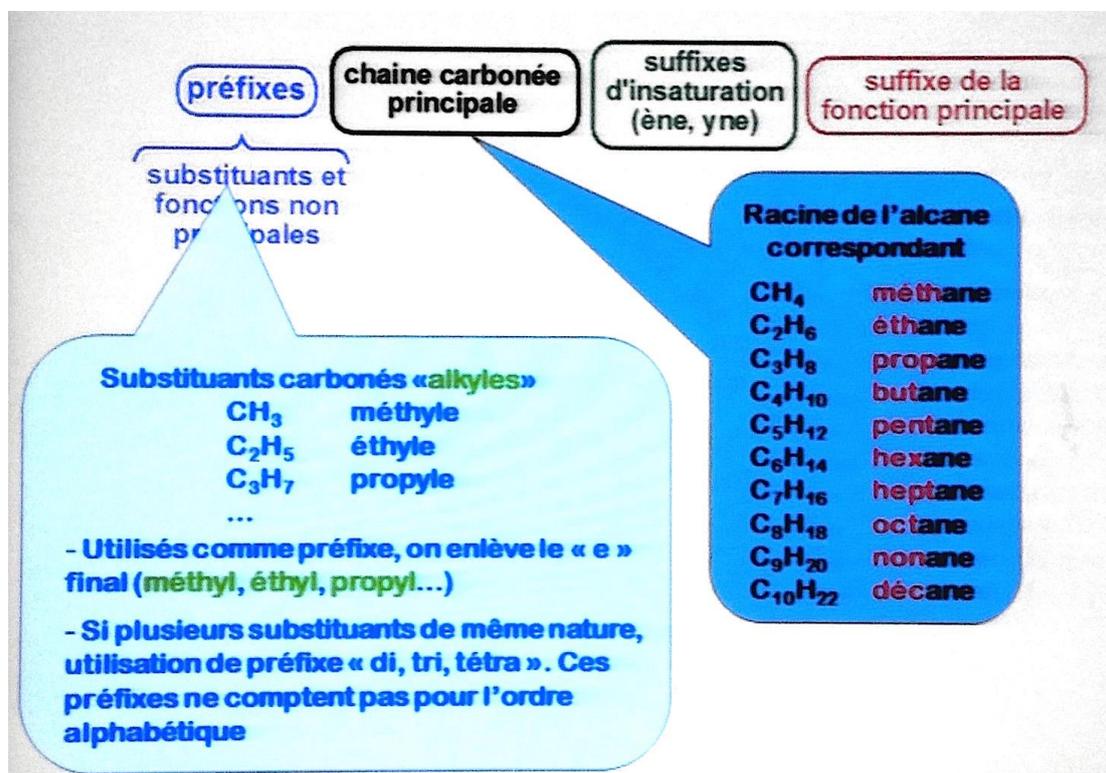


CHAINES HYDROCARBONÉES : ALCANES, ALCÈNES, ALCYNES

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**, soit tout le reste (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.



Il existe des possibilités de noms pour des chaînes avec des milliers de Carbones, les 10 premiers suffisent en P1.

	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 le **préfixe** indiqué dans ce tableau.

A noter que : l'acide carboxylique est toujours prioritaire (suffixe) et les dérivés halogénés et le nitro (NO₂) (2 dernières lignes du tableau) ne seront jamais prioritaires.

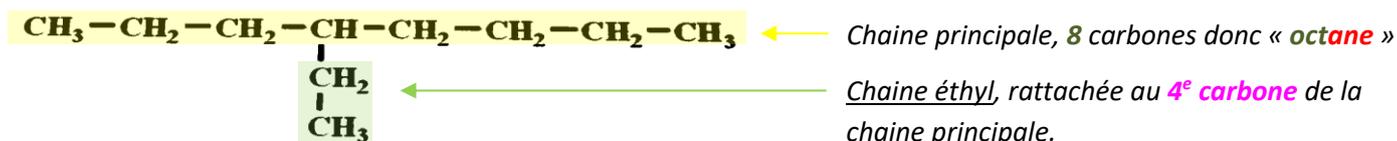
Mémo : « Ah, ces pates Carbo, Nitrile Aldente, Cet alcool, Amine, Halo, Nitro »

I. ALCANES

Ce sont aussi **des hydrocarbures saturés** (pas de liaisons multiples). On retrouve uniquement des carbones qui sont C sp^3 et des H.

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

Nomenclature : 4-éthyl**octane**



Ici 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.

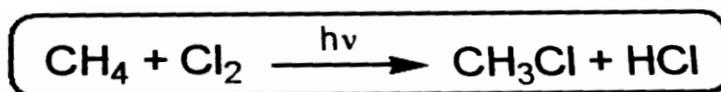
Les **liaisons sont peu polarisées** → Ce sont des **molécules apolaires**.

Les liaisons C-C et C-H sont des **liaisons covalentes 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 hv** (qui sert à initier la réaction), permettant la substitution d'un H du méthane donnant du **chlorométhane CH₃Cl**, et de l'acide chlorhydrique HCl. On observe :

- Une réaction de substitution radicalaire qui fait intervenir des radicaux libres
- Présence de sous-produits de poly halogénéation (CH₂Cl₂ ; CHCl₃, CCl₄) qui gênent à la purification. Les chimistes arrivent à diminuer la présence de sous-produits en réglant les conditions expérimentales.

On peut aussi utiliser pour initier la réaction :

- 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 ?) :

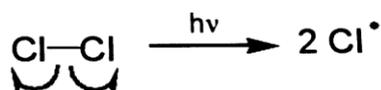
Tout mécanisme radicalaire se fait **en 3 phases**.

1. Phase d'initiation :



Déplacement d'1 é

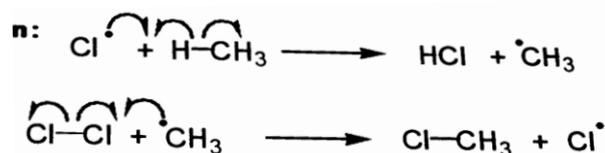
Déplacement de 2 é



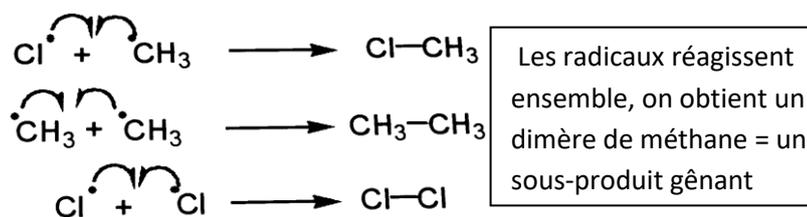
L'énergie apportée par la lumière (ou chauffage violent à 600°C) permet une **rupture (ou coupure) homolytique de la liaison Cl - Cl**, chaque électron retourne sur l'atome où il était initialement, et donne le Cl[•]. Alors que lors d'une rupture hétérolytique, le doublet part sur un seul des deux atomes.

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

Lorsqu'il y a des flèches pleines, il y a un déplacement de deux électrons, notamment lorsque c'est ionique.

2. Phase de propagation :

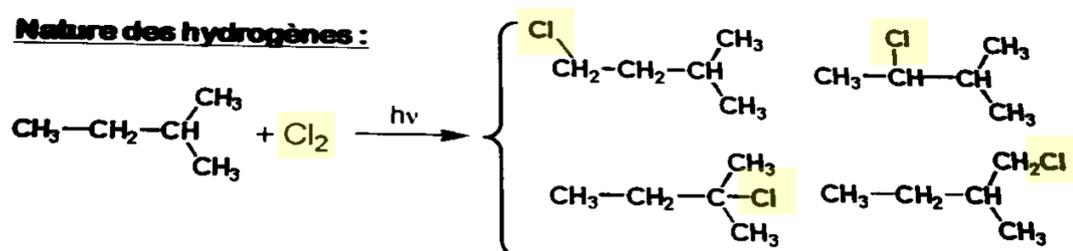
Le radical Cl[•] cherche à appairer son électron célibataire entraînant une phase de propagation où ce déséquilibre va se propager sur les autres espèces présentes dans le milieu réactionnel. Le radical récupère un électron de la liaison C – H du méthane donnant une liaison covalente et donc de l'acide chlorhydrique HCl. Le 2^{ème} électron de la liaison C-H revient sur le Carbone formant un nouveau radical CH₃[•] lui aussi réagissant avec d'autres espèces pour récupérer son électron, d'où le terme de propagation. Le chimiste ne peut pas tout maîtriser expliquant la formation de produit de poly-substitution.

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

A un moment donné, la réaction s'arrête grâce à des mini réactions faisant disparaître les radicaux notamment en les appairant les uns avec les autres. Les produits retrouvés peuvent être du chlorométhane, de l'éthane, ou du dichlore.

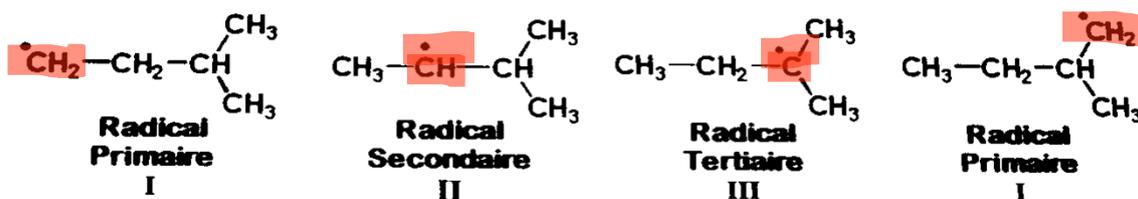
Nature des hydrogènes

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**. On raisonne sur les radicaux intermédiaires formés.

Les radicaux intermédiaires sont :



On parle de :

- Radical primaire car le carbone portant l'électron 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, atténuent son déficit en électrons et lui permettant d'avoir la durée de vie la plus longue. Il a donc plus le temps de réagir, il se formera donc le produit issu du radical III.

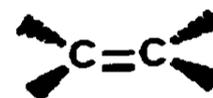
➔ La réaction est favorisée pour les radicaux les plus stables (car ils ont une durée de vie plus longue et sont donc plus probable d'avoir le temps de réagir formant ainsi le produit final).

Pour le concours, il faut raisonner uniquement 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 ils sont **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).

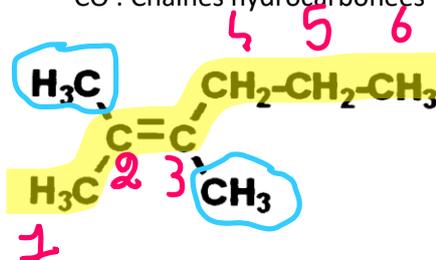


Nomenclature : terminaison (suffixe) « **ène** ».

CH₂=CH₂ ➔ Ethène (éthylène)

CH₂=CH-CH₃ ➔ Propène

2, 3 diméthylhex-2-ène

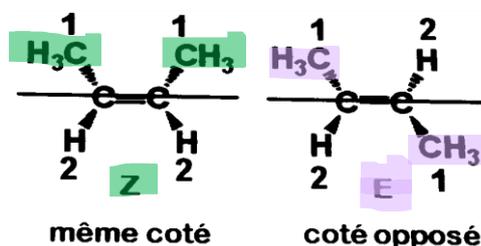


Pour l'indice de l'insaturation, on ne note que l'indice **le plus faible** : ici l'insaturation se trouve entre le carbone 2 et le carbone 3 mais il suffit de **noter « 2-ène »** pour qu'on comprenne sa position. Il faut absolument numéroté la molécule avec une numérotation **PASSANT par la double liaison**.

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

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

Ex : But-2-ène



même coté

coté opposé

La double liaison rigidifie la molécule, il n'y a donc pas de possibilité de libre rotation. Il y a donc que deux configurations possibles, 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.

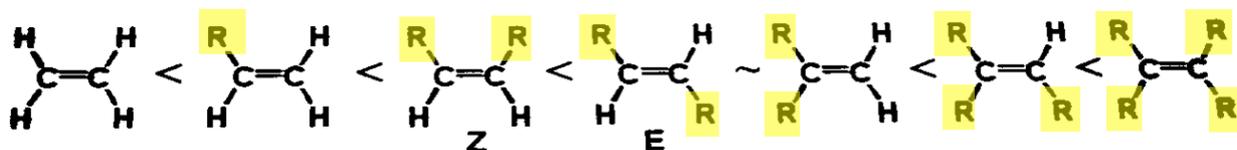
→ Si les 2 substituants prioritaires (1) sont **du même côté** de la double liaison : on a une configuration **Z**.

→ 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 substituant 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 électrons** (4 électrons au niveau de la double liaison), donc **nucléophile**, et va donc **réagir avec les électrophiles (pauvres en électrons)**. Une des principale réactivité des alcènes est donc l'**addition électrophile**.

A noter que la double liaison est très forte mais qu'une fois cassée, ce sera très facile de tout casser. Le nuage π est donc un **point de fragilité**, entraînant des réactions **d'oxydation, réaction de coupure**.

Principales réactivités :

- **Réaction d'addition électrophile**
- **Réaction d'oxydation**

A. Réaction d'addition électrophile

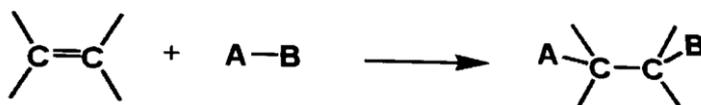
→ Addition de réactifs symétriques (H_2 , X_2)

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

Bilan :

Le réactif A-B s'additionne sur le double entraînant la disparition de la double liaison, et formation de deux liaisons σ .

Mécanisme :

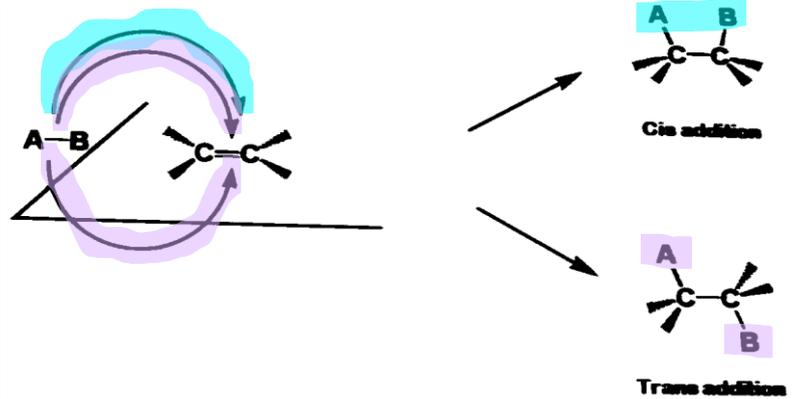
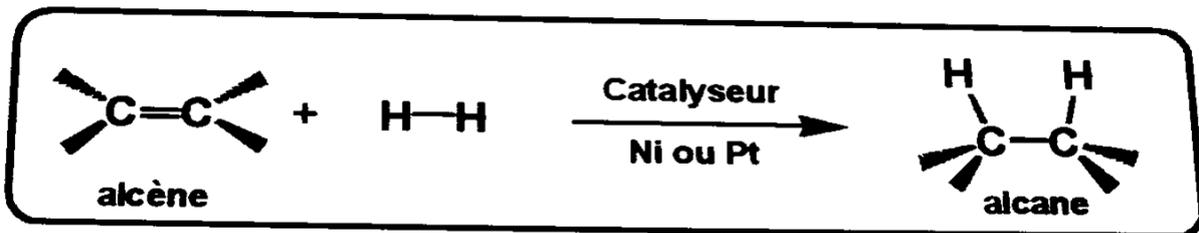


Il existe différentes variantes du mécanisme d'addition électrophile (A_E), variable selon le réactif électrophile.

Stéréochimie :

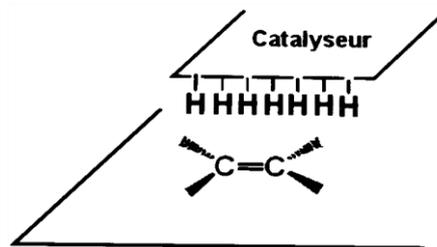
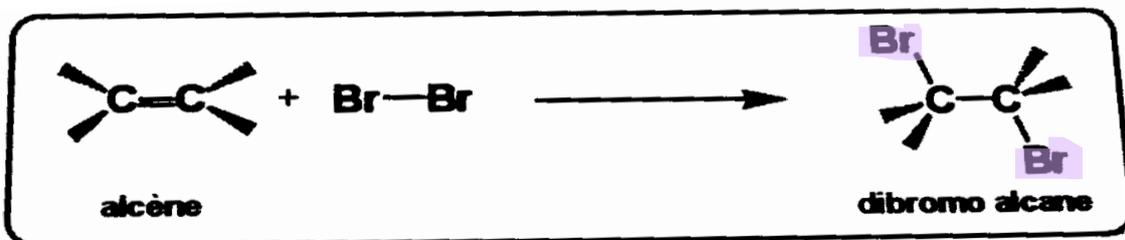
Soit A et B arrivent du même côté du plan, alors A et B seront du même côté, ce sera une **cis-addition**.

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

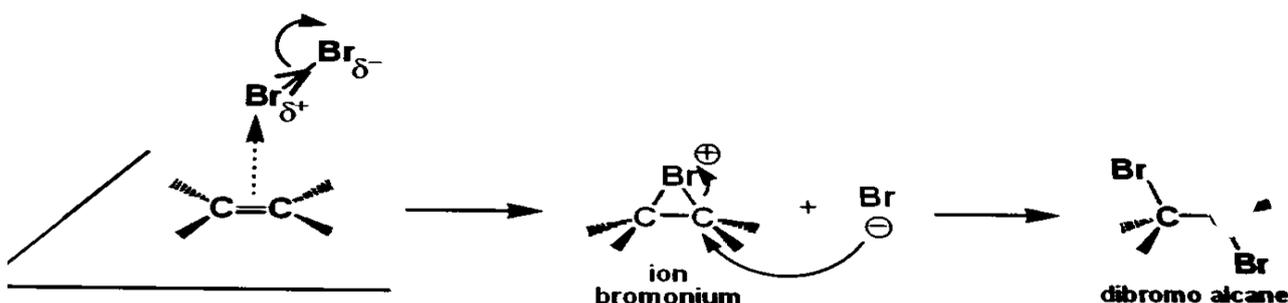
**a) Réaction d'hydrogénation : symétrique**

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

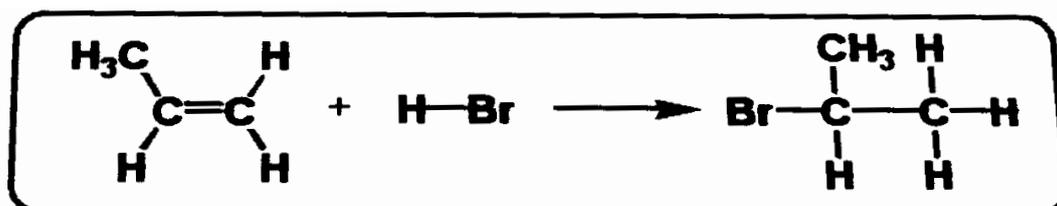
Stéréochimie : C'est une **cis-addition** car l' H_2 est fixé sur le catalyseur métallique ce qui fait que le catalyseur réagira que d'un côté.

**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 Br_2 est polarisable. La liaison peut être polarisée par la proximité avec l'alcène (s'ils sont loin, il ne se passera rien). Le nuage π va former deux liaisons σ et va former un ion bromonium, et un ion bromure. Ceci est très instable car le Br^+ veut récupérer ses électrons, il va donc venir tirer les électrons des liaisons covalentes des carbones. Puis Br^- va venir se coller (du côté opposés au premier Br pour des raisons de stabilité) à un carbone, ce qui va nous donner le produit final, le dibromo alcane.

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

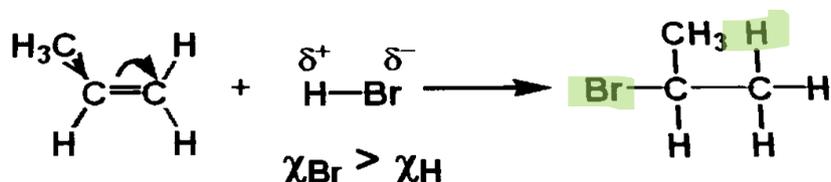
Possibilité d'obtenir 2 régioisomères, cependant 1 seul sera majoritairement formé en conditions ioniques

Régiosélectivité : Selon la Règle de Markovnikov ++

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

On obtient un seul produit.

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



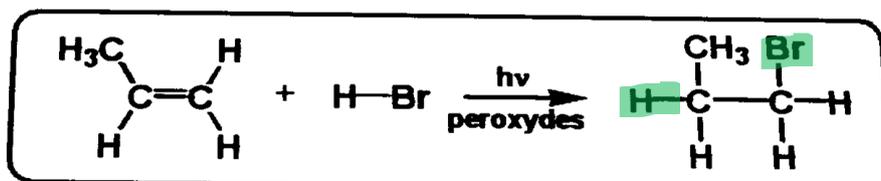
Le brome est plus électronégatif que l'hydrogène. Sur l'alcène, il y a un effet inductif donneur du groupement méthyl, et donc un effet mésomère orienté. L'hydrogène est électrophile, et va se fixer sur l'endroit le plus nucléophile et inversement.

L'explication de la règle de Markovnikov est due aux effets électroniques, et la stabilité des carbocations, on peut donc retrouver le résultat même sans se souvenir de la règle 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 (HX : Hbr, HCl) : 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.

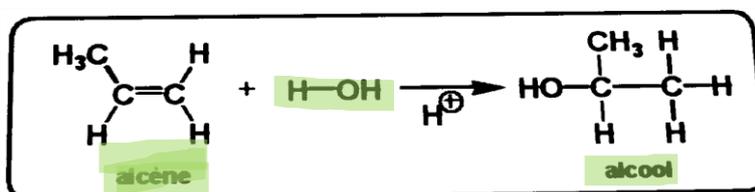
Régiosélectivité : Effet Karash +++ ou effet peroxydes ou effet radicalaire (l'inverse de la règle de Markovnikov).

L'hydrogène se fixe sur le carbone le moins hydrogéné (le carbone le plus substitué), c'est l'autre régioisomère qui est formé par rapport à la réaction de Markovnikov.

C'est un mécanisme radicalaire, l'explication de la régiosélectivité est dû à la stabilité des radicaux intermédiaires.

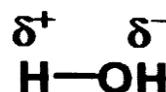
Ces deux réaction d'hydrohalogénéation permettent au chimiste, selon qu'il choisisse la condition ionique ou radicalaire d'obtenir un produit ou l'autre.

e) Réaction d'hydratation (H₂O) :



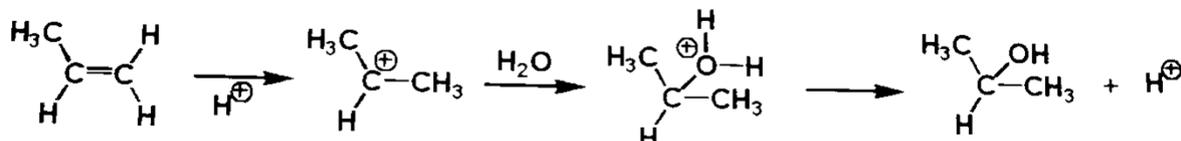
L'hydratation correspond à une addition d'eau. L'acide utilisé est généralement de l'acide sulfurique H₂SO₄.

La régiosélectivité : elle répond à la règle de Markovnikov+++ (car nous sommes dans des conditions ioniques) avec H₂O.



Mécanisme : passage par un **carbocation**.

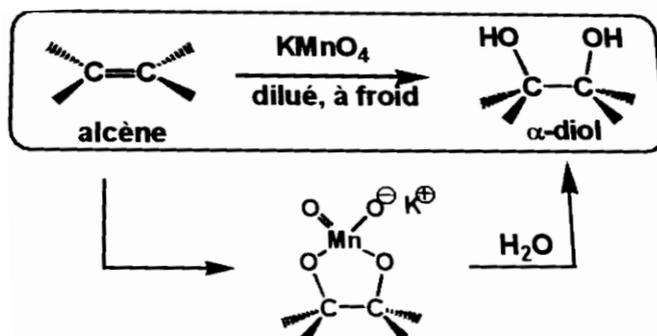
Le catalyseur acide permet à l'hydrogène de se fixer sur le carbone le plus hydrogéné. L'autre carbone aura une case orbitale vide, et ce sera un carbocation, il sera d'hybridation sp^2 , et du coup l'orbital p restante est de forme normale. L'eau viendra se fixer sur cette orbitale. Mais ceci n'est pas stable, et va se séparer d'un hydrogène, et on obtiendra le produit final



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

B. REACTION D'OXYDATION

a) Réaction avec $KMnO_4$ dilué : oxydation douce (dihydroxylation) :

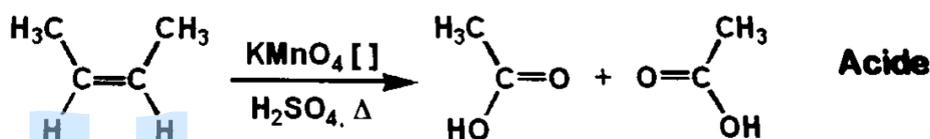
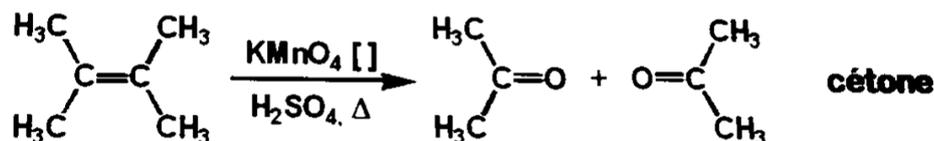
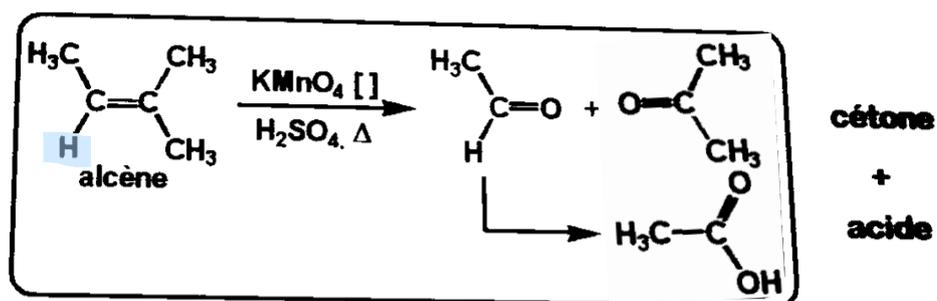


Un alcène, en présence de permanganate de potassium $KMnO_4$ dilué à froid donne un α -diol (=un alcool avec 2 fonctions alcools). A noter qu'en présence d'un alcool, le carbone d'après s'appelle le Carbone alpha.

Mécanisme :

On a une **cis-addition**. Ceci dépend de la structure **du $KMnO_4$** . Une réaction d'hydrolyse forme les 2 OH, et on obtient une cis-addition. En milieu dilué, l'eau permet de rompre les liaisons.

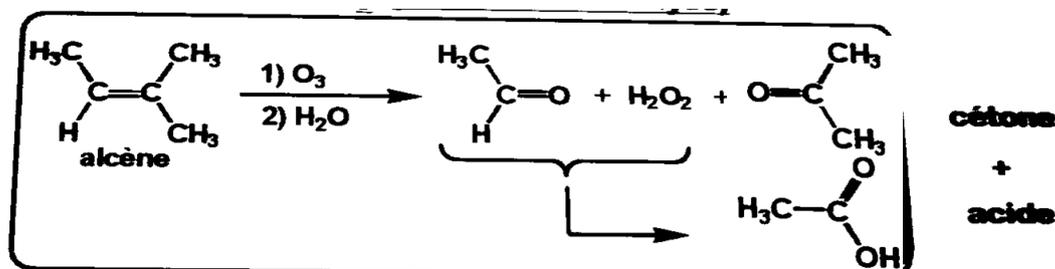
On a le même produit avec le **tétraoxyde d'osmium OsO_4** .

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**. On n'observe pas l'aldéhyde, le résultat sera donc cétone + acide carboxylique.

Ce sont des conditions oxydantes violentes.

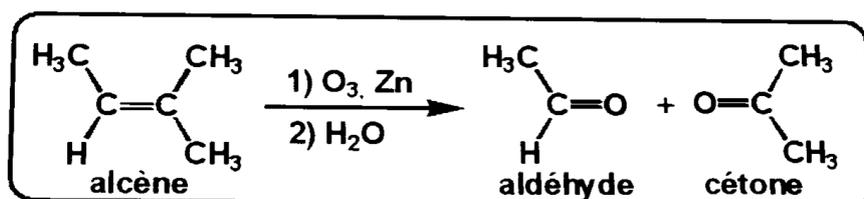
Autre réactif fort avec lequel on a le même résultat : $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 []$
 H_2SO_4

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

On lyse (coupe) la double liaison, il y a génération d'eau oxygénée H_2O_2 (oxydant), d'un aldéhyde et d'une cétone. Or l'aldéhyde sensible aux oxydants va s'oxyder, et va devenir un acide carboxylique.

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 sauvegardé car le **Zn va réduire l'eau oxygénée** formée et éviter l'oxydation de l'aldéhyde en acide.

Fin du cours du 12/09/2023

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**.

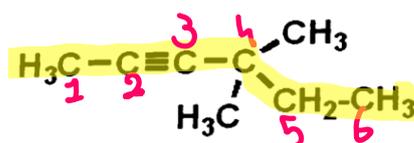


Nomenclature : Terminaison (suffixe) « yne ».

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

Propyne C_3H_6 . $CH_3-C\equiv C-H$

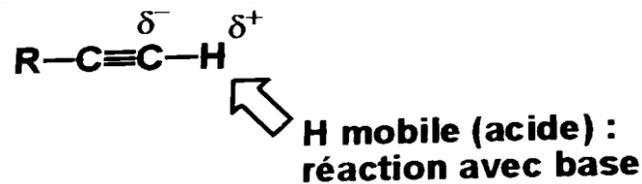
4,4-diméthylhex-2-yne



Principales réactivités :

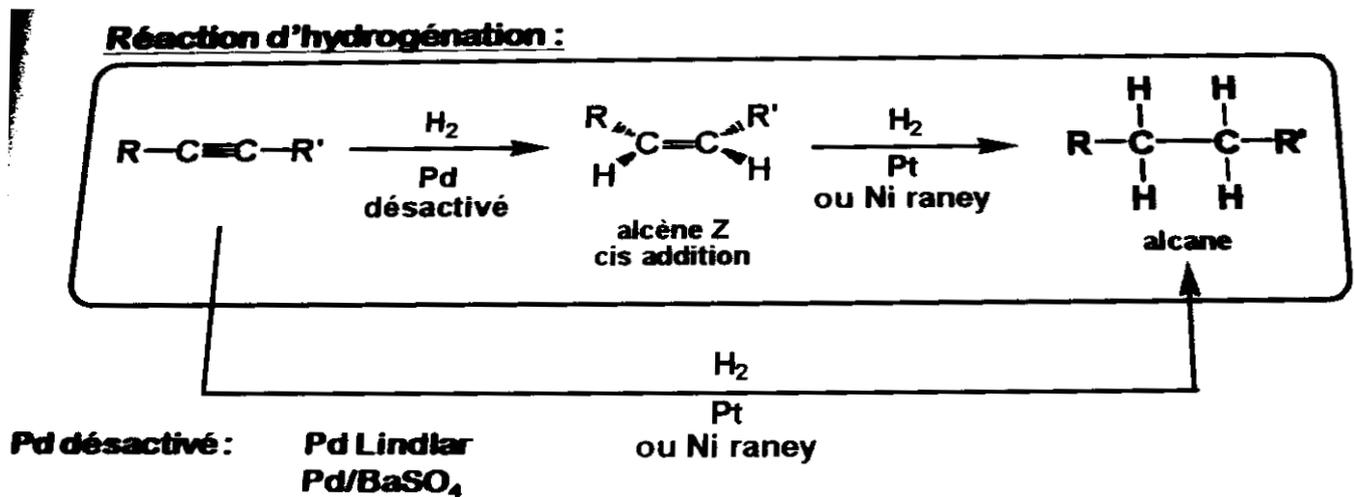
- ➔ Réaction **d'addition électrophile**,
- ➔ Réaction **d'oxydation**,

→ 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 ++ :

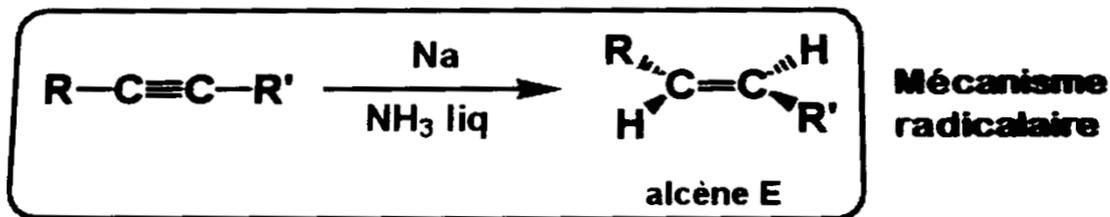


Un alcyne avec de l'hydrogène et du palladium désactivé (Pd Lindlar, Pd/BaSO₄) va permettre d'obtenir un **alcène**. C'est un catalyseur désactivé, et du coup va s'arrêter au niveau de l'alcène.

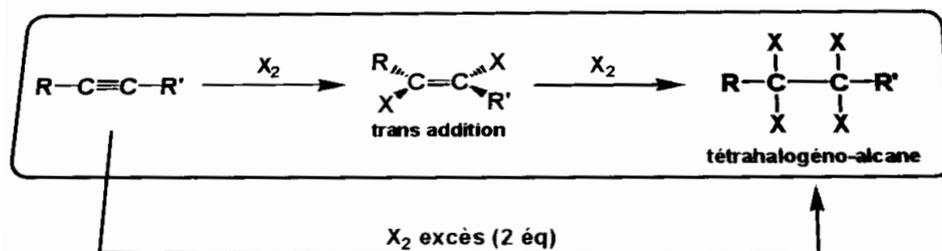
- Ce sera un **alcène Z**.
- C'est une **cis-addition**.

-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 (X_2 : Br_2 , Cl_2 , I_2) :

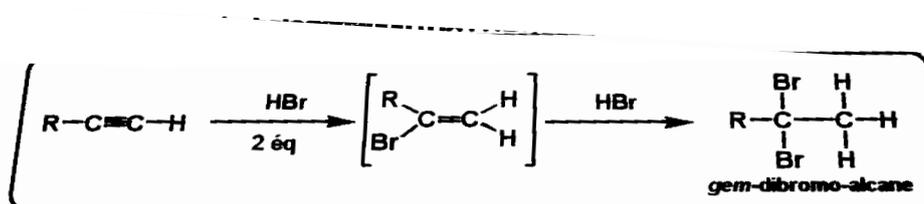


On prend un alcyne, et on met autant d'alcyne que d'halogène, et on s'arrêtera à un alcène dihalogéné, ou un dihalogénoalcène. C'est une **trans-addition**.

Si on rajoute un équivalent de X_2 , on obtiendra un tétrahalogéno-alcane.

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

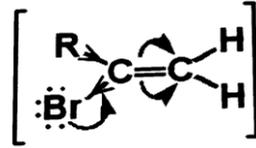
c) Réaction d'hydrohalogénéation (HX) conditions ioniques :



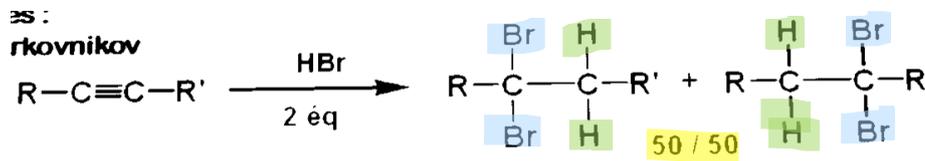
Le produit final sera un produit où les **deux bromes** sont portés sur le **même carbone**, d'où le nom de **gem**.

Régiosélectivité :

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

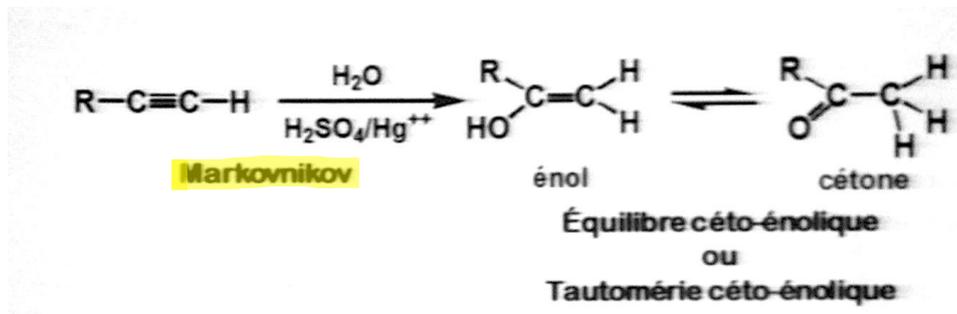


- Pour les alcynes **disubstitués** : **pas de règle de Markovnikov** car il n'y a pas d'atome plus hydrogéné que l'autre.



50/50 ! Deux produits possibles.

d) Réaction d'hydratation (H₂O) :



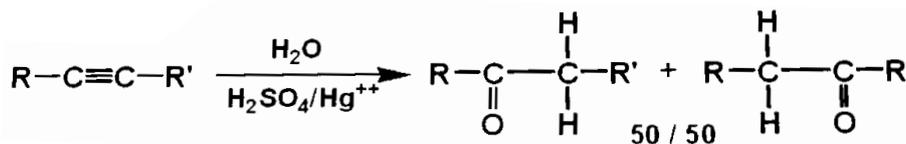
On utilise comme catalyseur de l'acide sulfurique et des sels de mercure, ou HgSO₄, sulfate de mercure.

Selon la règle de **Markovnikov**, on aura un **énon**. 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-énonique+++** → 99% des cas en forme de cétone.

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

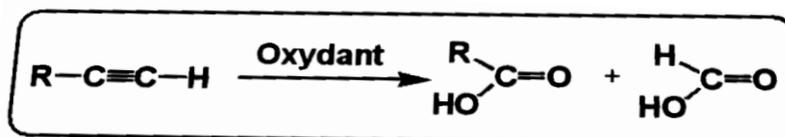
Tautomérie céto-énonique : Largement déplacée dans le sens de la formation de la **cétone par rapport à l'énon**. On considère donc que le produit final est la cétone : c'est sur cette forme qu'il faut raisonner à l'examen.

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



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

B. REACTION D'OXYDATION

a) Réaction avec un oxydant fort $\text{KMnO}_4[\text{I}]/\text{H}^+\Delta$ ou $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7[\text{I}]/\text{H}^+\Delta$; O_3 :

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

C. REACTION PROPRE AUX ALCYNES VRAISa) 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 : NaNH_2 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).

