

CHAPITRE 6

Les alcanes

PLAN

Structure
Propriétés physiques et spectroscopiques
Propriétés chimiques

OBJECTIFS

- Connaître les réactions de substitution radicalaire
- Aborder les notions de régiosélectivité et de réaction stéréospécifiques.

STRUCTURE

Les **alcanes acycliques** sont également nommés **hydrocarbures saturés acycliques**. Leur formule brute est de la forme C_nH_{2n+2} . Ils peuvent être linéaires, comme dans le cas de l'hexane, ou ramifiés, comme dans le cas du 2-méthylbutane ou du 2,2-diméthylpropane.

Dans un alcane, un carbone portant trois atomes d'hydrogène (CH_3) est dit **primaire**, avec deux (CH_2) ou un (CH) hydrogène, il est dit respectivement **secondaire** ou **tertiaire** et s'il ne porte aucun atome d'hydrogène il est dit **quaternaire**. Les hydrocarbures cycliques portent le nom de cyclanes.

Les alcanes existent dans les gaz naturels ou dans le pétrole. Il faut mentionner la formation de gaz de type alcane dans les mines de charbon (grisou).

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET SPECTROSCOPIQUES

Le méthane, l'éthane, le propane et le butane sont gazeux. À partir du pentane, les alcanes sont liquides. Pour les termes les plus élevés, on a des huiles appelées **huile de vaseline**. À partir de 16 atomes de carbone les alcanes sont des solides qui constituent la **paraffine**.

Les alcanes sont des molécules très peu polaires et insolubles dans l'eau (on dira qu'un alcane est hydrophobe). Les molécules solubles dans les alcanes sont dites **lipophiles**. Les faibles interactions moléculaires impliquent de faibles valeurs de la densité (0,85 au maximum).

Les bandes d'absorption caractéristiques des alcanes en spectroscopie infrarouge correspondent aux vibrations de valence des liaisons C-H se situent entre 2 850 et 3 000 cm^{-1} .

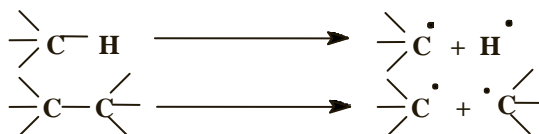


En RMN rappelons que le déplacement chimique des protons du groupement méthyle se situe aux alentours de 0,9 ppm alors que les protons des groupements méthylène (CH_2) et méthine (CH) sont plus déblindés et résonnent respectivement autour de 1,25 et 2 ppm.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

a) Généralités

Les liaisons dans les alcanes sont très peu polaires car il y a une très faible différence d'électronégativité entre le carbone et l'hydrogène. Les alcanes sont donc très stables (à l'exception des petits cycles) et, étant donné la faible polarité des liaisons, les ruptures seront principalement homolytiques avec formation de radicaux :



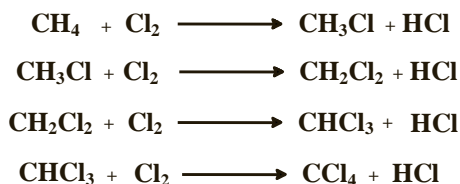
b) Halogénéation des alcanes

Un dihalogène X_2 tel que le dichlore ou le dibrome et un alcane (**RH**) mis en présence de lumière ou d'un inducteur de radicaux mènent à une substitution radicalaire (S_R) dont le bilan est :



On observe en fait des réactions successives menant à des mélanges de dérivés mono et polyhalogénés. Ainsi, avec le méthane, on observe un mélange de monochlorométhane, de dichlorométhane (chlorure de méthylène), de trichlorométhane (chloroforme) et de

tétrachlorométhane (tétrachlorure de carbone) ainsi qu'un dégagement de chlorure d'hydrogène :

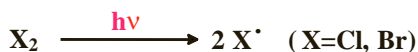


Comme lors de nombreuses réactions radicalaires, ce processus comprend trois phases : l'initiation, la propagation et la terminaison.

Phase d'initiation

Il y a création d'un premier radical libre par rupture homolytique d'une liaison. Dans le cas présent, il y aura rupture de la liaison σ entre les deux halogènes, celle-ci ayant une enthalpie plus faible que l'enthalpie de rupture de la liaison C-H ($243 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour Cl_2 et $192 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour Br_2).

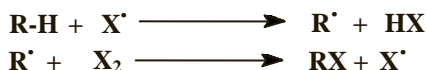
Le premier mode d'initiation des radicaux consiste à irradier le milieu par de la lumière (induction photochimique). Les halogènes étant colorés, la transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$ se fera facilement avec de la lumière visible. Le bilan énergétique de la liaison étant antiliant, sa rupture se fera alors facilement pour mener aux radicaux :



L'initiation est aussi possible thermiquement en présence d'initiateurs de radicaux comme les peroxydes de formule générale ROOR.

Phase de propagation

Cette phase correspond à l'action du radical X^\bullet formé précédemment sur l'alcane RH.



À la fin du processus, le radical X est régénéré et réagit à nouveau sur l'alcane.

Phase de terminaison ou de rupture

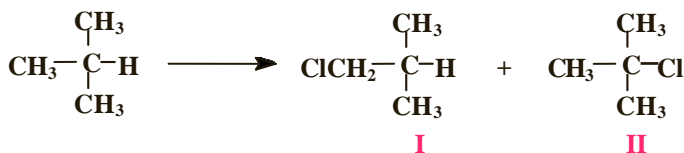
Celle-ci se fait par épuisement des réactifs ou par une ou plusieurs des réactions suivantes :



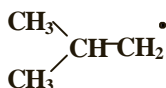
Le mécanisme étant décrit, il reste à déterminer les différents paramètres réactionnels de cette réaction. Tout d'abord, il est utile d'analyser **l'influence de la nature de l'halogène**. Le difluor F_2 donne des réactions beaucoup trop violentes et mène à des réarrangements, voire même à une dégradation totale ou partielle de l'alcane de départ. Le diode I_2 , quant à lui, a une réactivité beaucoup trop faible pour mener à une conversion significative. Dans la pratique, on effectue surtout des chlurations ou des bromations. L'analyse des enthalpies de réaction montre que **le dichlore est plus réactif que le dibrome**, par contre ce dernier, en réagissant sur un alcane, confère à la réaction une plus grande **régiosélectivité**.



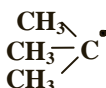
Considérons la monochloration du 2-méthylpropane.



A priori deux composés peuvent se former, le 1-chloro 2-méthylpropane (I) et le 2-chloro-2-méthylpropane (II). Sur le produit de départ il y a 9 sites primaires et 1 site tertiaire. Statistiquement on devrait donc avoir 90 % de composé I et 10 % de composé II, or à température ambiante, le rapport [I]/[II] a pour valeur 1,78. Il y a donc une plus grande quantité d'halogénure tertiaire par rapport à la valeur statistique. La réaction est donc **régiosélective**, c'est-à-dire que le composé tertiaire se forme préférentiellement¹. L'étude de la phase de propagation montre que le composé I est issu du radical primaire de type isobutyle ; alors que II est issu du radical tertiaire de type tertibutyle.



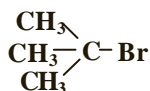
isobutyle



tertibutyle

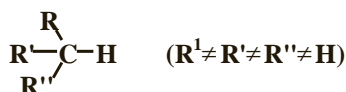
1. D'une manière générale, une réaction qui s'effectue sur un seul site alors que plusieurs réactions sont possibles est dite **régiosélective**.

Ce dernier radical étant le plus stable (voir chapitre 3) le composé II se formera plus rapidement ($v_{II}/v_I = 1\ 250$). En faisant agir le brome sur le même substrat on observe presque exclusivement la formation du composé tertiaire.

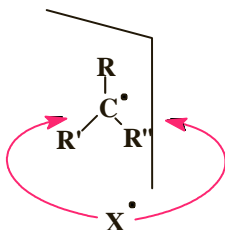


On dira que le brome implique une plus grande **régiosélectivité** que le chlore.

Le dernier point que nous nous proposons d'aborder est l'étude de la **stéréochimie** de cette réaction. Considérons un alcane portant un carbone asymétrique :



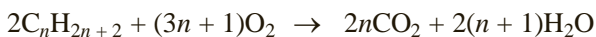
Expérimentalement, la réaction du chlore ou du brome sur un tel alcane conduit à la formation d'un mélange racémique. Comme nous l'avons vu précédemment l'étape déterminante de la propagation est la formation d'un radical présentant une géométrie plane (chapitre 3).



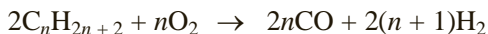
Le radical halogène X pourra donc se fixer d'une manière équiprobable d'un côté ou de l'autre du radical alkyle. En partant d'un alcane optiquement actif on obtiendra donc un mélange racémique de composés monohalogénés. La réaction n'est pas **stéréospécifique**.

c) Oxydation des alcanes

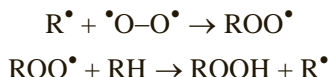
Comme tout composé organique un alcane peut se dégrader en présence d'oxygène. Dans ce cas, la réaction est fortement exothermique. La combustion des alcanes est la réaction de base des moteurs à explosion :



Avec un défaut d'oxygène (chapitre 1) il y a formation d'oxyde de carbone :



En milieu radicalaire par contre un alcane **RH** pourra former des radicaux du type R^\bullet qui réagiront avec le dioxygène par une réaction en chaîne radicalaire :



L'hydropéroxyde formé **ROOH** est instable mais ces composés constituent souvent des agents d'oxydation irremplaçables.

Enfin mentionnons que de nombreux **enzymes** tels que les **oxygénases** sont capables d'oxyder à des degrés divers les alcanes.

d) Décomposition thermique des alcanes

En absence d'air la décomposition des alcanes ou **pyrolyse** a lieu à température élevée ($> 700\text{ }^\circ\text{C}$) en raison de la stabilité des liaisons carbone-carbone et carbone-hydrogène. Ces coupures sont en général homolytiques. Il en résulte la formation d'un mélange complexe d'alcanes plus légers ramifiés (**crackage**) et/ou d'alcènes (**reforming**).



POINTS-CLEFS

- Les alcanes sont des composés naturels gazeux liquides ou solides extraits de gaz naturels ou de pétrole.
- Ces composés sont le siège de réaction de substitutions radicalaires par les halogènes, d'oxydation et de dégradation.

EXERCICES

Par monobromation un seul isomère du butane mène à un composé optiquement actif. Lequel ?

La monochloration du propane mène à deux composés dont on donnera les noms et les proportions sachant que les réactivités des CH_3 et des CH_2 sont dans le rapport cinétique 1/3. Comment distinguer ces composés par RMN ?

Quel est l'alcane le plus simple qui présente une isomérisation optique ? Indiquer son nom et sa structure.

SOLUTIONS

n-Butane.

Le chloropropane (a) et 2-chloropropane (b) sont obtenus dans le rapport 3/2. La RMN du proton montre à l'intégration un groupement méthyle pour (a) et deux groupements méthyle pour (b) avec pour figures respectivement un triplet et un doublet.

Méthylhexane $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH(CH}_3\text{)CH}_2\text{CH}_3$.

COURS : ALANES, ALCENES ET ALCYNES

CHAPITRE

Dérivés halogénés et analogues

PLAN

Structure et propriétés physiques
 Les substitutions nucléophiles
 Les éliminations
 Action des métaux
 Dérivés dihalogénés

OBJECTIFS

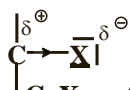
- Introduction des mécanismes de substitution nucléophile et d'élimination.
- Importance des paramètres de structure et de milieu pour l'appréhension de ces mécanismes.
- Formation d'organométalliques.

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES DÉRIVÉS MONOHALOGÉNÉS ALIPHATIQUES

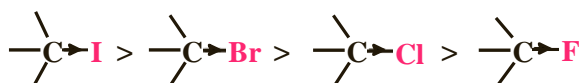
a) Structure

Un dérivé monohalogéné aliphatique est un composé qui présente un halogène lié à un carbone sp^3 . On classe ces composés en dérivés primaires (RCH_2X), secondaires (R_1R_2CHX), et tertiaires ($R_1R_2R_3CX$).

La liaison carbone-halogène, notée $C-X$, est **fortement polarisée** ; en raison d'un **effet inductif attracteur de l'halogène** :




La polarisation de la liaison $C-X$ **croît** lorsque la **taille de l'halogène augmente** :



Par ailleurs, l'énergie de liaison diminue quand la longueur decelle-ci augmente car la présence de couches internes, dans le cas de gros halogènes, diminue la capacité de recouvrement de l'orbitale atomique np de l'halogène.

b) Propriétés physiques

Les halogénoalcane ont des températures d'ébullition supérieures à celles des alcanes correspondants en raison de leur poids moléculaire plus important et de la présence d'associations intermoléculaires dipôle-dipôle assurant une plus grande cohésion au système.

 Les températures d'ébullition augmentent également avec la taille de l'halogène X car les interactions attractives de Van der Waals sont plus importantes avec des halogènes volumineux.

LES RÉACTIONS DE SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE (SN)

a) Définition

Un réactif nucléophile est un réactif qui présente une zone de forte densité électronique ; il est soit chargé négativement comme Cl^- , PhSO_3^- , OH^- , CN^- soit neutre. Dans ce dernier cas, il possède au moins un doublet libre comme Et_3N , H_2O .


Les dérivés halogénés donnent lieu à des réactions de **substitution nucléophile** avec des réactifs chargés ou neutres selon les schémas suivants :

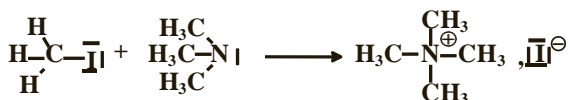


$\text{Y}^- =$ nucléophile

$\text{X}^- =$ groupe partant ou nucléofuge



 Les exemples, ci-dessous, illustrent ces deux cas de figure :



Le mécanisme a été proposé sur des bases principalement cinétiques. Suivant les conditions on observe :

- soit un second ordre cinétique (substitution nucléophile du deuxième ordre notée SN2) ;
- soit un premier ordre cinétique (substitution nucléophile du premier ordre notée SN1).

Nous étudierons séparément ces deux mécanismes assez différents.

b) Réaction de substitution nucléophile du deuxième ordre (SN2)

Mécanisme

Pour rendre compte du second ordre cinétique ($v = k[\text{RX}][\text{Y}^-]$), Ingold a proposé un mécanisme bimoléculaire concerté.

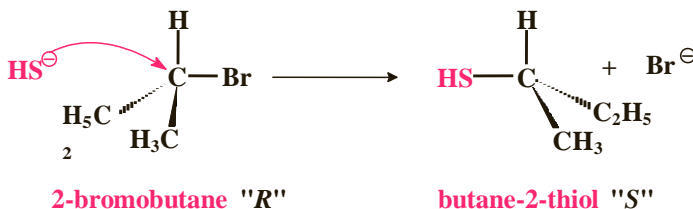


L'attaque par le nucléophile Y^- se fait par le côté opposé à l'halogène, selon un processus de déplacement concerté (en une seule étape). L'état de transition est un état de « dispersion de charges » qui met en jeu à la fois le nucléophile et le substrat.

Stéréochimie

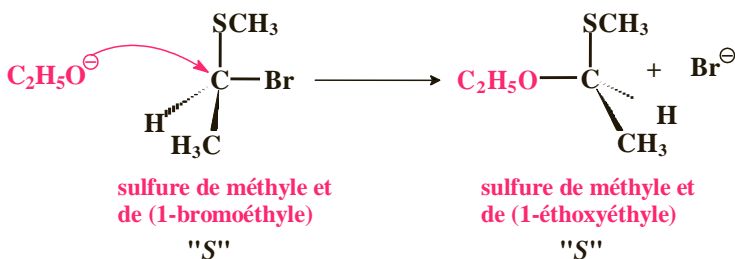
Le mécanisme ci-dessus montre que le nucléophile Y^- doit se placer du **côté opposé** au groupe partant X , plus précisément Y^- se placera en position antiparallèle par rapport à la liaison C-X . Si le carbone est asymétrique, la réaction se fait donc avec **inversion de configuration**. C'est une réaction **stéréospécifique**.

Exemple :



Remarquons que l'inversion de configuration n'implique pas obligatoirement un passage $\text{R} \rightarrow \text{S}$ (ou inversement). En effet, les caractères R ou S dépendent uniquement des règles de priorité.

Exemple :



Ces inversions de configuration portent le nom d'**inversion de Walden**.

Influence du nucléophile



La force du nucléophile Ψ ou **nucléophilicité** est définie comme son aptitude à effectuer des substitutions nucléophiles. C'est un **paramètre cinétique** alors que la **basicité est un paramètre thermodynamique**. Il n'est donc **pas obligatoirement** lié à la basicité.

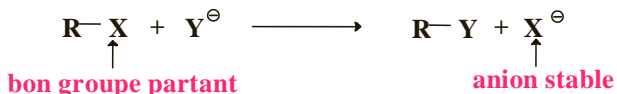
L'ordre des nucléophilicité, par exemple, pour les groupes oxygénés est le suivant : $\text{RO}^- > \text{OH}^- > \text{RCOO}^- > \text{ROH}^- > \text{H}_2\text{O}$; un nucléophile chargé négativement sera toujours plus fort que son acide conjugué ($\text{OH}^- > \text{H}_2\text{O}$). En outre, pour les halogènes la nucléophilie décroît du plus gros au plus petit ($\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$) qui est l'ordre inverse de la basicité.)

La **concentration** du nucléophile Ψ intervenant dans la cinétique, celui-ci va avoir une grande influence sur la vitesse de la substitution nucléophile d'ordre 2 (SN2).

Les **nucléophiles encombrés** sont de **mauvais réactifs**. Ainsi, l'action du méthylate (MeO^-) sur l'iodure de méthyle sera environ 10^6 fois plus rapide que l'action du tertiobutylate (t-BuO^-) sur ce même dérivé.

Influence de la nature du groupe partant

Un bon groupe partant **X** ou **nucléofuge** doit conduire à un anion X^- stable c'est-à-dire peu basique.



Parmi les halogènes le caractère nucléofuge varie dans le même sens que la nucléophilicité.

Influence du solvant

Les réactions SN2 seront favorisées dans des **solvants aprotiques polaires**, c'est-à-dire des solvants à fort moment dipolaire et à faible caractère acide comme le diméthylsulfoxyde ou DMSO ((CH₃)₂S=O), le diméthylformamide ou DMF (H(CO)N(CH₃)₂), l'acétone ou encore l'acétonitrile (CH₃C≡N). En effet, ces solvants solvotent les cations en libérant ainsi l'anion. Prenons l'exemple de l'iodure de sodium NaI dans le DMSO :



Influence de l'encombrement stérique du substrat

L'examen du mécanisme montre que les réactions SN2 sont très sensibles à l'encombrement stérique du dérivé halogéné. En effet, une gêne stérique importante au niveau du carbone portant l'halogène empêche le nucléophile Y[⊖] de s'approcher antiparallèlement à la liaison C–X.



L'ordre des réactivités (c'est-à-dire des vitesses) est donc le suivant :

primaire > secondaire > tertiaire

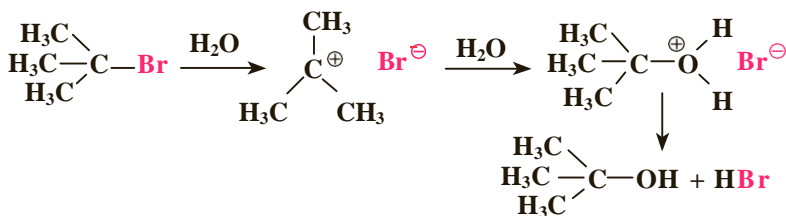
c) Réaction de substitution nucléophile du premier ordre (SN1)

Mécanisme

Les réactions de substitution nucléophile du premier ordre ont une vitesse qui obéit à la loi de vitesse : $v = k[\text{RX}]$. La réaction est monomoléculaire, elle se fait en deux étapes avec un **carbocation** comme entité intermédiaire :



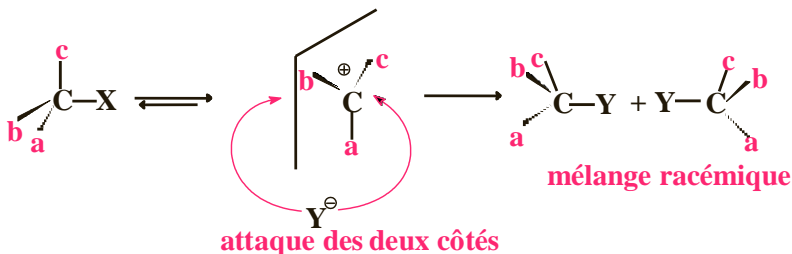
Exemple :



Si l'eau est à la fois réactif et solvant, il s'agit d'une **solvolyse** ; cette définition s'applique à tous les solvants.

Stéréochimie

Si la réaction est appliquée à des halogénures optiquement actifs, elle entraîne une racémisation : le carbocation intermédiaire étant plan, l'attaque du nucléophile peut se faire d'un côté ou de l'autre du plan.



Influence de la nature du nucléophile

Le nucléophile Y^- n'intervenant pas dans l'équation cinétique, il n'a généralement pas d'influence quant à l'évolution de la réaction SN_1 .

Influence de la nature du groupe partant

L'étape lente de ce processus étant la formation du carbocation induit par le départ de l'halogène, la vitesse de la réaction augmente avec le pouvoir nucléofuge du groupe partant X^- comme cela a déjà été observé pour les réactions SN_2 .

Influence du solvant

L'étape déterminant la vitesse de la réaction conduit à la formation de deux ions chargés. En présence d'un solvant **protique polaire** (solvant présentant un proton labile tel qu'un alcool), l'anion X^- du groupe partant est **solvaté**, favorisant ainsi la formation du carbocation.



La réaction est donc fortement accélérée par les **solvants protiques polaires**.

Influence de la nature du dérivé halogéné

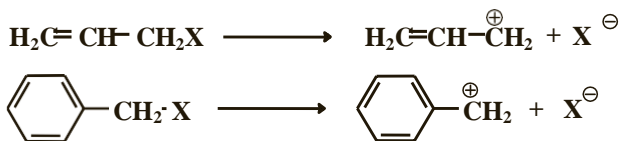
Les carbocations tertiaires étant plus stables, la réaction SN_1 se fera préférentiellement avec des **dérivés tertiaires**. Comme nous l'avons

déjà décrit (*chapitre 3*), les substituants du carbocation stabiliseront la charge positive du carbone sp^2 par leurs effets inductifs donneurs.

L'ordre des réactivités pour le processus SN_1 est donc :

tertiaire > secondaire > primaire

Cette réaction se fera encore plus facilement avec des composés **allyliques** ou **benzyliques** car les carbocations formés sont stabilisés par résonance.



LES RÉACTIONS D'ÉLIMINATION (E)

a) Définition

C'est une réaction de déshydrohalogénéation selon le schéma :

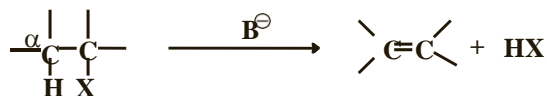


Cette réaction a lieu, sauf exception, s'il y a un hydrogène sur le carbone C_α (carbone voisin du carbone portant l'halogène). Cette réaction constitue une excellente méthode de préparation des alcènes.

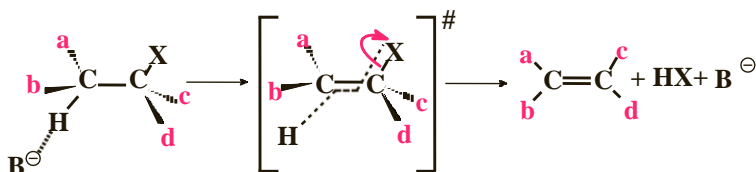
b) Réaction d'élimination du deuxième ordre (E2)

Mécanisme

L'élimination a lieu lorsqu'un dérivé halogéné possédant un hydrogène sur le carbone α est mis en présence d'une base forte (notée B^\ominus). Elle est du second ordre cinétique ($v = k[\text{RX}][\text{B}^\ominus]$)



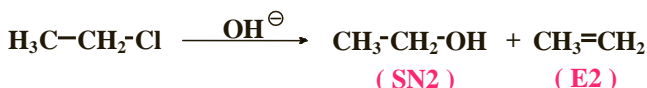
Comme pour la réaction de substitution nucléophile d'ordre deux (SN_2), le mécanisme proposé est concerté. Il y a passage par un état de transition « *anti* » dans lequel les liaisons $C-H$ et $C-X$ sont antiparallèles et ne sont pas totalement rompues lors de l'approche de la base.



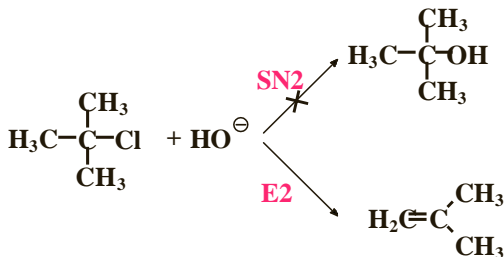
Dans l'état de transition il y a formation d'une légère conjugaison π due aux doublets de l'halogène et de la base. Les atomes H, C, C et X seront donc dans un même plan et les liaisons C-H et C-X en position *anti* pour diminuer les répulsions.

Le mécanisme E2 sera toujours favorisé par une base forte quel que soit le dérivé halogéné, mais avec les dérivés halogénés primaires et secondaires il peut y avoir concurrence avec la réaction SN2.

 Exemple :



Les réactifs peu basiques et très nucléophiles comme les iodures (I^-) ou les éthanoates (CH_3COO^-) favoriseront la réaction SN2. Enfin, pour des raisons cinétiques, un halogénure tertiaire ne conduira, en milieu basique, qu'à une élimination E2.



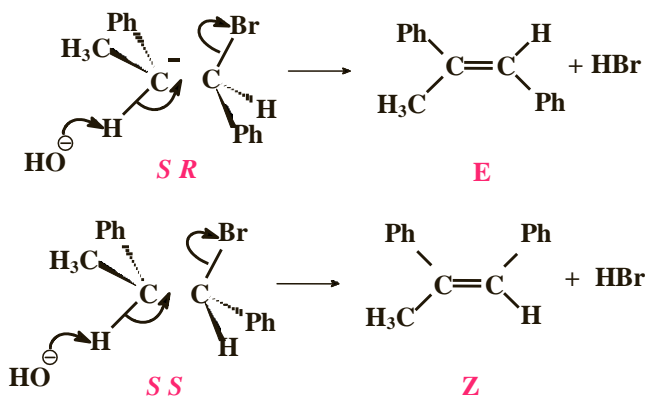
En résumé le mécanisme E2 sera favorisé dans l'ordre suivant :

tertiaire > secondaire > primaire

Les facteurs favorisant l'élimination de deuxième ordre (E2) sont les mêmes que ceux favorisant la substitution d'ordre deux (SN2) à savoir solvant aprotique polaire et un bon groupe partant ($\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$).

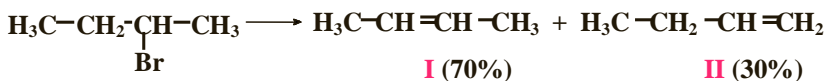
Stéréochimie

Compte tenu de la conformation particulière adoptée par l'état de transition, cette réaction est stéréospécifique, il y a une élimination *anti* comme le montre l'exemple ci-après.



Régiosélectivité

Pour se fixer les idées, effectuons une élimination de bromure d'hydrogène sur le 2-bromobutane. Deux produits peuvent se former :



Expérimentalement, c'est le composé I qui se forme préférentiellement. Différentes études thermodynamiques et théoriques ont montré que l'alcène le plus substitué, c'est-à-dire l'alcène qui a le plus de substituants alkyles sur les carbones sp^2 , était le plus stabilisé thermodynamiquement. D'où la **règle de Zaitzev** :

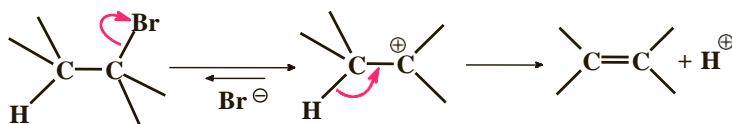
Si plusieurs alcènes peuvent se former au cours de l'élimination, c'est l'alcène le **plus substitué** qui est obtenu préférentiellement.

Dans l'exemple ci-dessus, le composé I, substitué par deux groupes méthyles au niveau des carbones sp^2 , est plus stable que le composé II, substitué seulement par un groupement éthyle. Il se forme donc préférentiellement.

c) Réaction d'élimination du premier ordre (E1)

Cette réaction est une réaction du premier ordre cinétique ($v = k[\text{RX}]$).

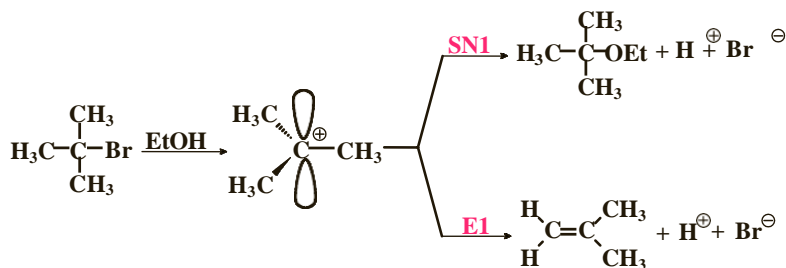
Le mécanisme de cette élimination fait intervenir deux étapes avec la formation d'un carbocation intermédiaire.



Comme pour la réaction SN1, l'étape lente de ce processus multi-étape est la formation du carbocation. Les facteurs favorables sont les mêmes que pour la substitution d'ordre 1 (SN1) : des **dérivés tertiaires**, des **solvants protiques polaires** et de **bons groupes partants**.

Cette réaction n'est pas **stéréospécifique** (carbocation plan). Un composé optiquement actif entraîne la formation d'un mélange d'alcènes **Z** et **E**. Par ailleurs, il peut y avoir compétition entre l'élimination et la solvolysé.

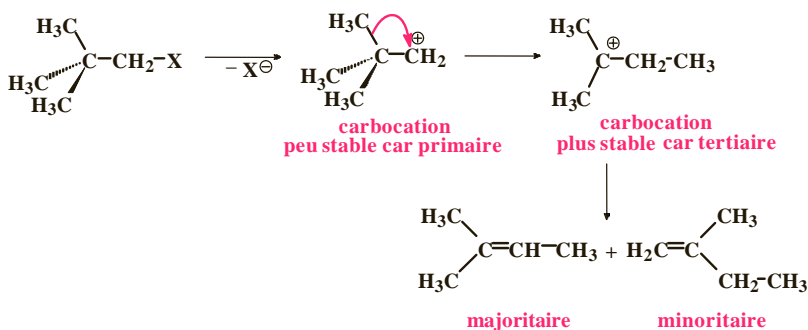
 Exemple :



La règle de Zaitsev s'applique également dans le cas de l'élimination d'ordre 1.

Des **réarrangements de squelette** se produisent chaque fois que cela permet d'accéder à un carbocation plus stable que celui initialement formé (**réarrangement de Wagner-Meerwein**).

 Exemple :



RÉDUCTION DES DÉRIVÉS HALOGÉNÉS PAR LES MÉTAUX

Les dérivés halogénés peuvent réagir sur certains métaux pour former des composés organométalliques c'est-à-dire des composés comprenant une ou plusieurs liaisons métal-carbone. Bien que ces réactions aient donné lieu à de nombreuses controverses, il est généralement admis que leur mécanisme est **essentiellement radicalaire**.

Les principales réactions sont représentées ci-dessous

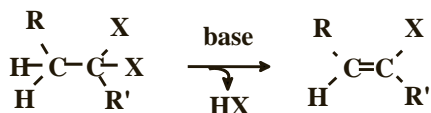


QUELQUES RÉACTIONS DES DÉRIVÉS DIHALOGÉNÉS

a) Dérivés dihalogénés géminés

Les dérivés dihalogénés sont dits **gémisés** si les deux halogènes sont fixés sur le même atome de carbone.

La réaction la plus importante sur le plan pratique est l'élimination d'une ou deux molécules d'hydracide(s). Cette réaction se fait généralement en milieu basique, elle est analogue à l'élimination E2. Il y a d'abord le départ d'une molécule d'hydracide HX :



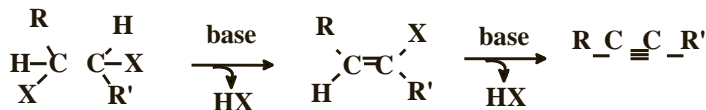
S'il y a un second atome d'hydrogène sur le carbone situé en α de celui qui porte l'halogène et en milieu très fortement basique on observe le départ d'une seconde molécule d'hydracide et formation d'un alcane :



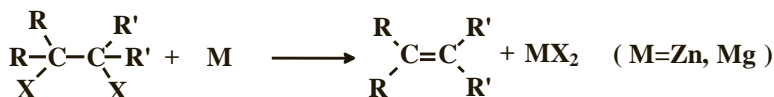
b) Dérivés dihalogénés vicinaux

Les dérivés dihalogénés **vicinaux** sont des composés qui portent leurs deux atomes d'halogène sur deux atomes voisins.

En présence d'une base, il y a, comme dans le cas des dérivés géminés, élimination d'une (et éventuellement deux) molécule(s) d'hydracide(s) :



En présence d'un métal réducteur bivalent tel que le zinc ou le magnésium, il y a formation d'alcènes :

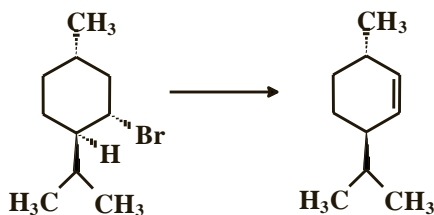


POINTS-CLEFS

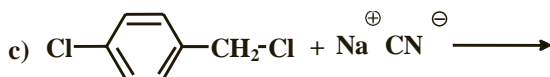
- Les dérivés halogénés sont des intermédiaires de synthèses extrêmement importants.
- Ils sont le siège de réactions de substitutions et d'élimination soit concertées (SN2 et E2) soit ioniques en deux étapes (SN1 et E1).
- Le mécanisme est fonction de la nature des substrats et des conditions expérimentales.
- Ces réactions peuvent être étendues aux dérivés dihalogénés.
- L'action des métaux (Mg, Li, Na) mène à des organométalliques.

EXERCICES

7.1 La réaction suivante en milieu basique a lieu selon un mécanisme E2 et elle est extrêmement lente. Pourquoi ?



Compléter les réactions suivantes :



Le 3-méthyl-3-bromopent-1-ène traité par l'éthanoate de sodium dans des conditions de mécanisme $\text{S}_{\text{N}}1$ mène à deux produits dont on indiquera les structures et les modes de formation.

Le 4-chlorobutan-1-ol mène en milieu basique fort à un composé cyclique. Indiquer la structure de ce composé en précisant le mécanisme de sa formation.

Les alcools α -halogénés mènent à des époxydes en milieu basique. Expliquer cette transformation. Que donne le 3-bromobutan-2-ol *erythro* en milieu basique ?

SOLUTIONS

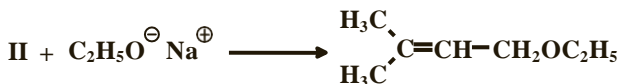
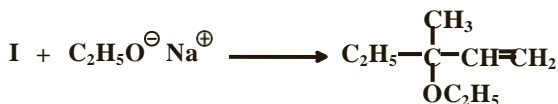
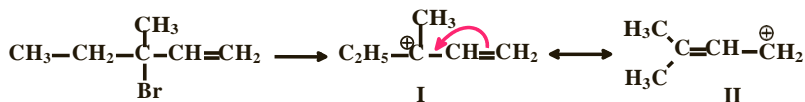
7.1 L'élimination *anti* menant au composé le plus substitué est impossible car le brome et l'hydrogène sont en position *cis*. La seule possibilité est alors d'avoir une élimination *anti* Zaitzev, qui sera donc extrêmement lente.

7.2

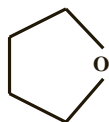


e) cyclopentane

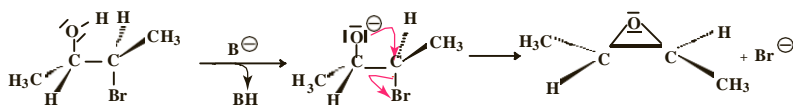
7.3



7.4



7.5



CHAPITRE 8

Alcènes et diènes

PLAN

Généralités
Réactions d'addition
Oxydations
Polymérisation
Diènes

OBJECTIFS

- Se familiariser avec les alcènes et les diènes, les composés insaturés.
- Découvrir une nouvelle classe de réactions, les réactions d'addition.

GÉNÉRALITÉS

Les alcènes sont des composés présentant une liaison double carbone-carbone. Ils sont également appelés oléfines.

Les deux atomes de carbone sont hybridés sp^2 , la liaison carbone-carbone σ est formée par combinaison de deux orbitales hybridées sp^2 , la liaison π de plus haute énergie est formée par le recouvrement de deux orbitales $2p$, cette dernière favorisera les réactions d'addition. La double liaison confère à la molécule un centre riche en électron d'où la nucléophilie des alcènes. Quant à l'hybridation sp^2 des carbones, elle confère une planéité à la molécule, avec possibilité d'isomérisation Z et E.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET SPECTROSCOPIQUES

Les températures d'ébullition des alcènes linéaires sont de 4 à 6 °C inférieures à celles des alcanes correspondants. Les spectres infrarouges des alcènes terminaux présentent une bande ($\nu_{C=C}$) autour de

1 640 cm^{-1} . En RMN, le proton lié au carbone sp^2 de l'alcène donne un signal autour de 5 ppm.

LES RÉACTIONS D'ADDITION SUR LA DOUBLE LIAISON

a) Généralités

Le schéma général de la réaction est le suivant :



b) Addition électrophile (AdE)

Caractères généraux

De par sa densité électronique le nuage π est un centre riche en électrons. Un réactif électrophile pourra se fixer en premier sur cette double liaison. Les exemples qui suivent nous aideront à comprendre ce concept.

Addition d'hydracides

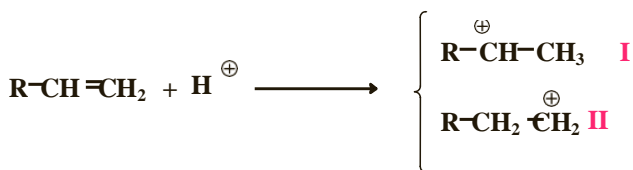
L'équation bilan de la réaction d'addition d'un hydracide sur une double liaison est le suivant :



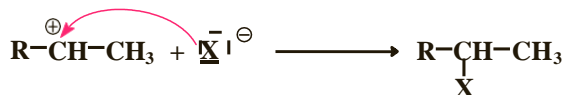
Du point de vue mécanistique le processus débute par la dissociation de l'hydracide :



Le centre π étant riche en électrons, c'est le proton H^{\oplus} (l'électrophile) qui va se fixer en premier conduisant à la formation d'un carbocation.



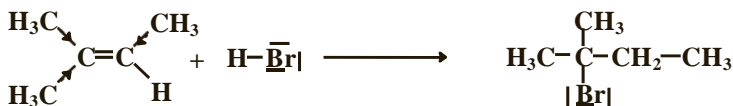
Le carbocation I est secondaire donc plus stable (*chapitre 5*). Il se formera préférentiellement et réagira sur l'anion X^- .



Cette règle est générale et est connue sous le nom de règle de Markovnikov.

Lors d'une addition électrophile, l'hydrogène se fixe sur le carbone le moins substitué et l'anion sur le carbone le plus substitué au niveau de la double liaison.

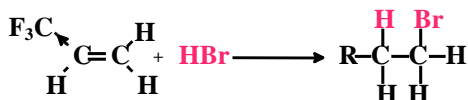
 Exemple :



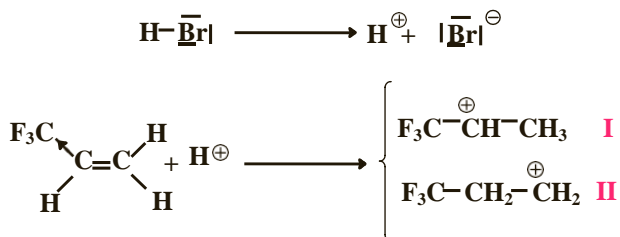
Il est important de préciser que cette règle n'est valable que dans le cas des alcènes où les carbones hybridés sp^2 portent des substituants alkyles donneurs.

Dans le cas de groupements attracteurs cette règle n'est plus applicable.

Exemple :



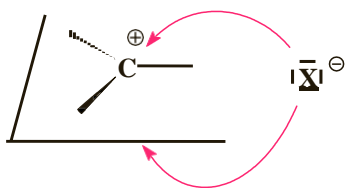
En effet,



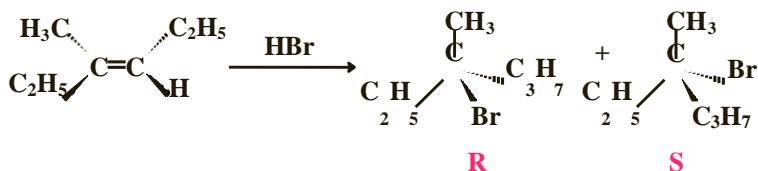
Le carbocation II est plus stable que le carbocation I. L'effet attracteur des atomes de fluor déstabilise la charge positive dans la forme I.



Du point de vue stéréochimique la réaction d'addition électrophile, comme nous l'avons vu précédemment passe par un carbocation intermédiaire plan. Le nucléophile X^\ominus peut se fixer de part et d'autre de ce plan avec la même probabilité. La réaction est donc non stéréospécifique et mène à un mélange racémique de deux énantiomères.



Exemple :

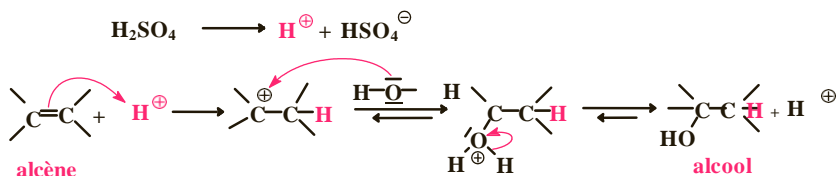


Hydratation

La molécule d'eau étant faiblement ionisée, l'addition d'eau sur un alcène ne se fait qu'en présence d'un catalyseur acide (H_2SO_4 , H_3PO_4 ...). La réaction conduit à un alcool.



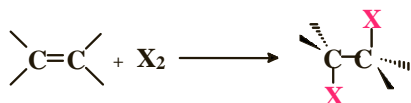
Le proton H^\oplus de l'acide attaque en premier la double liaison pour former un carbocation, le doublet de l'eau se fixe dans une seconde étape sur ce dernier.



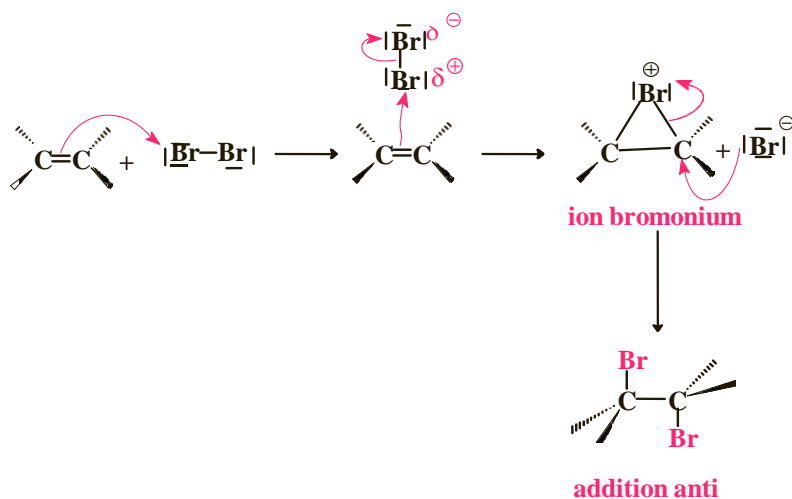
Il va de soit que dans ce cas, nous appliquons également la règle de Markovnikov.

Halogénéation

L'addition d'un dihalogène (Cl_2 , Br_2) sur la double liaison d'un alcène mène à un composé dihalogéné avec une stéréospecificité trans (anti).

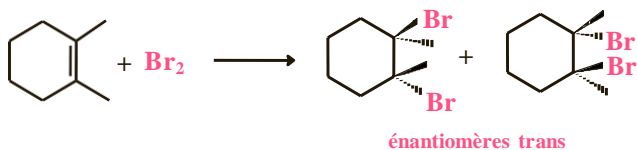


Le mécanisme réactionnel fait intervenir une polarisation de la liaison X–X, suivie de la formation d'un ion ponté (ion halogénium). L'anion X^- va se fixer sur la face opposée de l'ion ponté.



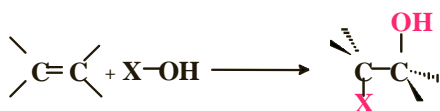
La réaction d'halogénéation est très rapide en présence de chlore ou de brome. Avec le fluor la réaction conduit à la dégradation de l'alcène. L'iode étant très peu réactif, l'addition ne se fait pas.

Exemple :

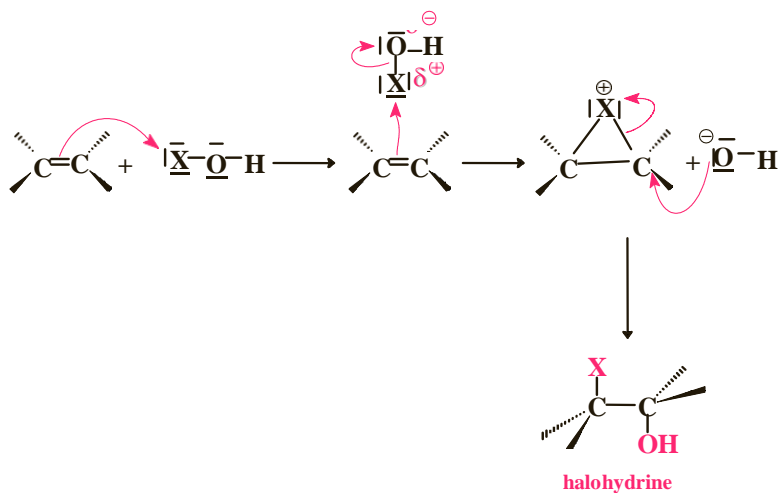


Addition d'acide hypohalogéneux

Les acides hypohalogéneux sont des acides ayant pour formule XOH ($X=Cl, Br$). Leur polarité est positive pour l'halogène et négative pour le groupement hydroxyle. La réaction générale de l'addition de l'acide hypohalogéneux sur un alcène est la suivante :

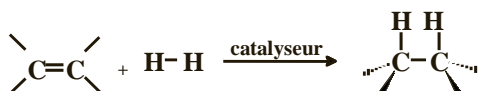


L'addition est stéréospécifique, elle est *anti* et se déroule selon le même processus que l'addition de dihalogènes et même à une halohydrine.



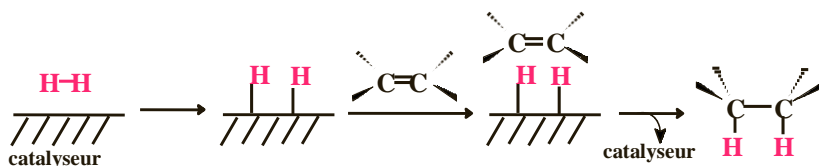
c) Hydrogénation

L'action du dihydrogène sur un alcène en présence d'un catalyseur métallique (Ni Raney, Pd, Pt, Rh) conduit à un alcane avec une stéréospécificité *syn* (attaque des deux hydrogènes du même côté de la double liaison).

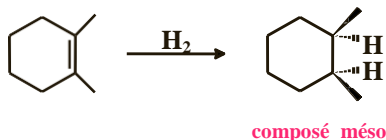


Cette réaction n'est pas ionique comme les réactions décrites précédemment. Elle se fait par activation du dihydrogène à la surface du catalyseur. Le dihydrogène est adsorbé sur ce dernier, la

liaison H–H s'affaiblit et les deux hydrogènes se fixent sur une seule face de l'alcène (addition *syn*).

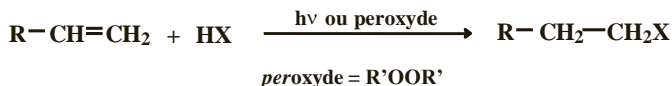


Exemple :

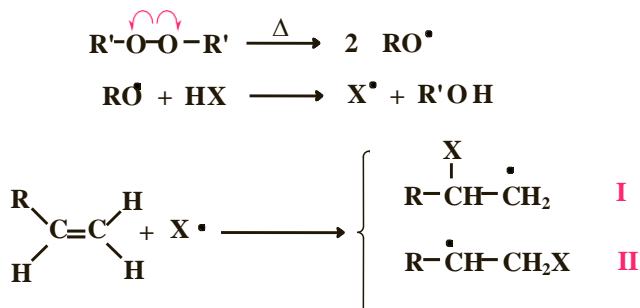


d) Addition radicalaire

Le troisième type de réaction d'addition fait intervenir des radicaux. Dans le cadre de ce cours nous étudierons uniquement le cas de l'addition radicalaire d'un hydracide.



L'addition radicalaire d'un hydracide sur un alcène est une addition anti-Markovnikov. Ce phénomène porte le nom d'**effet Kharach**. Les radicaux X• sont induits par la lumière ou le plus souvent par un peroxyde (R'OOR'). Le mécanisme de la réaction est le suivant :



Le radical II est plus stable que le radical I. De même, que les carbocations, les radicaux sont stabilisés par des substituants donneurs et déstabilisés par les substituants attracteurs (*chapitre 5*).



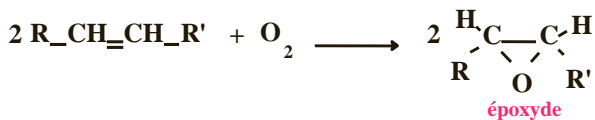
La réaction s'arrête lorsqu'il y a épuisement des réactifs ou en présence d'inhibiteurs de radicaux.

RÉACTIONS D'OXYDATION

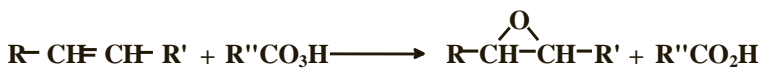
a) Réaction d'époxydation

Avec l'oxygène de l'air

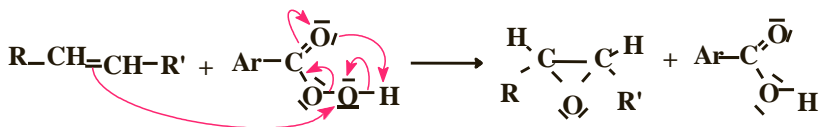
En présence d'argent, l'oxygène de l'air oxyde un alcène en époxyde.



Avec les peracides RCO_3H



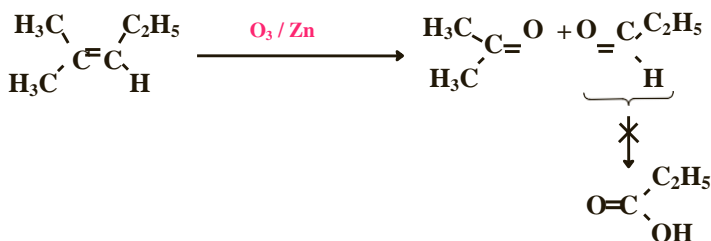
Les *peracides* les plus utilisés sont l'acide perbenzoïque et l'acide métachloroperbenzoïque. C'est une réaction concertée, le mécanisme proposé est le suivant :



b) Réactions de formation de diol

La réaction du tétraoxyde d'osmium sur un alcène conduit à un diol. Elle est équivalente à une addition *syn* de deux groupements hydroxyles.

Exemple :

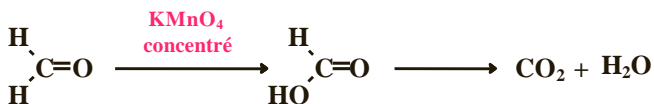


Oxydation par des oxydants forts (KMnO₄ concentré)

L'oxydation en présence de permanganate de potassium concentré entraîne la rupture immédiate de la double liaison.



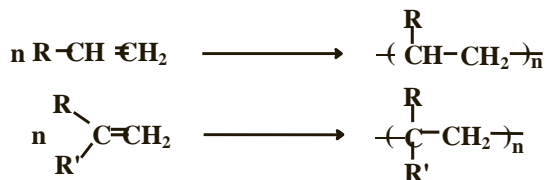
Dans le cas de la formation d'un aldéhyde, celui-ci est immédiatement oxydé en acide. Si l'aldéhyde formé est du méthanal, il sera oxydé en acide formique qui se décompose à son tour en dioxyde de carbone et eau.



RÉACTIONS DE POLYMÉRISATION

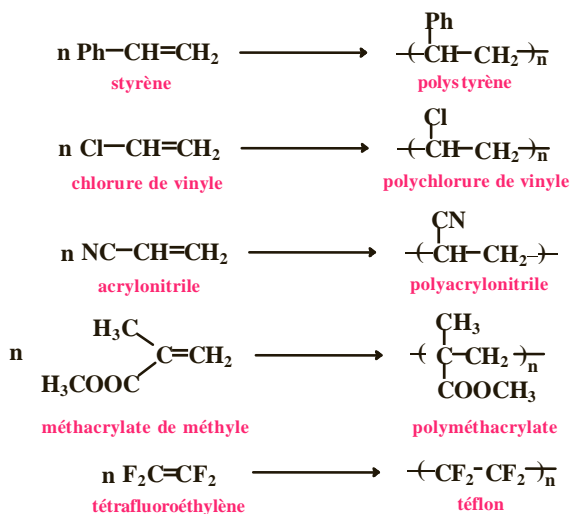
a) Généralités

La polymérisation des alcènes joue un rôle très important dans l'industrie chimique, en particulier pour la fabrication des matières plastiques. Le schéma général du processus de polymérisation est le suivant :





Quelques exemples de polymérisation induite par des alcènes ou par leurs analogues.

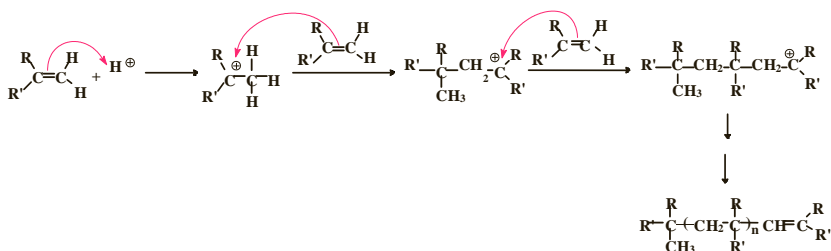


b) Les grands types de polymérisation des alcènes

Les grands types de polymérisation des alcènes et de leurs analogues sont représentés ci-dessous.

Polymérisation cationique

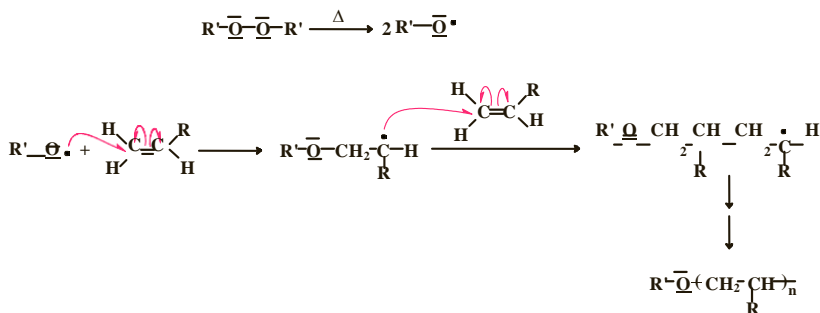
La polymérisation cationique est réalisée en présence d'un acide tel que H_2SO_4 , HF , BF_3 ...



Cette réaction donne de bons résultats lorsque l'alcène est substitué par des groupements donneurs comme les groupements alkyles (donneur par effet inductif) ou les halogènes (donneur par effet mésomère). Lors de la formation du carbocation, il peut y avoir des réarrangements conduisant au carbocation le plus stable.

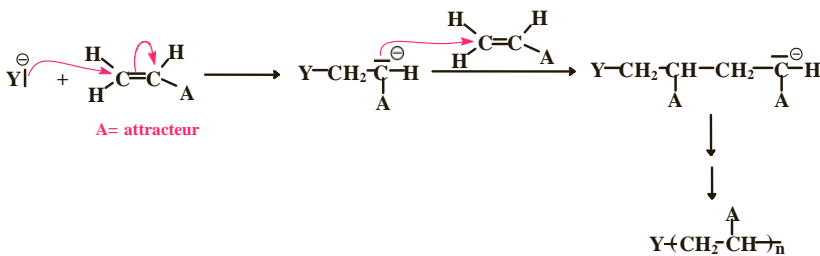
Polymérisation radicalaire

Les réactions de polymérisation radicalaire sont induites par des initiateurs de radicaux comme les peroxydes.



Polymérisation anionique

Les polymérisations anioniques sont réalisées en présence d'un agent anionique Y^\ominus , tel que NH_2^\ominus , OH^\ominus .. Elles donnent de bons résultats lorsque les substituants de l'alcène sont attracteurs. Ceux-ci stabilisent l'anion formé.



Polymérisation par coordination

C'est une polymérisation catalysée par un complexe métallique, tel que le catalyseur de Ziegler-Natta ($\text{Et}_3\text{Al} + \text{TiCl}_4$). Cette réaction permet d'obtenir dans des conditions douces des polymères de très haut poids moléculaire.

QUELQUES RÉACTIONS DES DIÈNES

a) Définition

Les diènes sont des composés qui présentent deux doubles liaisons.

En chimie, on connaît de nombreux exemples de diènes.

- Les diènes conjugués qui sont des composés présentant deux doubles liaisons en conjugaison (*chapitre 2*).



but-1,3-diène
(butadiène)



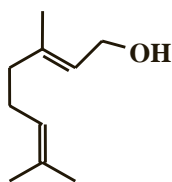
2-méthylbut-1,3-diène
(isoprène)

- Rappelons que ces composés ont quatre carbones sp², le nuage π est délocalisé et ils présentent une isométrie géométrique *s-cis*, *s-trans*.
- Les allènes, qui ont un carbone sp commun à deux doubles liaisons (*chapitre 3*).

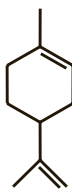


prop-1,2-diène
(allène)

- Les composés à doubles liaisons indépendantes qui se trouvent souvent à l'état naturel dans le règne végétal.



géraniol

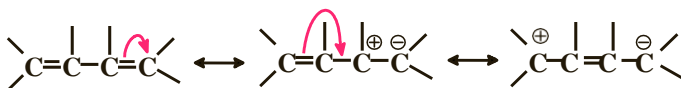


limonène

Dans le cadre de ce cours nous nous limiterons à l'étude de quelques propriétés chimiques des diènes conjugués.

b) Structure des diènes conjugués

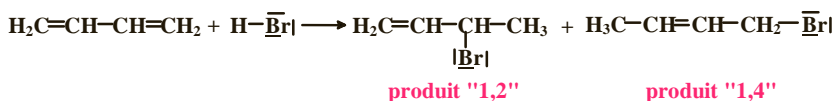
L'étude de la délocalisation du nuage π de telles structures a déjà été abordée lors de l'étude des orbitales moléculaires (*chapitre 2*) où nous avons montré comment les orbitales 2p s'étendaient sur toute la conjugaison. L'écriture de plusieurs formes limites rend également compte de cette délocalisation :



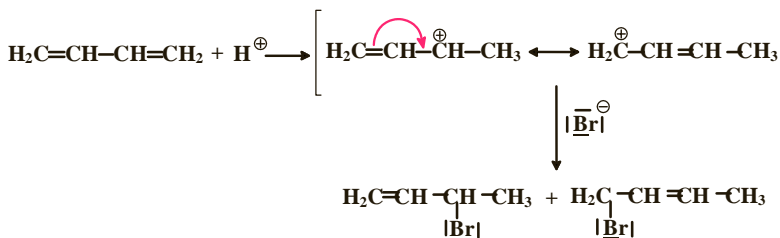
c) Addition d'hydracides et de dihalogènes sur les diènes conjugués

Hydracides

Prenons l'exemple de l'addition d'acide bromhydrique sur le but-1,3-diène. L'expérience montre qu'une telle réaction conduit à deux produits.



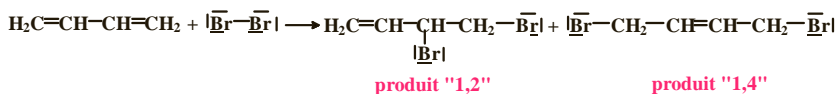
Le nuage π étant un centre riche en électrons, il y a d'abord addition électrophile du proton H^+ résultant de l'ionisation de l'acide bromhydrique pour former un carbocation possédant deux formes limites. Les produits attendus sont obtenus par addition nucléophile de l'anion Br^- , ce dernier pouvant se fixer sur les deux sites électrophiles.



Ces deux composés sont obtenus en quantité variable selon la température.

Dihalogène

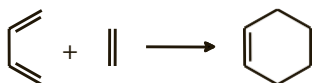
L'action, par exemple, du dibrome sur le but-1,3-diène mènera d'une manière tout à fait similaire à deux produits.



À température ambiante, c'est généralement le produit 1,4 qui se forme préférentiellement.

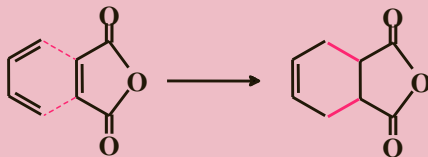
d) La réaction de Diels-Alder

La réaction de Diels-Alder est la réaction d'un composé de type éthylénique sur un diène.



C'est une cyclisation intermoléculaire (cycloaddition) avec la formation de deux liaisons σ . Le composé réagissant avec le diène est un alcène ou une structure à double liaison qui porte alors le nom de **diénophile**. Nous ne donnerons pas de mécanisme de ce processus qui ne fait pas intervenir des déplacements de charge mais des conservations de symétrie d'orbitales. Pour que cette réaction ait lieu, un certain nombre de conditions doivent être respectées :

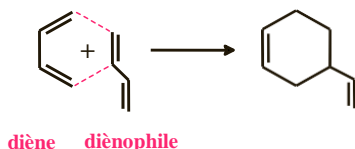
1. Le diène ou le diénophile doivent être activés, le diène par des substituants donneurs et les diénophiles par des substituants attracteurs.



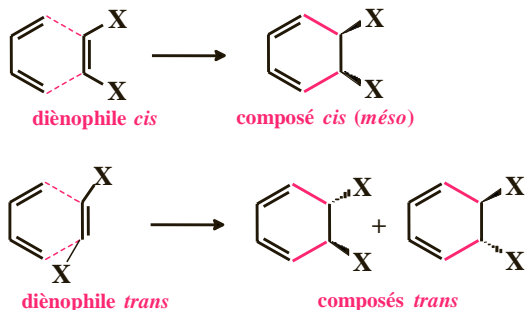
2. Le diène ne peut réagir que dans la conformation *s-cis*.



Cependant, dans sa conformation *s-trans*, un diène peut tenir le rôle de diénophile.



L'analyse de la stéréochimie de cette réaction montre qu'elle est stéréospécifique.



POINTS-CLEFS

- En raison de la présence d'une double liaison les alcènes induisent des réactions d'addition qui sont électrophiles, radicalaires ou encore métallo-catalysées.
- Les alcènes peuvent mener également à des oxydations par rupture des liaisons π ou des liaisons σ et π .

EXERCICES

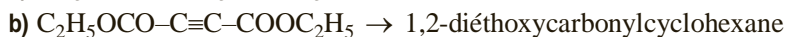
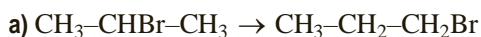
Un composé **A** ($C_{11}H_{20}$) est soumis à une réaction d'ozonolyse suivie d'une hydrolyse en présence de zinc. À partir d'une molécule de **A**, on obtient théoriquement deux molécules de **B** (C_3H_6O) et une molécule de **C** ($C_5H_8O_2$). Les spectres infrarouges de **B** et **C** montrent tous deux, une bande correspondant à la vibration de valence du groupement carbonyle. **C** peut s'oxyder en un diacide **D** ($C_5H_8O_4$) dont le spectre de R.M.N. du proton présente un singulet à 1,2 ppm (6H) et un autre singulet à 12,2 ppm. **B** par contre résiste à l'oxydation. Indiquer les structures de **A**, **B**, **C** et **D**.

Compléter les réactions suivantes en précisant les mécanismes et la stéréochimie des produits obtenus.

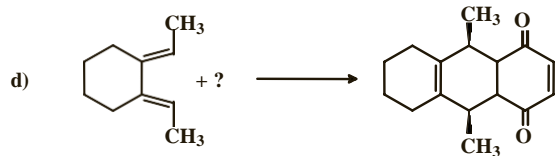
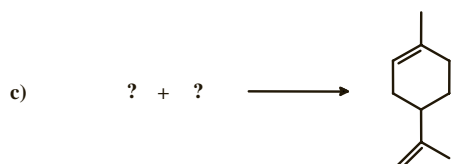
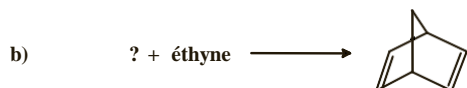
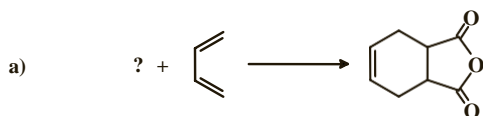
- | | |
|-------------------------------------|------------------------------------|
| a) but-2-ène <i>cis</i> + Br_2 | b) but-2-ène <i>trans</i> + Br_2 |
| c) cyclopentène + $ClOH$ | d) but-2-ène <i>cis</i> + OsO_4 |
| e) but-2-ène <i>trans</i> + OsO_4 | f) 3,3,3-trifluoropropène + HBr |
| g) $H_2C=CH-O-CH_3$ + HCl . | |

Soumis à l'hydrogénation en présence de nickel, un hydrocarbure **A** ($C_{10}H_{16}$) ne réagit que sur un équivalent de dihydrogène. En outre, l'analyse R.M.N. montre que **A** ne possède pas de groupement alkyle et cet hydrocarbure donne par ozonolyse une dicétone cyclique symétrique **B** ($C_{10}H_{16}O_2$). Indiquer les structures de **A** et **B**.

Effectuer les synthèses suivantes en une ou plusieurs étapes, sachant que l'expérimentateur dispose de tous les réactifs organiques et minéraux utiles.

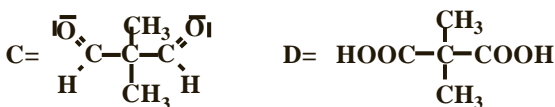
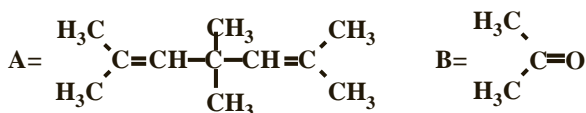


Compléter les réactions de Diels-Alder suivantes :

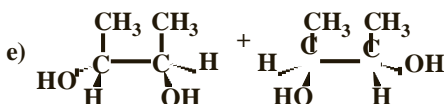
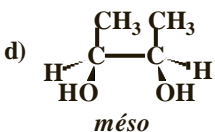
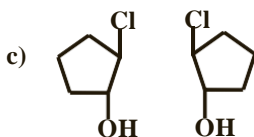
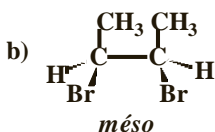
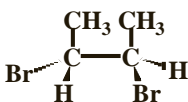
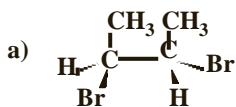


SOLUTIONS

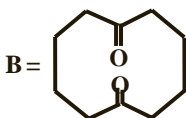
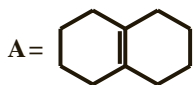
8.1



8.2



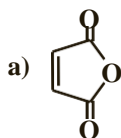
8.3



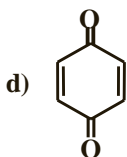
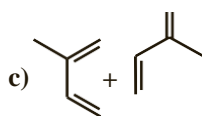
8.4 a) Action d'une base forte sur le composé de départ pour obtenir le propène puis-addition radicalaire de HBr

b) Action du composé de départ sur le but-1,2-diène (réaction de Diels-Alder).

8.5



b) cyclopent-1,3-diène



CHAPITRE 9

Alcynes

PLAN

Définition

Propriétés physiques et spectroscopiques

Propriétés chimiques communes à tous les alcynes

Alcynes vrais

Condensation

Chimie industrielle

OBJECTIFS

- Compléter vos connaissances sur les réactions d'addition.
- Connaître les propriétés acides des alcynes vrais

DÉFINITION

Les alcynes, appelés également acétyléniques, sont des composés qui présentent des liaisons triples carbone-carbone.

La structure des alcynes est linéaire, les deux carbones portant la triple liaison sont hybridés **sp**. En raison de quelques différences de propriétés chimiques, on distingue les **alcynes vrais**, qui présentent un hydrogène sur l'un des carbones acétyléniques ($R-C\equiv C-H$), et les **alcynes substitués**, qui présentent un groupement alkyle sur chacun des carbones **sp** ($R-C\equiv C-R$).

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET SPECTROSCOPIQUES

Les températures d'ébullition, de fusion et la densité des alcynes sont en général plus élevées que celles des alcanes et alcènes correspondants. Les spectres infrarouge des alcynes présentent une faible bande ($\nu_{C\equiv C}$) à $2\ 100\text{ cm}^{-1}$. Les alcynes vrais présentent, en plus, une bande

moyenne à $3\ 300\text{ cm}^{-1}$ correspondant à la vibration de valence de la liaison C–H ($\nu_{\text{C-H}}$). En RMN le proton fixé sur le carbone sp résonne entre 1,7 et 3 ppm. Il est beaucoup plus blindé que celui des protons éthyléniques (4,8 à 6,5 ppm).

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES COMMUNES À TOUS LES ALCYNES

Les alcynes sont beaucoup moins stables que les alcènes, ils se comportent comme des composés insaturés possédant deux liaisons π entre les deux mêmes carbones.



Il y aura donc, comme pour les alcènes, des réactions d'addition qui pourront dans ce cas se produire deux fois. Par ailleurs, quoique plus difficiles qu'avec les dérivés éthyléniques, les oxydations demeurent possibles.

a) Hydrogénation catalytique

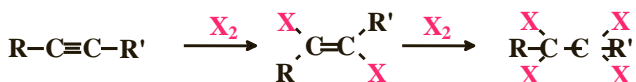
L'hydrogénation des alcynes en présence de catalyseurs comme le nickel, le palladium ou le platine conduisent dans un premier temps à un alcène, puis à l'alcane correspondant.



En présence de catalyseurs peu actifs comme le palladium désactivé, appelé catalyseur de Lindlar (palladium précipité sur du carbonate de calcium, traité par de l'acétate de plomb et de la quinoléine), l'hydrogénation est partielle et l'alcyne est transformé sélectivement en alcène. Comme dans le cas des alcènes l'addition de l'hydrogène se fait du même côté du plan, il y a **syn addition**.

b) Halogénéation

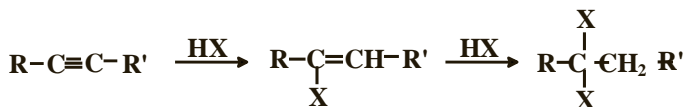
Comme pour les alcènes, seules les bromations et les chlorations sont possibles.



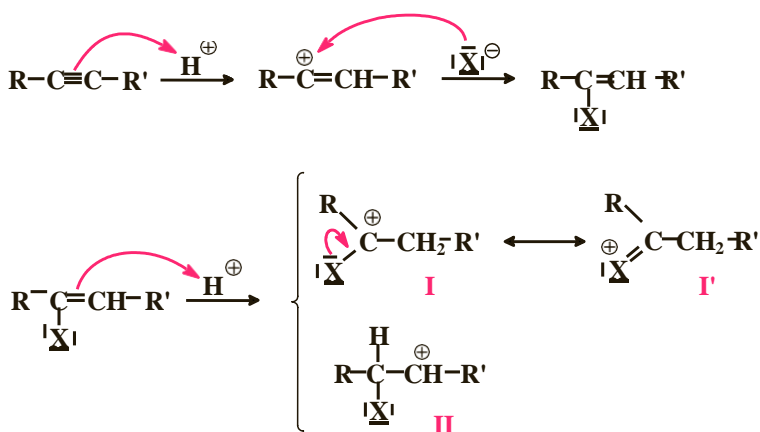
Pour des raisons énergétiques la seconde addition sera plus lente. Il sera donc possible d'arrêter la réaction au dérivé éthylénique en modulant les concentrations en dihalogène. Le mécanisme est analogue à celui proposé pour les alcènes (*chapitre 8*) et la stéréochimie de l'addition est *anti*.

c) Addition d'hydracides

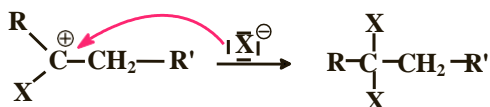
L'addition d'un hydracide est une réaction non stéréospécifique, comme dans le cas des alcènes, elle suit la règle de Markovnikov.



Les deux atomes d'halogènes se fixent sur le même atome de carbone en raison du caractère mésomère donneur du substituant X.



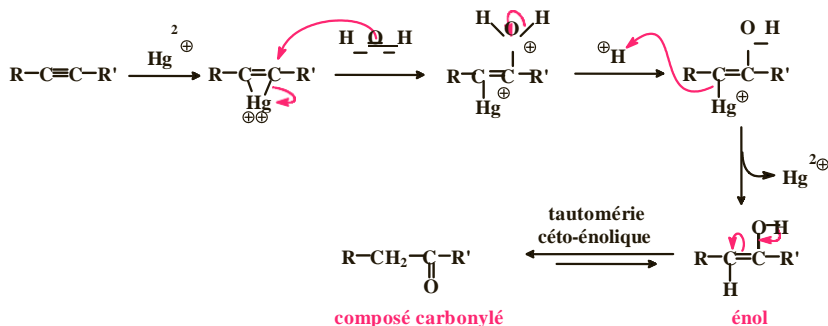
La forme **I** est plus stable car elle représente deux formes limites.



Là aussi, la seconde addition est plus lente ; avec **HI** la réaction peut s'arrêter à la première.

d) Hydratation

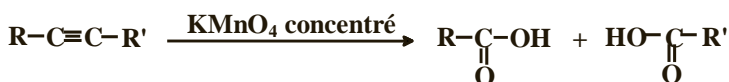
Bien que d'un usage courant, la réaction d'hydratation est assez difficile à réaliser. Elle nécessite, outre l'acide sulfurique, une complexation préalable avec des ions mercuriques Hg^{2+} (HgSO_4 , HgCl_2 ...). Le mécanisme fait intervenir une complexation de la liaison π par les ions Hg^{2+} . Le complexe formé aboutit par hydrolyse acide à un énol, qui est déplacé vers l'aldéhyde ou la cétone correspondant :



Dans ce cas encore, l'addition d'eau se fait selon la règle de Markovnikov.

e) Oxydation

L'oxydation des alcynes en présence de permanganate de potassium concentré conduit à la formation de deux acides carboxyliques.



L'oxydation en présence d'ozone (O₃) conduit au même résultat.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES PROPRES AUX ALCYNES VRAIS

a) Généralités

Un alcyne vrai est, comme nous l'avons mentionné au début de ce chapitre, un alcyne ayant un hydrogène lié à l'un des carbones hybridés sp. Cet hydrogène est légèrement acide (pK_a ≈ 25).



Le doublet de l'alcynure est sur une orbitale sp donc relativement proche du noyau, d'où la stabilisation de la charge négative. Toutes les propriétés propres aux alcynes vrais reposent sur ce résultat.

b) Action des dérivés métalliques

En raison du caractère acide de l'hydrogène porté par les carbones sp, les alcynes vrais pourront réagir sur les dérivés métalliques très basiques. Quelques exemples sont donnés sur la *tableau 9.1*.

TABLEAU 9.1 ACTION DES SELS MÉTALLIQUES SUR LES ALCYNES VRAIS.

Chlorure cuivreux ammoniacal	$\text{R}-\overset{\delta^-}{\text{C}}\equiv\overset{\delta^+}{\text{C}}-\text{H} + \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{\oplus}, \text{Cl}^{\ominus} \longrightarrow \text{R}-\overset{\delta^-}{\text{C}}\equiv\overset{\delta^+}{\text{C}}-\text{Cu} + \text{NH}_4^{\oplus} \text{Cl}^{\ominus} + \text{NH}_3$ <p style="text-align: center;">↓ précipité jaune ou rouge</p>
Nitrate d'argent ammoniacal	$\text{R}-\overset{\delta^-}{\text{C}}\equiv\overset{\delta^+}{\text{C}}-\text{H} + \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^{\oplus}, \text{NO}_3^{\ominus} \longrightarrow \text{R}-\overset{\delta^-}{\text{C}}\equiv\overset{\delta^+}{\text{C}}-\text{Ag} + \text{NH}_4^{\oplus}, \text{NO}_3^{\ominus}$ <p style="text-align: center;">↓ précipité blanc</p>
Amidure de sodium	$\text{R}-\overset{\delta^-}{\text{C}}\equiv\overset{\delta^+}{\text{C}}-\text{H} + \text{Na}^{\oplus} \text{NH}_2^{\ominus} \longrightarrow \text{R}-\overset{\delta^-}{\text{C}}\equiv\overset{\delta^+}{\text{C}}-\text{Na}^{\oplus} + \text{NH}_3$
Réactif de Grignard	$\text{R}-\overset{\delta^-}{\text{C}}\equiv\overset{\delta^+}{\text{C}}-\text{H} + \text{R}'-\text{MgX} \xrightarrow{\text{R}'\text{H}} \left[\text{R}-\overset{\delta^-}{\text{C}}\equiv\overset{\delta^+}{\text{C}}-\text{MgX} \longleftrightarrow \text{R}-\overset{\delta^-}{\text{C}}\equiv\overset{\delta^+}{\text{C}}^{\ominus}, \text{MgX}^{\oplus} \right]$

c) Applications

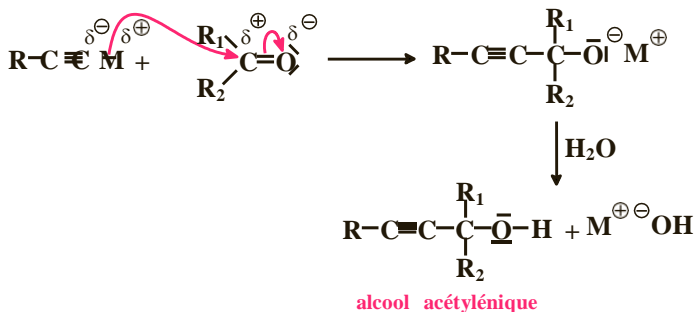
Les alcynures en raison de leur doublet, ont un caractère nucléophile et réagissent comme tels. Les sels d'argent et de cuivre donnant des précipités, on utilise en général les alcynures de sodium ou de magnésium. Ils peuvent, en particulier, réagir sur les dérivés halogénés (réaction SN1 ou SN2) et s'additionner sur les groupements carbonyles des aldéhydes ou des cétones.



- **Substitution nucléophile** : ce sont des méthodes de synthèses d'alcynes substitués.



- **Addition nucléophile sur les dérivés carbonyles** :



Dans le cas de l'éthyne il y a deux hydrogènes acides. À basse température ($-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, NH_3 liquide), il y a monoméallation de l'acétylène.

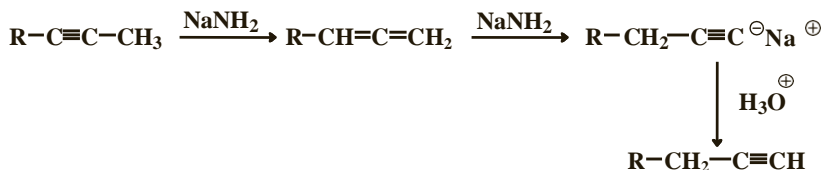


À température ambiante les deux hydrogènes réagissent, il y a diméallation.



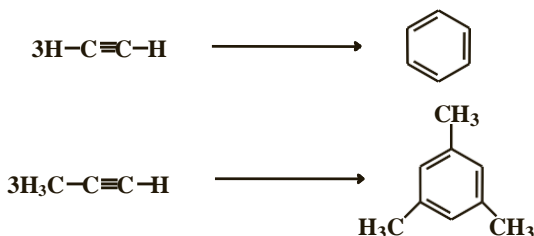
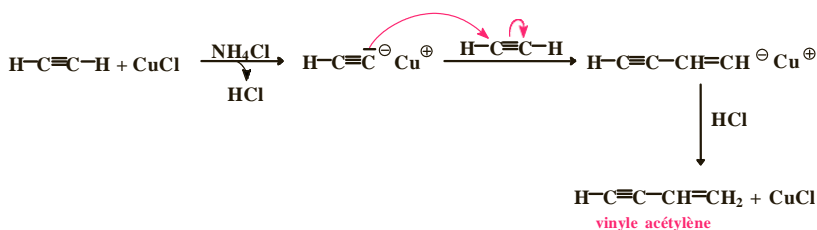
d) Passage d'un alcyne substitué à un alcyne vrai

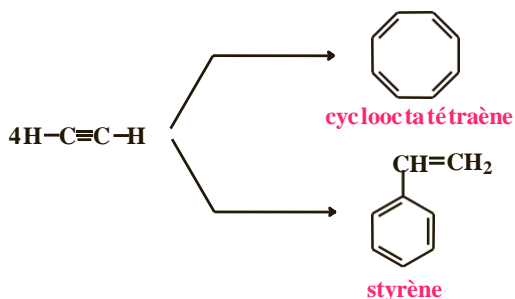
En milieu amidure de sodium (NaNH_2) un alcyne substitué peut mener à un alcyne vrai, via un allène.



CONDENSATION ET POLYMÉRISATION

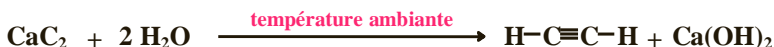
Ce sont des réactions très importantes dans le domaine industriel, car elles sont à la base de la préparation du butadiène et de différents matériaux. En présence de cuivre I et d'un acide faible tel que le chlorure d'ammonium on observe une duplication de l'éthyne ; il existe également des polymérisations cycliques.





9.6 ÉTAT NATUREL ET CHIMIE INDUSTRIELLE

Les alcynes sont relativement peu répandus dans la nature. L'éthyne ou l'acétylène est l'alcyne de base dans l'industrie chimique. L'éthyne est préparé industriellement par hydrolyse du carbure de calcium.



Le carbure de calcium est lui-même obtenu par action de l'oxyde de calcium (chaux vive) sur le charbon à 2000 °C.



En outre, l'éthyne est parfois un sous-produit de la combustion partielle des gaz de pétrole.

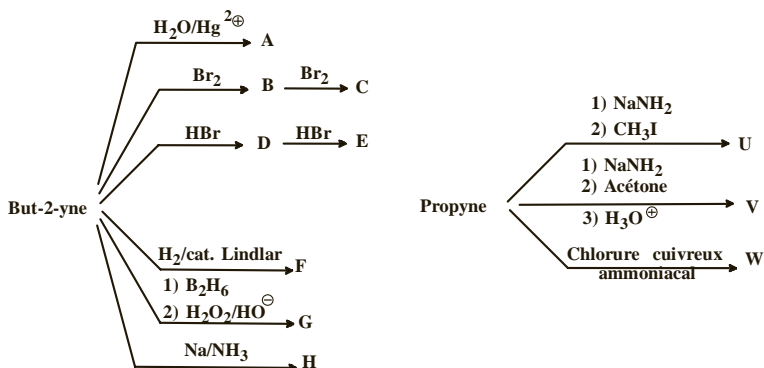


POINTS-CLEFS

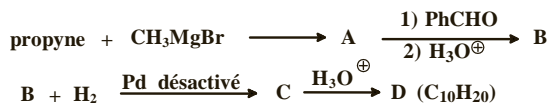
- Comme pour les alcènes les alcynes sont le siège de réactions d'addition. On observe des mono et des di-additions.
- Les alcynes vrais ont des propriétés d'acides très faibles d'où, formation de sels (alcynures) avec des dérivés métalliques basiques.
- Certains alcynures peuvent mener à des réactions de substitution nucléophile et à des réactions d'addition.

EXERCICES

Compléter, en précisant le cas échéant, la stéréochimie des produits obtenus.



Compléter les réactions suivantes :



Proposer une synthèse de l'isoprène (2-méthylbut-1,3-diène), en utilisant l'éthyne et l'acétone comme seuls substrats organiques.

À partir de l'éthyne comme seul composé organique, préparer les produits suivants :

- a) but-1,3-diène
- b) 1,1,2-trichloroéthane
- c) 2-méthylbutan-2-ol
- d) 2-chlorobut-1,3-diène (chloroprène).

SOLUTIONS

- A** : butanone
B : 1,2-dibromobut-2-ène *trans*
C : 2,2,3,3 tétrabromoéthane
D : 2-bromobut-2-ène
E : 2,2-dibromobutane
F : but-2-ène *cis*
G : butanone
H : but-1-yne
U : but-2-yne
V : $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$
W : $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-Cu}$

- A** : $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-MgBr}$
B : $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}(\text{OH})\text{Ph}$
C : *cis*- $\text{CH}_3\text{-C=C-CH}(\text{OH})\text{Ph}$
D : $\text{CH}_3\text{-C=C-CH=CH-Ph}$.

- i. Éthyne + Na/NH_3 ($-78\text{ }^\circ\text{C}$)
ii. Acétone.
iii. H_3O^+
iv. H_2/Pd

- a)** Duplication de l'éthyne (milieu NH_4Cl) suivi d'une hydrogénation en présence de palladium Lindlar.
b) Addition de dichlore puis de HCl sur l'éthyne.
c) Action de l'éthyne sur NaNH_3 à basse température, l'action de l'acétone sur le composé formé, puis hydrogénation catalytique.
d) Formation du MVA à partir de l'éthyne (cours) puis action de HC

COURS : ALANES, ALCENES ET ALCYNES

COURS : ALANES, ALCENES ET ALCYNES