

Chapitre 6 – Alcanes, Alcènes & Alcynes

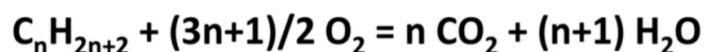


I- Réactivité des alcanes

Les alcanes sont des **hydrocarbures saturés** de formule brute C_nH_{2n+2} . Globalement, ils sont peu réactifs car ils sont **apolaires**. Ils sont surtout rencontrés dans les combustions, ou plus rarement dans les réactions de substitution radicalaire.

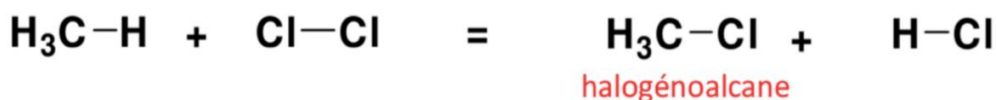
1) Réaction de combustion

Ce sont des réactions d'oxydation **très exothermiques** (qui dégagent énormément de chaleur). Le bilan global de ces combustions complètes est :



2) Réaction de substitution radicalaire

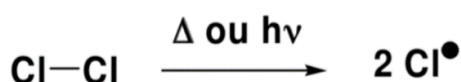
Ce sont aussi des réactions très **exothermiques** (avec un ΔG négatif) initiées soit par chauffage (Δ) soit par irradiation ($h\nu$). Ici on a l'exemple d'une chloration d'alcane qui aboutit à la formation d'un halogénoalcane et d'acide chlorhydrique HCl.



Elle a lieu en 3 étapes :

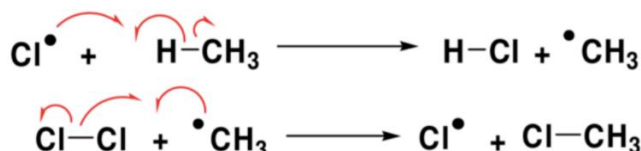
Étape A : initiation ou amorçage → formation de l'espèce radicalaire

On dissocie le dihalogène grâce à un mécanisme de **rupture homolytique** et à un **apport d'énergie**. On forme un intermédiaire radicalaire très réactif.



Étape B : propagation → formation des halogéno-alcanes

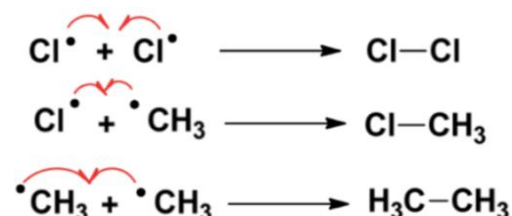
Les radicaux halogènes attaquent les alcanes, ce qui forme des radicaux alcanes et un acide halogéné. Les radicaux alcanes attaquent des halogènes, formant un radical halogène et un halogéno-alcane, et ainsi de suite. C'est une réaction en chaîne qui **s'auto-alimente**.



Étape C : terminaison → arrêt de la réaction

On obtient in fine tous les composés avec quelques produits parasites (=non souhaités, indésirables). Il y a 3 arrêts possibles par rencontre de deux espèces radicalaires :

- Formation de **dihalogène** (ici dichlore $Cl-Cl$) → indésirable
- Formation d'**halogéno-alcane** (ici $Cl-CH_3$)
→ réaction souhaitée
- Formation de **dimères d'alcanes** (ici CH_3-CH_3)
→ indésirable

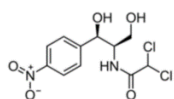


Point sur les halogéno-alcanes

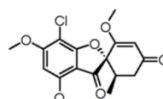
On les note souvent **RX** : R pour l'alkyle et X pour l'halogène.

X est souvent du chlore, du brome ou de l'iode, mais rarement du fluor car celui-ci possède une réactivité qui lui est propre. (*Le fluor a tellement une réactivité particulière qu'il possède une revue scientifique entièrement dédiée à sa réactivité : le Journal of Fluorine Chemistry 😊*) Les dérivés fluorés sont utilisés en anesthésie.

Les halogéno-alcanes sont des molécules majoritairement synthétiques, mais on en retrouve quelques-uns d'origine naturelle. Par exemple le chloramphénicol et la griséfuline :



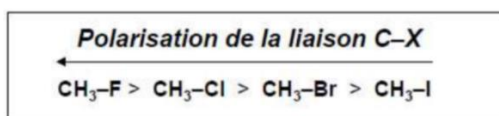
Chloramphénicol, antibiotique isolé la première fois en 1947 de *Streptomyces venezuelae*, une bactérie du genre *Streptomyces*.



Griséfuline antifongique produit par *Penicillium griseofulvum*

La liaison carbone-halogène est **fortement polarisée**. L'énergie de la liaison **croît avec l'électronégativité de l'halogène**. Elle est donc maximale avec le fluor.

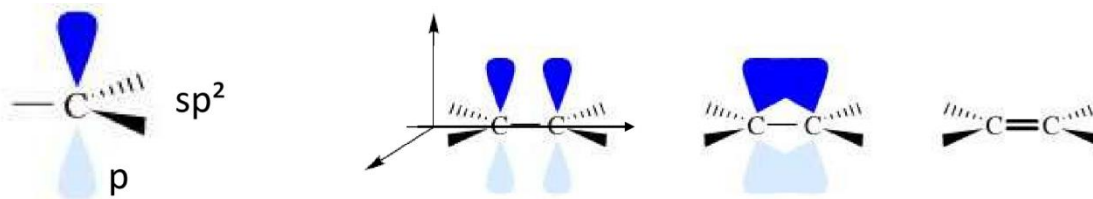
Plus la liaison R-X est longue (halogène peu électronégatif comme l'iode), plus elle sera faible en énergie et plus elle aura tendance à se rompre à ce qui en fait de très bon nucléofuge ! Ainsi en termes de **nucléofugacité** on a : **I > Br > Cl > F**



Cependant, la rupture de la liaison reste relativement facile quel que soit l'halogène. Les halogéno-alcanes sont de très bons agents alkylants, très utilisés en tant que substrat dans les réactions de **substitution nucléophile et d'élimination** !

II- Réactivité des alcènes

Les alcènes sont des **hydrocarbures insaturés** comprenant au moins une double liaison **C=C**. On les appelle aussi *hydrocarbures éthyléniques* ou *oléfines*.



Longueurs moyennes des liaisons:

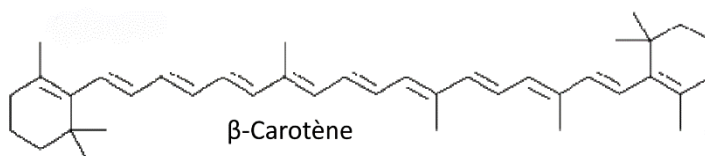
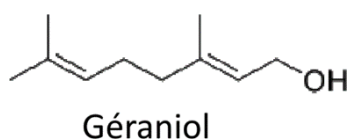
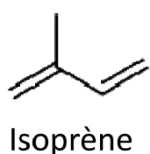
C-C	1,54 Å
C=C	1,34 Å

Energies de liaison:

	C-C	C=C	Liaison π
$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	347	615	268

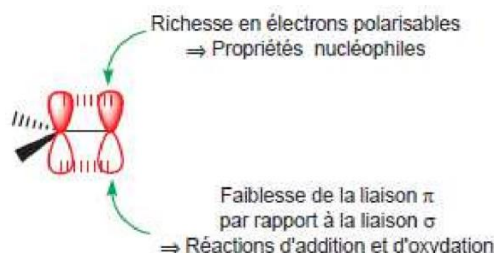
La longueur de liaison est **plus courte** donc l'énergie globale de liaison est plus importante ++
 → La réactivité des alcènes va résulter de la **fragilité du système π** .

Exemples d'alcènes issus du milieu naturel :



La réactivité des alcènes provient :

- De la **double liaison C=C** → riche en électrons, elle a des propriétés nucléophiles
- De la **liaison π qui se rompt facilement** → cela permettra des réactions d'addition et d'oxydation.



1) Addition de H-X

- Les **alcènes** sont des espèces riches en électrons qui peuvent donc faire des **attaques nucléophiles** ;
- Les **composés H-X** (= *acides halogénés comme H-Cl, H-Br, H-I, etc*) ont des propriétés **électrophiles** ;

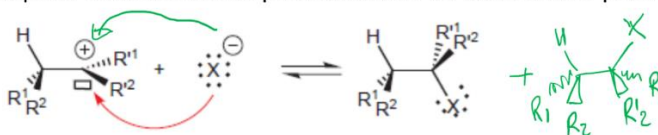
→ on va avoir des alcènes qui vont attaquer les acides halogénés, pour faire des réactions d'addition.

Mécanisme :

Première étape : l'alcène réagit avec le proton pour former un carbocation.

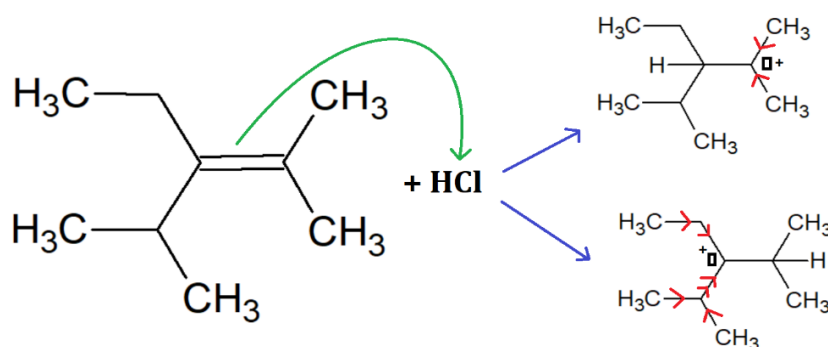


Seconde étape : l'anion halogénure nucléophile attaque le carbocation formé lors de la première étape. Le nucléophile s'additionne de part et d'autre du carbocation plan.



Lors de la première étape se pose le problème de la **régiosélectivité** (lorsqu'on se demande quel carbocation former). Pour ça, on suit la **règle de Markovnikov** : on forme le carbocation **le plus stable, soit le plus substitué** +++

Exemple pour illustrer la règle de Markovnikov (merci à M. Névraxe) :



Ici l'alcène va jouer le rôle de base et **arracher un hydrogène à l'acide halogéné** (en gros c'est une réaction acide/base). Par ce mécanisme, on va créer une case vacante sur l'un des carbones de la double liaison.

Deux produits carbocations seraient possibles, mais la **règle de Markovnikov** stipule que le **carbocation dont la case vacante est la plus substituée sera majoritaire**. C'est donc l'intermédiaire réactionnel du bas qui sera favorisé (sa case vacante est substituée par deux chaînes carbonées alors que celui du haut est seulement substitué par deux méthyls).

→ La réaction est donc **régiosélective** ++ (on choisit un côté plutôt qu'un autre)

- En présence d'eau et d'acide nucléophile comme **HCl**, le **chlore** s'additionnera à l'alcène (*c'est ce qu'on vient de voir*). Cette réaction est sous **contrôle cinétique**.
- En présence d'eau et d'acide non nucléophile comme **H₂SO₄** (il ne sert qu'à donner des protons), l'**eau** pourra s'additionner et hydrater l'alcène.

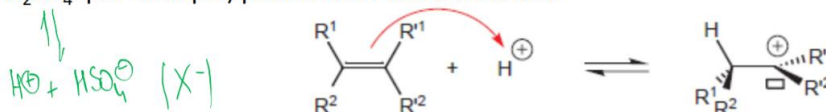
2) Addition d'eau en milieu acide

→ La première étape est **la même** que pour l'addition de H-X : activation de l'alcène par le proton (elle suit aussi la règle de Markovnikov).

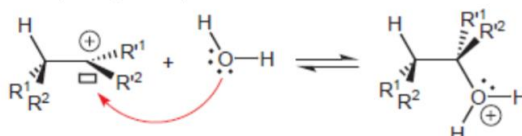
Après l'activation, l'eau grâce au doublet non liant de l'oxygène va pouvoir attaquer la case vacante. L'eau relâche ensuite un proton dans le milieu : cette réaction est **catalytique**, car le proton du début est restitué à la fin. On peut donc faire la réaction avec une **petite quantité d'acide**, vu qu'il ne se consommera pas.

Mécanisme :

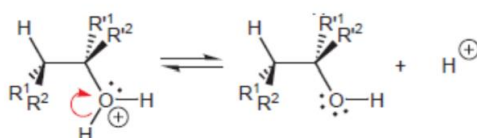
Première étape : l'alcène réagit avec le proton catalyseur ajouté au milieu (addition H₂SO₄ par exemple) pour former un carbocation



Deuxième étape : l'eau, nucléophile, attaque le carbocation



Troisième étape : L'adduit obtenu régénère le proton catalyseur par déprotonation.



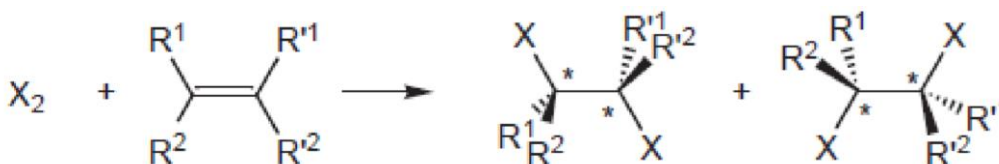
Catalyse acide : H⁺ régénéré et vitesse accélérée

14

3) Addition de di-halogènes concentrés (sans solvant)

La réaction est :

- **Totale** lorsque le **dichlore** et le **dibrome** sont utilisés
- **Incomplète** si on utilise du **diode**

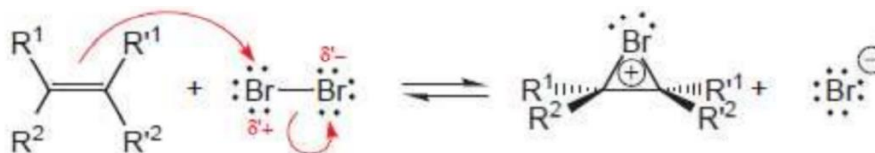


On va prendre l'exemple du **dibrome** → la double liaison de l'alcène va attaquer le brome malgré le caractère apolaire de la liaison Br-Br (*c'est dû à la force d'induction de Debye : les électrons de la liaison π vont induire une polarisation de la liaison σ Br-Br, on aura un site électrophile induit qui va subir une attaque nucléophile*).

Mécanisme :

Étape 1 : Formation de l'ion intermédiaire bromonium

L'alcène attaque le brome électrophile. La particularité avec le brome, c'est que l'on ne formera pas un carbocation mais un **ion intermédiaire bromonium ponté** +++



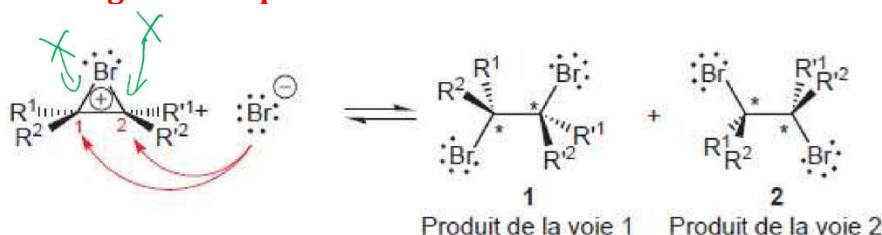
La première étape est **cinétiquement déterminante** +++

Cette particularité n'existe qu'avec l'attaque d'un **Br₂**: en effet le brome est un atome très volumineux *contrairement aux autres halogènes qui sont trop petits pour réaliser la structure pontée*. L'ion ponté stabilise la charge + par répartition de celle-ci. Cela aura des conséquences sur la sélectivité de la réaction → la formation de cet ion peut se faire soit sur le dessous ou sur le dessus, l'attaque d'un autre brome ne pourra se faire qu'en **anti**.

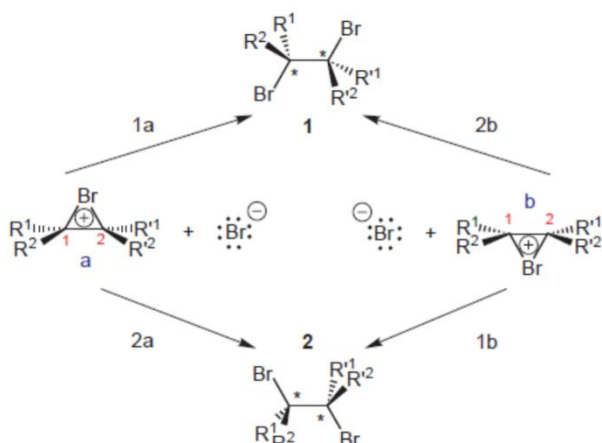


Étape 2 : Attaque de l'ion bromure (Br⁻) sur l'ion bromonium

L'attaque se fait soit à droite soit à gauche du brome déjà présent (toujours en anti) selon un mécanisme S_N2. On aboutit à un **mélange racémique** ++

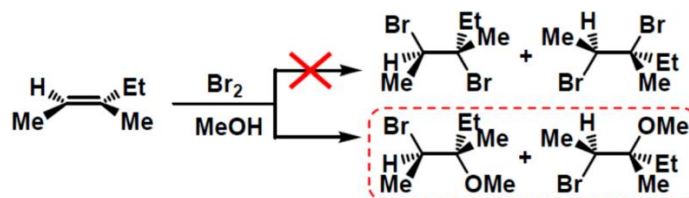


Comme on a deux bromoniums intermédiaires, l'attaque peut se faire à droite ou à gauche sur deux ions. Mais on considère que l'on forme deux produits uniquement ++



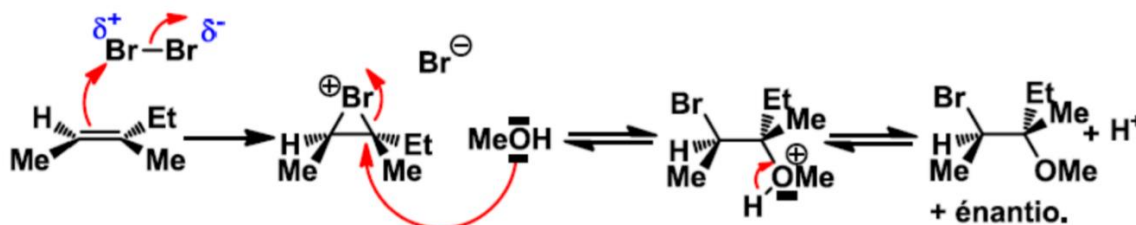
Du coup, l'addition de di-halogènes est **stéréospécifique** car on a toujours une **trans-addition** ++ (contrainte en anti).

4) Addition de di-halogènes en présence de solvant polaire protique (EtOH, MeOH, H₂O...)



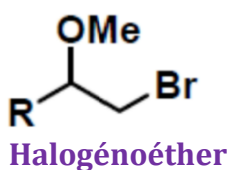
La **première étape est identique** à l'addition de di-halogènes sans solvants **mais la deuxième étape est différente** car le solvant peut entrer en compétition avec le X⁻: le solvant est moins nucléophile que le X⁻ mais il réagit majoritairement car il est **prédominant dans le milieu**. ++

Pour avoir une di-halogénéation sans parasitage, il faut utiliser un **solvant non nucléophile** (Benzène, THF, CCl₄...) ou pas de solvant comme dans le 3).

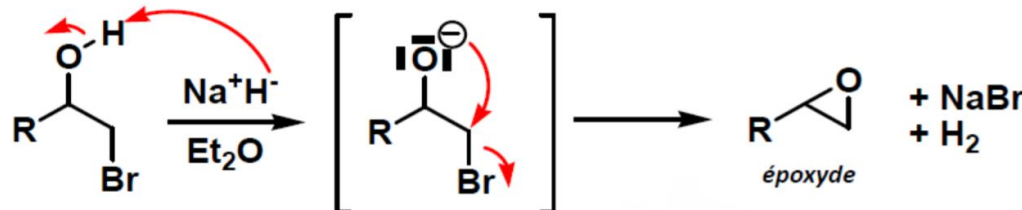


En fonction du solvant, on aura différents produits :

- En présence d'**eau** comme solvant : on obtient des **halogénoalcools**
- En présence d'**alcool** : on obtient des **halogénoéthers**



Les **halogénoalcools**, aussi appelés « **halohydrines** », sont des composés importants en synthèse organique car ils vont permettre d'accéder aux **époxydes** : en présence de base forte, on va arracher le H de l'alcool, et l'alcoolate qui en résulte fera une SN2 intramoléculaire, formant un époxyde.



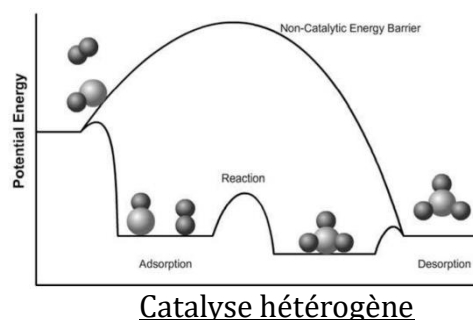
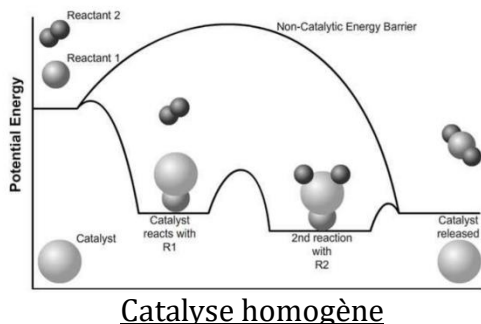
5) Addition catalytique de H₂

Point catalyse

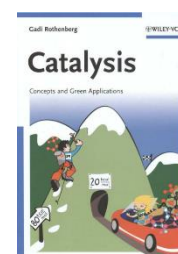
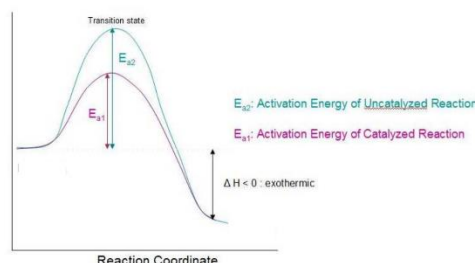
Définition de la catalyse trouvée sur internet (pas à apprendre, c'est pour que vous compreniez ce que c'est) : Accélération ou ralentissement d'une réaction chimique sous l'effet d'une substance (le catalyseur) qui ne subit elle-même aucune transformation.

Il existe 2 types de catalyseurs :

- **Catalyseur homogène** → lorsqu'il ne forme qu'une seule phase avec les réactifs : il est **soluble** dans le solvant de la réaction.
- **Catalyseur hétérogène** → lorsqu'il se trouve dans une autre phase que les réactifs : il est **non soluble** dans le solvant de la réaction.



Un catalyseur va aider la réaction à se faire : il va **abaisser l'énergie d'activation**, mais n'intervient pas en tant que produit de la réaction (on le retrouve de manière identique à la fin de la réaction). La réaction se fait ainsi de manière **plus rapide** dans des conditions normales de température.



Revenons à l'addition catalytique de H_2 : c'est une réaction **thermodynamiquement favorisée** +++.
Cependant, elle n'est pas possible sans la présence de **catalyseur**.

On utilise des catalyseurs **hétérogènes** ++ tels que :

- Le **palladium sur charbon (Pd/C)**,
- Le **Nickel de Raney (Ni Ra)**,
- Ou le **dioxyde de platine (PtO₂)**.

Cette réaction se fait **toujours en SYN** +++ (les deux hydrogènes se mettent du même côté) → *elle est donc stéréospécifique*.

Cette réaction se fait en 2 étapes :

Étape 0 : Physisorption

→ Les deux composés se rapprochent l'un de l'autre (*c'est une interaction électronique*)

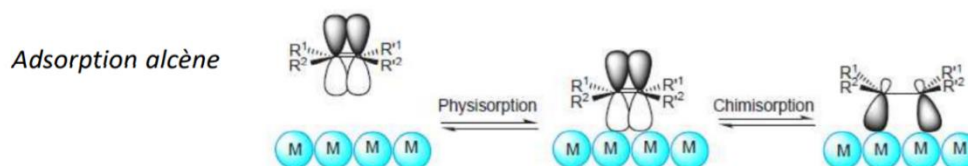
Étape 1 : Chimisorption = aDsorption

→ Elle permet d'affaiblir les liaisons. Le prof considère que c'est la première étape ++

Du point de vue mécanistique, la **chimisorption** (adsorption ≠ absorption) des réactifs sur la surface métallique joue un rôle fondamental car elle amoindrit les liaisons chimiques et déforme les molécules, les rendant ainsi plus réactives

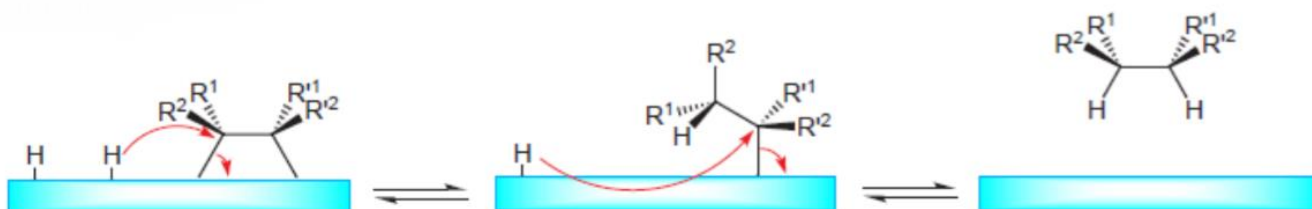


Sans catalyseur la cinétique est bloquée par la faible solubilité de H_2 dans les solvants

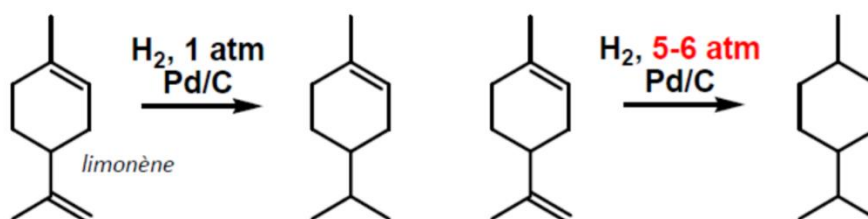


Étape 2 : Réaction

→ Lorsque l'alcène et le H_2 ont subi l'adsorption, les composés vont **réagir à la surface du catalyseur** (les liaisons ont été suffisamment fragilisées). Cela explique pourquoi l'addition se fait en **syn** : elle soit se faire dans la **même phase**, donc du **même côté** car le catalyseur est hétérogène ++



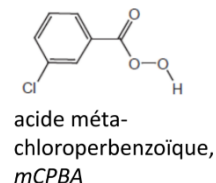
La réaction est **très sensible à l'encombrement**. Plus la double liaison est substituée, et plus la pression en H_2 nécessaire à son hydrogénation est importante. Ainsi, en modifiant la pression, on peut influencer la **régiosélectivité** de notre réaction. (Donc : la réaction est **régiosélective** et **stéréospécifique**)



- Si la liaison est **di**substituée: Pression atmosphérique suffisante (**1 atm**)
- Si la liaison est **tri**substituée: Pression > **5 atm**

6) Oxydation des alcènes : formation d'époxydes

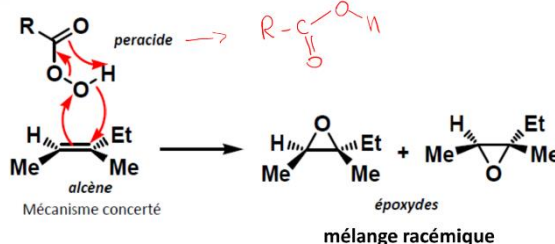
Le nuage électronique π des alcènes est sensible à l'action de nombreux **agents oxydants**. Ces mécanismes sont mal connus, mais ce qu'il faut retenir c'est qu'**alcène + agent oxydant = époxyde**. On utilise pour ces réactions des **peracides** (molécules de forme $R-CO_3H$) tels que le mCPBA.



Bilan de la réaction :



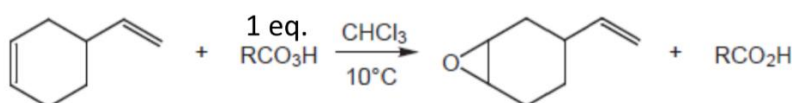
Mécanisme :



Il s'agit d'une réaction d'oxydo-réduction

La stéréochimie de la double liaison est **conservée** lors de l'oxydation (c'est donc une réaction **stéréosélective**).

En défaut d'agent oxydant, l'époxydation s'effectue préférentiellement sur la **double liaison la plus substituée** (elle est donc aussi **régiosélective**).

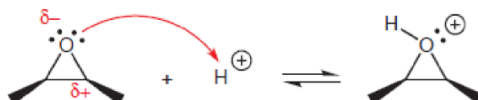


Les époxydes sont des éther-oxydes cycliques sous forme de cycles à 3 centres → ils sont **très réactifs** et constituent des **intermédiaires importants en synthèse**. La suite logique à leur formation est leur ouverture.

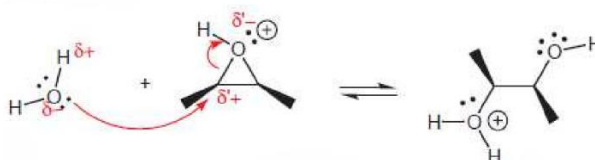
7) Ouverture des époxydes

➤ Ouverture en milieu acide

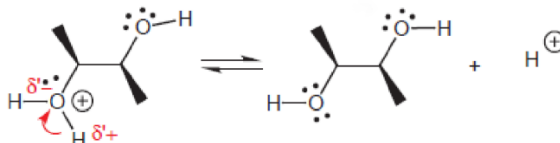
- 1) On commencera par une **activation électrophile** grâce à la capture du proton par un des doublets non liants de l'oxygène formant l'époxyde.



- 2) Une **substitution nucléophile** par l'eau peut donc avoir lieu sur l'un des deux carbones liés à l'oxygène. Cette étape est **cinétiquement déterminante** ++

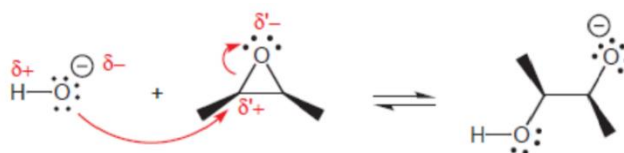


- 3) La molécule d'eau finit par **relâcher un proton** afin de reconstituer le deuxième doublet non liant de l'oxygène, donc il y a restitution du catalyseur initial → on a une **catalyse acide**.

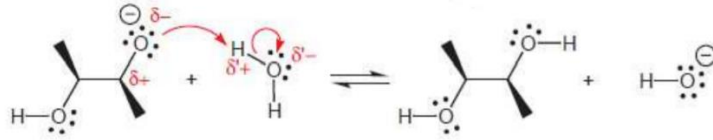


➤ Ouverture en milieu basique

- 1) Le OH^- étant un très bon nucléophile, il pourra **directement réagir via une $SN2$** (pas besoin de la première étape pour le rendre + réactif !) sur l'un des carbones liés à l'oxygène de l'époxyde.



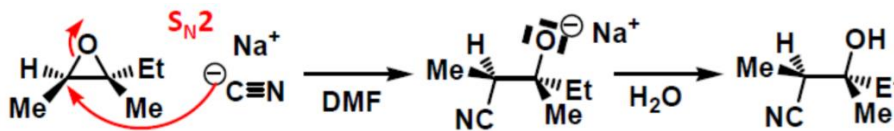
- 2) On obtient ainsi un **alcoolate** qui va **arracher un proton à une molécule d'eau**, devenir un alcool et permettre de renouveler le catalyseur du milieu (en arrachant un H^+ à du H_2O on réobtient du OH^- !)



→ Dans les deux cas (ouverture acide ou basique) : on obtient le **même produit** mais pas par le même mécanisme !

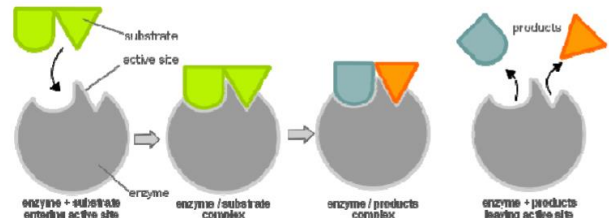
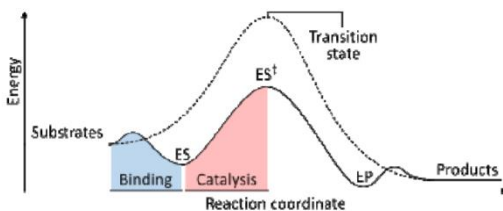
➤ Ouverture en milieu nucléophile

En présence d'un nucléophile fort, celui-ci attaque sur le **carbone le moins substitué** ++ (critère **cinétique**) selon un mécanisme de type **S_N2** . C'est très similaire à l'ouverture en milieu basique !



Point catalyse enzymatique

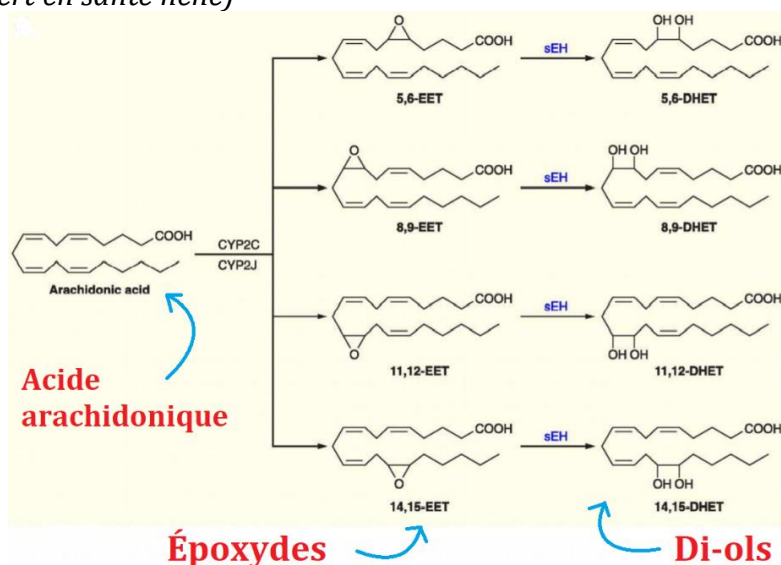
La **catalyse enzymatique** est indispensable aux organismes vivants pour l'accélération spécifique des réactions nécessaires à leur métabolisme et à la biosynthèse → c'est le même principe qu'un catalyseur chimique mais avec **une enzyme** : celle-ci baisse l'énergie d'activation de la réaction, ce qui va l'accélérer tout en restant dans des conditions douces.



Exemple : les CYP-450 époxygénases

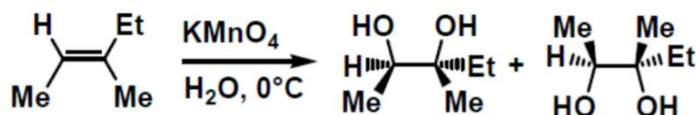
Ce sont des enzymes présentes dans le foie, qui vont permettre l'oxydation de métabolites ou de xénobiotiques (ex : alcool, nicotine).

Dans cet exemple, l'acide arachidonique qui possède des doubles liaisons va pouvoir subir une réaction d'oxydation et former des **époxydes**. Ces époxydes pourront être ouverts pour former des **di-ols** → cela rendra le xénobiotique plus soluble et permettra de faciliter son élimination ! (vous voyez, même la réactivité avancée ça sert en santé héhé)



8) Oxydation des alcènes : di-hydroxylation des alcènes et formation des di-ols

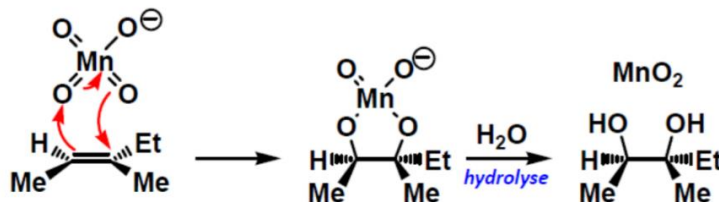
Ici, l'attaque de la double liaison par l'oxydant va permettre la formation de **deux fonctions alcools**.



On peut utiliser comme oxydants :

- Du **KMnO₄ dilué à froid** (~~≠ KMnO₄ concentré~~ attention !)
- Du **OsO₄ en conditions réductrices** (=associé à du Zn/HCl).

Mécanisme avec KMnO₄ :



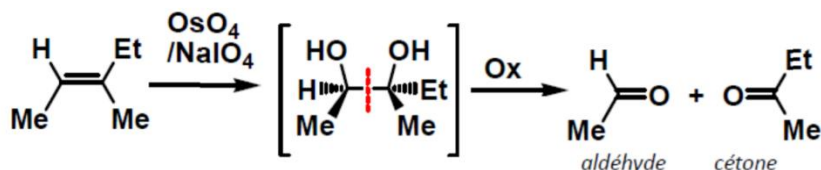
Cette réaction conduit à deux fonctions alcools qui vont se former **du même côté** de la double liaison d'où le terme de **SYN-dihydroxylation**.

Elle est donc stéréospécifique à cause de la contrainte en syn : on a une création de deux fonctions alcools du même côté par rapport à l'insaturation.

9) Oxydation des alcènes : coupures oxydantes

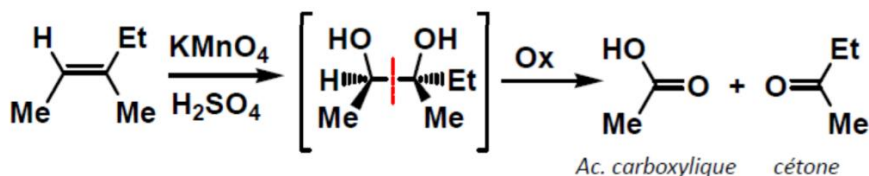
- **En présence de OsO₄ et NaIO₄ :**

Après la formation de nos diols par le OsO₄, le NaIO₄ va les cliver de manière **douce** +++. On obtient ainsi soit des **aldéhydes** (côté monosubstitué), soit des **cétones** (côté di-substitué).



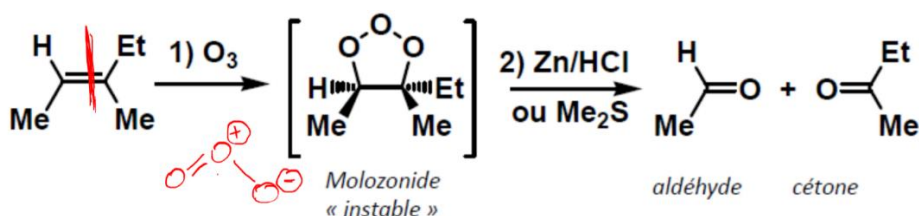
- **En présence de KMnO₄ concentré et en milieu acide :**

Le **KMnO₄** est un oxydant **très puissant** et permet de transformer les diols soit en **acide carboxylique**, soit en **cétone**. Il fera une coupure oxydante **forte** +++



- **En présence d'ozone (O₃), seul ou en milieu réducteur :**

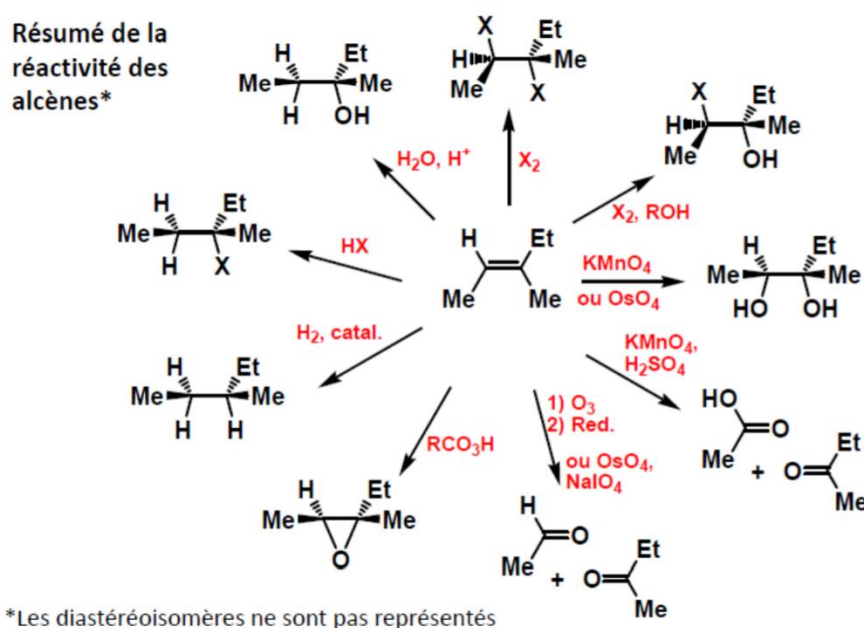
Si l'on est en **milieu réducteur** (présence de Zn/HCl ou de Me₂S) : la coupure sera **douce** et permettra l'obtention d'**aldéhyde** et de **cétone**. C'est ce qu'on voit dans la réaction ci-dessous.



Si on n'a que de **O_3 seul** (pas de conditions réductrices), la coupure est **forte** et on obtient un **acide carboxylique**. En effet O_3 seul est un oxydant très puissant !

En fait, les produits obtenus dans les coupures oxydantes sont dépendant des oxydants utilisés. Un oxydant **doux** permettra l'obtention d'**aldéhyde**, un oxydant **fort** permettra l'obtention d'**acide carboxylique** et les **deux types** d'oxydant permettent d'obtenir des **cétones** (la fonction dépend de la présence ou non d'un H).

Récap' de la réactivité des alcènes :



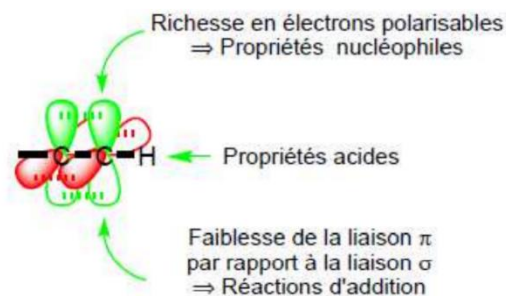
III- Réactivité des alcynes

Les alcynes se présentent sous la forme $\text{C}\equiv\text{C}$ avec la triple liaison plus courte que la double liaison. Cette liaison triple possède **deux systèmes π** , ce qui fait qu'elle est plus stable que la liaison double en raison du recouvrement latéral plus important.

De même que pour les alcènes, les alcynes possèdent des **propriétés nucléophiles** du fait de leur triples liaisons riches en électrons et de la fragilité du système π .

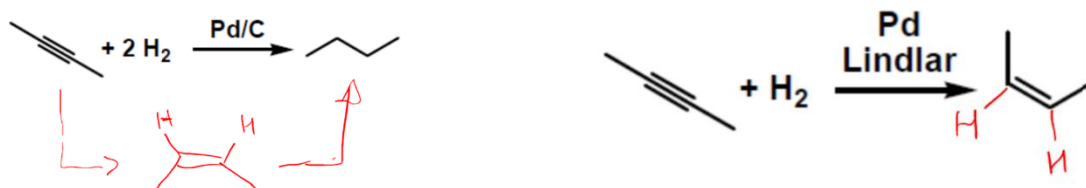
Cette fragilité du système π les rendra aussi sensibles aux réactions **d'addition**.

Enfin, à la différence des alcènes, ils possèdent également des **propriétés acides**. En effet, leur hydrogène terminal peut-être arraché par une base forte (ce n'est pas possible avec un alcène !).



→ Addition de dihydrogène en présence de Pd/C

En présence de **Pd/C** (catalyseur), la réaction est **complète** ++ et l'on passera de l'alcyne à l'**alcane**.



Cependant si l'on prend un Pd/C dit « **empoisonné** » (**Pd de Lindlar**), on peut stopper la dihydrogénation à l'alcène car l'activité du catalyseur sera limitée. On formera toujours des **alcènes Z** +++ car la dihydrogénation est une **SYN-addition** !

La dihydrogénation des alcynes est donc stéréospécifique du fait du placement des deux H en SYN.

C'est fini !

J'ai pas de place pour faire des dédis malheureusement ☹

Bon courage à tous !