

LES HYDROCARBURES

I. Les alcanes

a) Présentation

Formule : C_nH_{2n+2}

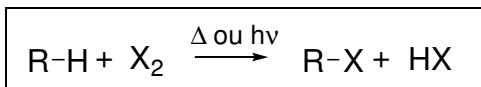
Où les trouver à l'état naturel ? constituants du pétrole brut ou du gaz naturel. Le méthane (CH_4) est usuel : gaz des marais, fermentation de matières végétales.

Propriétés physiques : les quatre premiers termes sont gazeux avec possibilité de liquéfaction. De C_5 à C_{15} liquides (non ramifiés) > C_{15} (non ramifiés) solides plus ou moins visqueux.

Réactivité : les liaisons C-C et C-H sont fortes et peu polarisables donc

- les alcanes sont **peu réactifs**, seuls des électrophiles puissants réagissent.
- coupures homolytiques, **formation de radicaux libres**.

b) Substitution radicalaire : halogénéation



X_2 est un dihalogène. Une polyhalogénéation peut être observée, surtout s'il y a un excès de X_2 . La réactivité augmente en passant de I_2 à F_2 . En général, **chloration et bromation observée**.

Mécanisme : réaction radicalaire en chaîne (initiation génère X^\bullet , propagation avec R^\bullet , terminaison)

Sélectivité : radical le plus stable favorisé (le plus substitué) ; bromation plus sélective que chloration (cf postulat de Hammond). Si T augmente, la sélectivité diminue.

⇒ **L'augmentation de réactivité va de paire avec la baisse de la sélectivité.**

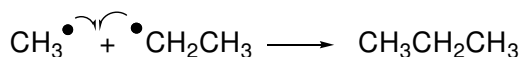
c) Pétrochimie : craquage

Pétrochimie : science qui s'intéresse à l'utilisation des composés chimiques issus du pétrole.

Réactions de craquage des alcanes à longues chaînes : pyrolyse (chauffage à haute température), craquage catalytique, vapocraquage (craquage à la vapeur) pour la *production d'éthylène et de propylène* (base de nombreux polymères).

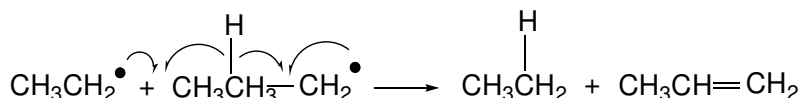
Principe : ruptures de liaisons C—H et C—C en l'absence d' O_2 générant des radicaux.

Combinaison ⇒ alcanes

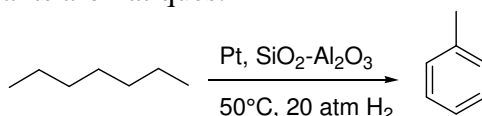


Arrachement d'un hydrogène

⇒ alcènes



Autre réaction importante : le réformage catalytique qui a pour objectif de transformer les alcanes linéaires en constituants aromatiques.



d) Autres réactions

Combustion : génère CO_2 et H_2O . Intérêt économique (chauffage, moteurs).

Oxydation enzymatique : production d'alcools.

Cas du méthane : source de dihydrogène par réaction de conversions $CH_4 + H_2O = CO + 3 H_2$

réaction avec HNO_3 : $CH_4 \rightarrow CH_3NO_2$ (solvant)

Remarque : les CFC (alcanes où le fluor remplace les hydrogènes) libèrent Cl^\bullet sous irradiation qui réagit avec O_3 (origine de la destruction de la couche d'ozone dans les années 80-90).

II. Les alcènes (et polyènes)

a) Présentation

Formule (une double liaison) : C_nH_{2n} si chaîne ouverte et C_nH_{2n-2} si cyclique.

Où le trouver ? peu à l'état naturel (terpènes constituant des huiles essentielles), préparés à grande échelle par vapocraquage à partir du pétrole. Synthone important des polymères.

Propriétés physiques (à t.a.) : les quatre premiers termes sont gazeux. De C_5 à C_{18} liquides. $>C_{18}$ solides.

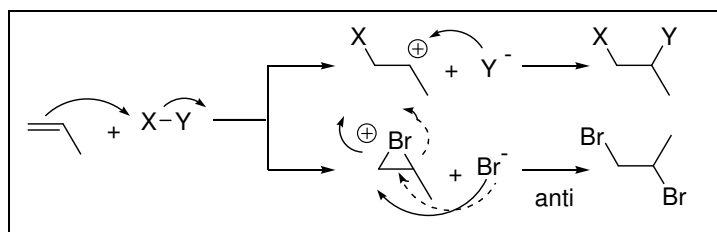
Propriétés spectroscopiques : en IR, $\sigma(C=C) \approx 1650\text{ cm}^{-1}$ et $\sigma(C-H) \approx 3100\text{ cm}^{-1}$. En RMN, signal des hydrogènes vinyliques vers 5-6 ppm ; si $J > 14\text{ Hz}$ atomes d'hydrogènes *trans* et si $J < 14\text{ Hz}$ atomes en *cis*.

Structure géométrique et électronique de la liaison $C=C$: C_2H_4 est plan. Liaison plus forte qu'une liaison simple et plus courte. Existence de diastéréoisomères. **Liaison π moins forte que la liaison σ .**

Réactivité : liaison π riche en électrons et polarisable donc

- **additions électrophiles** (radicalaires ou ioniques)
- oxydations ou hydrogénation
- réaction de Diels-Alder

b) Additions électrophiles ioniques



Réactifs : - hydracide $H-Y$ où $Y=I, Br, Cl$ (hydrohalogénéation, $HI > HBr > HCl > HF$)

- eau avec H^+ jouant le rôle de catalyseur
- acide hypochloreux $Cl-OH$ (Cl est électrophile, cf électronégativité)
- dihalogènes ($I_2 < Br_2 < Cl_2 < F_2$)
- dihalogène avec $H_2O \Rightarrow$ halohydrines (attaque nucléophile de H_2O sur l'ion ponté)

ATTENTION : formation d'un ion ponté lors de l'**halogénéation** (Br_2 et I_2) et réaction **stéréospécifique anti** (donc stéréosélective aussi).

Régiosélectivité : règle de Markovnikov (généralisée) = groupement fonctionnel (Y^-) se fixe sur le carbone correspondant au **carbocation le plus stable**. Explication : car c'est le carbocation formé le plus vite (postulat de Hammond) ; première étape cinétiquement limitante donc il génère le produit formé le plus vite ; réaction sous contrôle cinétique donc cela correspond au produit majoritaire.

Cinétique : stabilisation du carbocation \Rightarrow augmentation de la vitesse de réaction.

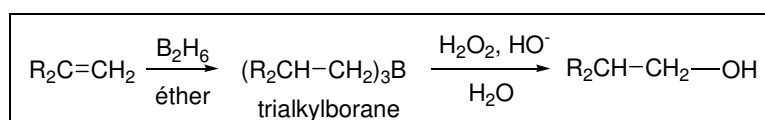
c) Addition radicalaire de $H-X$

Conditions : HBr , solvant apolaire, sources de radicaux libres.

Régiosélectivité : anti-Markovnikov = effet Kharasch (Br^\bullet se fixe en premier et forme le radical le plus stable).

Mécanisme : réaction radicalaire en chaîne (initiation, transfert, propagation, terminaison).

d) Hydroboration par le borane (BH_3) – oxydation (solution basique d' H_2O_2)



Régiosélectivité : fixation du bore sur l'atome de carbone le moins substitué (effet stérique)
 \Rightarrow alcool **anti-Markovnikov** (complémentaire de l'hydratation).

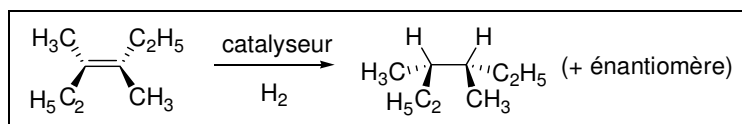
Stéréosélectivité : addition **syn** \Rightarrow diastéréospécifique.

Mécanisme : réaction concertée à 4 centres. Réaction de toutes les liaisons B-H. Oxydation avec rétention de configuration.

Remarques : - des alkylboranes encombrés peuvent être utilisés pour induire une stéréosélectivité supplémentaire (ex : 9-BBN)

- une séquence hydroboration / halogénéation (Br_2) peut également être réalisée = réaction régiosélective anti-Markovnikov et surtout stéréosélective (ce qui n'est pas le cas de l'addition radicalaire).

e) Hydrogénation en catalyse hétérogène



Réaction thermodynamiquement favorable ($\Delta_r G^\circ < 0$) mais blocage cinétique \Rightarrow catalyseur

Catalyse hétérogène : réactifs et catalyseur dans des phases différentes. Ici, catalyseurs solides : **Nickel de Raney, Palladium sur charbon (Pd/C), Platine.**

Mécanisme : diffusion des réactifs vers le catalyseur, adsorption (physisorption puis chimisorption) des réactifs sur le catalyseur, réaction chimique, désorption des produits, diffusion des produits.

Stéréochimie : **addition syn** stéréospécifique

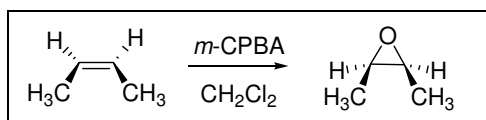
Réactivité : décroît avec la substitution des alcènes (chimisorption plus difficile)

Applications : étude de la stabilité des alcènes, détermination du nombre de doubles liaisons, industrielles (hydrocraquage pour former des alcanes, transformations d'huiles insaturées, ...)

Remarque : l'hydrogénation en catalyse homogène a été très largement développée car plus active et plus sélective (énantiosélectivité possible). Ex : le catalyseur de Wilkinson $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$.

f) Oxydations ménagées

• Epoxydation puis hydrolyse



Réactif : acides peroxycarboxyliques (peracides). Ex : *m*-CPBA, acide trifluoropercétique.

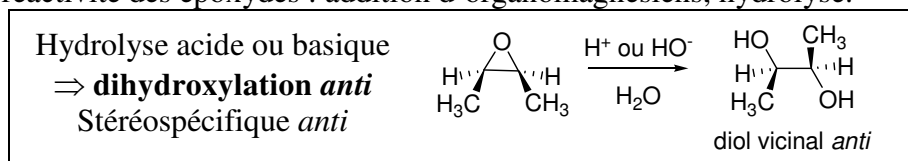
Stéréochimie : diastéréospécifique **syn** et stéréosélective pour la **fixation de l'oxygène par la face la moins encombrée** de la molécule.

Réactivité : augmente si l'alcène est de plus en plus substitué, chimiosélectivité possible.

Remarques : - autres méthodes de formation des époxydes = cyclisation des halohydrines, **oxydation par le dioxygène catalysée par l'argent (production époxyéthane)**

- 1,2 époxypropane intermédiaire de synthèse important dans l'industrie des matières plastiques.

- réactivité des époxydes : addition d'organomagnésiens, hydrolyse.



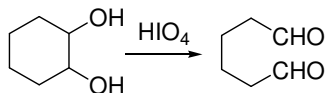
• Dihydroxylation **syn**

- **OsO₄** catalytique avec H₂O₂ puis hydrolyse en milieu réducteur (H₂S ou Na₂SO₃)
ou

- **KMnO₄** aqueux, neutre et dilué



Application des diols (1,2) :

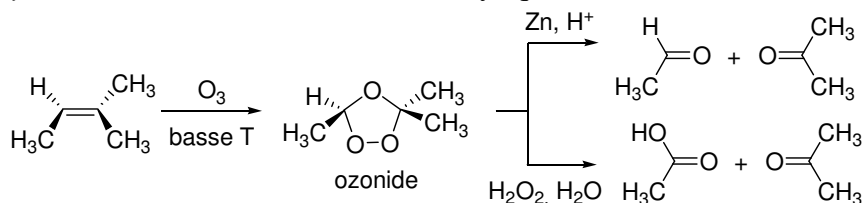


g) Coupure oxydante

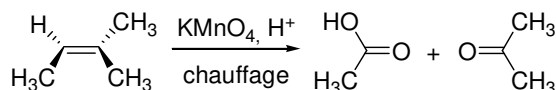
• Ozonolyse : ozonation avec ozone (O₃) puis hydrolyse

- *hydrolyse réductrice* : Zn/CH₃COOH ou H₂/Pt ou (CH₃)₂S ⇒ aldéhydes et cétones.

- *hydrolyse oxydante* : H₂O₂/H₂O ⇒ acides carboxyliques et cétones



• KMnO₄ : en solution aqueuse concentrée, acide et à chaud ⇒ oxydation maximale

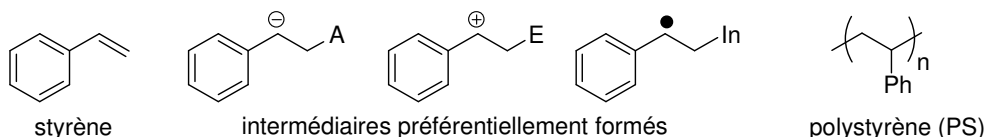


h) Les réactions de polymérisation

Présentation : **polymère** = matériau constitué de macromolécules. **Macromolécule** = molécule de masse molaire élevée constituée par la répétition régulière d'unités moléculaires de base appelées **motifs**. Les molécules qui s'enchaînent pour constituer le polymère s'appellent **monomères**. Le **degré moyen de polymérisation** c'est le nombre moyen de motifs constitutifs que comporte le polymère. **Polydispersité** = distribution des masses molaires autour de la masse molaire moyenne. **Homopolymère** = issu d'un seul monomère donc constitué d'un seul motif. **Copolymère** = plusieurs monomères : statistique (enchaînement aléatoire), alterné (A-B-A-B), séquencé ou à blocs (A-A-A-B-B-B-), greffé (chaîne de polyA portant des chaînes de polyB).

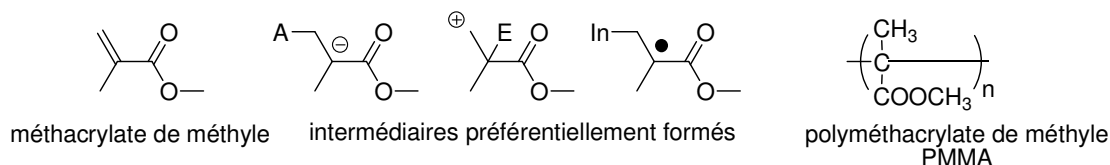
Structure et réactivité des monomères :

- le **styrène** ou vinylbenzène : liquide dans les conditions standards ; production industrielle par déshydrogénation catalytique de l'éthylbenzène. Réactivité de la double liaison vinylique lors d'additions nucléophile, électrophile ou radicalaire ⇒ formation du carbanion, du carbocation ou du radical le plus stable = **régiosélectivité** de l'addition. Le styrène est **actif** = vitesse d'addition supérieure à celle observée pour l'éthène car l'intermédiaire formé est plus stable (postulat de Hammond).



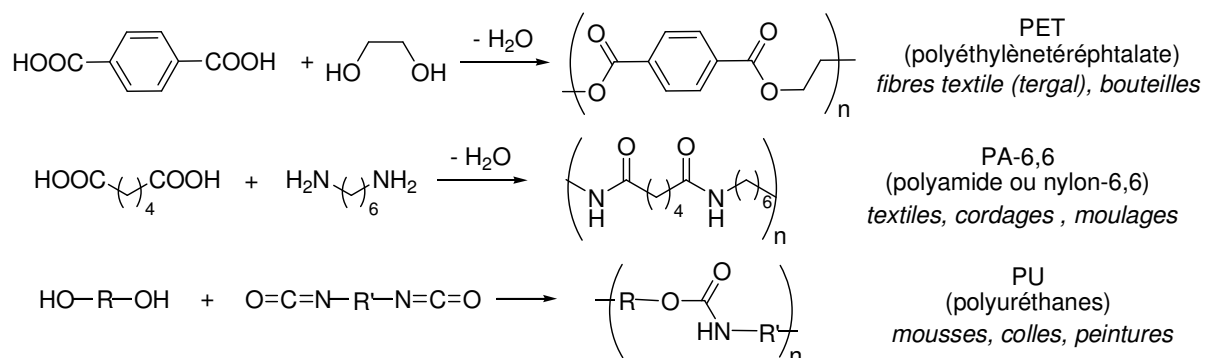
- le **méthacrylate de méthyle** ou méthylpropénoate de méthyle : liquide dans les conditions standards ; produit de synthèse. Réactivité de la double liaison lors d'additions nucléophile, électrophile ou radicalaire ⇒ formation intermédiaire le plus stable =

régiosélectivité de l'addition. Les réactions d'**addition nucléophile ou radicalaire** sont plus rapides que sur l'éthène mais l'addition électrophile est plus difficile (postulat de Hammond).



Différents types de polymérisation :

- **par étapes** : un grand nombre de molécules, possédant **au moins deux groupes fonctionnels**, se soudent les unes aux autres par des réactions chimiques (estérification, formation d'amides...). S'il y a élimination de petites molécules (H_2O , HCl , NH_3 ...), c'est une *polycondensation*. S'il n'y a pas cette élimination, c'est une *polyaddition*. Obtention de structures tridimensionnelles possible à partir de composés polyfonctionnels. **Polymères vivants** en général = les extrémités restent réactives une fois l'équilibre thermodynamique atteint.



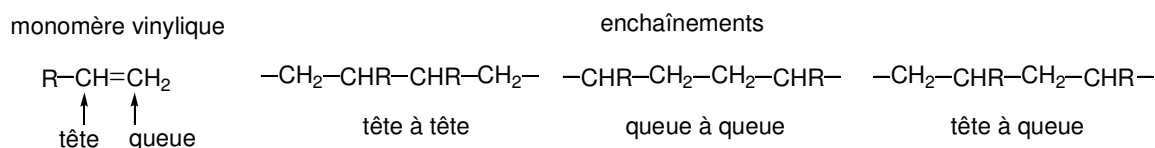
- **en chaîne** : **addition du monomère sur le site réactif de la chaîne polymère en croissance**, avec régénération du site réactif à la fin de chaque étape de la croissance. Phases de l'addition : **amorçage, propagation, terminaison et possibilité de transferts**.

- **radicalaire** : actuellement le mode le plus utilisé sur le plan industriel. Mode de polymérisation de l'éthylène, du styrène, de ses copolymères, du méthacrylate de méthyle, **presque tous les monomères vinyliques**. Création de ramification possible lors de transfert du radical. **Un radical attaque préférentiellement l'atome de carbone le moins encombré**. La régiosélectivité tient aussi au passage par le radical le plus stable.

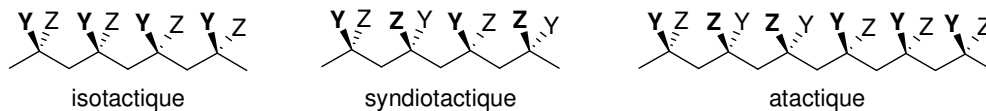
- *anionique* : mode de polymérisation de l'éthylène, du styrène, du butadiène, des époxydes, ... Formation du **carbanion le plus stable** à chaque stade de la propagation. Dans des solvants aprotiques, absence de transfert et de terminaison \Rightarrow **polymère linéaire** et **polymère vivant** : on peut fonctionnaliser les macromolécules en fin de chaîne, préparer des polymères multiséquencés (par blocs), provoquer la terminaison par addition d'un générateur de protons.

- *cationique* : beaucoup plus rares. Ex : préparation du polyisobutène.

Régiosélectivité :



Séréosélectivité : stéréorégularité ou **tacticité** = régularité d'enchaînements différant par leur configuration (présence de carbones asymétriques ou de C=C).



Structures spatiales : linéaires, ramifiés ou réticulés (existence de liens entre les chaînes polymère).

Etat de la matière : deux états extrêmes pour un solide. **Etat cristallin** = ordonné dans trois dimensions. **Etat amorphe** (ou état vitreux) = totalement désordonné. Une macromolécule ne pouvant être entièrement régulière, on parle souvent de polymères **semi-cristallins**, caractérisés par une température de fusion et un **taux de cristallinité**.

Propriétés mécaniques : résistance à la traction, rigidité, dureté, malléabilité, ductilité (aptitude à se laisser réduire en fils). Grandeur caractéristique = module d'Young (E) ; E élevé correspond à un matériau dur et cassant, E faible correspond à un matériau malléable.

Propriétés thermiques :

- **polymère thermoélastique** = constitué de molécules linéaires ou tridimensionnelles de faible taille. Ex : polystyrène et PMMA. Il se ramollit et devient malléable quand il est chauffé, phénomène réversible. **Température de transition vitreuse (T_g)** = température de passage de l'état vitreux (dur et cassant) à l'état caoutchoutique (mou, liquide visqueux) ; concerne les phases amorphes uniquement.

- **élastomère** = polymère linéaire possédant des interactions secondaires faibles. Liquide très visqueux difficilement utilisable. Ex : caoutchouc naturel. La vulcanisation, pontage covalent entre les chaînes, permet l'apparition des propriétés élastiques (industrie pneumatiques).

- **polymère thermodurcissable** = polymères fortement réticulés qui durcissent par chauffage (achèvement de la réticulation).

Effet d'un solvant : hydrogels = polymères hydrophiles particulièrement réticulés \Rightarrow insoluble dans l'eau, effet de gonflement. Applications : superabsorbants, lentilles de contact, ...

Procédés de fabrications et adjuvants : influent sur les propriétés du matériau.

- polymérisation en masse = initiateur ajouté directement dans le monomère liquide, peu polluants mais problème d'augmentation de la viscosité et de la température au cours de la réaction.

- polymérisation en solution = évacuation de la chaleur, contrôle de la viscosité mais il faut éliminer le solvant.

- polymérisation en suspension ou en émulsion.

- adjuvants = molécules ajoutées pour améliorer les propriétés du matériau (lubrifiant, plastifiant, stabilisants, colorants, fongicides,...).

Cas du polystyrène et du polyméthacrylate de méthyle : thermoplastiques et amorphes, vitreux et transparents.

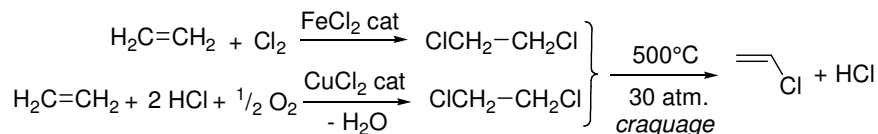
- PS : utilisation pour les emballages. Il peut être expansé grâce à un solvant comme le pentane qui, chauffé, se vaporise et gonfle les billes de PS. Styène très utilisé pour produire des copolymères avec le divinylbenzène, avec le butadiène (PS choc), ...

- PMMA : commercialisé sous le nom de Plexiglass, remarquable transparence. Remplace le verre en tout genre et les lentilles de contact car il est biocompatible.

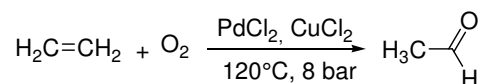
Éléments de culture : polymères naturels = cellulose, lignine (constituants des parois végétales), protéines, caoutchouc naturel. Polymères artificiels (transformation chimique des polymères naturels) = dérivés de la cellulose (celluloïde, cellophane). Polymères synthétiques (synthèse totale à partir des monomères) : premiers objets datent de 1909 en bakélite puis explosion du développement. Prix Nobel en 1963 à Ziegler et Natta pour la polymérisation par des complexes de métaux de transition.

i) Applications industrielles de l'éthylène

- Chloration de l'éthylène : fabrication du **chlorure de vinyle** précurseur du polychlorure de vinyle (PVC), du trichloroéthylène, ...

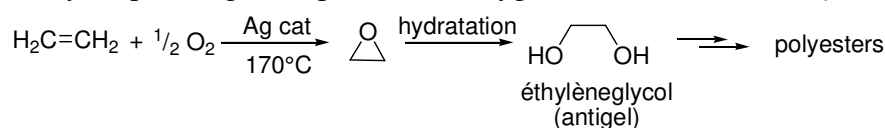


- Synthèse industrielle de l'**éthanal** : procédé Wacker-Hoechst



- Réaction avec le benzène : formation de l'**éthylbenzène** (S_EAr) précurseur du styrène.

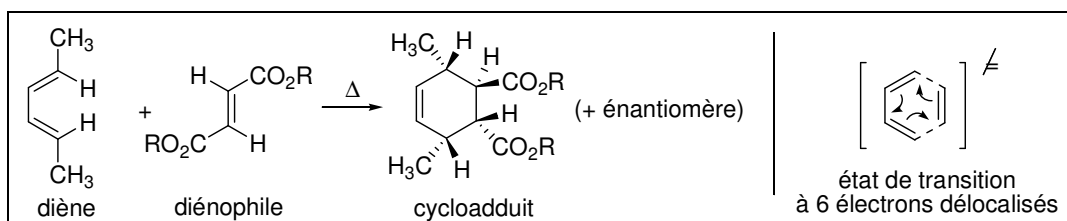
- Oxydation catalysée par l'argent et présence d'oxygène : formation de l'**oxyde d'éthylène**



- Hydratation (indirecte) : production d'**éthanol** (solvant).

- Polymérisation : plastiques et films en **polyéthylène**. Il est thermoplastique, translucide, inerte, résistant au froid. Les polyéthylènes sont classés en fonction de leur densité qui dépend du nombre et de la longueur des ramifications présentes dans le matériau. PE basse densité (en 1933) = préparation par un procédé radicalaire à hautes pression et température. PE haute densité (en 1953) = polymérisation en présence d'un catalyseur organométallique. PE basse densité linéaire (en 1970) = préparation par copolymérisation de l'éthylène et du but-1-ène.

j) La réaction de Diels-Alder : cycloaddition [4+2]



Mécanisme : réaction **concertée** ; diène et diénophile s'approchent dans des plans parallèles l'un sous l'autre \Rightarrow cycloaddition dite **supra-supra**. Réaction **sous contrôle cinétique** généralement, approche des réactifs sous contrôle frontalier (**théorie des orbitales frontières**). Réaction renversible dans certaines conditions \Rightarrow réaction de **rétro-Diels-Alder**.

Réactivité : **Règle d'Alder** (demande électronique directe) = la vitesse croît si le diène est enrichi en électrons et le diénophile appauvri en électrons.

Stéréochimie : réaction **diastéréospécifique** car addition supra-supra ; **règle de l'endo** dans le cas d'un diène cyclique = formation du produit avec les substituants issus du diénophile en trans du « petit pont » (produit cinétique).

Régiosélectivité : possible et interprétée par le principe de recouvrement maximum dans la théorie des orbitales frontières.

Remarques : un catalyseur peut accélérer la réaction ; une réaction énantiosélective est possible avec un catalyseur chiral.

III. Les alcynes

a) Présentation

Formule : C_nH_{2n-2} (2 insaturations)

Définition : hydrocarbures à chaîne ouverte dont la molécule possède une triple liaison.

$HC\equiv CH$ est l'éthyne (acétylène) ; $R-C\equiv CH$ sont des alcynes monosubstitués (vrais) ; $R-C\equiv C-R'$ sont des alcynes disubstitués.

Où le trouver ? rare à l'état naturel, Il s'en forme lors du craquage des alcanes.

Propriétés physiques (à t.a.) : les quatre premiers termes sont gazeux. De C_5 à C_{15} liquides. $>C_{15}$ solides. ATTENTION : l'acétylène est instable et tend à se décomposer violemment s'il est comprimé ou liquéfié. Il est donc commercialisé et transporté en solution dans l'acétone.

Solubilités : insoluble dans l'eau ; soluble dans les solvants organiques apolaires, dans l'éther et l'éthanol.

Propriétés spectroscopiques : en IR, $\sigma(C\equiv C) \approx 2200\text{ cm}^{-1}$ faible et $\sigma(C-H) \approx 3300\text{ cm}^{-1}$.

b) Réactivité comparée aux alcènes

- **Réactivité de la triple liaison** : comme pour les alcènes, c'est un site riche en électrons mais **un alcyne est plus faiblement nucléophile qu'un alcène**.

\Rightarrow même type de réactivité que les doubles liaisons : additions électrophiles ioniques ou radicalaires, polymérisation, hydrogénation, rupture par oxydation.

- **Réactivité de la liaison $\equiv C-H$ des alcynes vrais** : acidité notable ($pK_a=25$) par rapport à un hydrogène vinylique ($pK_a=44$) \Rightarrow **formation possible du carbanion** nucléophile et possibilité de substitution.

c) Hydrogénation des alcynes

- Hydrogénation **en alcane** (di-addition) par catalyse hétérogène en présence de Palladium (Pd) ou de Nickel de Raney (Ni) ou de Platine (Pt) ou de Rhodium (Rh).

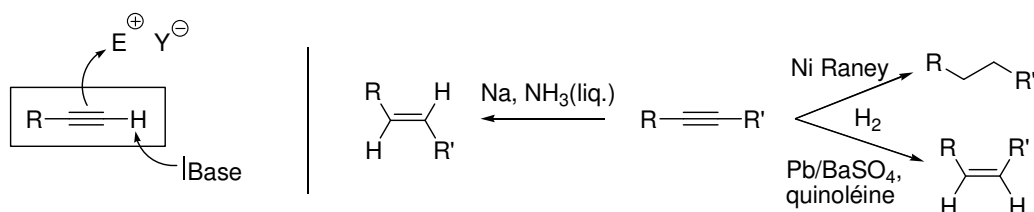
- Hydrogénation **en alcène** (mono-addition) en employant un **catalyseur peu actif** (« empoisonné ») :

- Pd déposé sur sulfate de baryum et désactivé par la quinoléine
- Pd de Lindlar (déposé sur carbonate de calcium en présence de PbO)

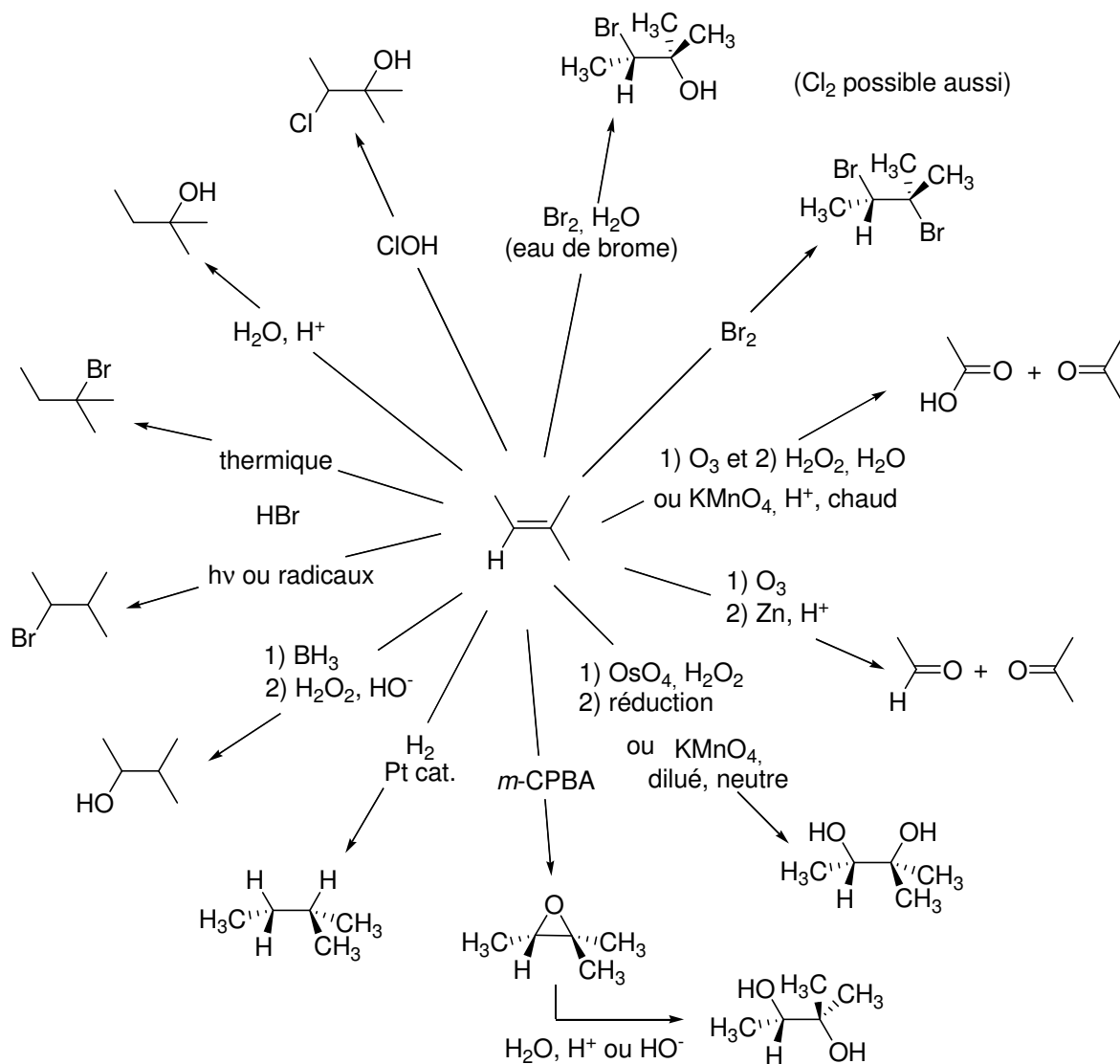
\Rightarrow Même mécanisme que pour les alcènes, addition syn stéréosélective donc obtention de l'**alcène de stéréochimie (Z)**.

Remarque : il est possible d'obtenir l'alcène de stéréochimie (*E*) par réduction en phase homogène d'alcynes disubstitués en utilisant du sodium (Na) dissous dans l'ammoniac (NH_3) liquide.

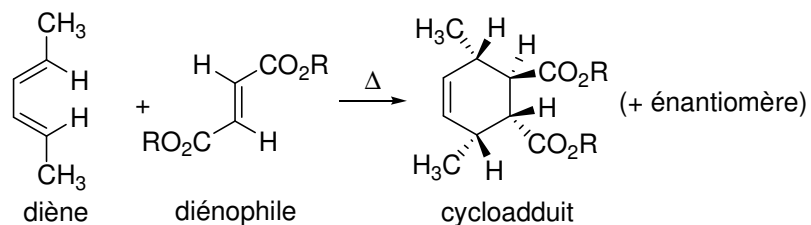
d) Bilan



IV. Bilan des réactions avec les alcènes



Réaction de Diels-Alder :



Polymérisation :

