

## Chapitre III

### Les alcènes

les alcènes sont des hydrocarbures insaturés acycliques, caractérisés par une double liaison entre deux atomes de carbone ( $C=C$ ).

Le terme « oléfines » a été le nom donné auparavant aux alcènes. L'alcène le plus simple (le premier alcène) est l'éthylène d'où le nom « Hydrocarbures éthyléniques ». Leur formule générale est  $C_nH_{2n}$ , avec  $n \geq 2$ .

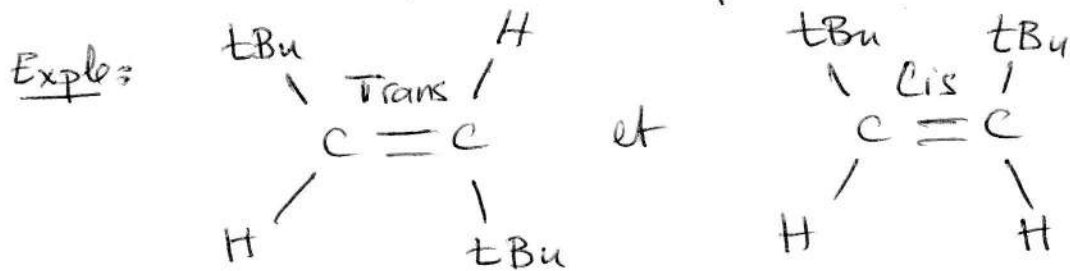
#### I. Propriétés physiques :

- les alcènes ont des  $T_{\text{ébullition}}$  et des  $T_{\text{fusion}}$  un peu plus basses que celles des alcanes correspondants car les forces de Van Der Waals (les interactions) entre molécules sont plus faibles. En effet, une double liaison prend plus d'espace qu'une simple liaison donc, les molécules s'organisent de façon moins compacte et les forces intermoléculaires sont moins importantes.
- les alcènes sont gazeux (conditions ordinaires de  $T$  et  $P$ ) jusqu'au butène, puis liquide et enfin solides à partir de  $C_{16}$ . Leur point d'ébullition (ou de fusion) augmente avec leur masse moléculaire.
- les alcènes sont insolubles dans l'eau mais solubles dans l'alcool et l'éther (très bonne solubilité).

#### Remarques :

- Pour un même nombre de carbone, l'alcène ayant la double liaison ( $C=C$ ) la plus substituée est le plus stable.

→ L'isomère TRANS (E) des groupements les plus encombrants d'un alcène est plus stable que l'isomère CIS (Z) -



L'isomère TRANS est plus stable que l'isomère CIS à cause de gêne stérique.

## II- Propriétés Chimiques (Réactivité):

Les alcènes possèdent un véritable site réactif « la double liaison » - Celle-ci est beaucoup plus réactive que les chaînes carbonées qui l'entourent; la liaison  $\pi$  plus faible que la liaison  $\sigma$  se casse plus facilement pour donner des réactions d'addition sur les carbones porteurs de la double liaison:

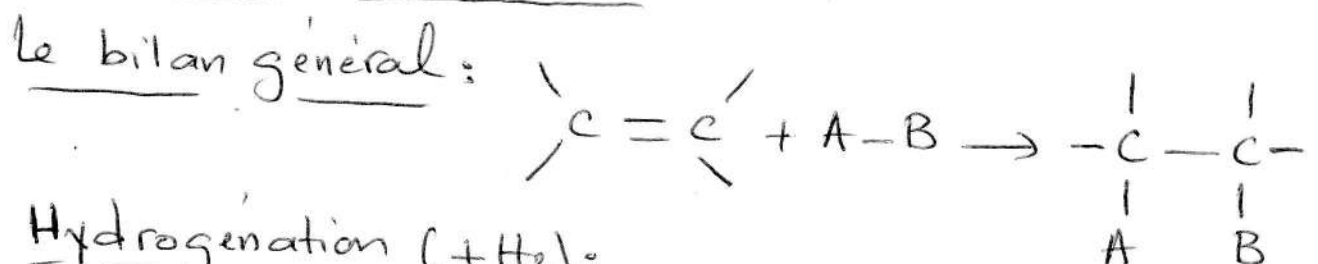
→ Addition électrophile ( $A_E$ ).

→ Addition radicalaire ( $A_R$ ).

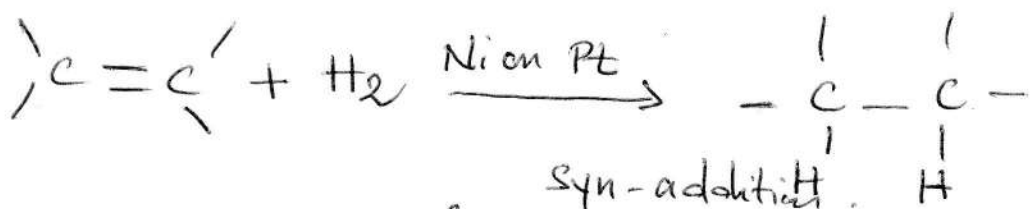
Le deuxième type de réactions qui peut avoir lieu avec les alcènes est la destruction et la dégradation des alcènes (oxydation forte - oxydation douce) -

### II-1/ Réactions d'addition:

Le bilan général:

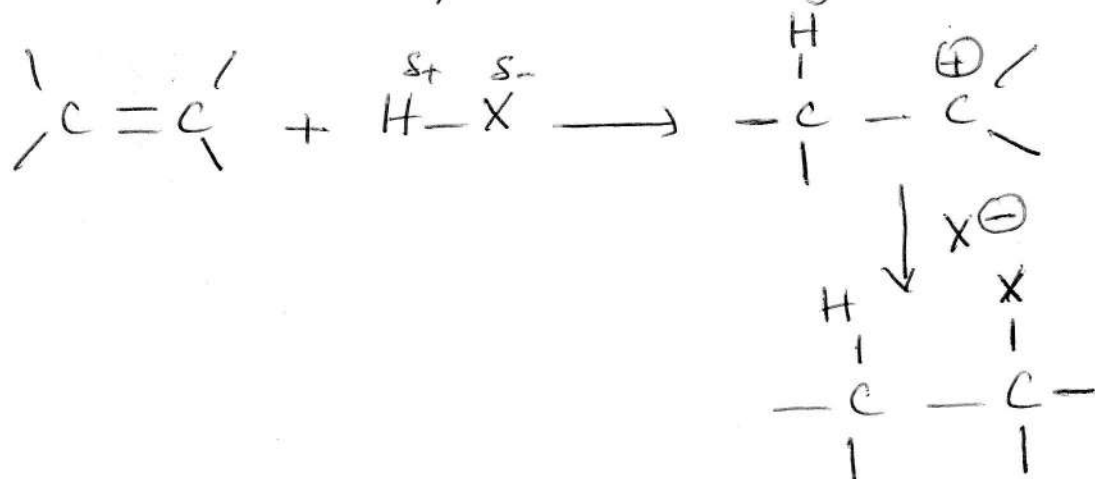


→ Hydrogénation ( $+H_2$ ):

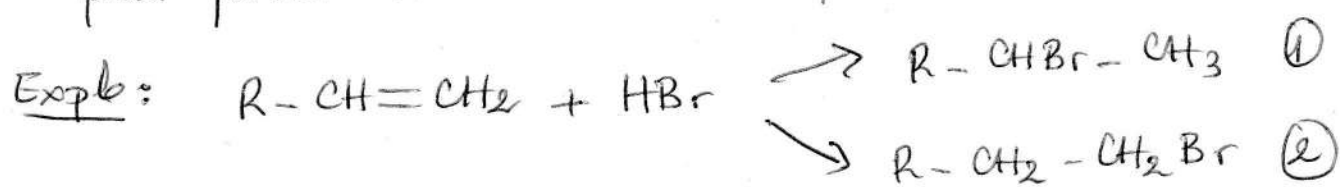


→ Addition électrophile (AE):

① - Addition des hydracides halogénés  $HX$ :  $HCl$ ;  $HBr$ ;  $HI$



Cette addition suit la règle de MARKOVNIKOV:  
l'atome d'hydrogène migre vers le carbone de la double liaison le moins substitué (le (+) hydrogène) pour former le carbocation le plus stable.

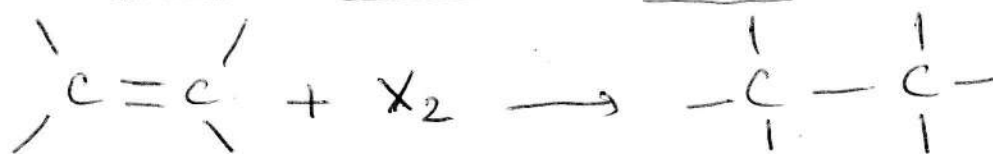


On obtient un mélange des produits ① et ② mais ① est majoritaire (Règle de Markovnikov).

→ En présence de peroxyde ( $ROOR'$ ) ou de peracide ( $RCOOOR'$ ) et en présence de la lumière, le produit obtenu est anti-Markovnikov (Addition radicalaire, AR) -

Voir le M.R. en chapitre I.

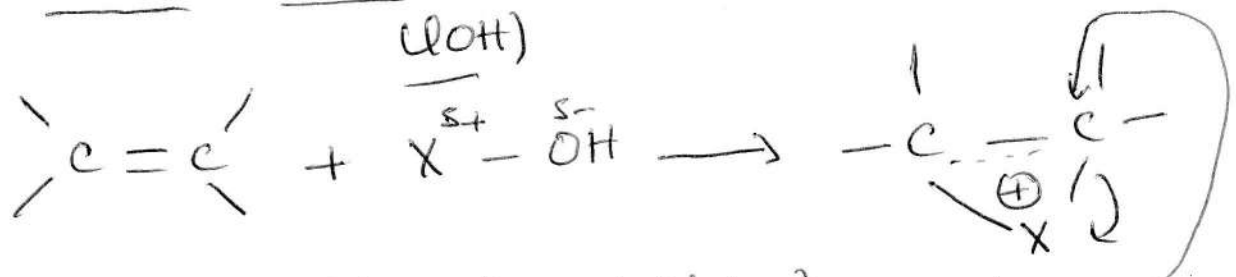
② - Addition des dihalogènes  $X_2$  ( $Cl_2$ ;  $Br_2$ ;  $I_2$ )



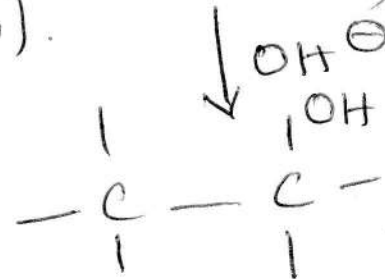
Addition de  $Cl_2$  et  $Br_2$ ,  $I_2$  est très peu réactif,  $F_2$  est très réactif.

Il y a passage par un ion ponté (voir le Chap. I).

③ - Addition d'acides hypohalogénés  $X-OH$  ( $BrOH$ ,  $ClOH$ )



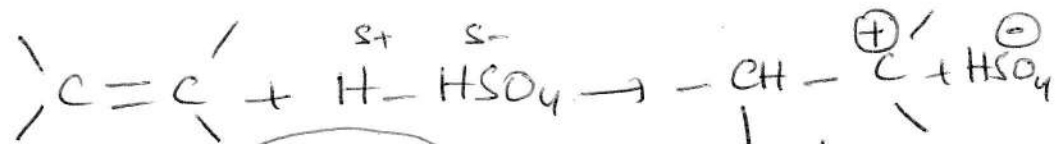
Trans addition (Anti-Addition).



④ - Réaction d'hydratation (addition de l'eau) :

Elle se fait en trois étapes dans un milieu acide ( $H_2SO_4$ ) :

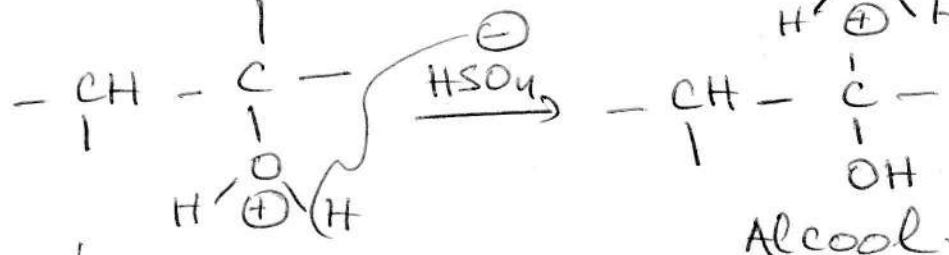
Etape 1 :



Etape 2 :



Etape 3 :



Alcool.

Cette réaction obéit à la règle de Markovnikov :

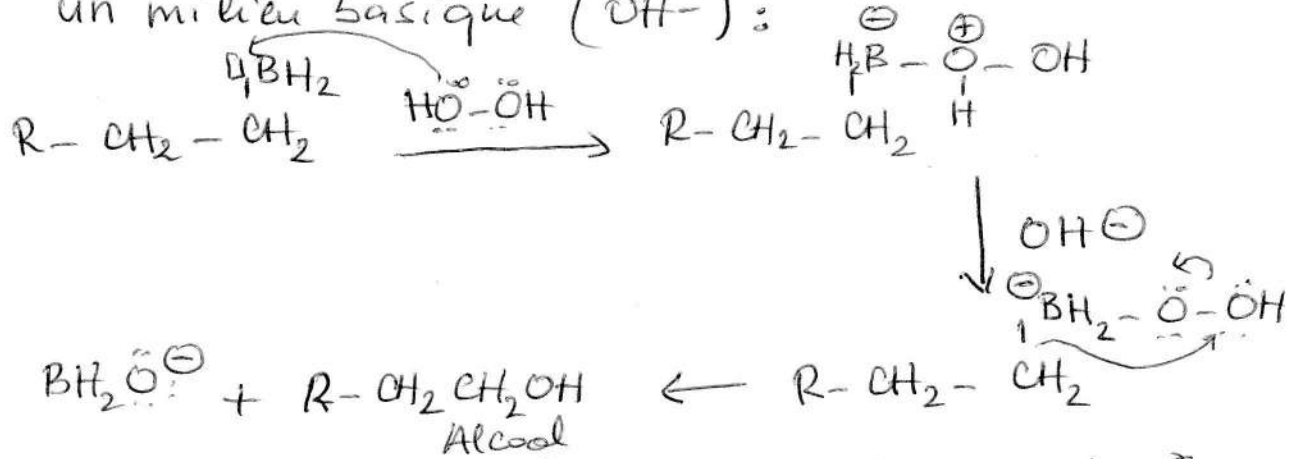
⑤ - Hydratation par hydroboration

Cette réaction se fait par une première addition des hydrures de Bore ( $BH_3$ ) ou les hydrures d'Aluminium ( $AlH_3$ ) :



C'est une syn-addition

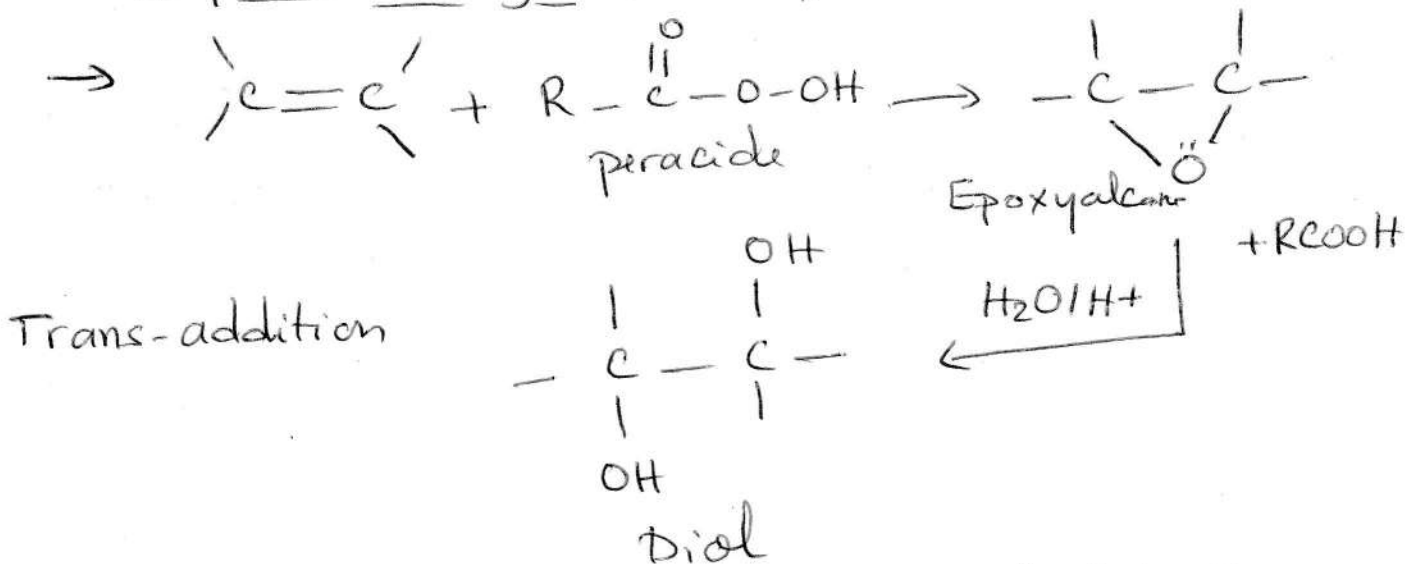
Ensuite, addition de l'eau oxygénée ( $H_2O_2$ ) dans un milieu basique ( $OH^-$ ):



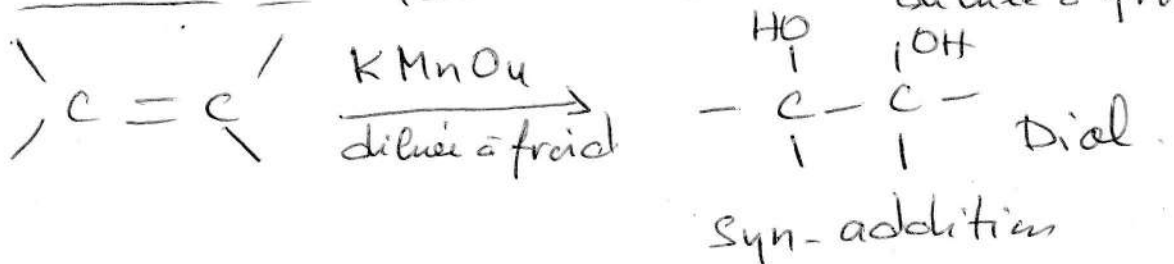
On obtient un alcool "Anti-Markovnikov".

## II-2) Réactions d'oxydation:

① - Oxydation ménagée (douce): obtention d'un diol.

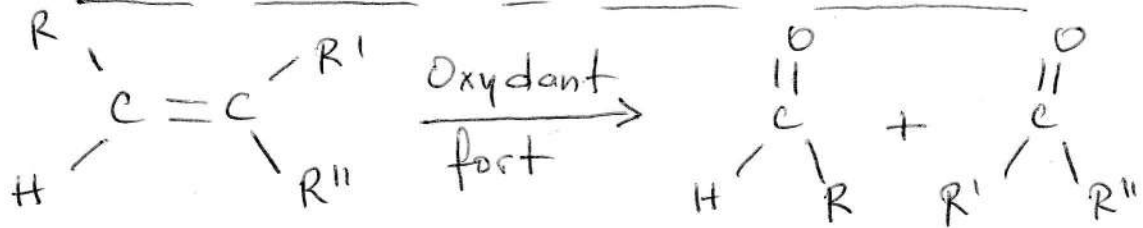


② → Action d'un oxydant faible, ex:  $KMnO_4$  diluée à froid



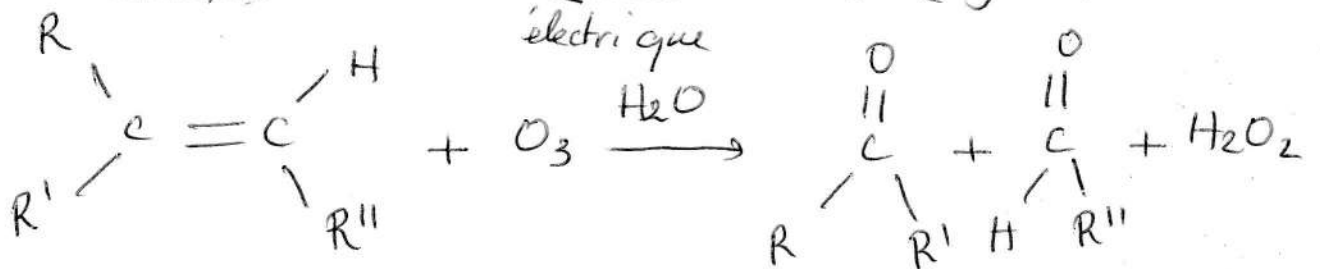
## ② - Oxydation avec coupure de la chaîne:

→ KMnO<sub>4</sub> concentré ou K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (à chaud):

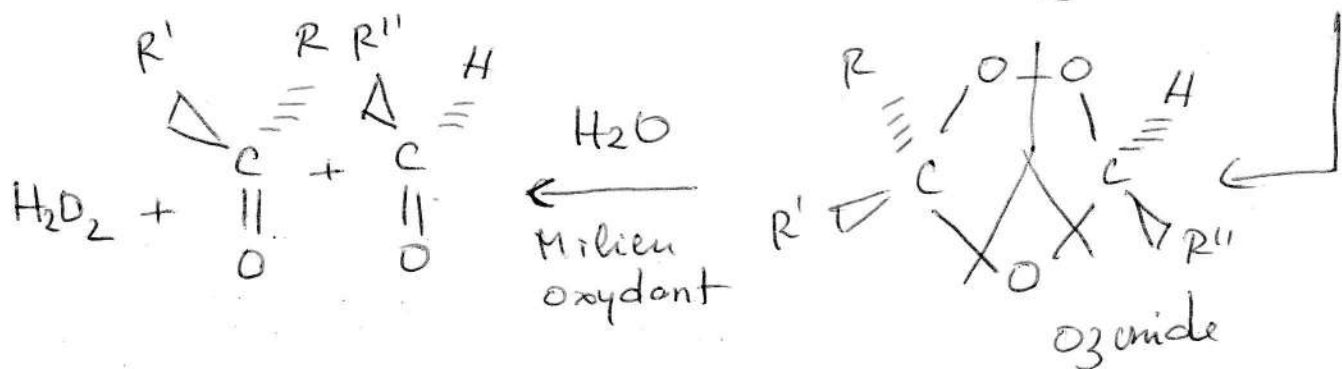
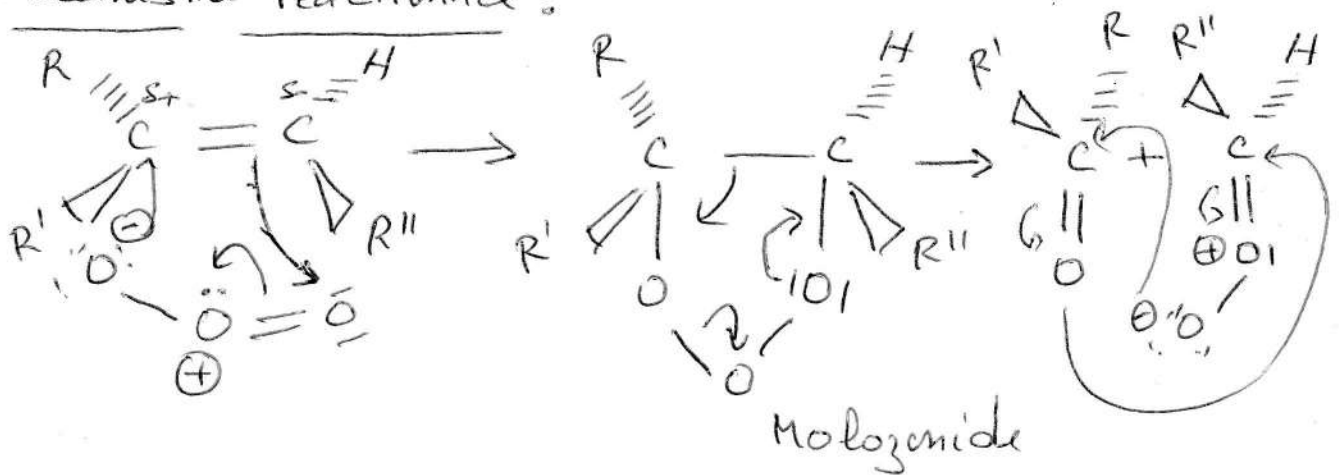


L'aldéhyde (R-CHO) est instable dans un milieu oxydant, il se transforme en acide carboxylique RCOOH.

→ Ozonolyse:  $3\text{O}_2 \xrightleftharpoons[\text{électrique}]{\text{Décharge}} 2\text{O}_3 \text{ (ozone)}$



Mécanisme réactionnel:



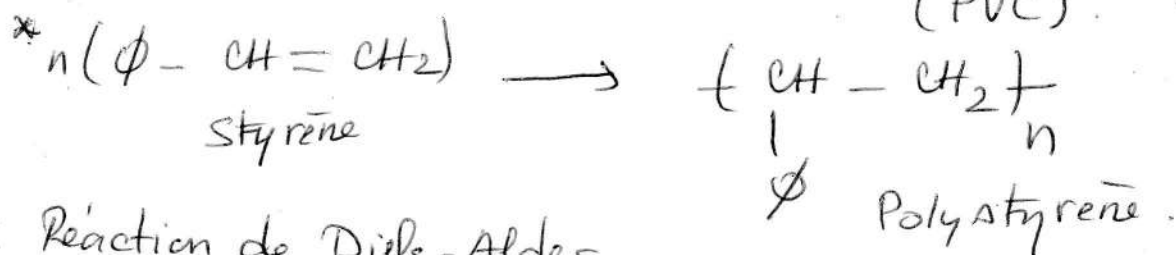
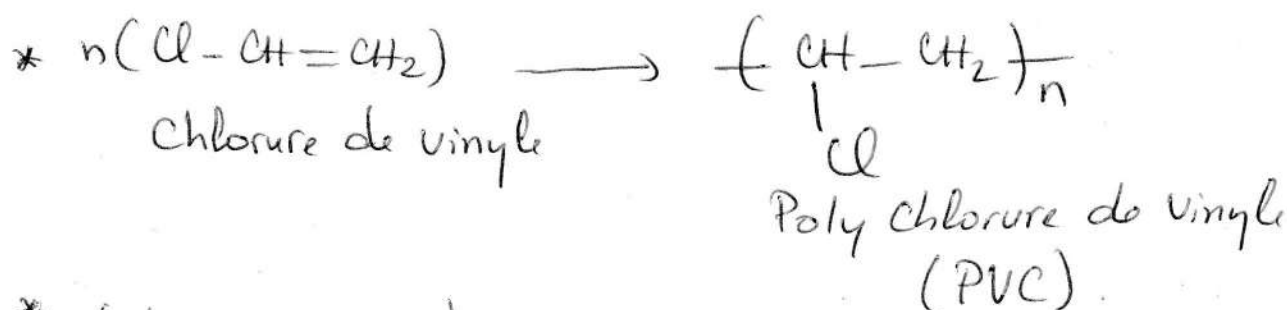
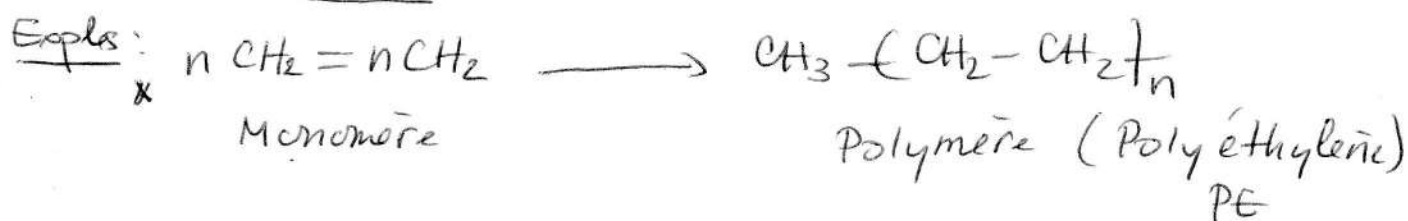
Pour conserver l'aldéhyde formé ( $R-CHO$ ), il est nécessaire de travailler dans un milieu réducteur (en présence d'un réducteur)  $Zn/H_3O^+$ .

③ - Combustion totale  $\rightarrow$  Destruction



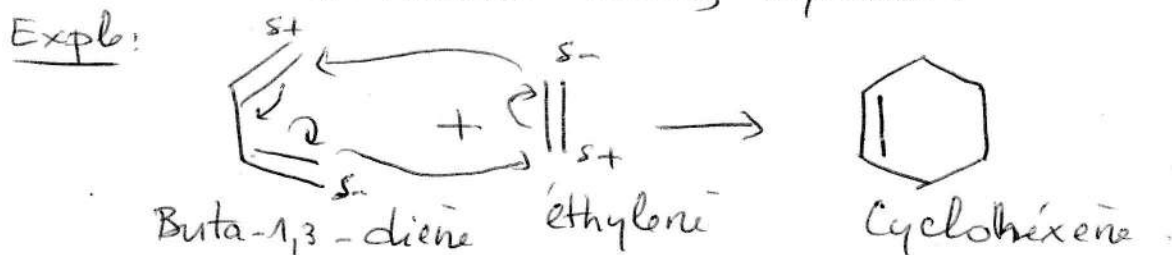
Réaction exothermique qui s'accompagne par un dégagement de chaleur.

④ - Polymerisation:



⑤ - Réaction de Diels-Alder

Diène + Alcène  $\longrightarrow$  Cyclène.

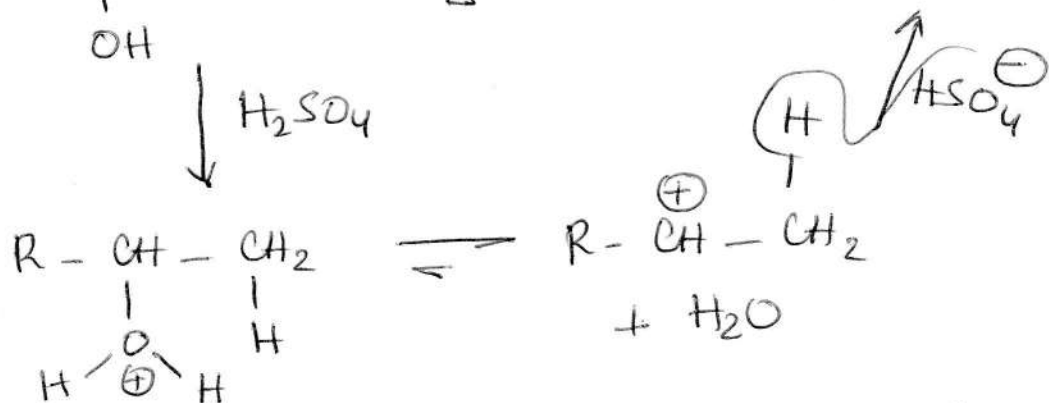
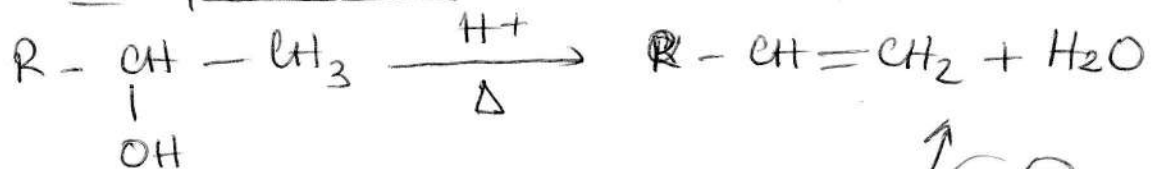


### III - Préparation :

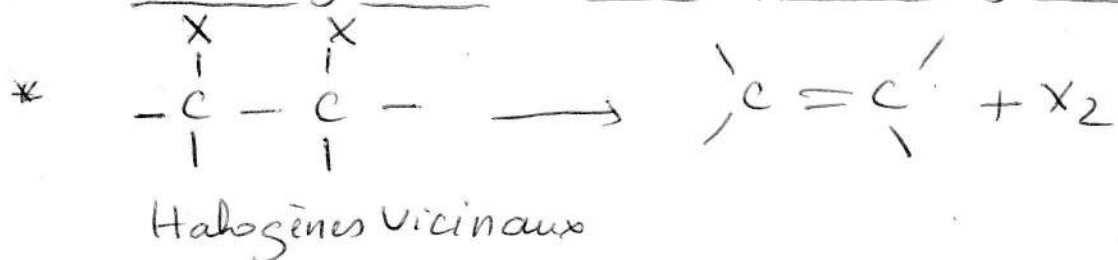
Les alcènes peuvent être préparés par élimination à partir des <sup>alcools</sup> <sup>dérivés</sup> alcanes ou par addition à partir d'alcynes.

#### III-1/ Par élimination :

##### (1) - Déshydratation



##### (2) - Déshalogénéation et Déshydrohalogénéation :



#### III-2/ Par addition :

