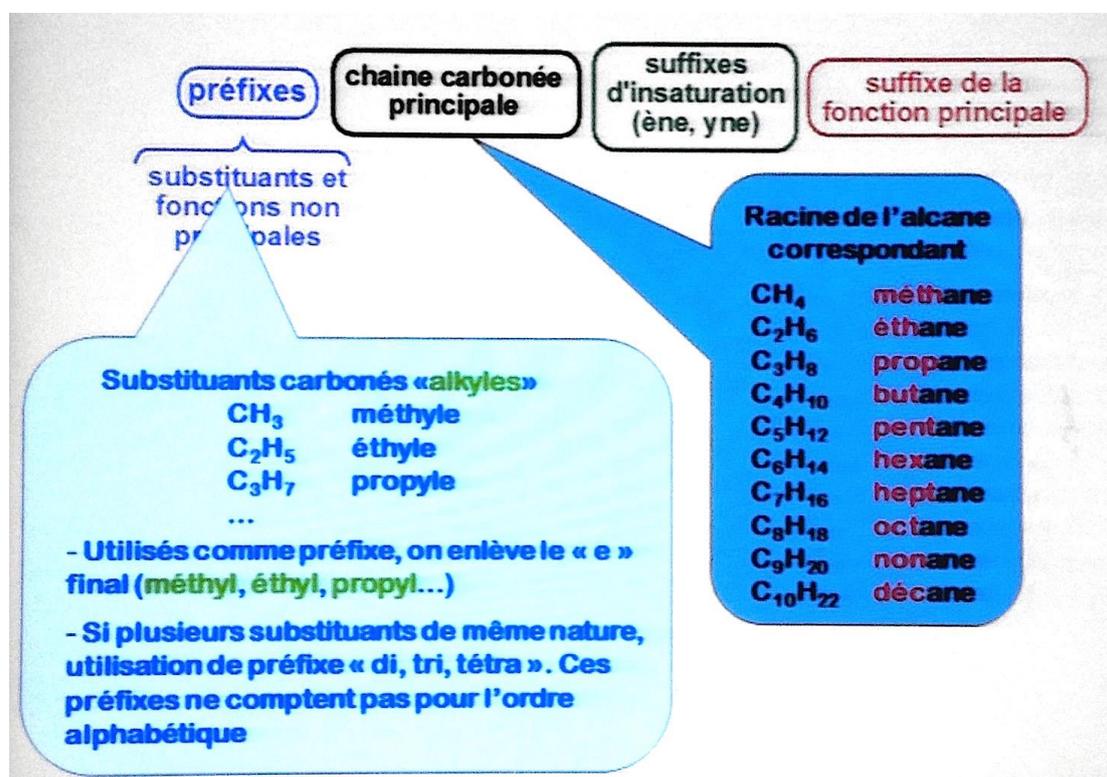


CHAINES HYDROCARBONÉES : ALCANES, ALCÈNES, ALCYNES

Il n'y a que du carbone et de l'hydrogène dans une chaîne hydrocarbonée.

Nomenclature (règles internationales) à toujours appliquer :

- 1- Déterminer la chaîne carbonée linéaire la plus longue comportant la fonction principale et/ou le maximum d'insaturation (il y a une insaturation lorsque l'on a une liaison double ou triple)
- 2- Placer les **suffixes** (insaturation, fonction principale)
Exemple : *-ène* pour les doubles liaisons, *-yne* pour les triples liaisons
- 3- Placer les **préfixes** (substituants, fonctions non principales), les ranger dans l'ordre alphabétique et les séparer par des tirets.
- 4- Numéroté la chaîne carbonée principale soit en comptant de la droite vers la gauche soit de la gauche vers la droite. Pour choisir on regarde :
 - Indice le **plus faible** pour la fonction principale
 - Si 2 possibilités : **somme** des indices des substituants **la plus faible**.
- 5- Placer devant les substituants, insaturations, fonction principale et entre tirets, **les indices** correspondants à la numérotation de la chaîne carbonée.



	FONCTION	PRINCIPALE (suffixe)	NON PRINCIPALE (préfixe)
+	Acide carboxylique	Acide _____oïque	-
	Nitrile	_____nitrile	Cyano-
	Aldéhyde	_____al	Formyl-
	Cétone	_____one	Oxo-
	Alcool	_____ol	Hydroxy-
	Amine	_____amine	Amino-
-	Dérivés halogénés (Cl, Br, I, F)	-	Chloro-, bromo-, iodo-, fluoro-
	Nitro	-	Nitro-

Dans ce tableau les fonctions sont rangées par ordre de priorité. Cela permet de déterminer la fonction principale de la molécule. Lorsqu'une fonction apparaît dans la molécule, mais n'est pas la fonction principale on utilise donc **le préfixe** indiqué dans ce tableau.

A noter que : les dérivés halogénés et le nitro (2 dernières lignes du tableau) ne seront jamais prioritaire.

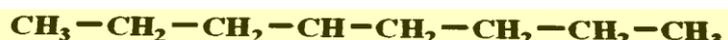
Mémo : « Ah, ces pates carbo, nitrile aldente, Cet alcool, Amine, Halo, Nitro »

I. ALCANES

Ce sont aussi **des hydrocarbures saturés**. Les carbones sont **C sp³** et on retrouve des H.

La formule brute : **C_nH_{2n+2}**.

Nomenclature : 4-éthyl-octane



← Chaîne principale, 8 carbones donc « **octane** »

← Chaîne éthyl, rattachée au **4^e carbone** de la chaîne principale.

Ici au final il n'y a pas de fonction principale donc on applique la 2^{ème} règle avec la somme des substituants.

Réactivité :

Ils sont constitués de carbones et d'hydrogène et la **différence d'électronégativité entre C et H est faible**.

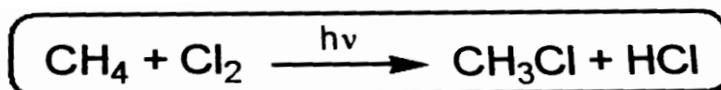
Les **liaisons sont peu polarisées** → Ce sont des **molécules apolaires**.

Les liaisons C-C et C-H sont des **liaisons fortes, difficiles à casser** → **réactivité faible**.

PRINCIPALE REACTIVITE → **réaction d'halogénéation radicalaire** (se fait sous l'effet d'une substitution radicalaire, S_R)

Réaction d'halogénéation radicalaire (substitution radicalaire, S_R)

Bilan :

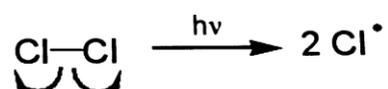


On fait réagir **du méthane et du dichlore** grâce à de la **lumière (qui sert à initier la réaction)**, ce qui va donner du **chlorométhane**, et de l'acide chlorhydrique. Ici on observe :

- Une réaction de substitution radicalaire qui fait intervenir des radicaux libres
- Présence de sous-produits de poly halogénéation (CH₂Cl₂; CHCl₃, CCl₄). Les chimistes arrivent de plus en plus à diminuer la présence de sous-produits. Ils gênent à la purification.
- F₂ est **explosive** → à éviter
- Cl₂ la **lumière (hv) est diffuse** → meilleures conditions
- Br₂ la **lumière est vive**
- I₂ on va devoir **chauffer et éclairer**

Mécanisme (quelles sont les étapes de la réaction ?) :

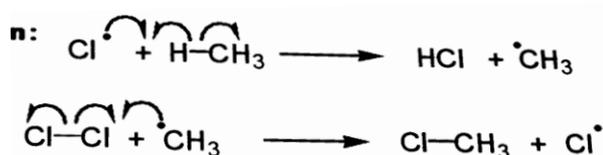
Tout mécanisme radicalaire se fait **en 3 phases**.

1. Phase d'initiation :**Déplacement d'1 é****Déplacement de 2 é**

L'énergie apportée par la lumière (ou chauffage violent à 600°C) permet une **rupture (ou coupure) homolytique de la liaison Cl - Cl**, et chaque électron retourne sur l'atome où il était initialement, et donne le Cl[•]. *Alors que la rupture hétérolytique c'est quand le doublet part sur un seul atome.*

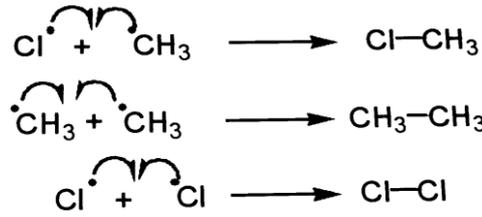
Sur le schéma, il y a des demi-flèches, qui correspondent au déplacement d'1 électron.

Lorsqu'il y a des flèches pleines, il y a déplacement de deux électrons.

2. Phase de propagation :

Le chlore va mettre son électron avec une liaison C - H (d'où le terme de propagation) et donc va donner une liaison covalente et donc de l'acide chlorhydrique.

Cette phase se fait indéfiniment jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de CH₄.

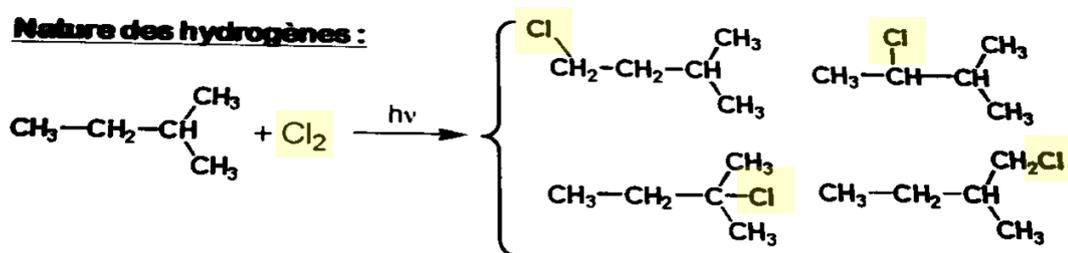
3. Phase d'arrêt (ou de terminaison) :

Deux radicaux réagissent ensemble, on obtient un dimère de méthane = un sous-produit gênant

Disparition des espèces radicalaires, 2 radicaux qui réagissent ensemble. Les produits retrouvés peuvent être du chlorométhane, de l'éthane, ou du dichlore.

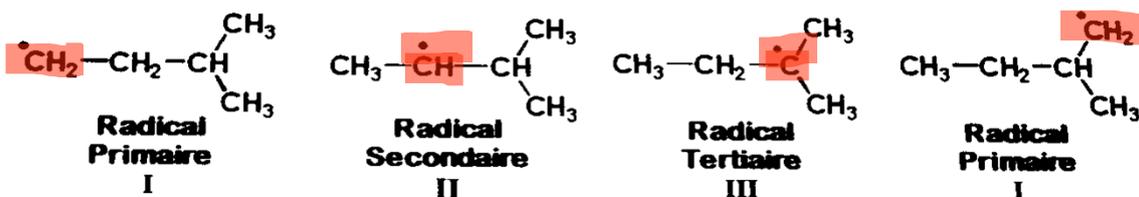
Nature des hydrocarbures :

On va utiliser le 2-méthyl-butane, et on fait la réaction d'halogénéation radicalaire.

Nature des hydrogènes :

Les quatre se forment, mais un à plus de chances de se former (car répond à des règles de stabilité plus importante), **est majoritaire**.

Les radicaux intermédiaires sont :



On parle de :

- Radical primaire car il n'est relié qu'à un substituant
- Radical secondaire car il est relié à 2 substituants
- Radical tertiaire car il est relié à 3 substituants

Les radicaux sont des espèces furtives (= très réactives), et ont une durée de vie très courte, de l'ordre de la milliseconde, et déficitaires en électrons.

La stabilité est : III > II > I. ++++

Les radicaux **III** sont **les plus stables** car il y a 3 effets inductifs donneurs qui stabilisent le radical. Il se formera le produit issu du radical III.

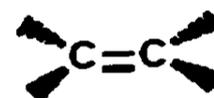
→ La réaction est favorisée pour les radicaux les plus stables (car ils ont une durée de vie la plus longue et sont donc plus probable de réagir).

Pour le concours, il faut raisonner sur le radical le plus stable qui se formera en plus grande quantité.

II. ALCENES

Ce sont des hydrocarbures avec :

- une **double liaison** C=C (σ, π), donc **insaturés** (C, H).
- 2 Carbones d'hybridation **sp²**.
- La formule brute : **C_nH_{2n}**.
- Ils peuvent être associés à d'autres fonctions : **dérivés éthyléniques**.
- **Structure plane** (6 atomes dans le même plan).

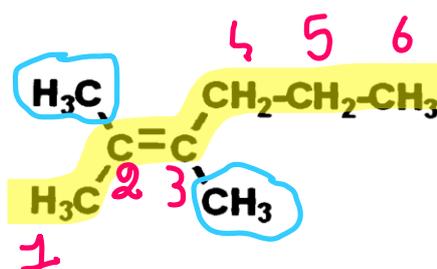


Nomenclature : terminaison (suffixe) « ène ».

CH₂=CH₂ → Ethène (éthylène)

CH₂=CH-CH₃ → Propène

2, 3 diméthylhex-2-ène

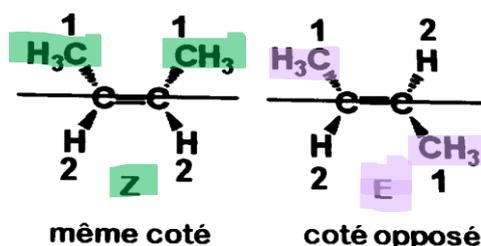


Pour l'indice de l'insaturation, on ne note que l'indice **le plus faible** : ici l'insaturation se trouve entre le carbone 2 et le carbone 3 mais il suffit de **noter « 2-ène »** pour qu'on comprenne sa position. Il faut absolument numéroté la molécule avec une numérotation **PASSANT** par la double liaison.

Je vous ai mis la numérotation des 6 carbones en rose.

Stéréoisomérisation : si chaque C est substitué par 2 substituants différents.

Ex : But-2-ène



La double liaison rigidifie la molécule. Il y a donc deux configurations, deux formes de stéréo-isomères différents, ce sont des **diastéréoisomères**.

Détermination de la configuration : **règles CIP**

On utilise à nouveau ces règles :

- On étudie séparément chaque C de la double liaison.
- On détermine pour chaque C, le 1 et le 2 selon CIP.

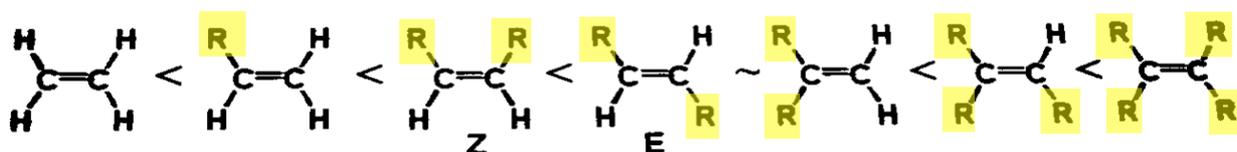
→ Si les 2 substituants prioritaires 1 sont **du même côté** de la double liaison : on a une configuration **Z**.

→ Si les 2 substituants prioritaires 1 sont **de part et d'autre** de la double liaison : on a une configuration **E**.

Attention il faut utiliser cette règle seulement si on en a besoin, c'est-à-dire seulement si on a deux substituants différents.

Stabilité : elle est fonction de la substitution de la double liaison.

Plus la double liaison est substituée, plus elle sera stable.



Réactivité :

On a une double liaison C=C : c'est une insaturation, donc on va pouvoir modifier le nuage π et former des liaisons σ , c'est une **réaction d'addition**. (= ajout de substituant(s)). C'est une structure **riche en électron**, donc **nucléophile**, et va donc **réagir avec les électrophiles**. **Une des principale réactivité des alcènes est donc l'addition électrophile.**

Le nuage π est un **point de fragilité**, et donc on aura des réactions **d'oxydation, réaction de coupure**.

Principales réactivités :

- Réaction d'addition électrophile
- Réaction d'oxydation

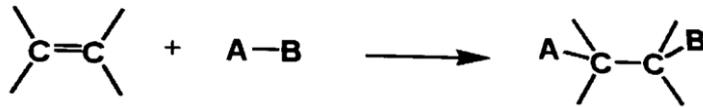
A. Réaction d'addition électrophile

→ Addition de réactifs symétriques (H_2 , X_2)

→ Addition de réactifs dissymétriques (HX, H_2O , HOCl)

Bilan :

Disparition de la double liaison, et formation de deux liaisons σ .

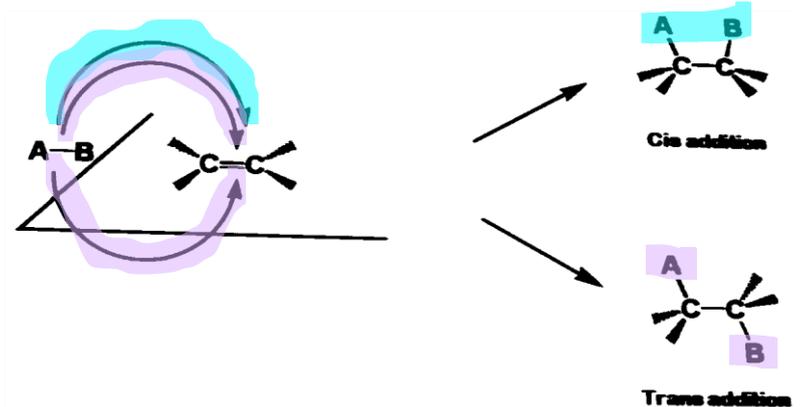
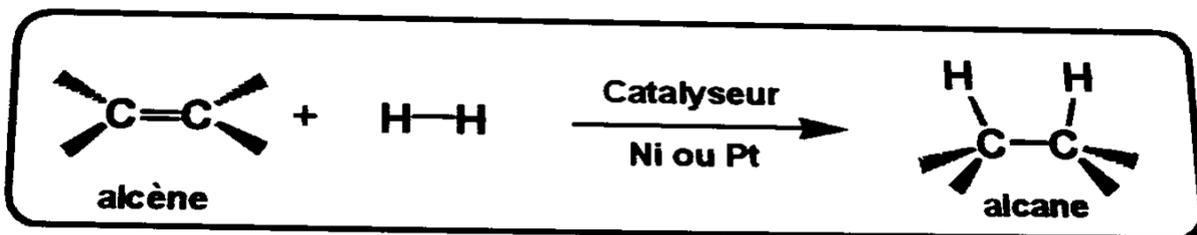
Mécanisme :

Il existe différentes variantes du mécanisme d'addition électrophile (A_E), variable selon le réactif électrophile.

Stéréochimie :

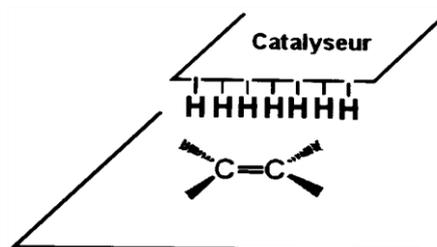
Soit A et B arrivent du même côté du plan, alors A et B seront du même côté, ce sera une **cis-addition**.

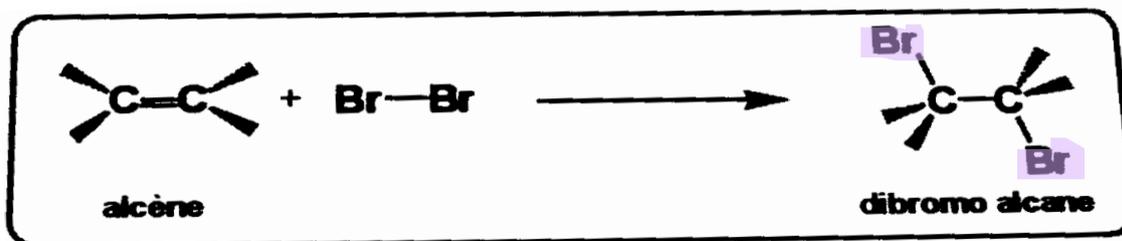
Soit A et B arrivent de deux côtés différents, alors ce sera une **trans-addition**.

**a) Réaction d'hydrogénation : symétrique**

Alcène et du dihydrogène, en présence d'un catalyseur à base de métal comme du Ni ou du Pt, **donne un alcane**.

Stéréochimie : C'est une **cis-addition** car l' H_2 est fixé sur le catalyseur métallique.

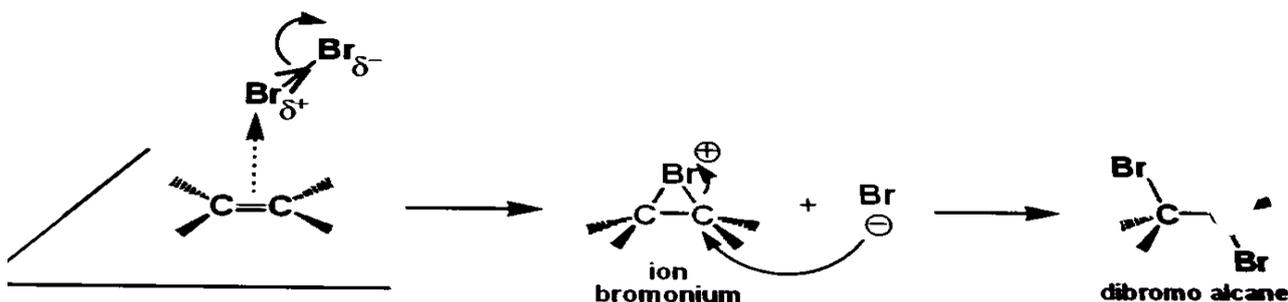
**b) Réaction d'halogénéation (X_2 : Br_2 , Cl_2 , I_2) : symétrique (principalement le Cl et Br)**



Un alcène et du dibrome forment un **dibromo-alcane**.

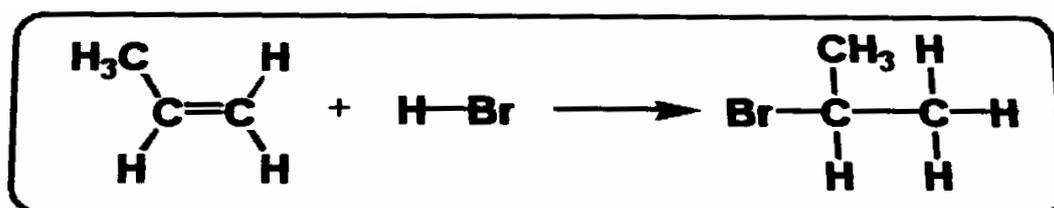
Stéréochimie : **Trans addition**.

Mécanisme :



La molécule de dibrome est polarisable. La liaison peut être polarisée par la présence de l'alcène. Le nuage π va former deux liaisons σ et va former un ion bromonium, et un ion bromure. Ceci est très instable le Br veut donc récupérer ses électrons, il va donc venir tirer les électrons des liaisons covalentes des carbones. Puis Br^- va venir se coller (du côté opposés pour des raisons de stabilité) à un carbone, ce qui va nous donner le produit final.

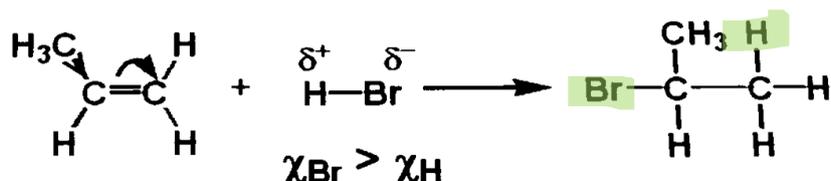
c) Réaction d'hydrohalogénéation (HX : HBr, HCl) : conditions IONIQUES



Régiosélectivité : Selon la Règle de Markovnikov ++

On obtient un seul produit.

-Cas d'un alcène dissymétrique avec un réactif dissymétrique.



Le brome est plus électronégatif que l'hydrogène. Sur l'alcène, il y a un effet inductif donneur du groupement méthyl, et donc un effet mésomère orienté. L'hydrogène est électrophile, et va se fixer sur l'endroit le plus nucléophile et inversement.

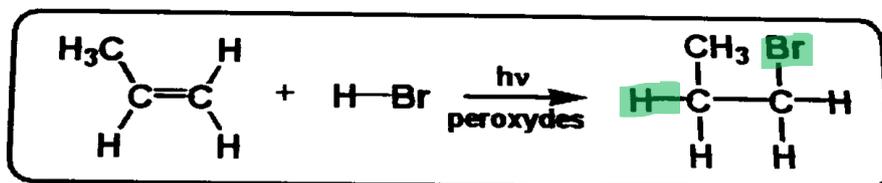
→ **L'hydrogène se fixe sur le carbone le plus hydrogéné (le carbone le moins substitué).** +++ C'est la règle de Markovnikov.

L'explication est due aux effets électroniques, et la stabilité des carbocations, on peut donc retrouver les résultats même sans se souvenir de la règle de Markovnikov d'après Pr. Terme.

Extension pour les autres réactifs dissymétriques :

→ **La partie électrophile se fixera sur le carbone le plus hydrogéné (ou le moins substitué).**

d) Réaction d'hydrohalogénéation : conditions RADICALAIRES



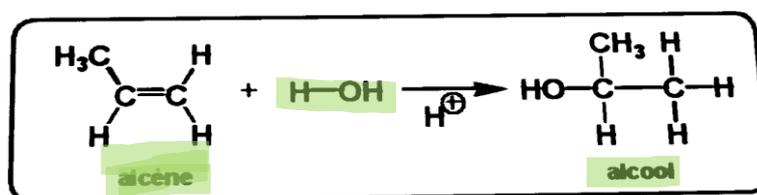
Les peroxydes sont de la forme $R-O-O-R$ et la lumière va initier l'espèce radicalaire dans le milieu réactionnel et induire une rupture homolytique. Il y a possibilité de **2 régioisomères**.

Régiosélectivité : Effet Karash +++ ou effet peroxydes ou effet radicalaire (Inverse de la règle de Markovnikov).

L'hydrogène se fixe sur le carbone le moins hydrogéné (le carbone le plus substitué).

C'est un mécanisme radicalaire qui explique de la régiosélectivité par la stabilité des radicaux intermédiaires.

Ces deux réaction d'hydrohalogénéation, permette au chimiste, selon qu'il choisisse la condition ionique ou radicalaire d'obtenir un produit ou l'autre.

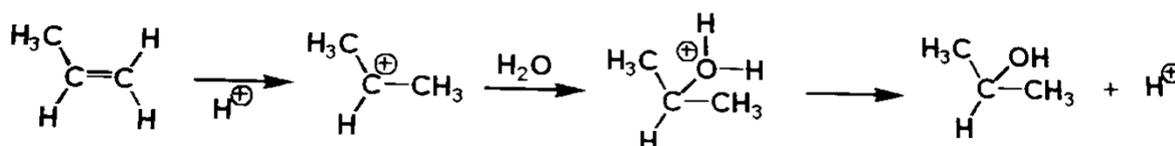
e) Réaction d'hydratation (H₂O) :

L'acide utilisé est généralement de l'acide sulfurique H₂SO₄.

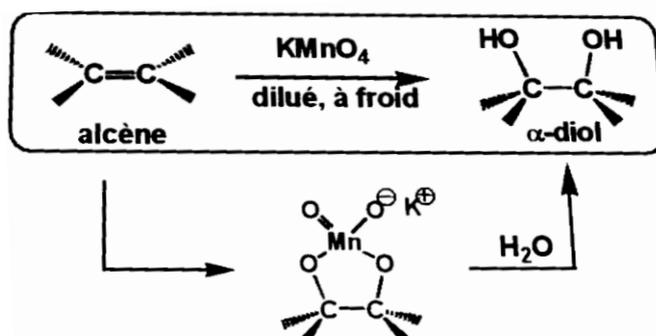
La régiosélectivité : elle répond à la règle de **Markovnikov+++** (car nous sommes dans des **conditions ioniques**) avec H₂O. $\delta^+ \quad \delta^-$
 $\text{H}-\text{OH}$

Mécanisme : passage par un **carbocation**.

L'hydrogène va se fixer sur le carbone le plus hydrogéné. L'autre carbone aura une case orbitale vide, et ce sera un carbocation, il sera d'hybridation sp², et du coup l'orbital p restante est de forme normale. L'eau viendra se fixer sur cette orbitale. Mais ceci n'est pas stable, et va se séparer d'un hydrogène, et on obtiendra le produit final



Il n'y a ni de trans, ni de cis.

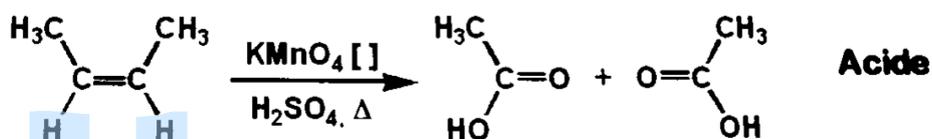
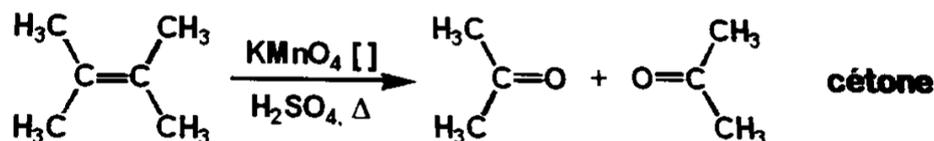
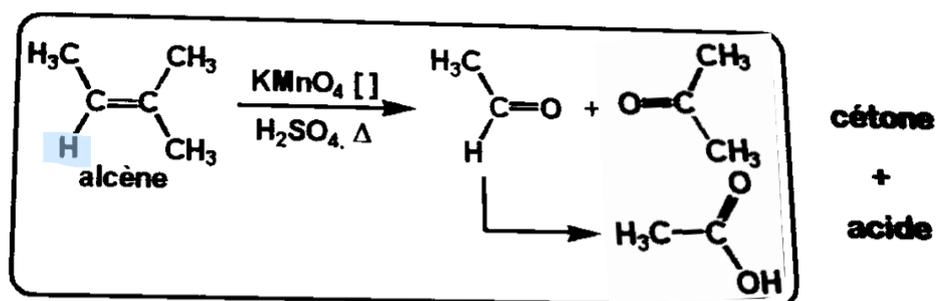
B. REACTION D'OXYDATIONa) Réaction avec KMnO₄ dilué : oxydation douce (dihydroxylation) :

Un alcène, en présence de KMnO₄ dilué à froid donne un α-diol (=un alcool avec 2 fonctions alcools).

Mécanisme :

On a une **cis-addition**. Ceci dépend de la structure **du KMnO₄**. Une réaction d'hydrolyse forme les 2 OH, et on obtient une cis-addition.

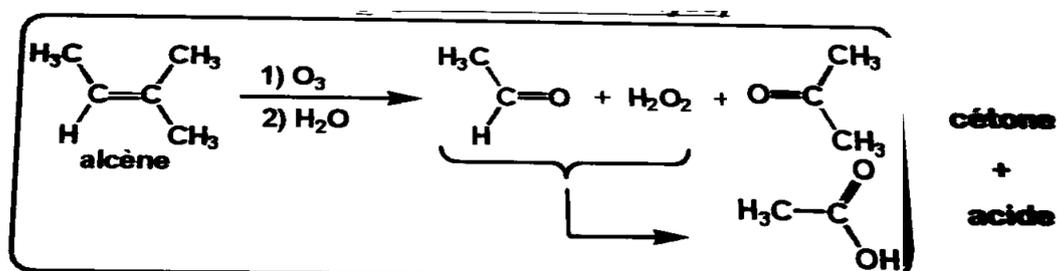
On a le même résultat avec le **tétraoxyde d'osmium OsO₄**.

b) Réaction avec un oxydant fort (coupure oxydante) – 3 possibilités:

L'aldéhyde s'oxyde (les aldéhydes en général sont TRES sensibles aux oxydants), et forme l'**acide carboxylique**. Cétone + acide carboxylique.

Ce sont des conditions violentes.

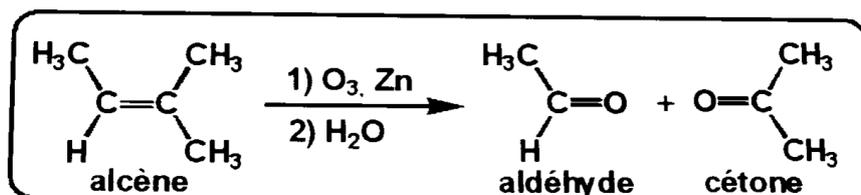
Autre réactif fort avec lequel on a le même résultat : $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 []$
 H_2SO_4

c) Réaction avec l'ozone O_3 (réaction d'ozonolyse) :

Il y a génération d'eau oxygénée (oxydant), du coup l'aldéhyde va s'oxyder, et va devenir un acide.

d) Réaction d'ozonolyse réductrice :

Il s'agit d'une ozonolyse **mais en milieu réducteur (Zn)**, ce qui permet d'obtenir un aldéhyde stable.



L'aldéhyde peut être sauvé car le **Zn va réduire l'eau oxygénée** formée et éviter l'oxydation de l'aldéhyde en acide.

III. ALCYNES

Les alcynes sont :

- Des **hydrocarbures insaturés** (C,H) avec la présence **d'une triple liaison** carbone-carbone (σ , et 2π)
- La formule brute sera : **C_nH_{2n-2}** .
- Il est associé à d'autres fonctions, ce sera un **dérivé acétylénique**.
- Les 2 atomes de carbone sont **hybridés sp**, du coup, la structure sera **linéaire** (4 atomes alignés).

On va différencier **deux types ou sous-familles d'alcynes** :

Ceux qui sont **disubstitués**



Ceux qui seront **mono-substitué**, ce seront les **alcynes vrais**.

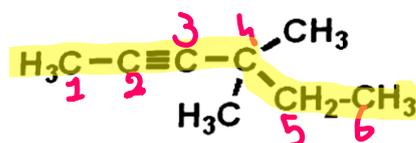


Nomenclature : Terminaison (suffixe) « **yne** ».

Ethyne (acétylène) C_2H_2 $H-C\equiv C-H$

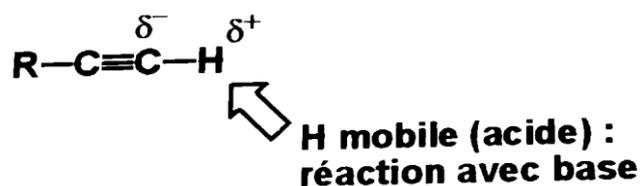
Propyne C_3H_4 $CH_3-C\equiv C-H$

4,4-diméthylhex-2-yne



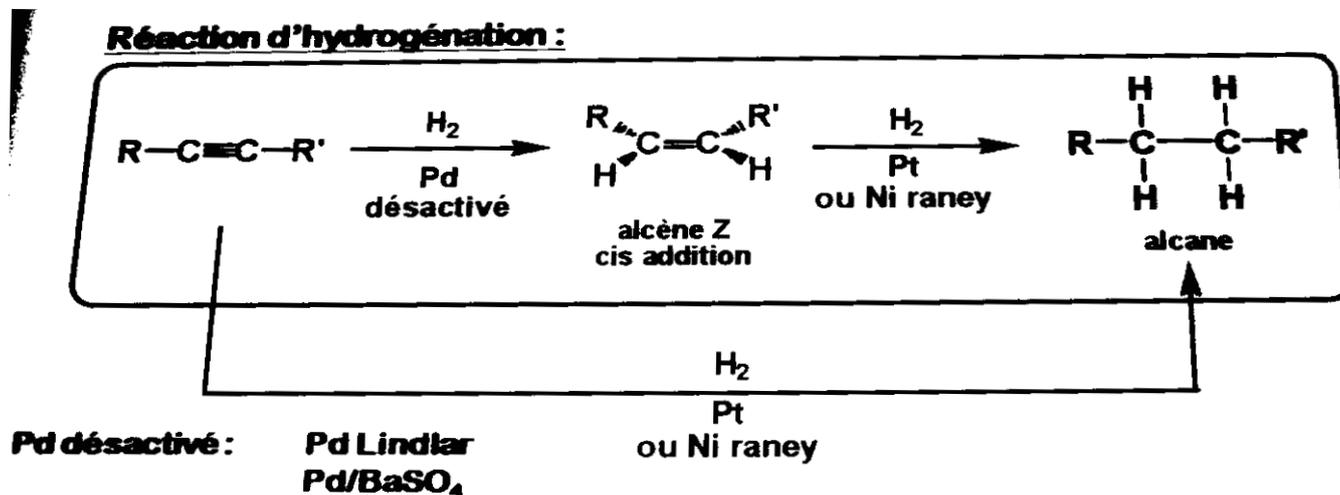
Principales réactivités :

- Réaction **d'addition électrophile**,
- Réaction **d'oxydation**,
- Réaction **propre aux acétyléniques vrais** !!! Car dans la triple liaison, il y a une liaison C-H. Le carbone sera plutôt chargé négativement. Le H sera mobile (acide) et pourra réagir avec des bases. L'H est dit **acide**.



A. REACTION D'ADDITION ELECTROPHILE

a) Réaction d'hydrogénation ++ :



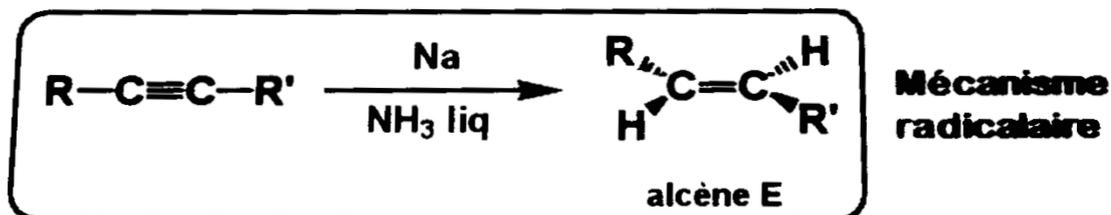
Un alcyne avec de l'hydrogène et du palladium désactivé (Pd Lindlar, Pd/BaSO₄) va permettre d'obtenir un alcène. C'est un catalyseur désactivé, et du coup va s'arrêter au niveau de l'alcène.

-Ce sera un alcène Z.

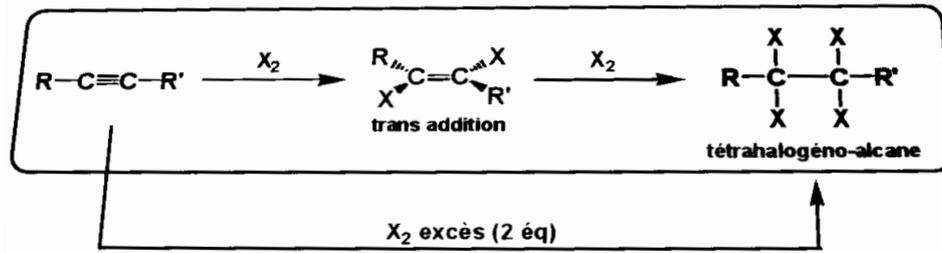
- C'est une cis-addition.

-Si on rajoute du Pt ou du Ni (Raney), cela donnera un alcane. Pour obtenir directement un alcane, on utilisera directement du Pt ou du Ni raney.

-Si on utilise comme réactif du Na avec de l'ammoniac liquide NH₃ on aura un mécanisme radicalaire, et on aura un alcène E (stéréochimie E).



b) Réaction d'halogénéation (X₂ : Br₂, Cl₂, I₂) :

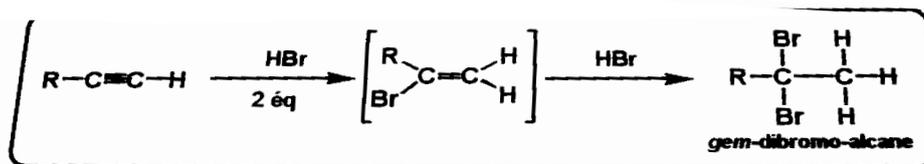


On prend un alcyne, et on met autant d'alcyne que d'halogène, et on s'arrêtera à un alcène dihalogéné, ou un dihalogénoalcène. C'est une **trans-addition**.

Si on rajoute un équivalent de X₂, on obtiendra un tétrahalogéno-alcane.

Si on met un excès, on obtient directement un tétrahalogéno-alcane.

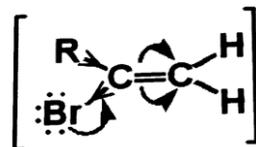
c) Réaction d'hydrohalogénéation (HX) conditions ioniques :



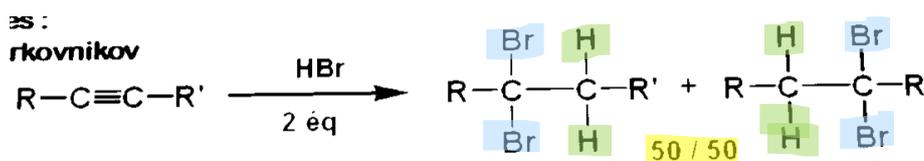
Le produit final sera un produit où les **deux bromes** sont portés sur le **même carbone**, d'où le nom de **gem**.

Régiosélectivité :

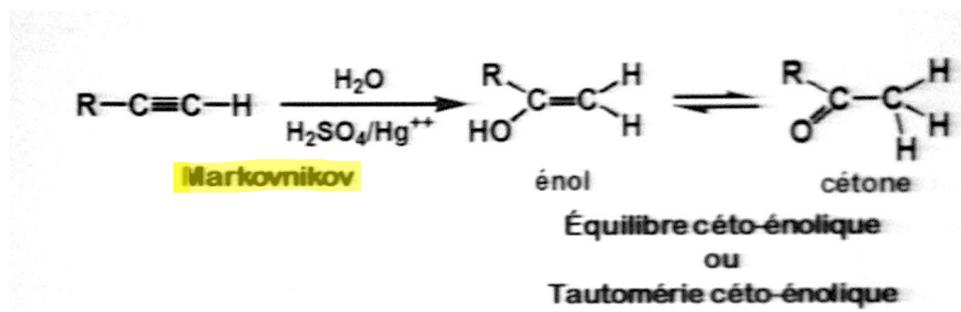
- 1^{ère} addition : règle de **Markovnikov**.
- 2^{ème} addition : **effet électronique** du R (+I) et du Br (-I, +M)



- Pour les alcyne **disubstitués** : **pas de règle de Markovnikov** car il n'y a pas d'atome plus hydrogéné que l'autre.



50/50 ! Deux produits possibles.

d) Réaction d'hydratation (H₂O) :

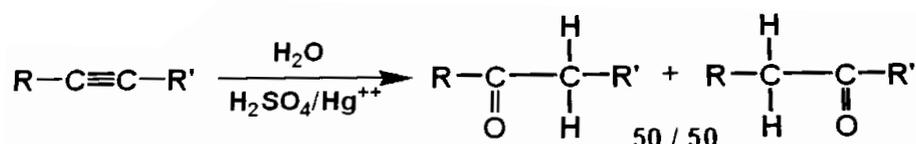
On utilise comme catalyseur de **l'acide sulfurique et des sels de mercure, ou HgSO₄, sulfate de mercure.**

Selon la règle de **Markovnikov**, on aura un **énol**. Ce composé est un alcool directement lié sur l'insaturation (sur l'alcène), il est donc très instable. Il y aura une **transformation en cétone**, **l'équilibre est fortement déplacé sur la cétone** (=la formation de cétone est largement favorisée), on parle **de tautomérie céto-énolique+++** → 99% des cas en forme de cétone.

La tautomérie est un **déplacement d'électron et d'hydrogène.**

Tautomérie céto-énolique : Largement déplacée dans le sens de la formation de la **cétone par rapport à l'énol**. On considère donc que le produit final est la cétone : c'est sur cette forme qu'il faut raisonner à l'examen.

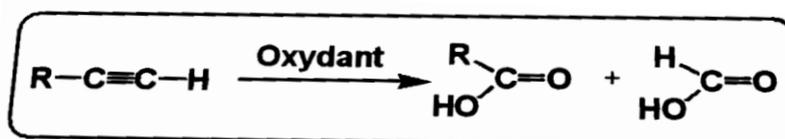
Si on s'intéresse aux alcynes **disubstitués**, il n'y a pas de règle de Markovnikov.



On aura deux énols qui se transformeront en cétone, **50/50**

B. REACTION D'OXYDATION

a) Réaction avec un oxydant fort KMnO₄[]/H⁺Δ ou K₂Cr₂O₇[]/H⁺Δ ; O₃ :



On casse la triple liaison et on l'oxyde ; **on obtient un mélange d'acides carboxyliques.**

C. REACTION PROPRE AUX ALCYNES VRAIS

a) Activation par une base ou un métal



Arrachement de l'hydrogène sous forme de proton et création d'un **ion alcynure**.

Métal : Na, Li

Base : NaNH₂ ou amidure de sodium.

b) Application

Si on le fait réagir avec du Na, on aura un **Alcynure de sodium**, qui sera **nucléophile**. Il réagira avec des espèces électrophiles (dérivés halogénés, dérivés carbonyles).

