

# Chimie Organique

LMAPR 1230

## PARTIE 2

Structure et réactivité des composés organiques

Sophie Demoustier

# LMAPR1230- Chimie Organique

## Structure et réactivité des composés organiques

Chap. 4 Réactivité des alcanes, alcènes et alcynes

Chap. 5 Réactivité des composés halogénés

Chap. 6 Réactivité des alcools, phénols et thiols

Chap. 7 Réactivité des éthers et époxydes

Chap. 8 Réactivité des composés aromatiques

Chap. 9 Réactivité des aldéhydes et cétones

Chap. 10 Réactivité des acides carboxyliques et dérivés

Chap. 11 Réactivité des amines

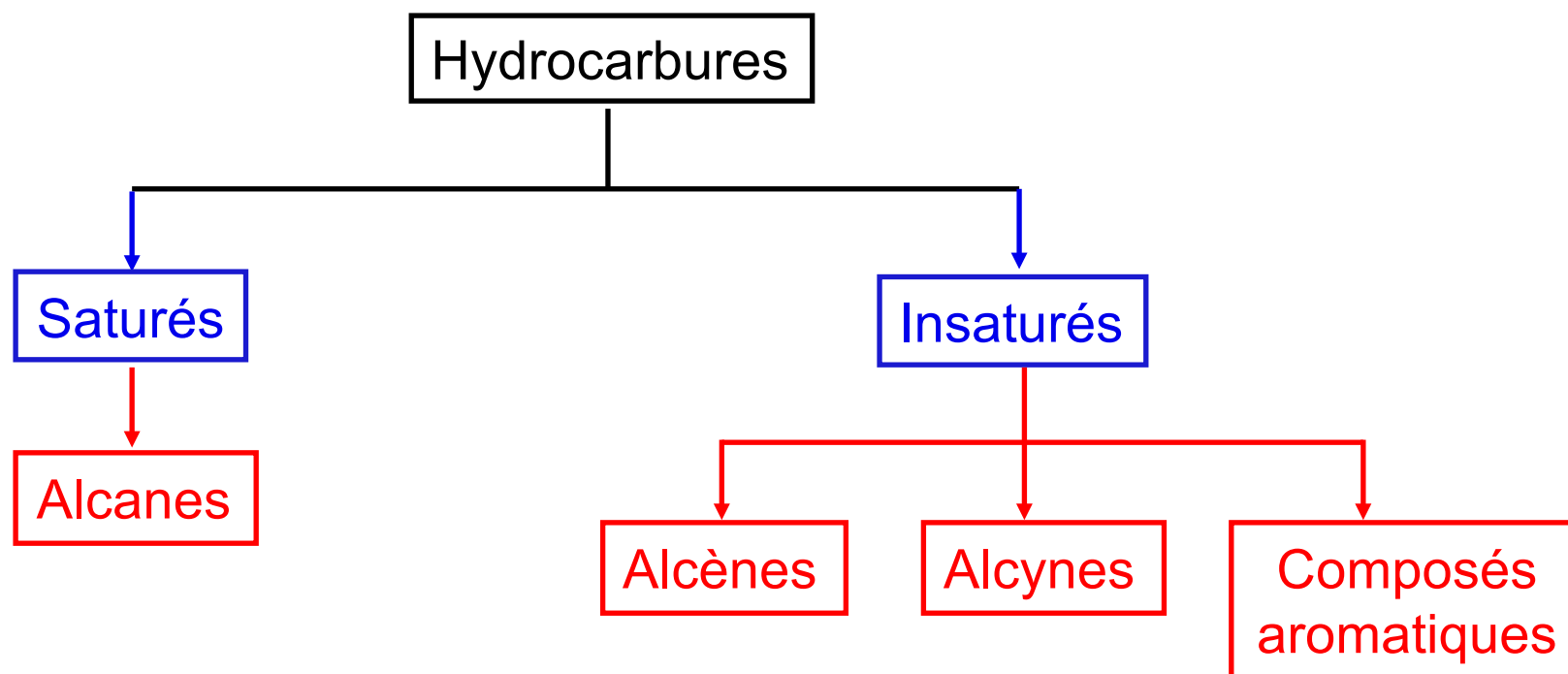
Chap. 12 Introduction à la chimie supramoléculaire

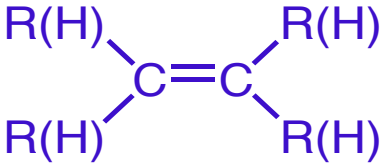
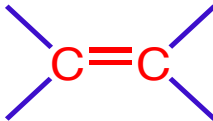
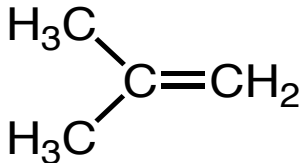
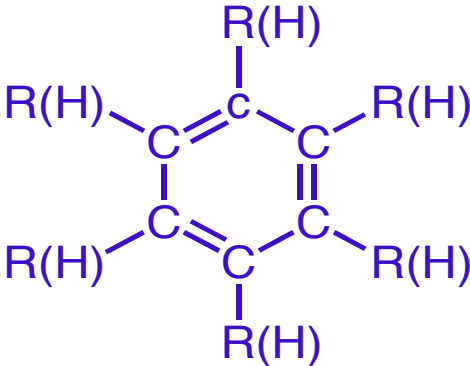
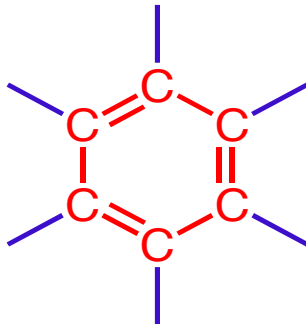
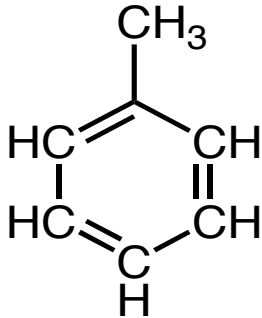
# CHAPITRE 4. Réactivité des alcanes, alcènes et alcynes

## 4.1 Introduction



Hydrocarbures = principaux constituants du pétrole et du gaz naturel



Classe de composés	Structure générale	Groupe fonctionnel	Exemple
Alcanes	R-H	néant	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
Alcènes			
Alcynes	R(H)—C≡C—R(H)	—C≡C—	H <sub>3</sub> C—C≡C—CH <sub>3</sub>
Composés aromatiques			

R représente un groupe alkyle

## 4.2 Structure et propriétés physiques des alcanes

Formules moléculaires générales

Alcanes acycliques:  $C_nH_{2n+2}$

Alcanes monocycliques:  $C_nH_{2n}$

$n$  = nombre d'atomes de carbone

*Ex. Molécules acycliques*

- à chaîne linéaire

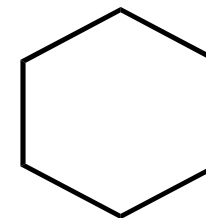
Ex : butane  $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$

- à chaîne ramifiée

Ex : isobutane 
$$\begin{array}{c} H_3C-CH-CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

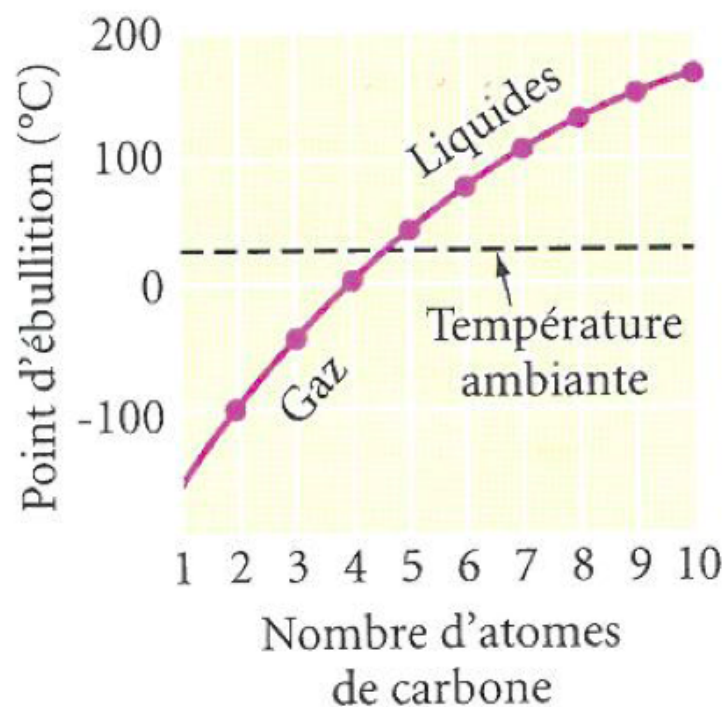
*Ex. Molécules cycliques*

Ex : cyclohexane

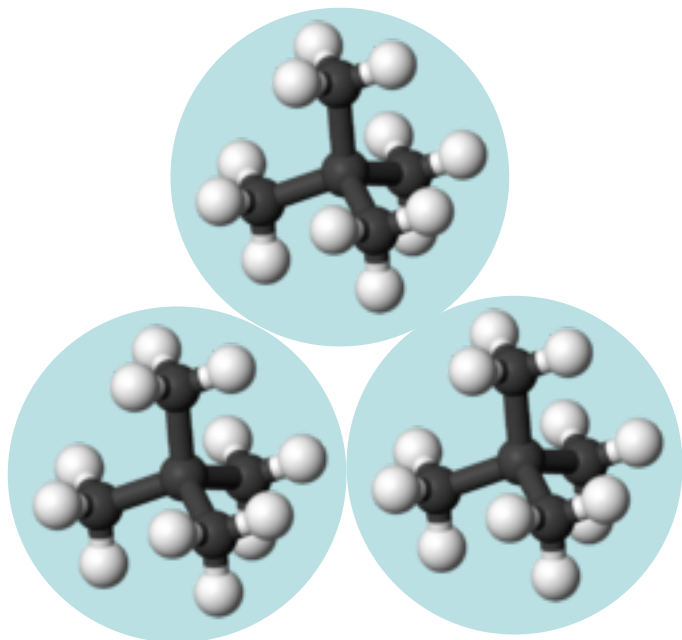


## Propriétés physiques

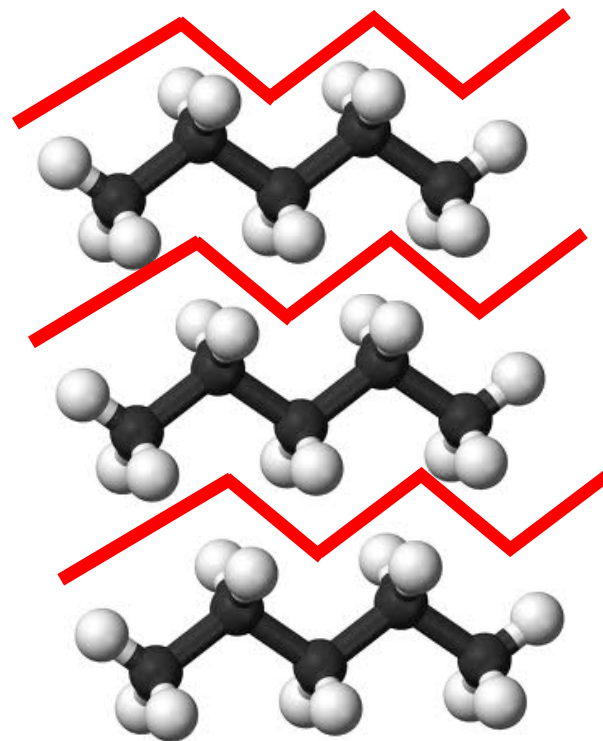
- Alcanes apolaires ➡ insolubles dans l'eau
- Faible point d'ébullition qui augmente avec la longueur de la chaîne carbonée mais diminue lorsque celle-ci devient plus ramifiée



## Différences alcanes ramifiés et linéaires



Néopentane  
 $T_{\text{éb}} = 10^{\circ}\text{C}$



Pentane  
 $T_{\text{éb}} = 36^{\circ}\text{C}$

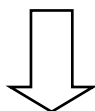


## Sources d'alcanes

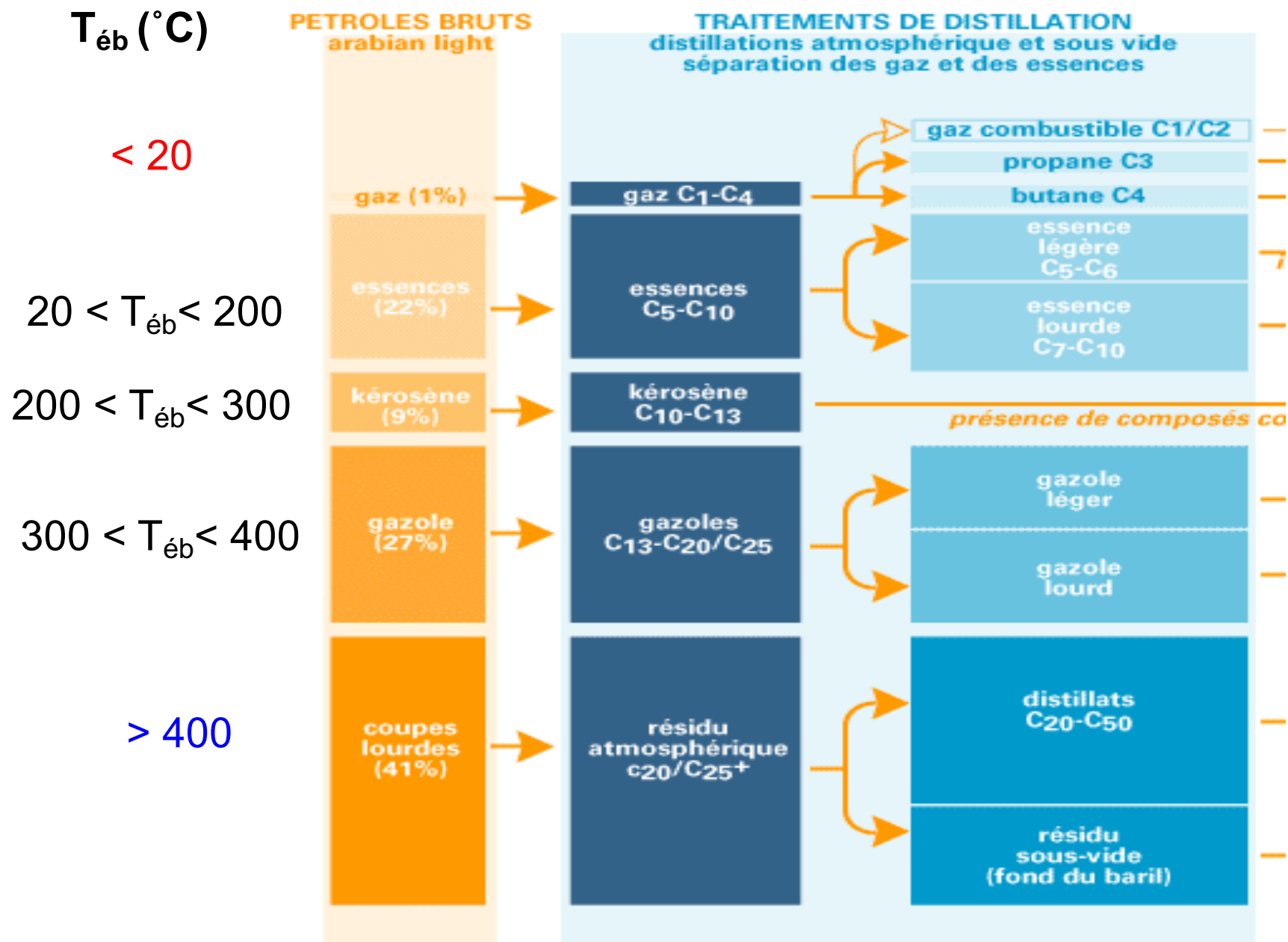
### Pétrole et gaz naturel



Pétrole = mélange complexe d'hydrocarbures



Pour pouvoir l'exploiter, il faut le raffiner (distillation)

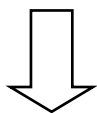


## Sources d'alcanes

### Pétrole et gaz naturel

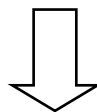


Pétrole = mélange complexe d'hydrocarbures



Pour pouvoir l'exploiter, il faut le raffiner (distillation)

Fraction d'essence ne constitue que  $\pm 25\%$  du pétrole brut



Nombreux procédés développés pour transformer les autres fractions en essence (ex. craquage)

## 4.3 Réactions des alcanes

Liaisons intramoléculaires des alcanes: simples, covalentes, apolaires et fortes



Composés relativement inertes, souvent utilisés comme solvants

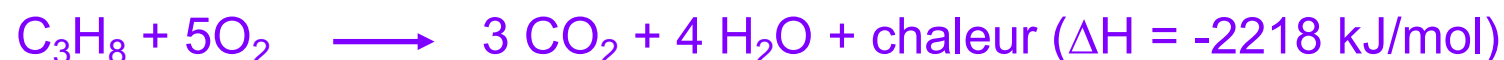
### 4.3.a Oxydation et combustion

Les alcanes servent principalement de combustibles

Réaction de combustion des hydrocarbures = réaction d'oxydation

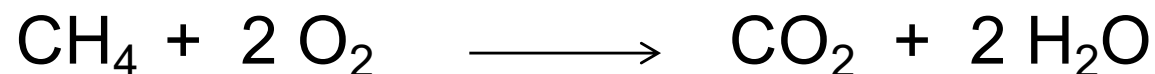
Réaction exothermique et complète (si excès d'O<sub>2</sub>)

*Exemples*



### 4.3.1 Oxydation et combustion

## Réactions complètes de combustion

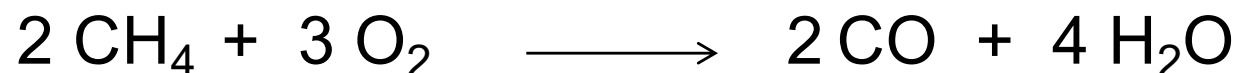


## Nbre d'oxydation

(-4)

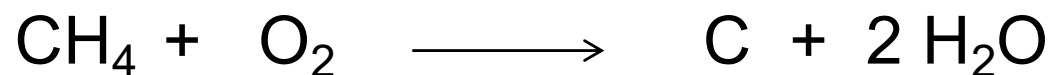
(+ 4)

## Réactions incomplètes de combustion



**(-4)**

(+ 2)



**(-4)**

(0)

### 4.3.2 Halogénéation radicalaire des alcanes

Halogénéation des hydrocarbures = réaction de substitution

Réactions de chloration et de bromation

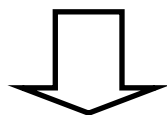


## Réaction globale de l'halogénéation



Comment l'halogénéation se produit-elle?

Pourquoi nécessite-t-elle de la lumière ou de la chaleur?

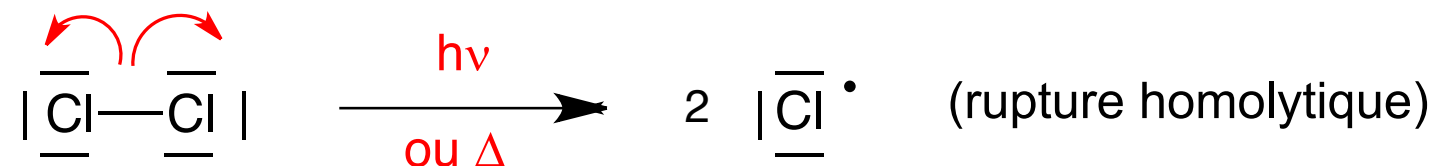


### Mécanisme de réaction

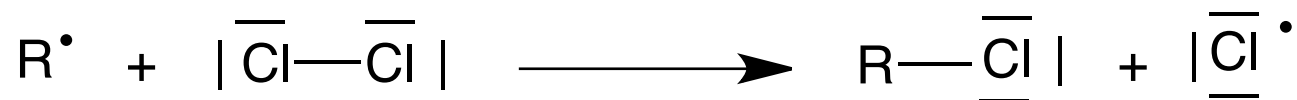
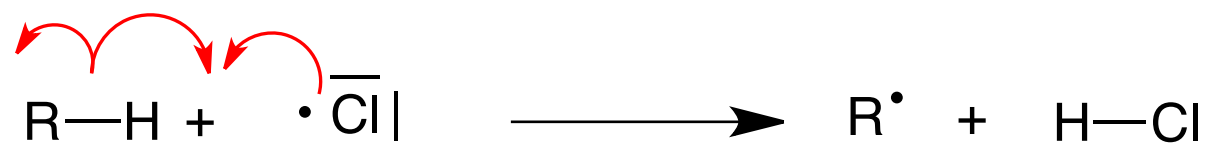
Mécanisme de l'halogénéation: réaction radicalaire en chaîne

# Mécanisme de l'halogénéation: **réaction radicalaire en chaîne**

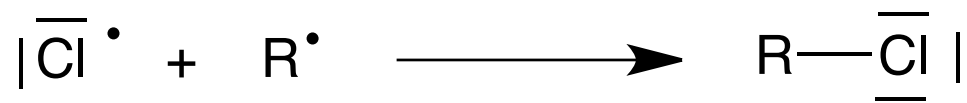
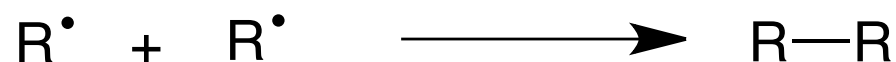
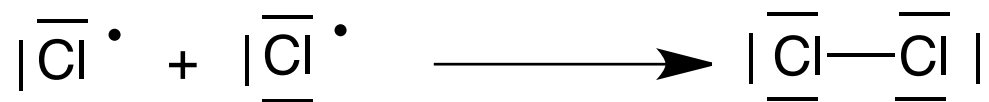
## 1/ Amorçage



## 2/ Propagation



## 3/ Terminaison



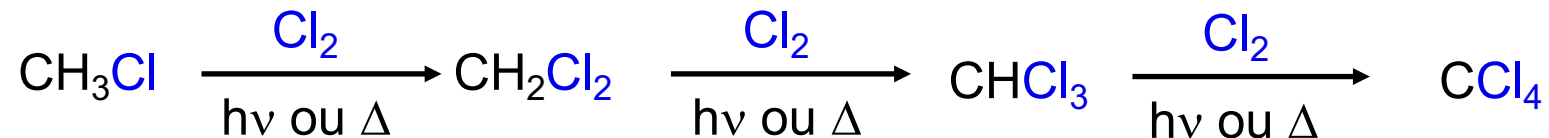


*Exemple: chloration du méthane*



En présence d'un excès d'halogène: formation de produits polyhalogénés

*Exemple: formation de produits polychlorés du méthane*



## 4.4 Définition et réactivité des alcènes

Formule moléculaire générale

Alcènes:  $C_nH_{2n}$  contiennent une double liaison  $C=C$

Les diènes disposent de deux liaisons doubles  $C=C$  qui peuvent être

Cumulées



Conjuguées

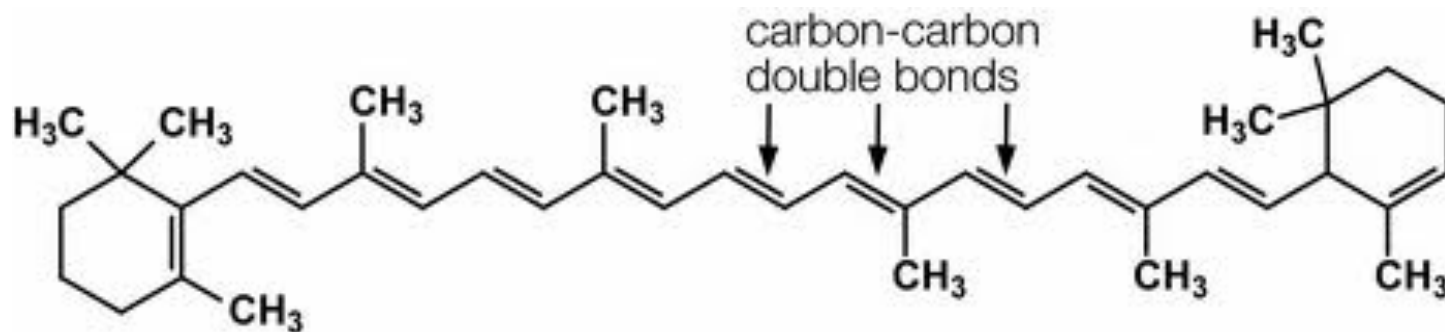


Isolées



La couleur des molécules organiques est généralement associée à un ensemble étendu de liaisons doubles conjuguées

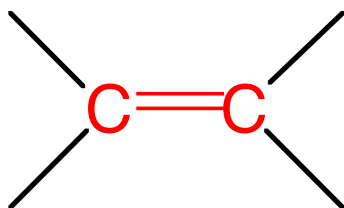
Ex.  $\beta$ -carotène ( $C_{40}H_{56}$ )



### Comparaison entre liaisons C-C et C=C

Propriétés	Liaison C-C	Liaison C=C
Géométrie	Tétraédrique	Triangulaire plane
Angle de liaison	109,5°	120°
Longueur de liaison	1.54 Å	1.34 Å
Rotation	Relativement libre	Bloquée

## Les alcènes



Site réactionnel = double liaison

Liaison	Enthalpies de liaison (kJ mole <sup>-1</sup> )
C = C ( $\sigma$ et $\pi$ )	610
C – C ( $\sigma$ )	350
contribution $\pi$	260

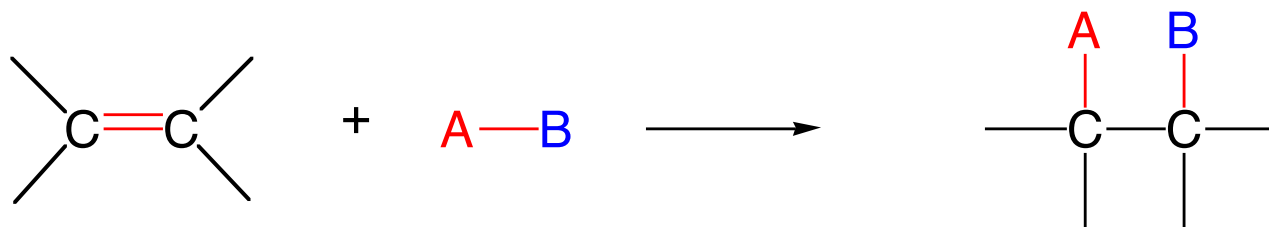
Liaison double = site de forte densité électronique



Attaque par des électrophiles ou des radicaux

## 4.4.1 Réactions d'addition sur les alcènes

Schéma général de l'addition à la double liaison d'un alcène



La réaction comporte :

Rupture d'une liaison  $\sigma$  et d'une liaison  $\pi$

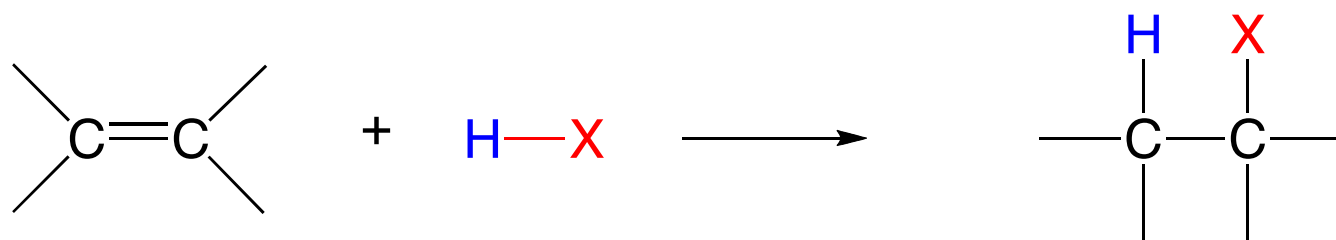
Formation de 2 liaisons  $\sigma$

Liaisons  $\sigma$  sont + fortes que les liaisons  $\pi$   
⇒ bilan énergétique toujours favorable

### 4.4.1.1 Réactions d'addition électrophile

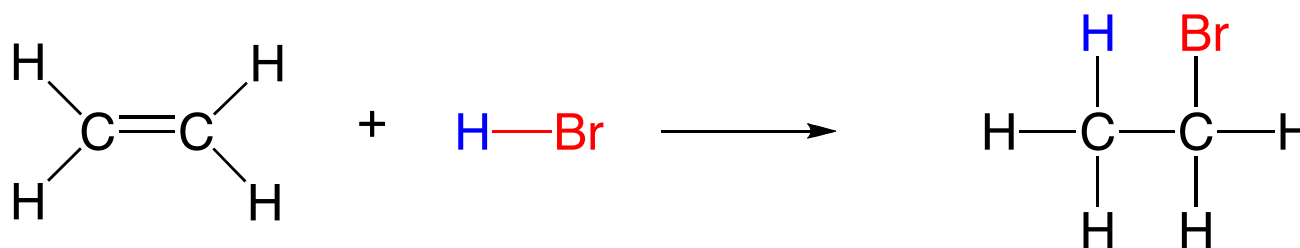
#### *A/ Addition des hydracides halogénés (HBr, HCl, HI)*

Réaction globale



X = Cl, Br, I

Exemple

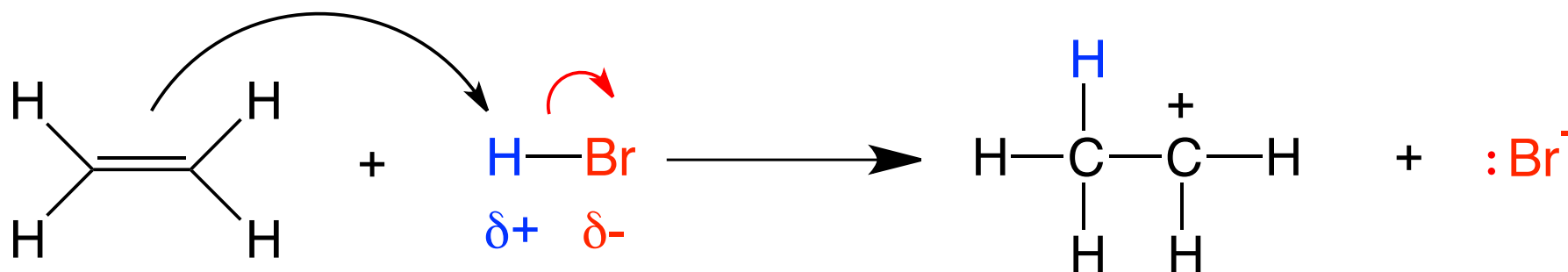


Mécanisme réactionnel en 2 étapes

### 4.4.1.1 Réaction d'addition électrophile

#### Mécanisme de réaction

1<sup>ère</sup> étape : Attaque électrophile de  $H^+$  sur la double liaison (Etape lente)



2<sup>ème</sup> étape : Recombinaison du carbocation avec le nucléophile  $X^-$  (Etape rapide)





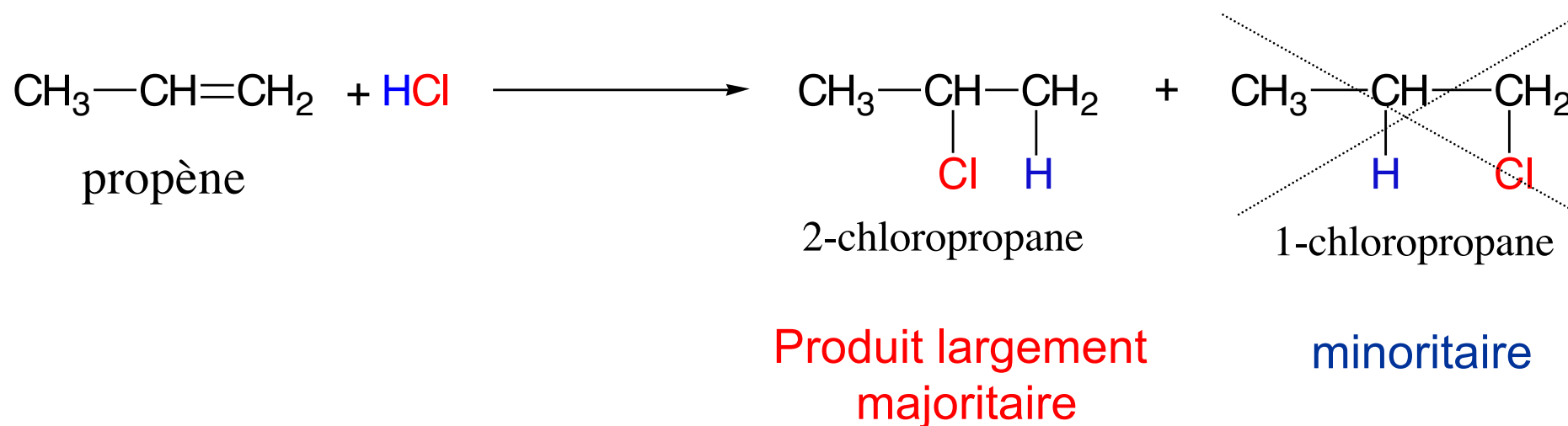
## Exercice

Représenter le profil énergétique de la réaction d'addition électrophile:



Si environnement de la **double liaison** est **asymétrique**,  
formation de **2 isomères de position (régioisomères)**

ex : addition de HCl au propène



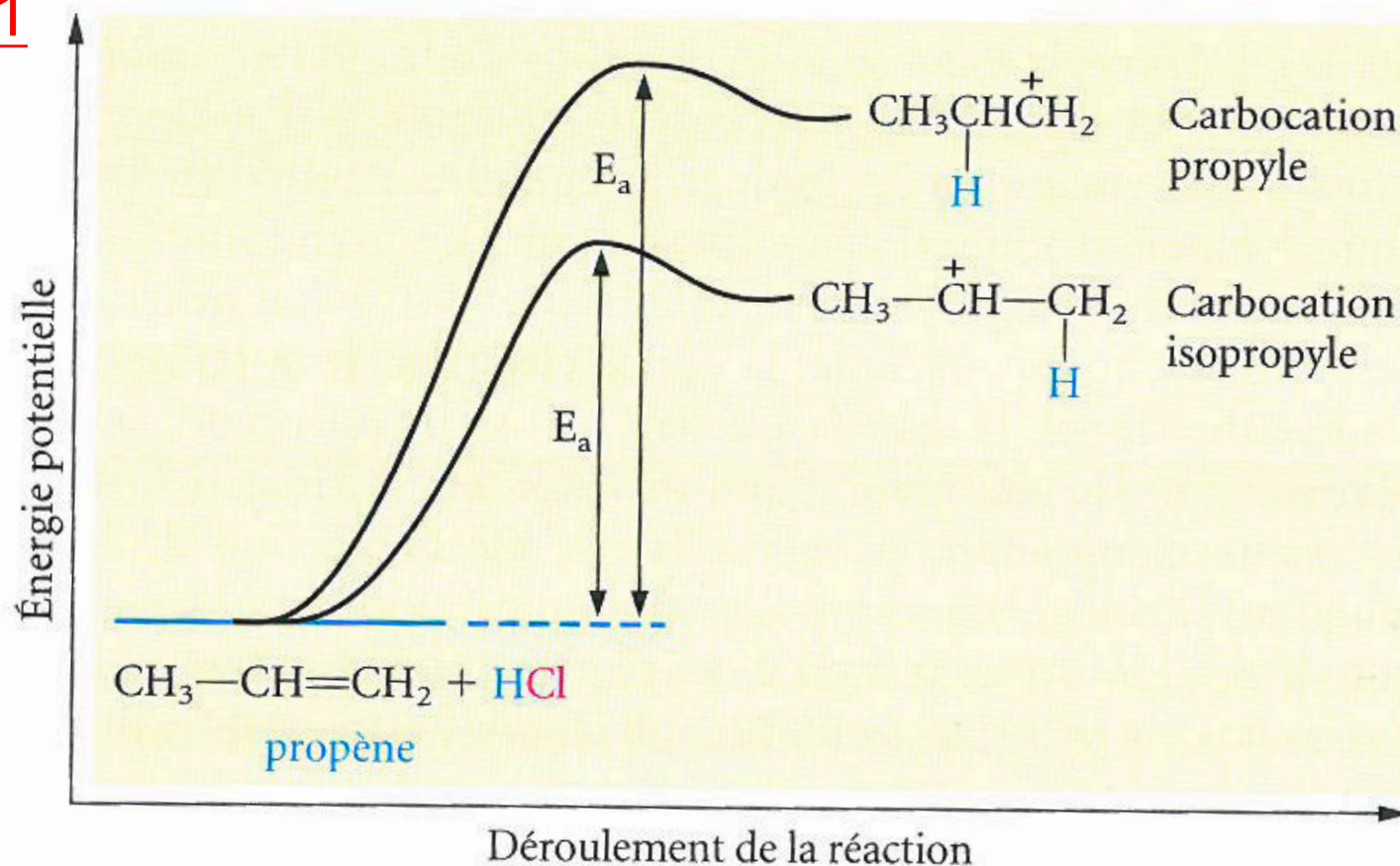
Réaction régiosélective

Comment prédire les produits majoritaires et minoritaires  
au cours d'une réaction d'addition électrophile  
de réactifs asymétriques sur des alcènes asymétriques?

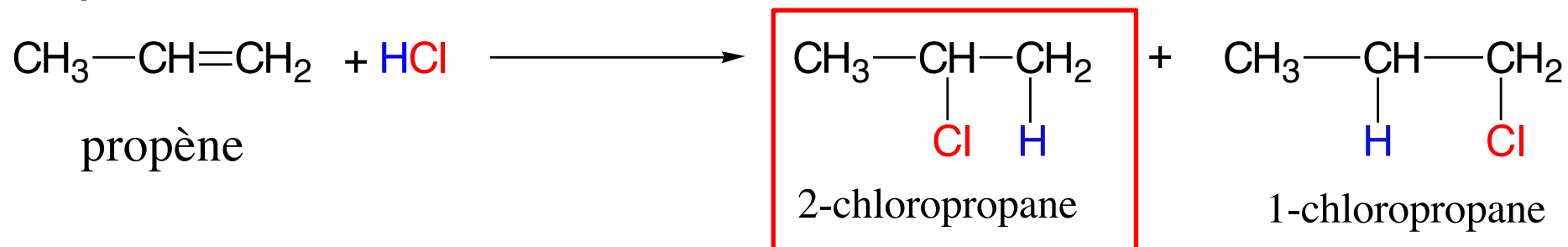
### Règle de Markovnikov

Lors de l'addition électrophile d'un réactif asymétrique A-B (ex. HBr) sur une double liaison asymétrique, pouvant donner lieu à deux orientations, le produit majoritaire est celui qui se forme via l'intermédiaire réactionnel (carbocation) le plus stable

## Etape 1

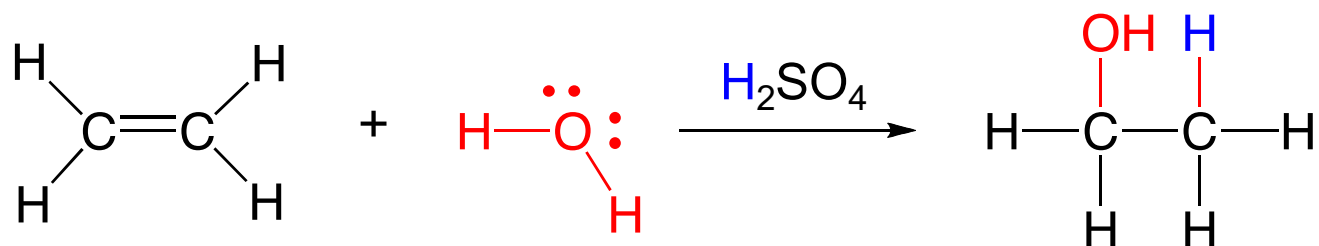


## Etape 2

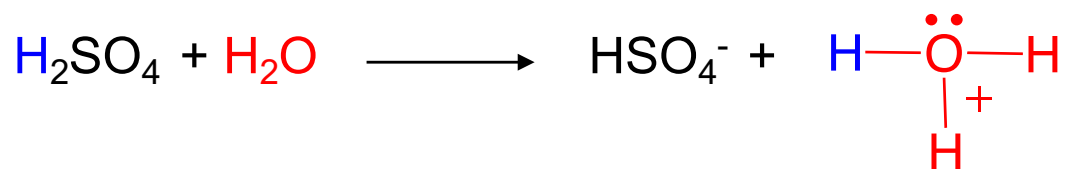


## *B/ Hydratation des alcènes (addition H<sub>2</sub>O)*

ex : addition de H<sub>2</sub>O à l' éthylène



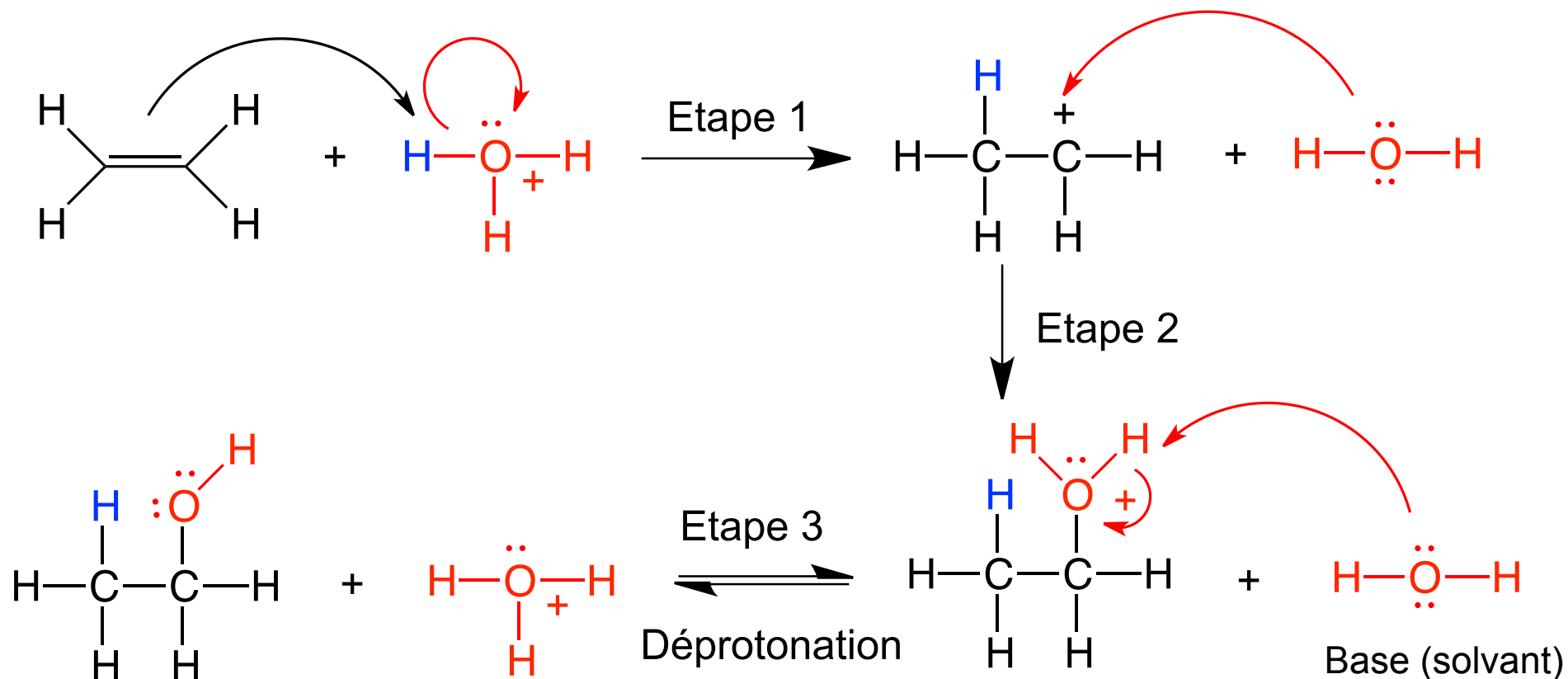
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = catalyseur acide



Electrophile

## B/ Hydratation des alcènes (addition $H_2O$ )

### Mécanisme réactionnel





Si alcène asymétrique: la réaction d'hydratation est régiosélective (application de la règle de Markovnikov)

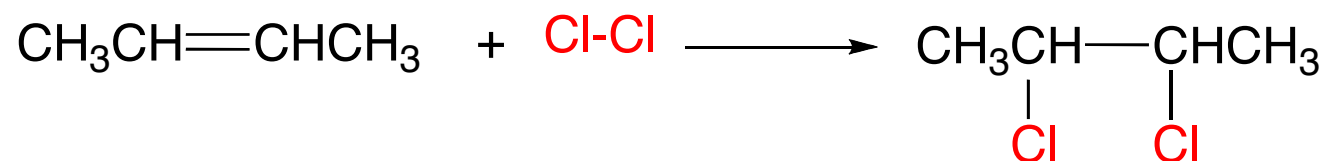
Exercice: Hydratation sur alcènes disymétriques

Quel est le produit majoritaire de la réaction d'addition d'eau au 2-méthylpropène?

## C/ Halogénéation (addition d'halogènes, $X_2$ )

Le chlore et le brome s'additionnent facilement sur les alcènes

ex : chloration du but-2-ène



L'addition de brome peut servir de test chimique pour déceler la présence d'insaturation dans un composé organique

Hydrocarbure saturé +  $\text{Br}_2$



Hydrocarbure insaturé +  $\text{Br}_2$

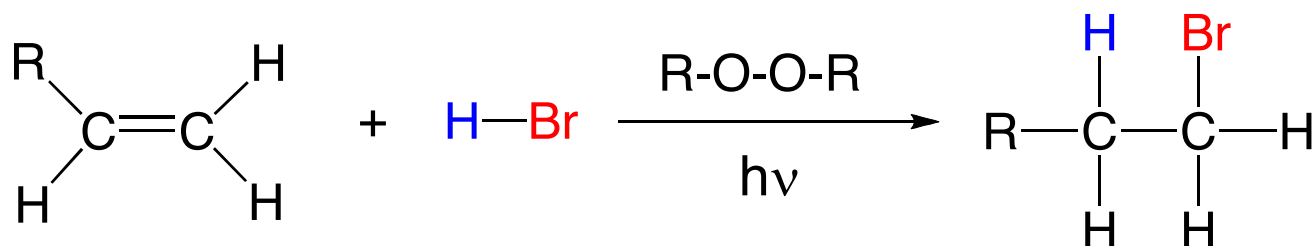




### 4.4.1.2 Réactions d'addition radicalaire

#### A/ L'hydrobromation radicalaire

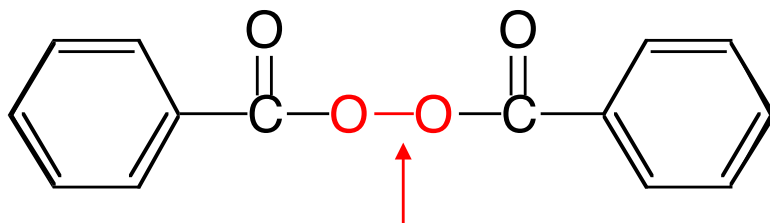
Réaction globale



### Mécanisme radicalaire en chaîne

$\text{R-O-O-R}$  = Amorceur = substance capable de générer des radicaux libres

ex : peroxyde de benzoyle

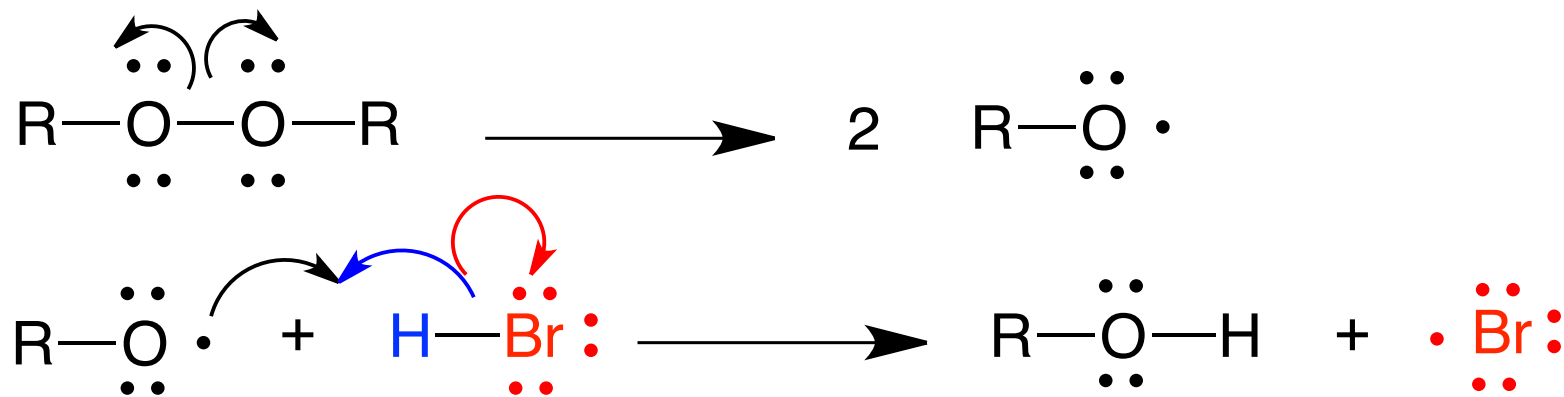


liaison labile ( $\Delta H$  de liaison  $\text{O-O} = 157 \text{ kJ mole}^{-1}$ )

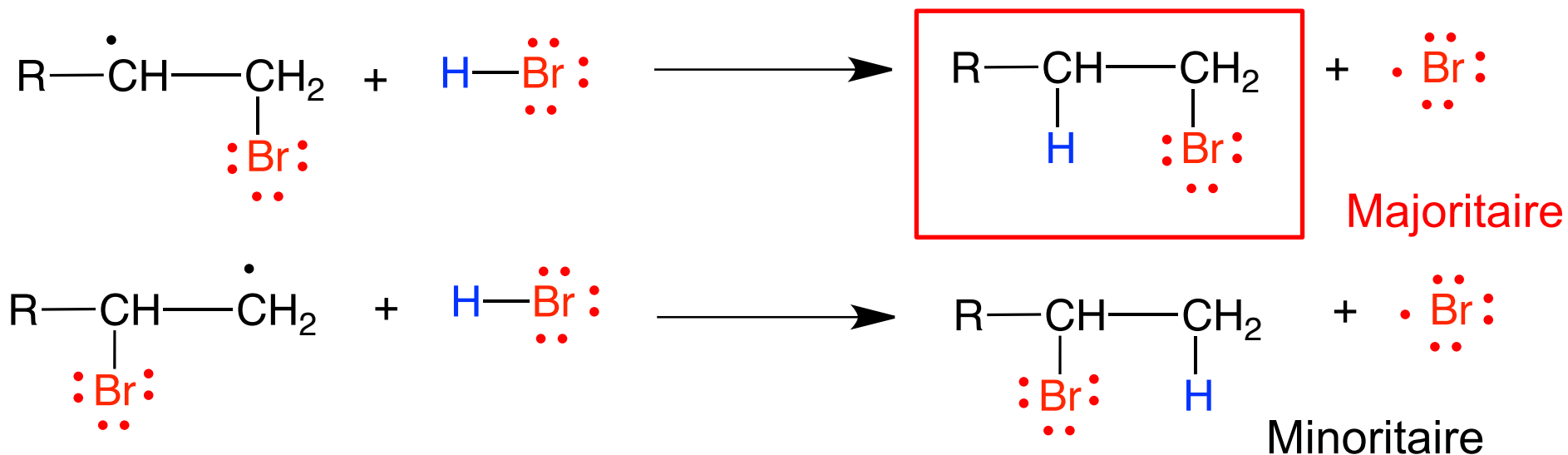
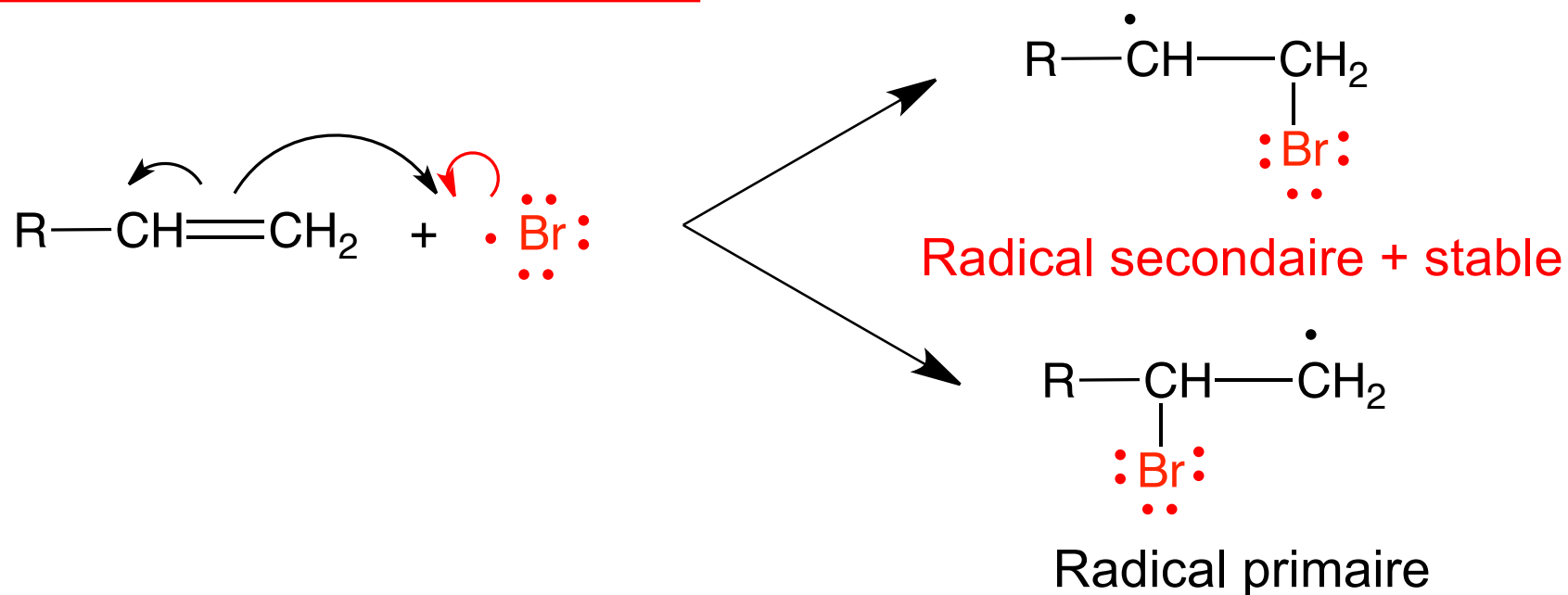
## A/ L'hydrobromation radicalaire

### Mécanisme réactionnel

Première étape: l' amorçage

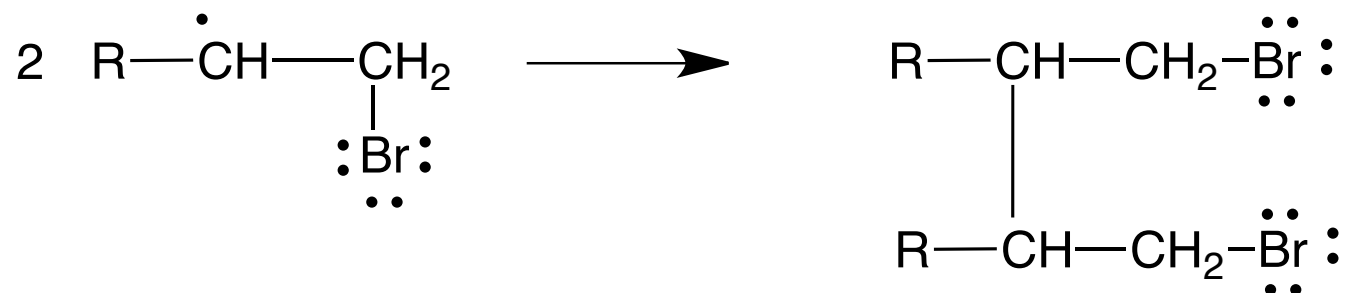
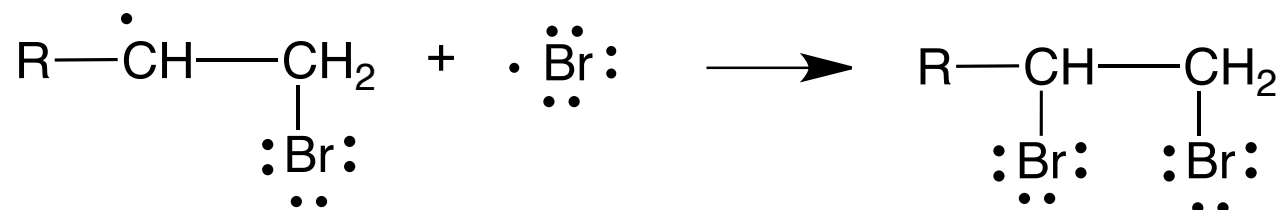
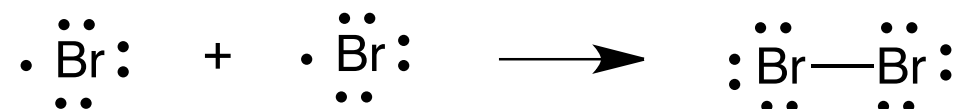


## Deuxième étape: la propagation

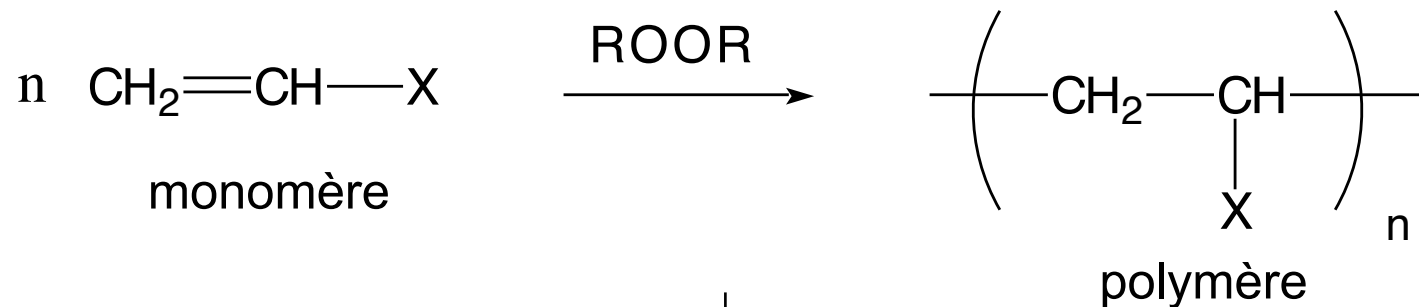


### Troisième étape: la terminaison

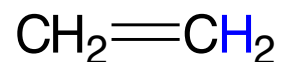
Toutes les combinaisons possibles de deux radicaux



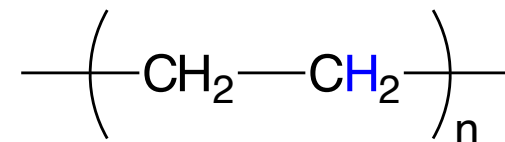
## B/ Addition radicalaire et polymères



Si X = H

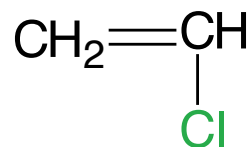


éthylène

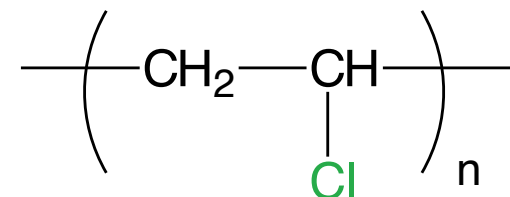


polyéthylène (PE)

Si X = Cl

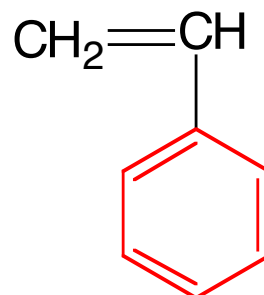


chlorure de vinyle

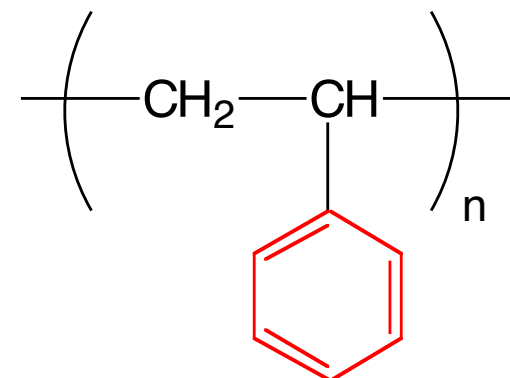


poly(chlorure de vinyle) (PVC)

Si X = Ph



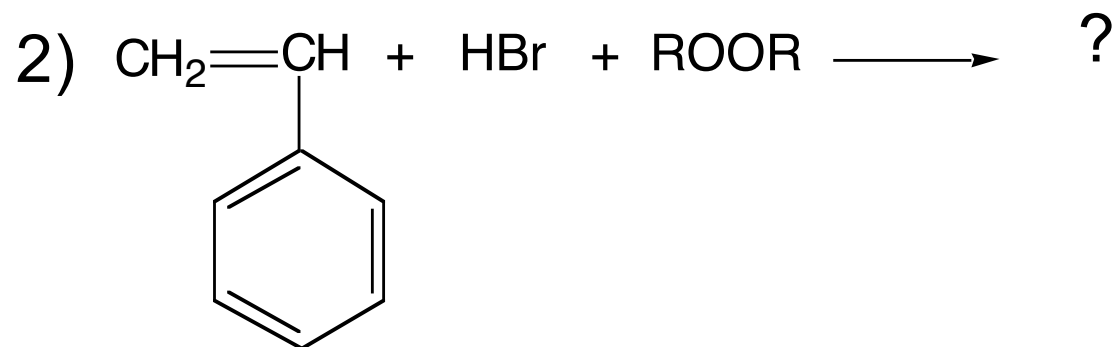
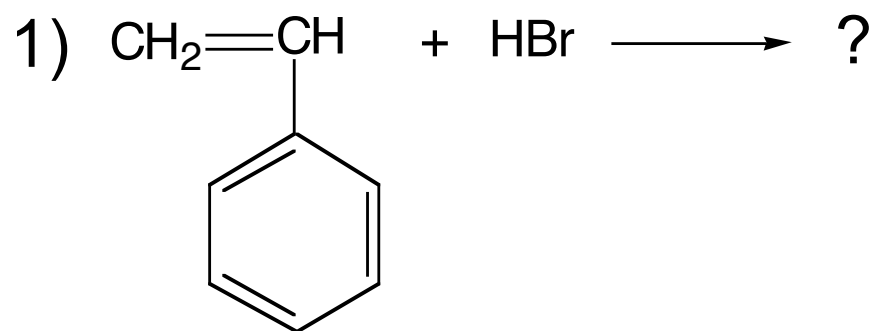
styrène



polystyrène (PS)

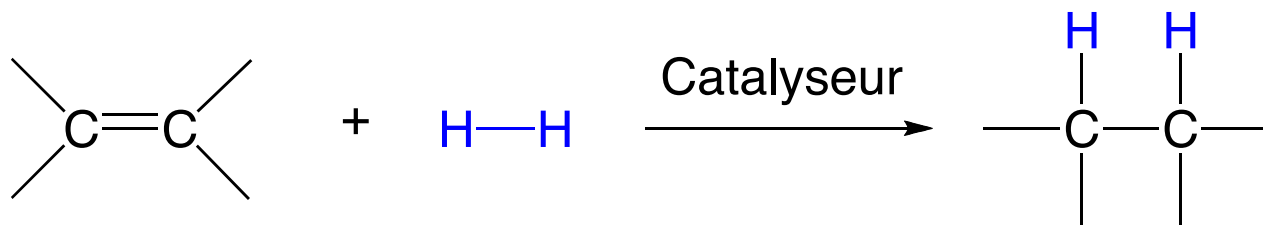
## Exercice à faire pour le prochain cours

Donnez la structure du produit majoritaire obtenu pour chacune des réactions ci-dessous. Justifiez votre réponse.



## C/ Hydrogénation catalytique

### Réaction générale

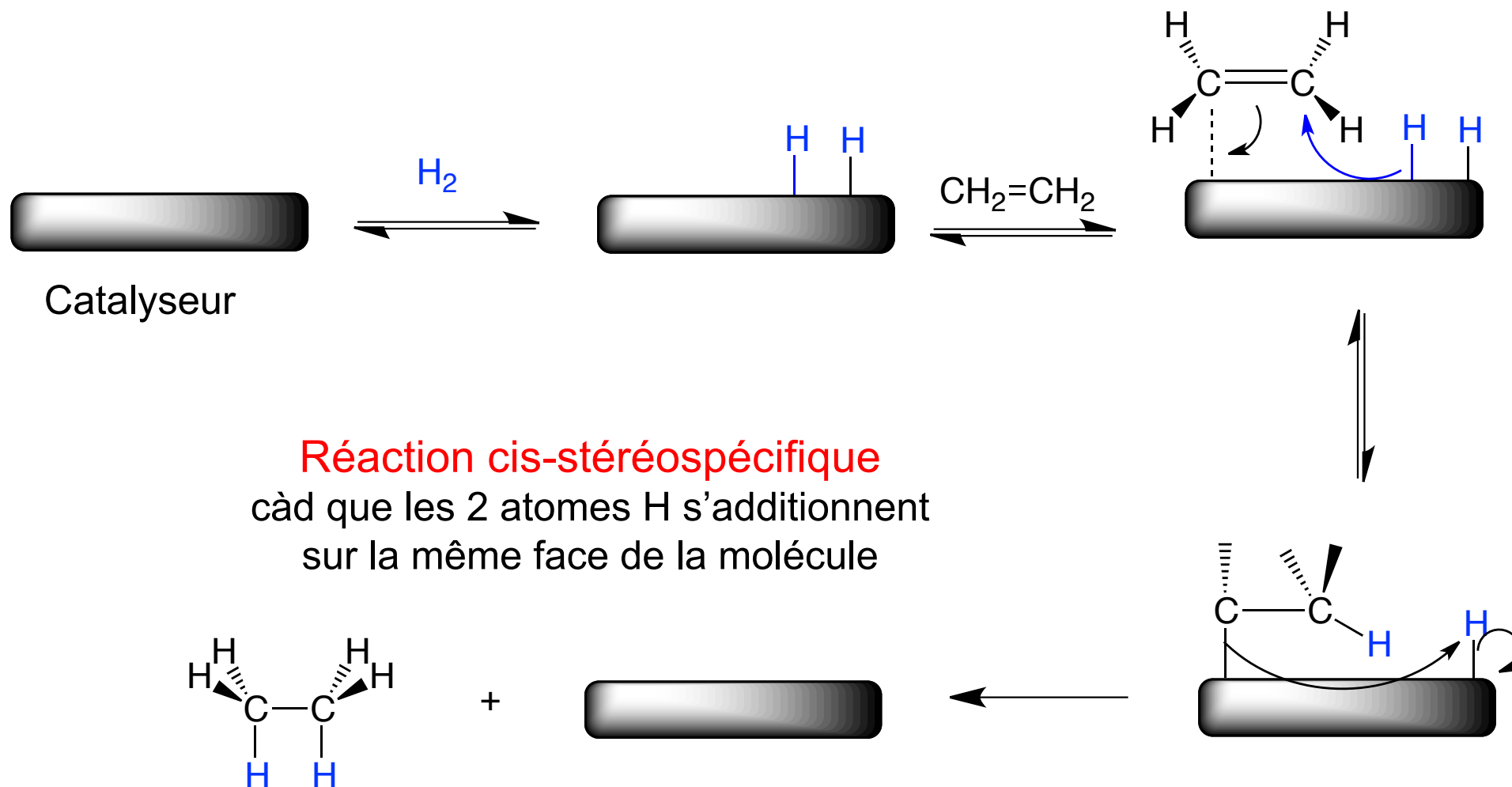


Catalyseur = généralement un métal (Pd, Ni, Pt)

Une application industrielle de l'hydrogénation:

Saturation des huiles végétales pour les transformer en graisses comestibles

# Mécanisme de l'hydrogénation catalytique

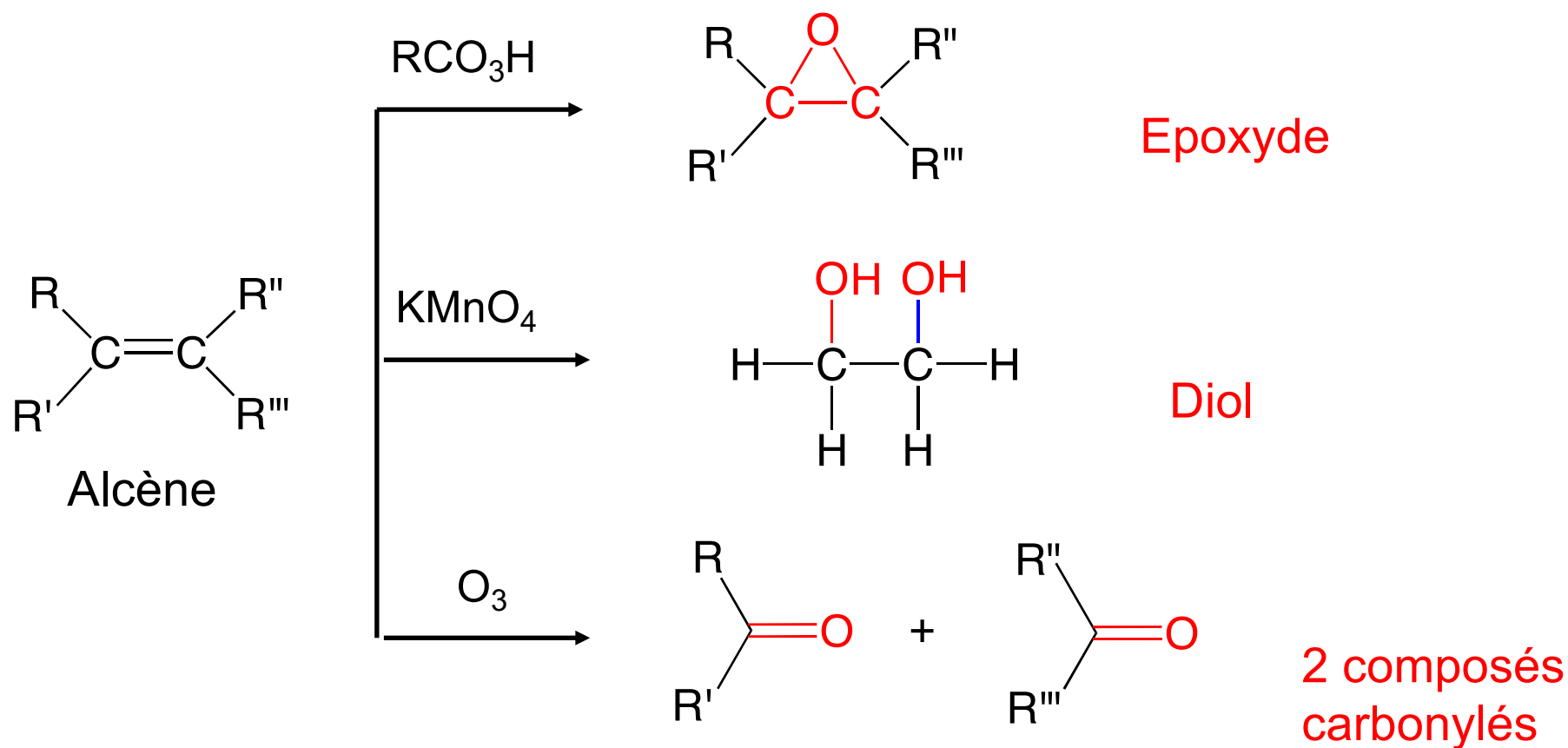




## 4.4.2 Réactions d'oxydation des alcènes

Les alcènes sont très sensibles à l'oxydation contrôlée

Suivant les conditions expérimentales, on obtiendra différents produits



## 4.5 Définition et réactivité des alcynes

Formule moléculaire générale

**Alcynes:**  $C_nH_{2n-2}$  contiennent une triple liaison carbone-carbone

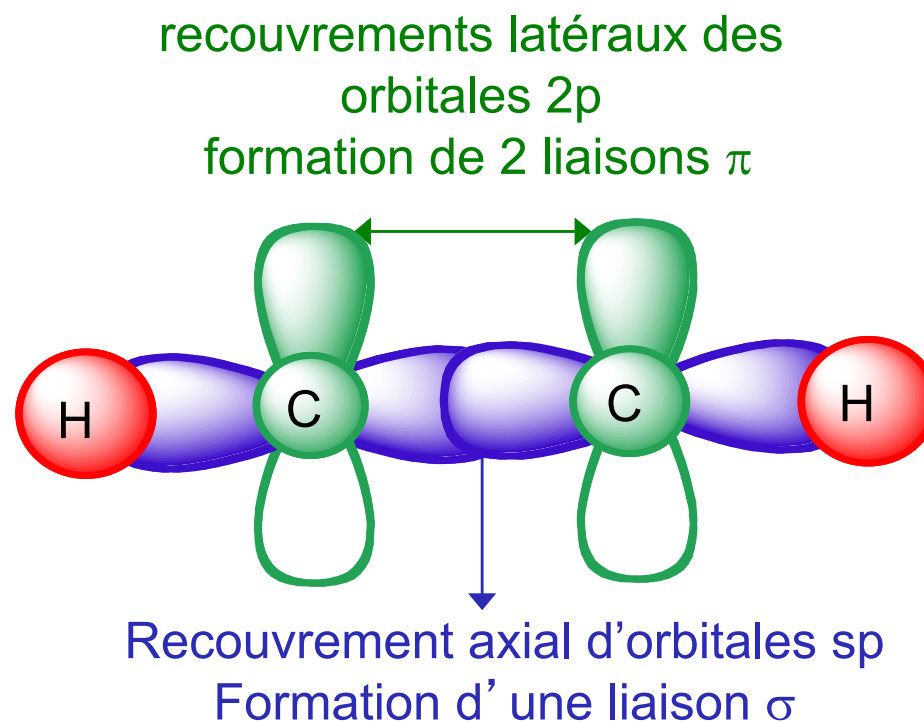
Ex : molécule d'éthyne (acétylène),  $C_2H_2$



**Molécule linéaire**

Angle de liaison =  $180^\circ$

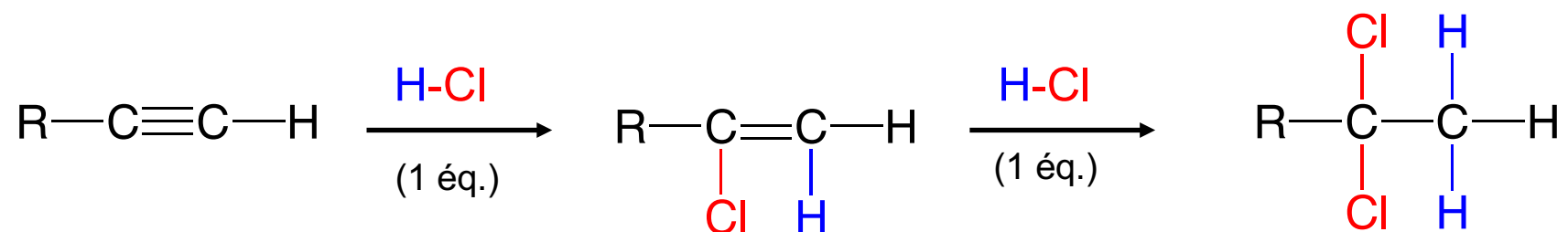
L de liaison  $\sim 1.21 \text{ \AA}$



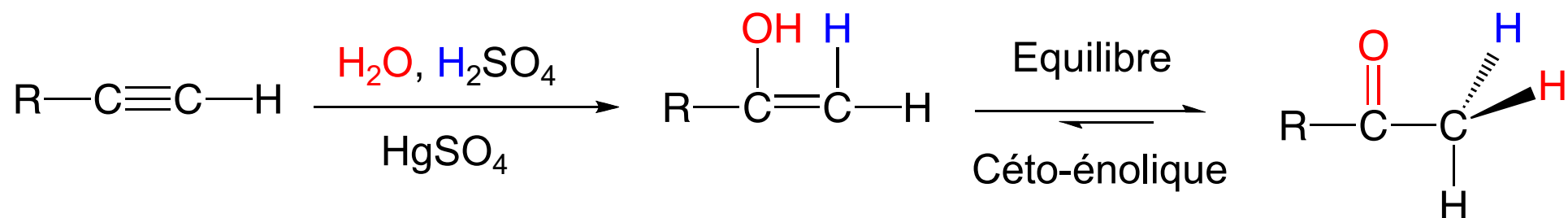
## 4.5.1 Réaction d'addition des alcynes

*Les réactions d'additions décrites pour les alcènes s'appliquent aussi aux alcynes mais se déroulent généralement beaucoup plus lentement*

### A/ Addition des halogénures d'hydrogène

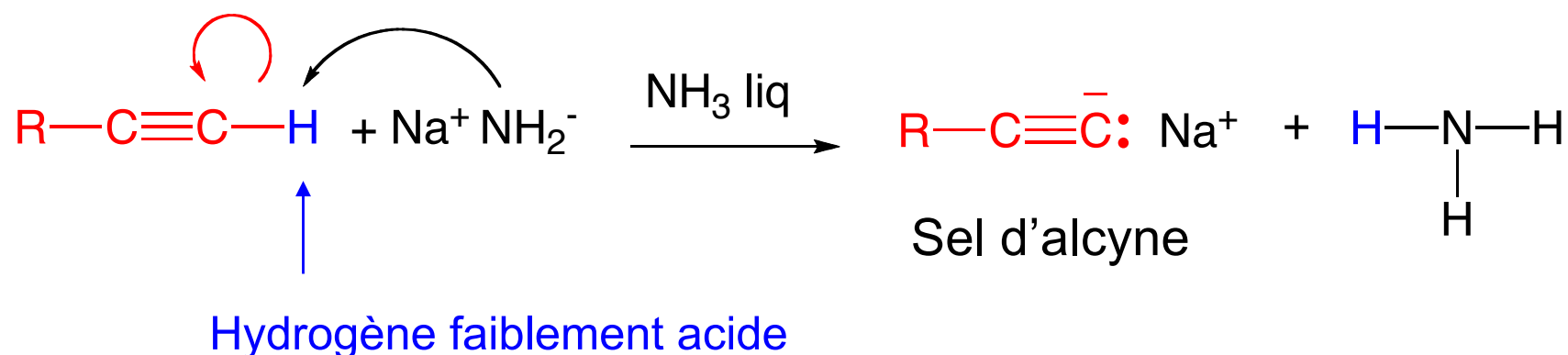


### B/ Hydratation



## 4.5.2 Acidité des alcynes

Un alcyne ayant un atome d'hydrogène sur un des carbones de la triple liaison est **faiblement acide**



Pourquoi cette réaction se produit-elle  
avec les alcynes et pas avec les alcènes?

A mesure que le caractère s du carbone hybridé augmente,  
l'acidité de l'hydrogène lié à ce carbone augmente