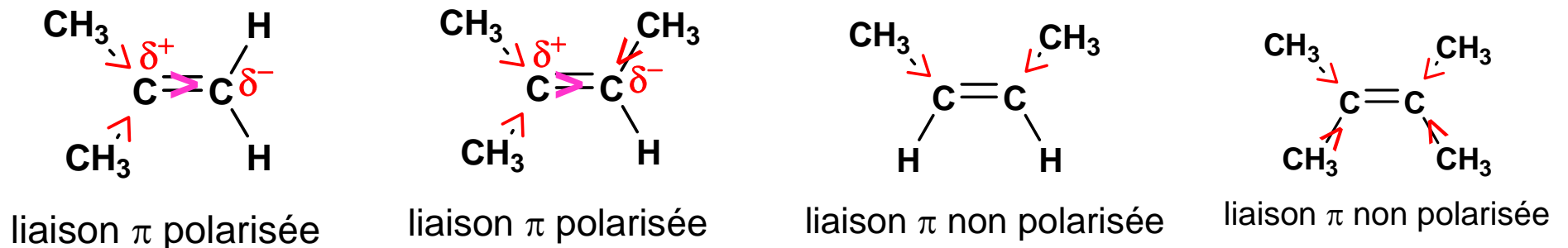
2. Réactivité

Réaction les plus caractéristiques : Addition sur la liaison C = C



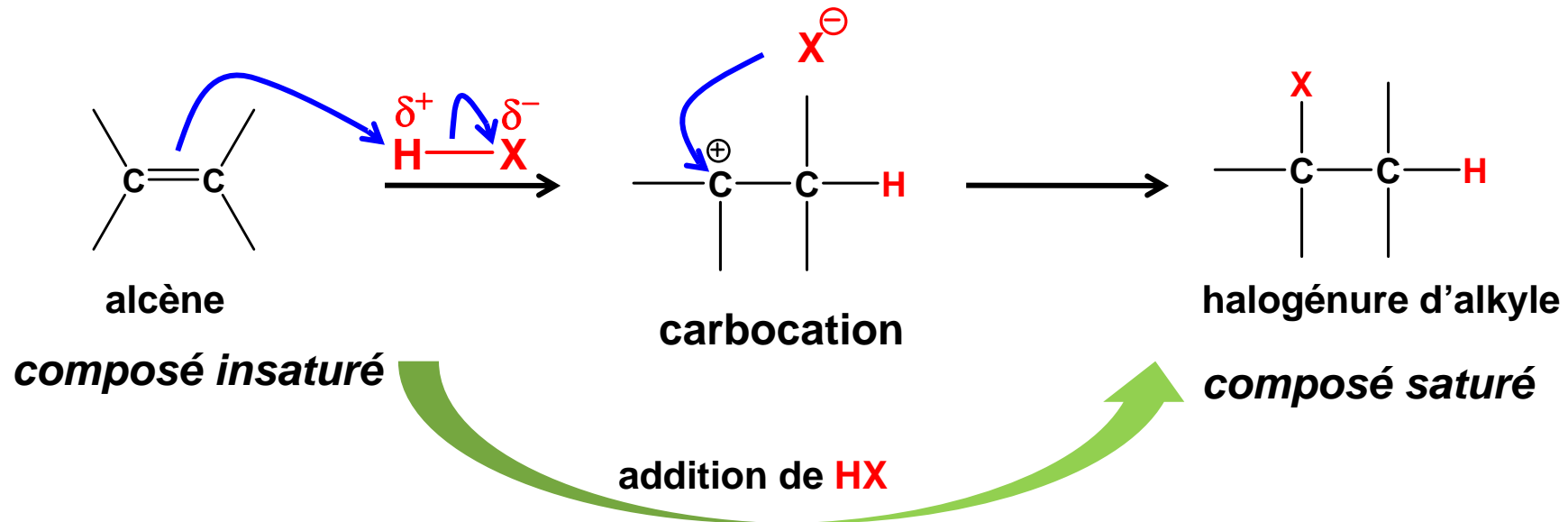
Première étape : Fixation de l'électrophile A⁺ sur l'alcène (**Addition Electrophile AE**)

Réaction AE est facile si la liaison C=C est polarisée



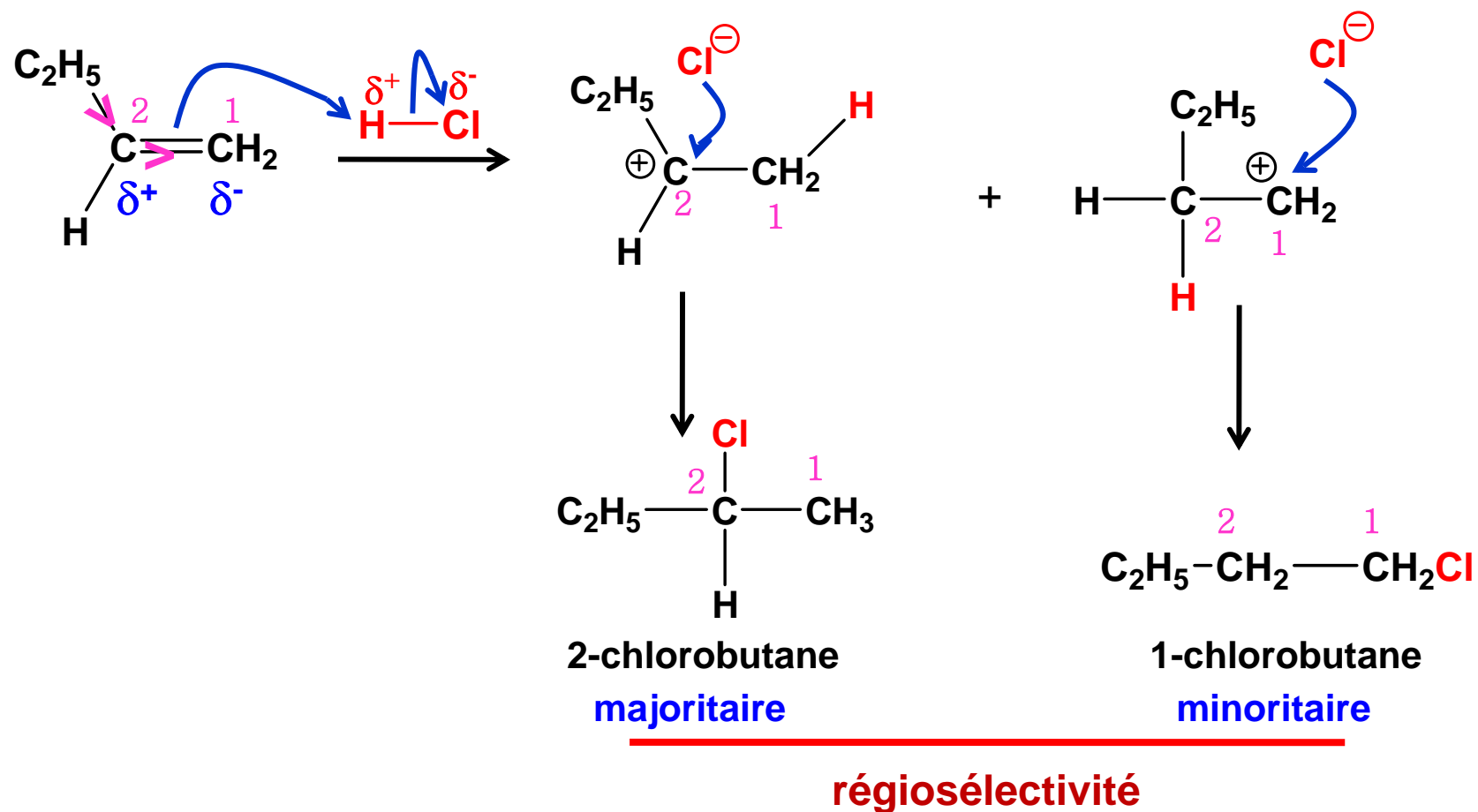
2.1. Réactions d'addition de **HX** (HCl, HBr, HI) :

2.1.1. Addition électrophile



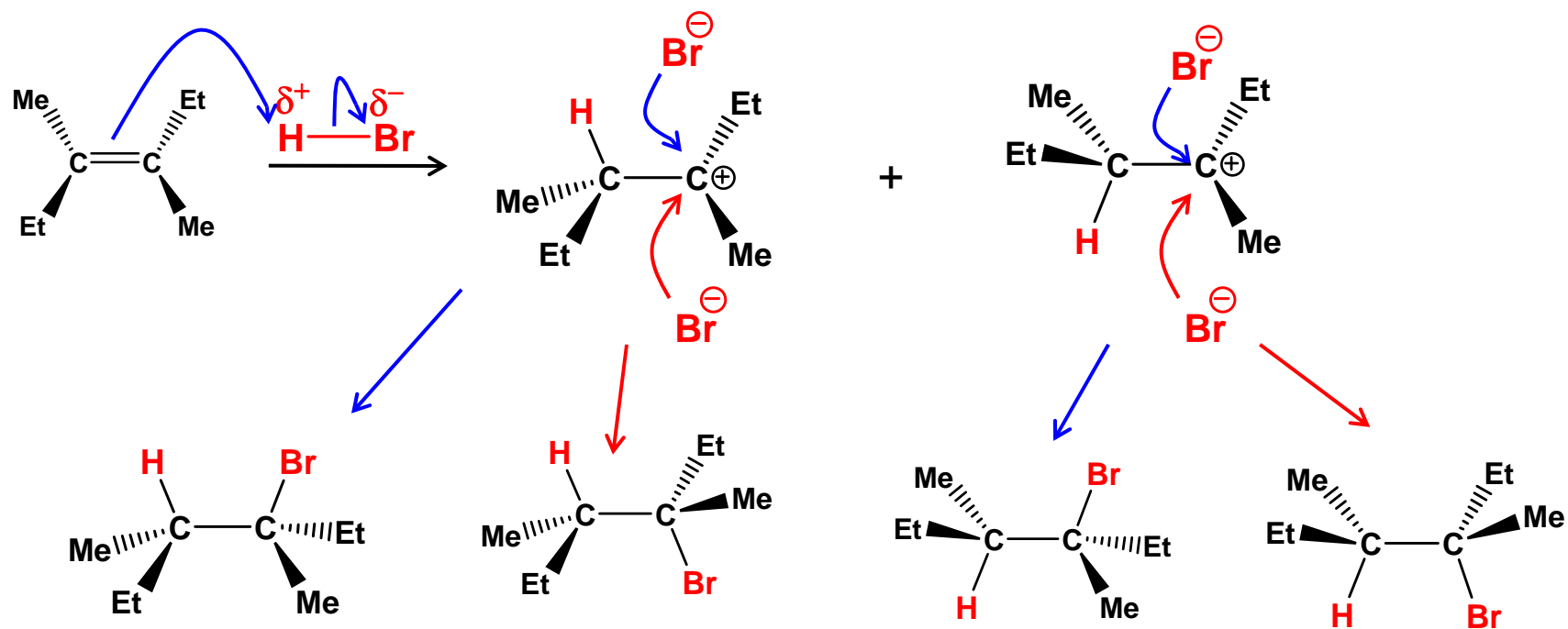
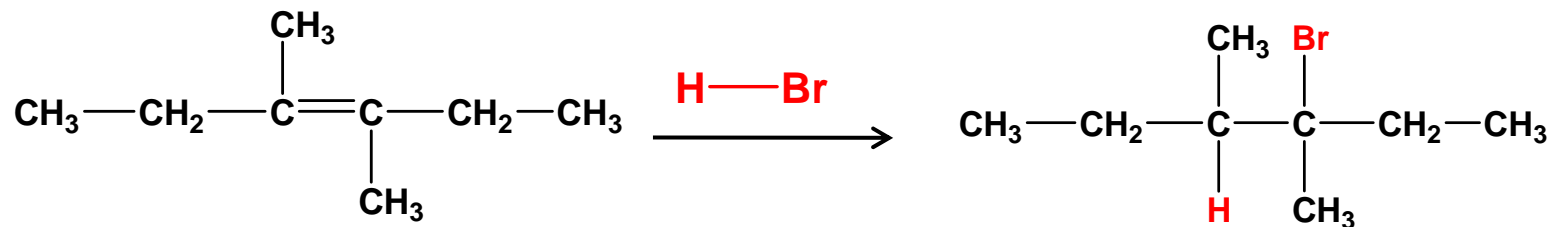
- Addition de H^+ puis attaque de X^- sur le carbocation (C^+)
- Réaction régiosélective : Formation d'un R-X majoritaire et d'un minoritaire
- Réaction non stéréospécifique : obtention d'un racémique

Etude de la régiosélectivité : exemple du but-1-ène + HCl



Règle de Markovnikov : le produit majoritaire est obtenu à partir de l'intermédiaire réactionnel carbocation le plus stable

Etude de la stéréochimie : exemple du (*E*)-3,4-diméthylhex-3-ène + HBr



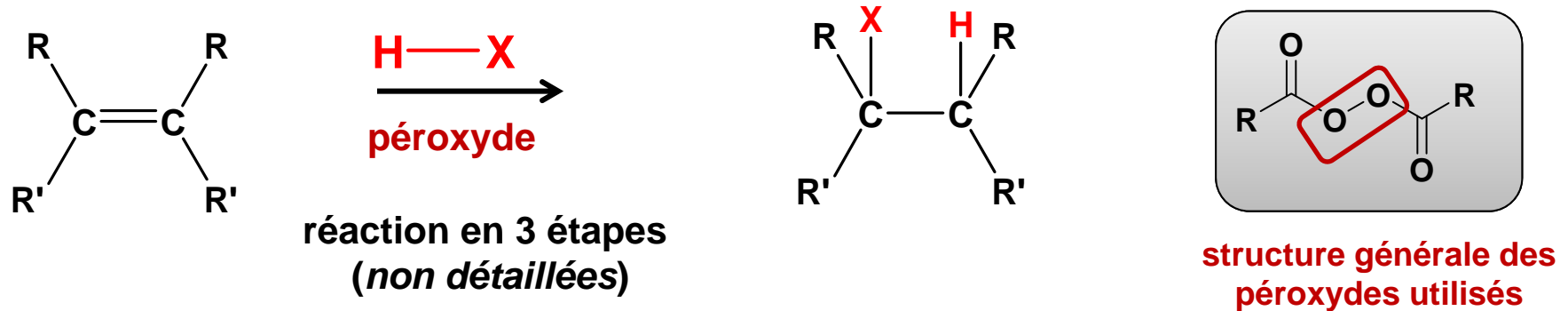
mélange de quatre isomères de configuration possible



Réaction non stéréospécifique

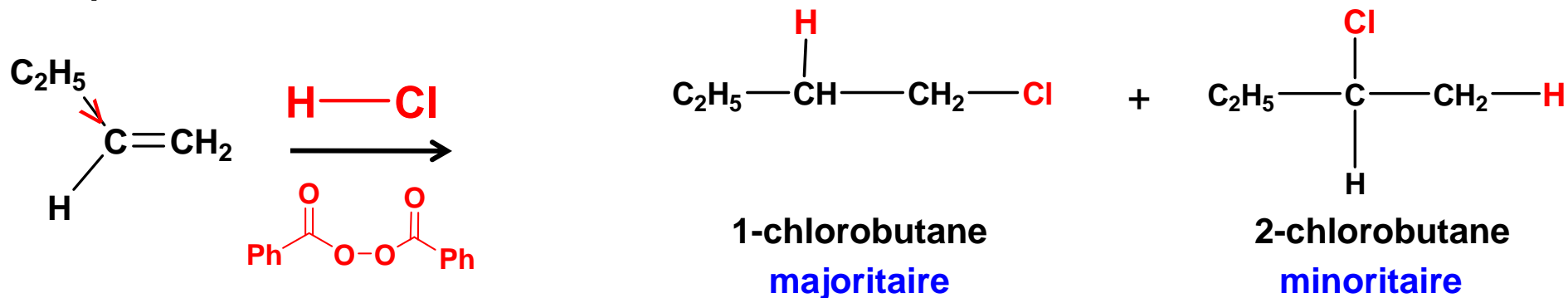
2.1.2. Addition radicalaire

Un moyen de faire des additions de **HX** de façon anti-Markovnikov

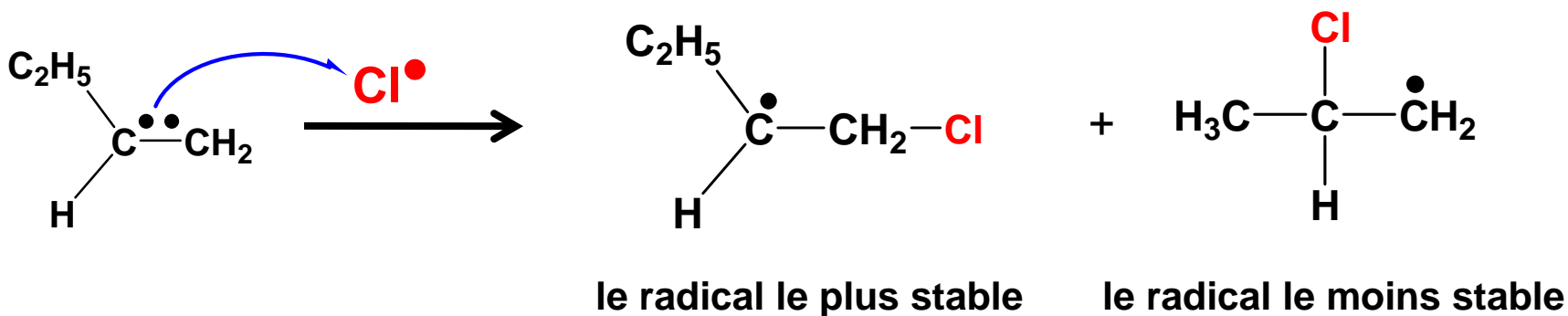
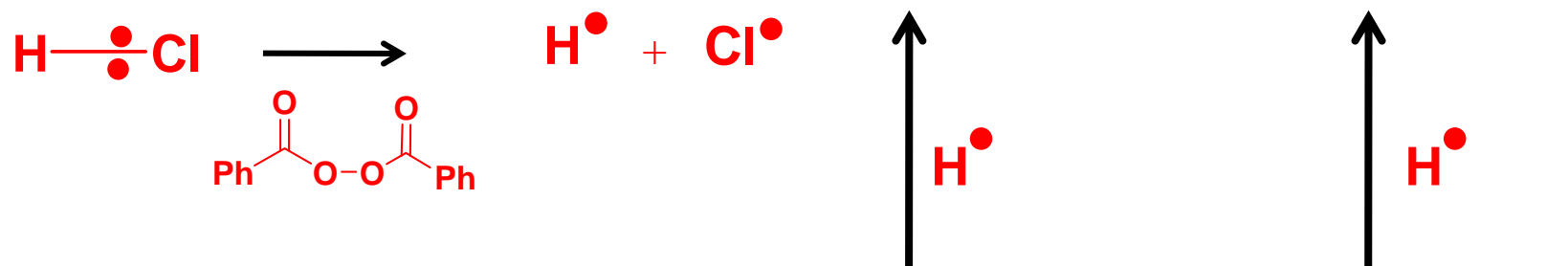


- Addition de X' sur l'alcène pour former un radical C' le plus stable (le plus substitué)
- Addition de H' sur le C' (**ordre inverse de l'addition électrophile**)
- Réaction **régiosélective** : formation d'un majoritaire et d'un minoritaire
- Réaction **non stéréospécifique** : obtention d'un **racémique**

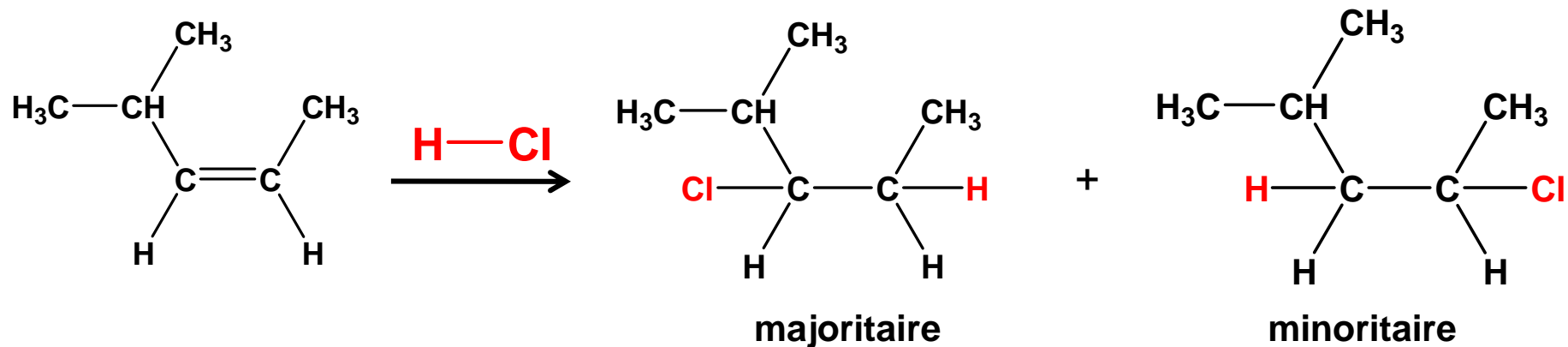
Exemple :



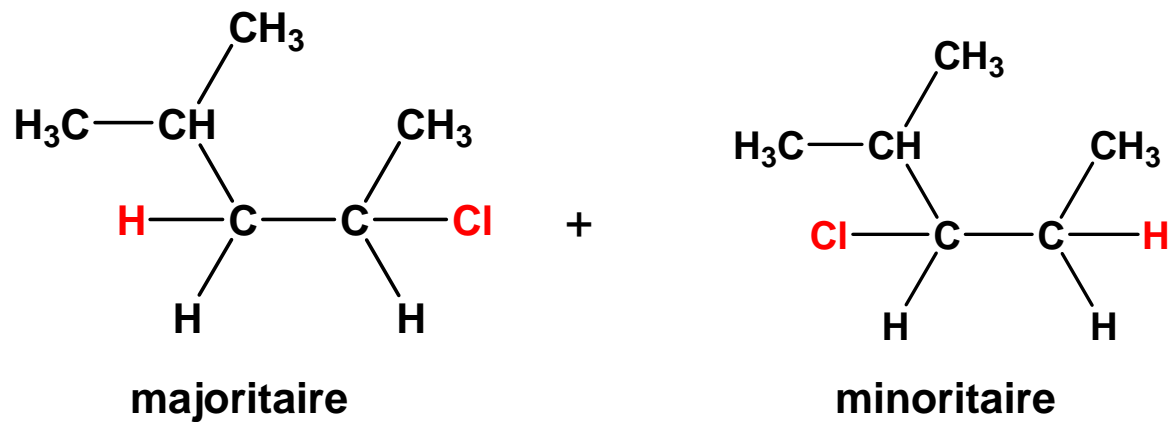
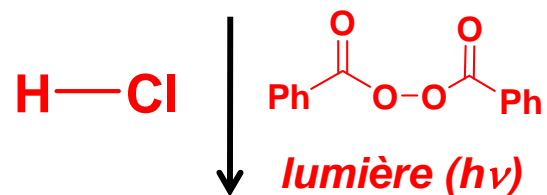
anti-Markovnikov (effet Karash)



Exemple



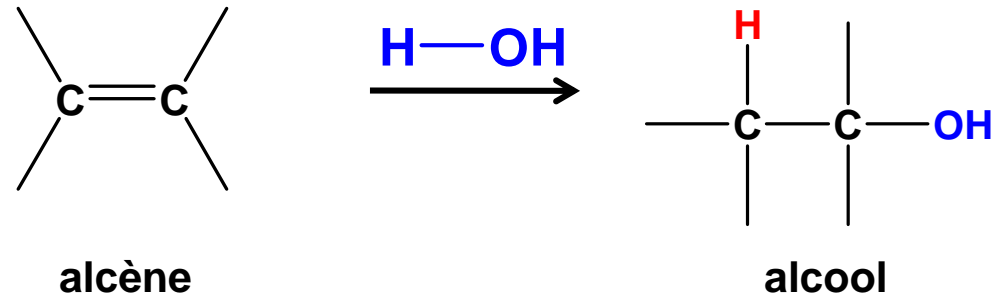
addition électrophile (Markovnikov)



addition radicalaire (anti-Markovnikov, effet Karash)

2.2. Hydratation des alcènes :

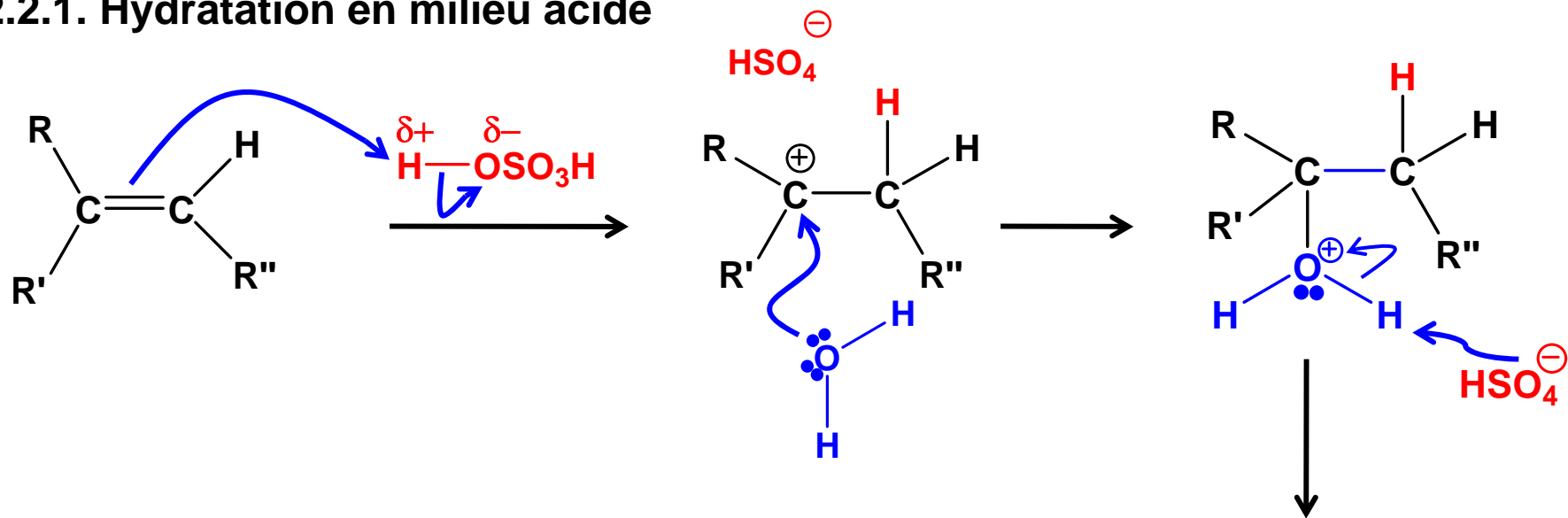
Addition d'une molécule d'eau sur un alcène



Addition en milieu acide : $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ \longrightarrow addition selon Markovnikov

Hydroboration : $\text{BH}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$ \longrightarrow addition anti-Markovnikov

2.2.1. Hydratation en milieu acide

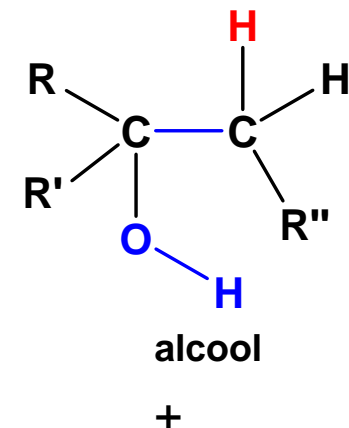


Étape 1 : addition électrophile de H^+ et formation du carbocation le plus stable (majoritairement, Markovnikov)

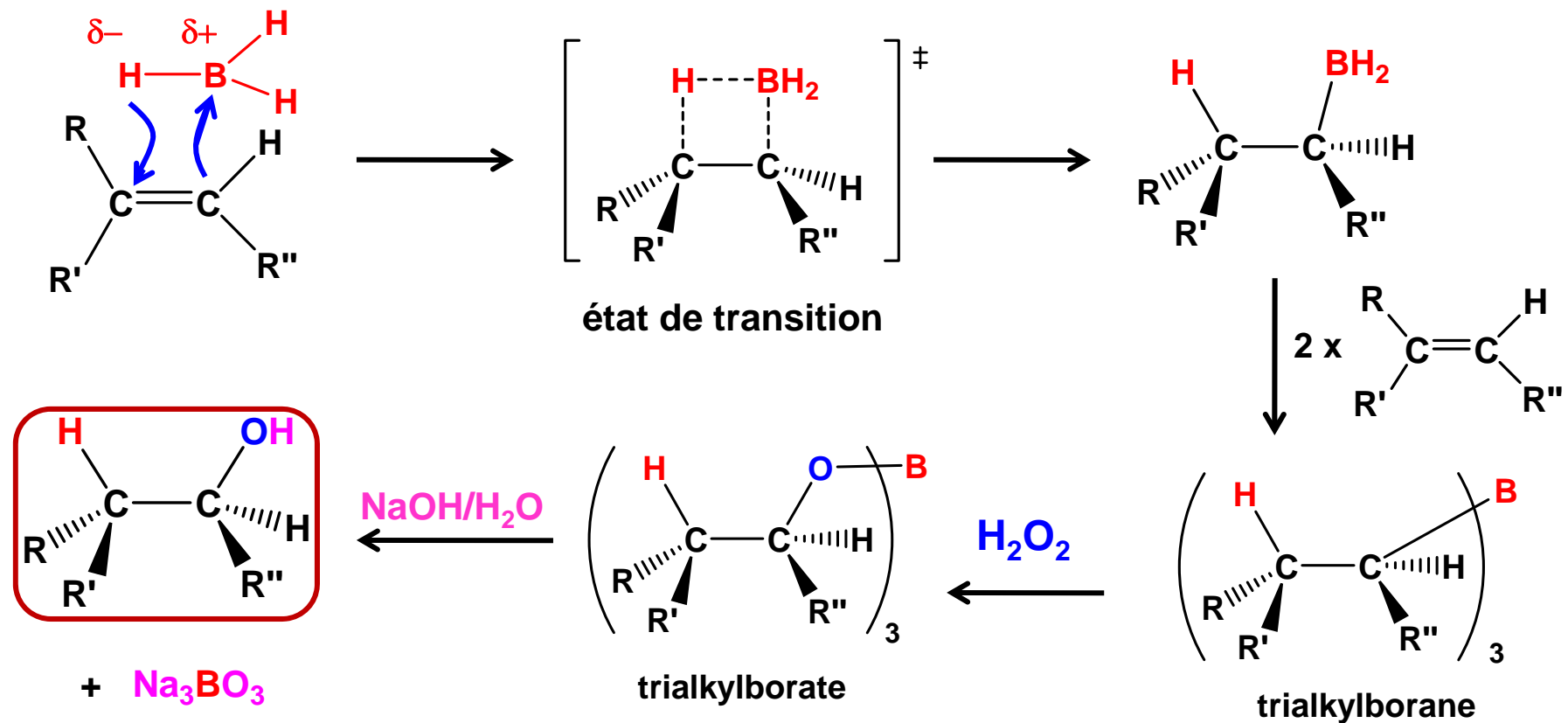
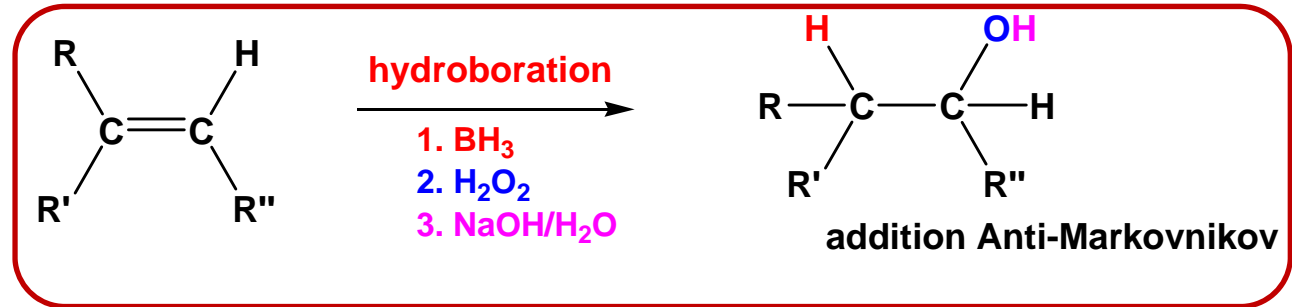
Étape 2 : addition nucléophile de H_2O

Étape 3 : élimination de H^+

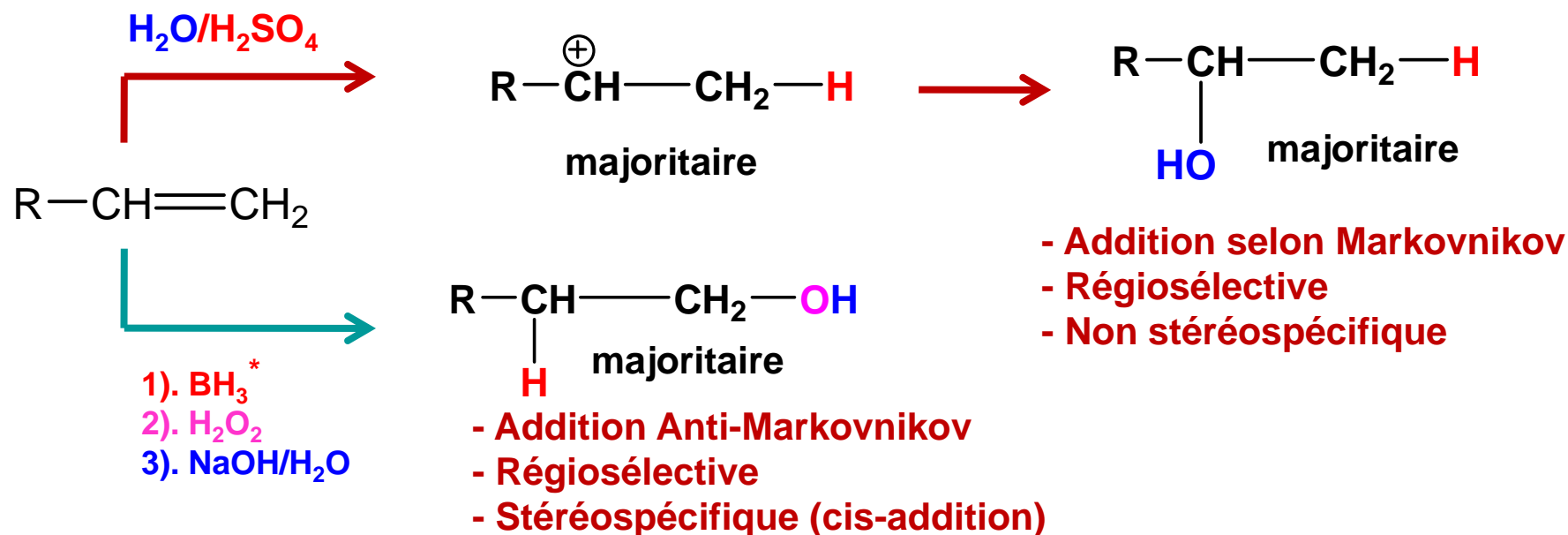
- Réaction régiosélective (selon Markovnikov)
- Réaction non stéréospécifique (H_2O peut attaquer par les 2 faces du carbocation)



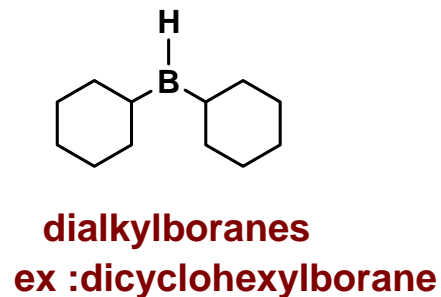
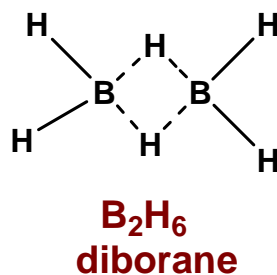
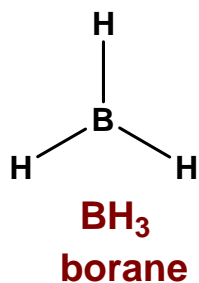
2.2.2. Hydroboration



Hydratation des alcènes : Résumé des deux méthodes



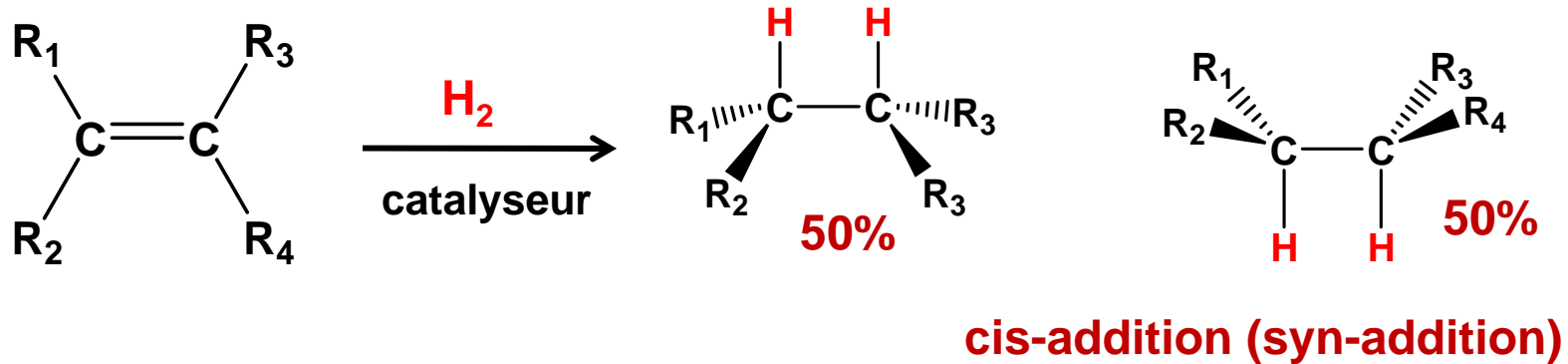
*différents réactifs boraniques peuvent être utilisés



2.3. Hydrogénation catalytique

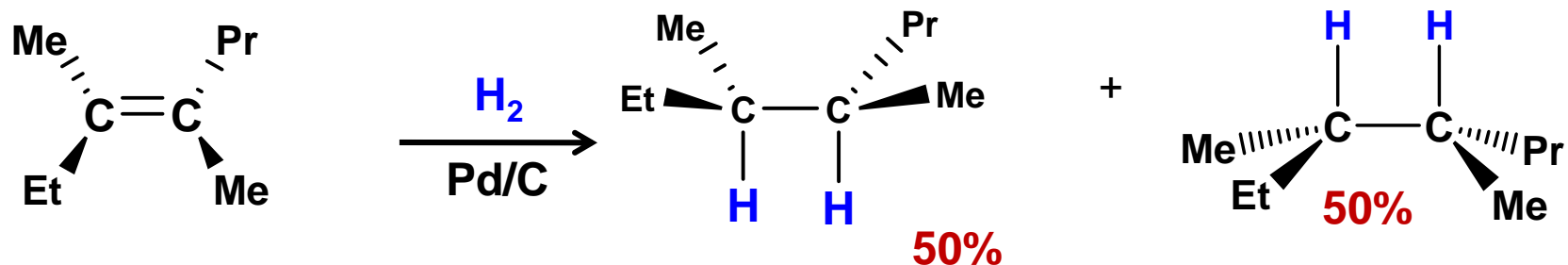
Addition d'une molécule de dihydrogène en présence d'un catalyseur

Catalyseurs utilisés : Métaux de transition comme **Pd, Ni, Pt, Rh**



Principe :

- Réaction de surface : adsorption de H_2 et de l'alcène sur la surface du catalyseur (poudre)
- L'adsorption entraîne une activation de la molécule d'hydrogène
- L'addition se fait de façon *cis* à cause de l'adsorption.



Mentions légales

L'ensemble de cette œuvre relève des législations française et internationale sur le droit d'auteur et la propriété intellectuelle, littéraire et artistique ou toute autre loi applicable.

Tous les droits de reproduction, adaptation, transformation, transcription ou traduction de tout ou partie sont réservés pour les textes ainsi que pour l'ensemble des documents iconographiques, photographiques, vidéos et sonores.

Cette œuvre est interdite à la vente ou à la location. Sa diffusion, duplication, mise à disposition du public (sous quelque forme ou support que ce soit), mise en réseau, partielles ou totales, sont strictement réservées à l'université Joseph Fourier (UJF) Grenoble 1 et ses affiliés.

L'utilisation de ce document est strictement réservée à l'usage privé des étudiants inscrits à l'Université Joseph Fourier (UJF) Grenoble 1, et non destinée à une utilisation collective, gratuite ou payante.