

Partie G : HYDROCARBURES ALIPHATIQUES

Les alcanes, les alcènes et les alcynes constituent la classe des hydrocarbures les plus simples parmi les différents constituants du pétrole.

1. Alcanes

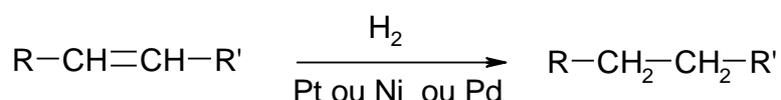
1-1- Définition

Les alcanes sont des hydrocarbures acycliques saturés de formule brute C_nH_{2n+2} . Ils sont formés des liaisons simples C-C et C-H. Ils peuvent être linéaires ou ramifiés.

1-2- Préparation

a. A partir d'hydrocarbures insaturés : réduction catalytique.

Celle-ci se fait suivant une cis addition.



Remarque

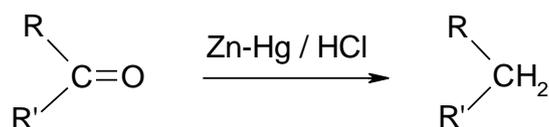


La réduction s'arrête au stade de l'alcène.

b. A partir des dérivés carbonylés :

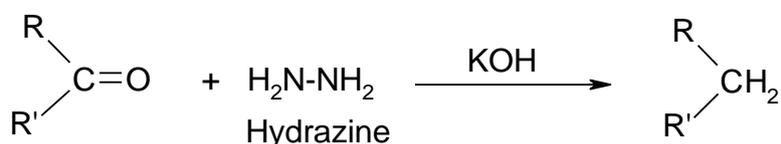
Réduction de Clemmensen :

Elle se fait en milieu acide



Réduction selon Wolff-Kischner

Elle se fait en milieu basique



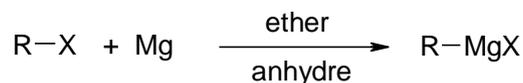
c. A partir des dérivés halogénés : R-X.

Méthode de Würtz

La réaction globale est : $2 R-X + 2 Na \rightarrow R-R + 2 NaX$

d. Utilisation d'organomagnésiens.

- Préparation d'organomagnésien



- Méthode de préparation

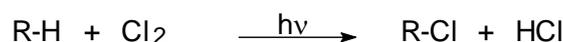


1-3- Réactivité

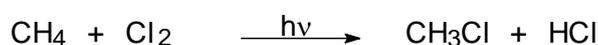
On observe surtout les réactions de substitutions radicalaires vu que les atomes de C et de H ont des électronégativités voisines.

* Bilan de la réaction

Bilan :

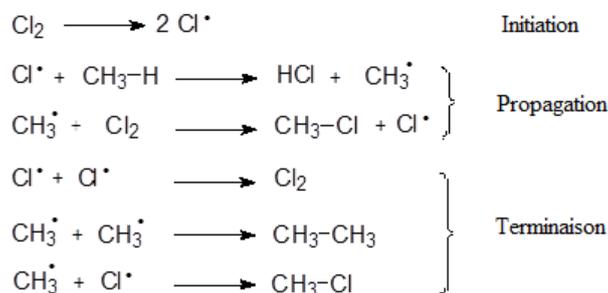


Exemple :



C'est une substitution radicalaire d'1H par 1 Cl

* Mécanisme de la substitution radicalaire



2. Alcènes

2-1- Définition

Les alcènes ont pour formule brute C_nH_{2n} (composés insaturés). Les carbones de la liaison éthylénique sont hybridés sp^2 .

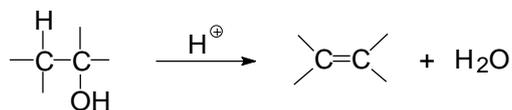
2-2 Préparation

a. Réduction des acétyléniques



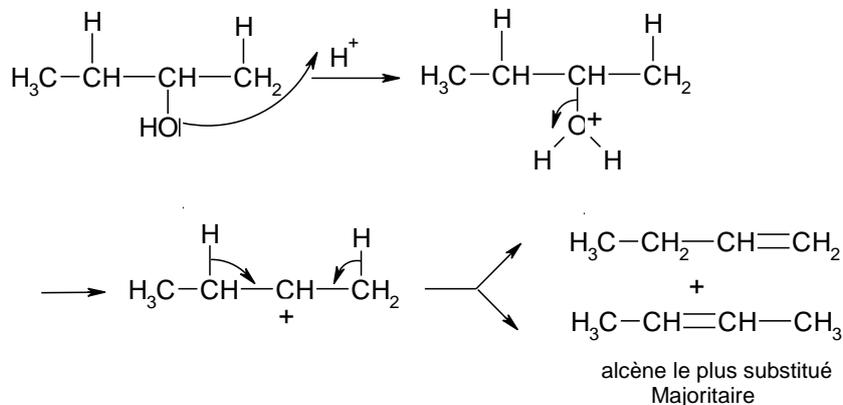
b. Déshydratation des alcools (-H₂O)

Bilan de la réaction :

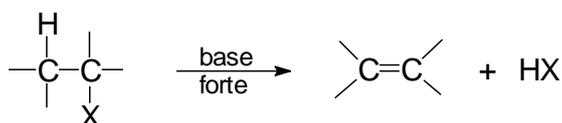


Remarque : La déshydratation obéit à la règle de Saïtzev : Elle fournit l'alcène le plus substitué

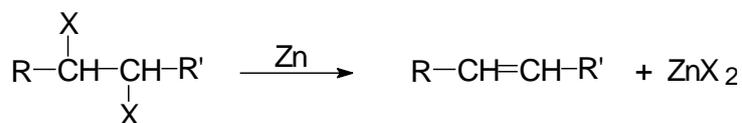
Exemple



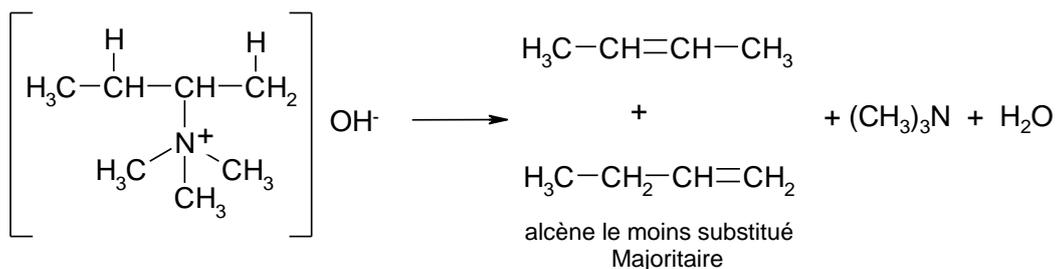
c. Déshydrohalogénéation des halogénures d'alkyles (-HX)



d. Déshalogénéation des dihalogénures-1,2 (-X₂)



e. Pyrolyse d'hydroxydes d'ammonium quaternaires.



Cette réaction fournit l'alcène le moins substitué (Règle d'Hoffmann).

2-3- Réactivité

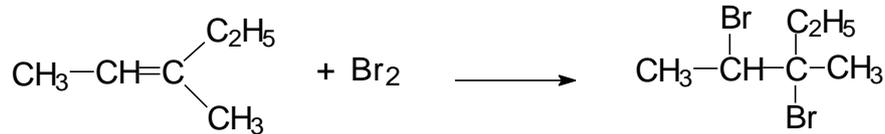
Elles sont dues aux électrons non hybridés de la double liaison qui constituent un centre riche en électrons.

a. Réactions d'additions

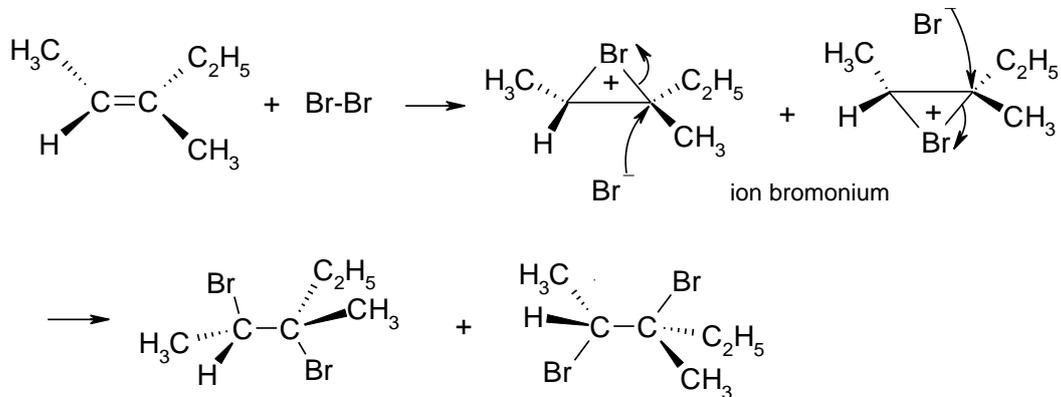
Ce sont les réactions les plus courantes en série éthylénique.

Addition des halogènes X₂ (chlore ou brome)

Bilan de la réaction :



Mécanisme



Conclusion : L'addition des halogènes est dite stéréospécifique.

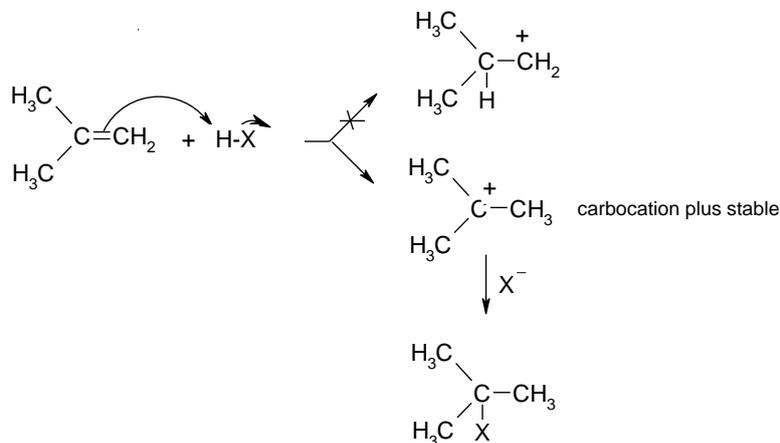
- Les alcènes de configuration E donnent un mélange racémique Erythro.

- Les alcènes de configuration Z donnent un mélange racémique Thréo

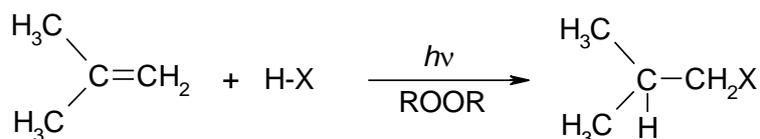
Addition des hydracides HX

Elle se fait suivant deux mécanismes, ionique et radicalaire selon les conditions opératoires :

Addition ionique : (Elle obéit à la règle de Markovnikov) : le proton H^+ se fixe sur le Csp^2 le moins substitué.

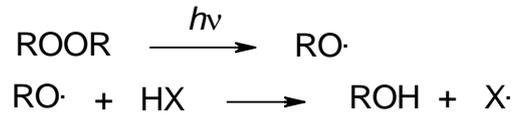


Addition radicalaire : Elle se fait en présence de peroxyde et obéit à la règle anti-Markovnikov ou effet Karach.

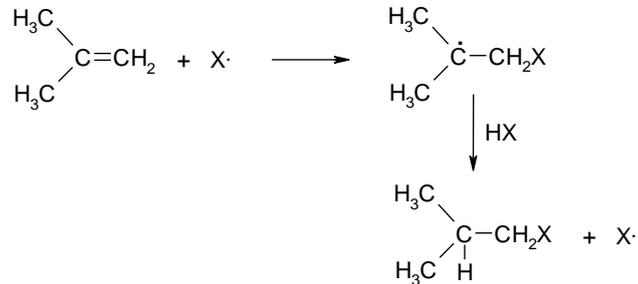


Mécanisme : la réaction se fait en 3 étapes

Initiation



Propagation

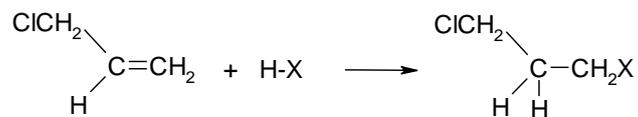


Terminaison



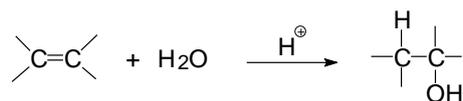
Cas particulier : Si l'un des Carbones sp² est lié à un groupe électroattracteur, on observe aussi une inversion du sens de l'addition.

Exemple :

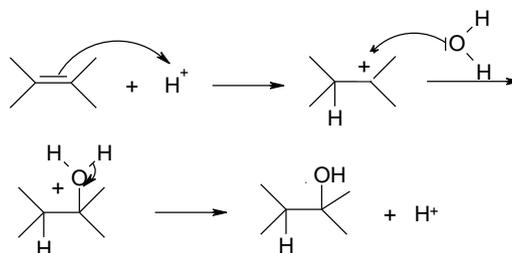


Addition de l'eau ou hydratation des alcènes (en présence d'un catalyseur acide)

Bilan de la réaction :



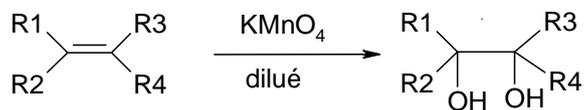
Mécanisme :



b. Réactions d'oxydation

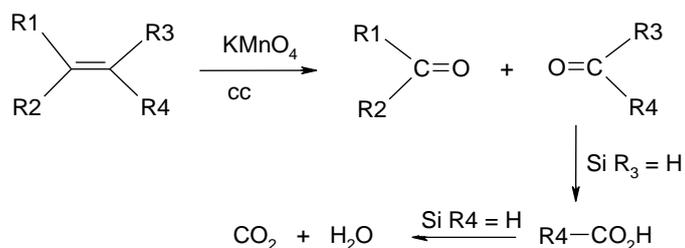
Oxydation douce :

En utilisant KMnO₄ dilué ou un peracide. Seule la liaison π est concernée par l'oxydation douce.

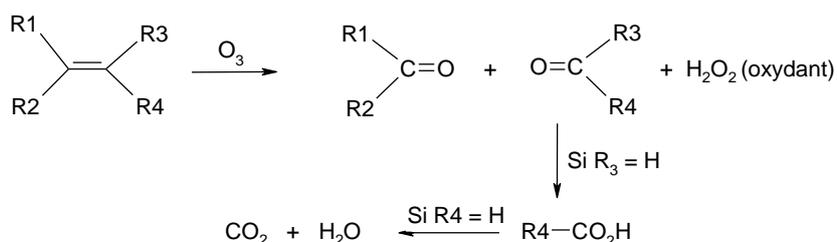


Oxydation forte (Oxydation brutale)

KMnO₄ concentré



Oxydation par l'ozone (Ozonolyse).



Remarque : On peut s'arrêter au stade de l'aldéhyde et éviter son oxydation. Pour cela, on effectue l'hydrolyse de l'ozonide en présence du zinc.



3. Alcynes

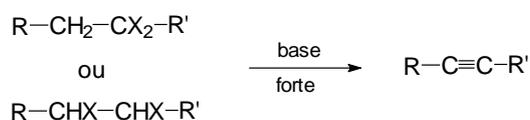
3-1- Définition

Les alcynes ou hydrocarbures acétyléniques ont pour formule brute $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Les atomes de Carbone sont hybridés sp. Les alcynes ont une structure linéaire. On distingue deux classes d'alcynes :

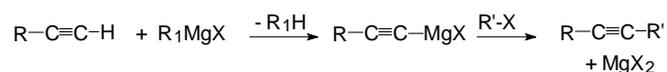
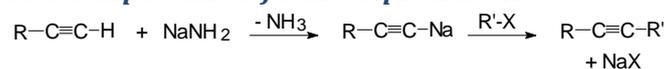
- Les alcynes vrais : $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$
- Les alcynes substitués : $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}'$

3-2- Préparations

a. A partir des dérivés dihalogénés vicinaux ou géminés



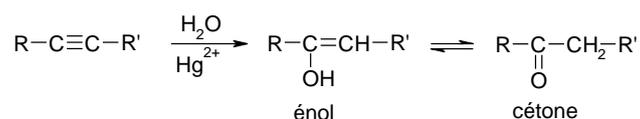
b. A partir de composés comportant déjà une triple liaison



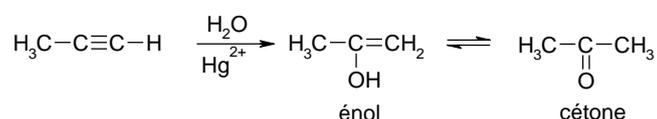
3-3- Réactivité

a. Réactivité due à la triple liaison

Réaction d'hydratation (Addition de H₂O)



Exemple

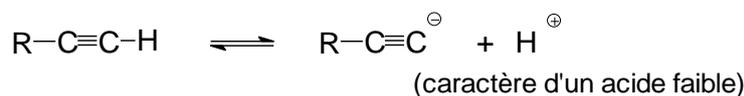


b. Réactions d'oxydation



3-4- Propriétés des alcynes vrais

Elles sont dues à l'acidité de l'hydrogène lié au Csp.



Cette propriété fait que les alcynes vrais peuvent réagir avec des bases fortes pour donner des sels appelés acétylures :



a. Addition des acétylures sur les dérivés carbonylés

Exemple

