

3. Les alcanes

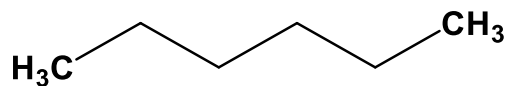
3.1 Importance et structure des alcanes non-cycliques

Bibliographie:

- Vollhardt 6th ed., Ch. 2.4-2.8
- Clayden 2009: Ch. 18

Alcanes : liaisons simples C-C, liaisons C-H, pas de groupes fonctionnels

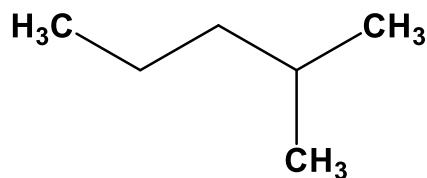
Linéaires



Hexane, C₆H₁₄

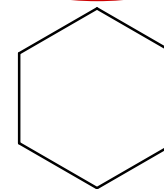
H-(CH₂)_n-H, série homologue

Branchés

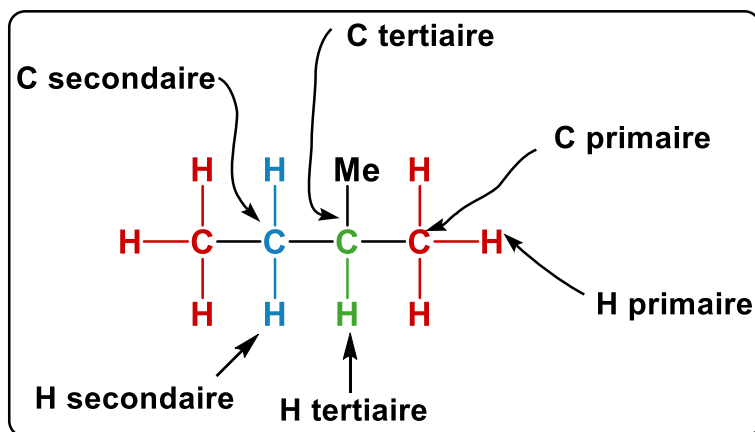


2-méthylpentane, C₆H₁₄

Cycliques



cyclohexane, C₆H₁₂



Alcanes linéaires

$\text{H}-(\text{CH}_2)_n-\text{H}$: « indicateur du nombre de C » + suffixe -**ane**

$n = 1, 2, 3, 4$: méth**ane**, éth**ane**, prop**ane**, but**ane**

$n = 5$ pent**ane**

$n = 6$ hex**ane**

$n = 7$ hept**ane**

$n = 8$ oct**ane**

$n = 9$ non**ane**

$n = 10$ déc**ane**

$n = 11$ undéc**ane**

$n = 12$ dodéc**ane**

$n = 13$ tridéc**ane**

.....

La nomenclature en Anglais
sans accents est acceptée!

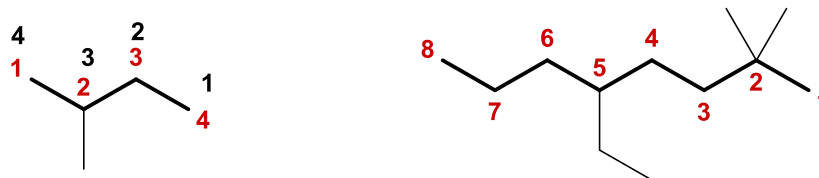
Groupe alkyle $\text{H}-(\text{CH}_2)_n-$: nom de l'alcane – ane + **yle** en Anglais sans e: yl

Alcanes branchés

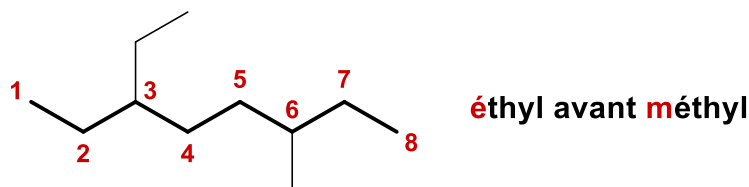
1. Trouver la chaîne linéaire la plus longue
2. Nommer tous les groupes alkyles branchés sur la chaîne principale
3. Numérotter la chaîne principale
4. Nommer l'alcane avec les substituants en ordre alphabétique précédé d'un indice de position

Numérotation de la chaîne principale

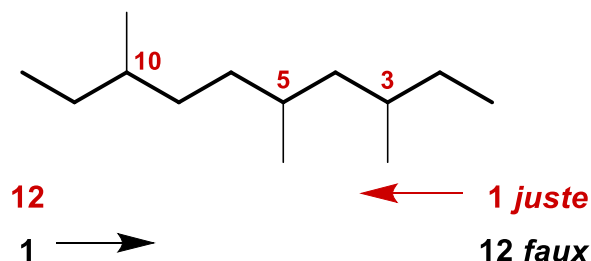
- Début de la numérotation sur l'extrémité la plus proche d'un substituant



- Deux substituants à égale distance : le substituant qui vient en premier dans l'ordre alphabétique prend le numéro le plus bas

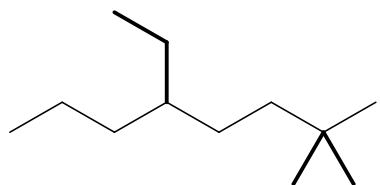


- Plus de deux substituants : principe du premier point de différence (indice le plus bas au premier point de différence entre les deux numérotations)

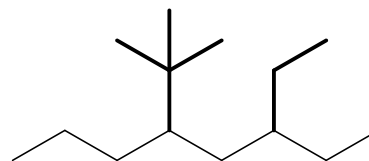


Ordre alphabétique

- les préfixes multiplicatifs (di, tri, tétra...) et les préfixes sec-, tert- ne sont pas pris en considération dans l'ordre alphabétique, sauf lorsqu'ils font partie d'un nom de substituant complexe



5-éthyl-2,2-diméthyl-octane

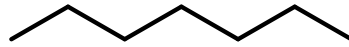


5-(1,1-diméthyléthyléthyl)-3-éthyl-octane

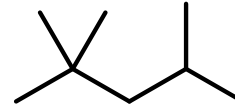
Combustion des alcanes → source d'énergie principale des pays industrialisés



L'essence est un mélange d'alcanes (20 à 30%), cycloalcanes (5%), alcènes (5-45%) et d'hydrocarbure aromatique (30-45%).



n-heptane
détonation



2,2,4-triméthyl-pentane
iso-octane
déflagration

Les différents composés de l'essence ont des propriétés de combustion très différentes. Deux alcanes ont été utilisés comme modèles pour standardiser les propriétés:

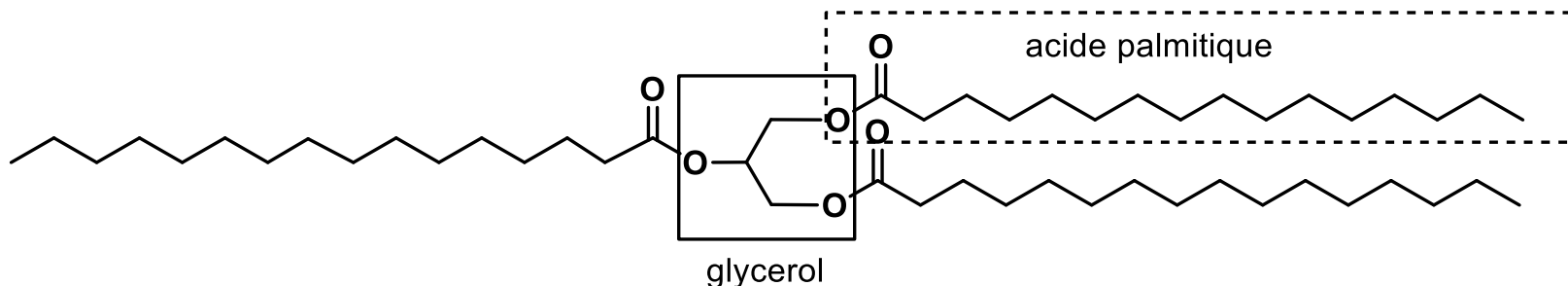
Le *n*-heptane: détone (explosion violente avec onde de choc supersonique). Le mélange d'heptane et d'oxygène peuvent exploser sans étincelles

L'iso-octane: déflagre (explosion avec onde de choc subsonique). Le mélange d'iso-octane et d'oxygène nécessite en général une étincelle pour exploser.

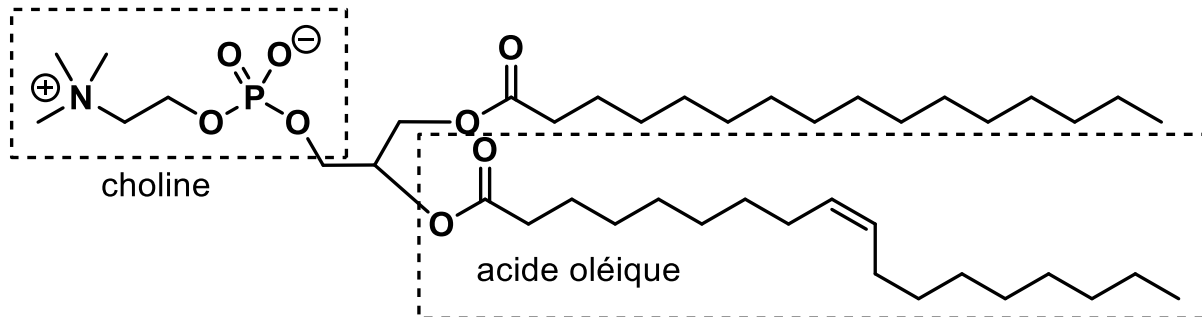
Pour les moteurs, le second cas est naturellement désiré. On a donc défini l'indice d'octane (ROM) pour définir la qualité de l'essence, il correspond à la performance d'un mélange iso-octane/heptane. L'essence 95 correspond ainsi à un rapport 95:5. Attention, l'essence en fait ne contient que des quantité minime d'iso-octane!

Des additifs peuvent être utilisés pour augmenter l'indice d'octane. Le premier utilisé a été le tétraéthyl de plomb (PbEt_4), remplacé par le benzène, puis l'éthanol et le méthyl-*tert*-butyl éther.

Triglycéride: Stockage d'énergie



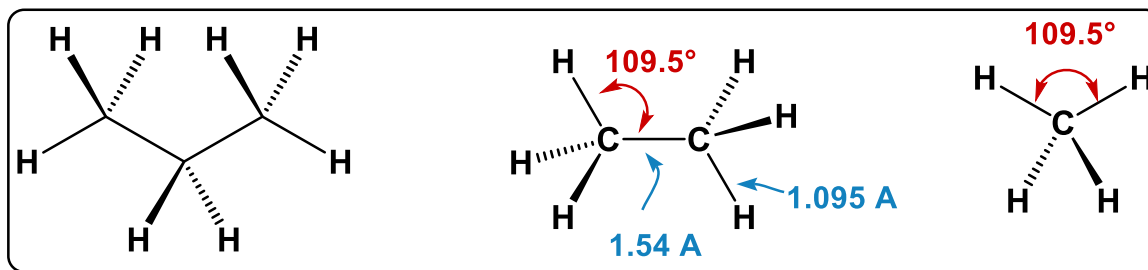
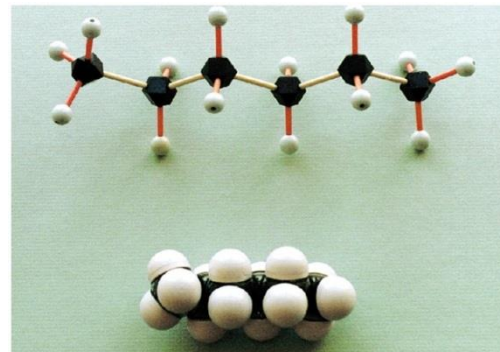
Phosphatidylcholine: constituant des membranes cellulaires



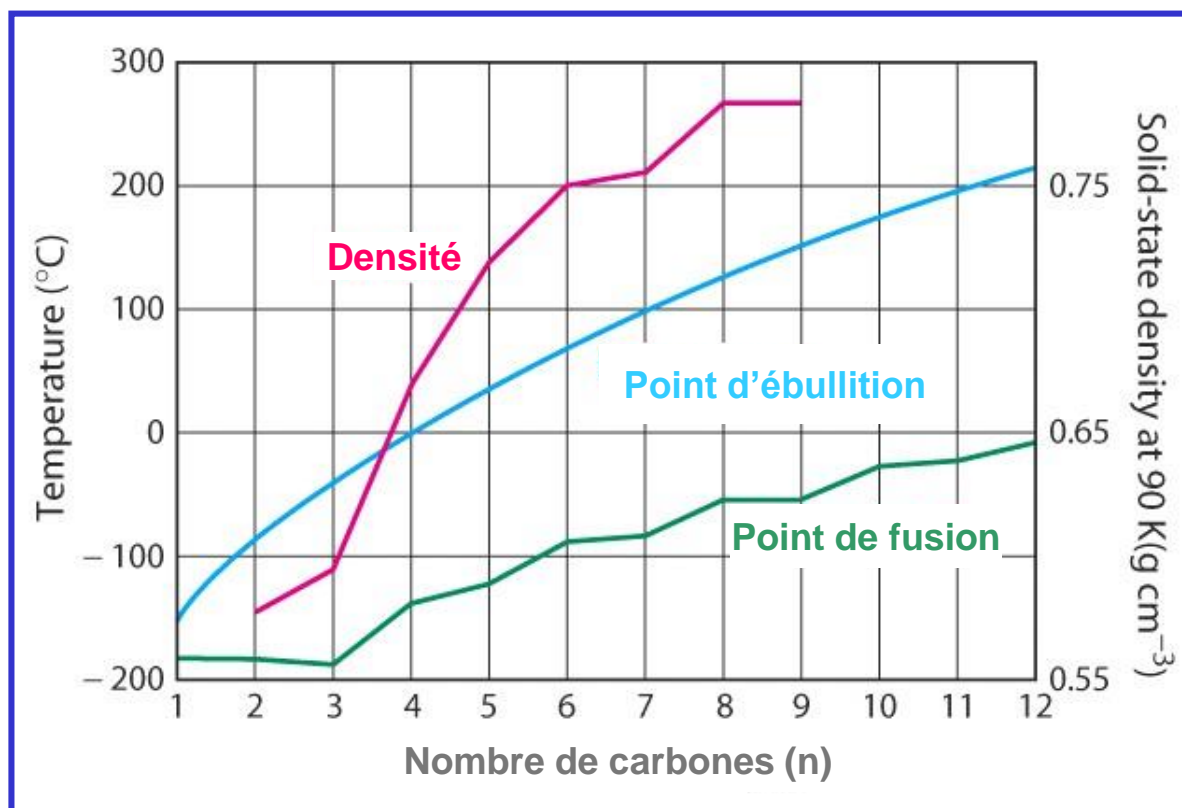
Pour que notre corps puisse utiliser les alcanes pour le stockage d'énergie ou la formation de membranes cellulaires, il est nécessaire de «les accrocher quelque part» avec une fonction acide!

Structure très régulière:

- C tétraédriques, angles de liaison de 109.5°
- $l(\text{C-H}) = 1.10$ angström, $l(\text{C-C}) = 1.54$ angström
- souvent motif zigzag



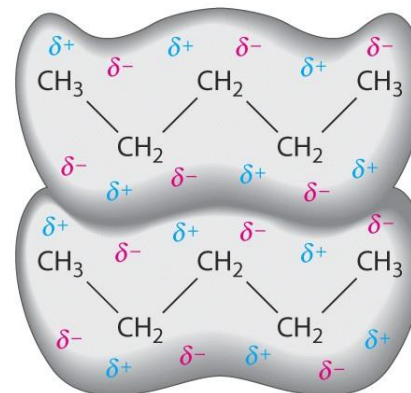
Les constantes physiques augmentent régulièrement le long d'une série homologue



Pour les alcanes linéaires, l'augmentation régulière des constantes physiques est due à l'augmentation des forces de London lorsque la taille de la chaîne augmente.

Alcanes : molécules non polaires
→ forces de London

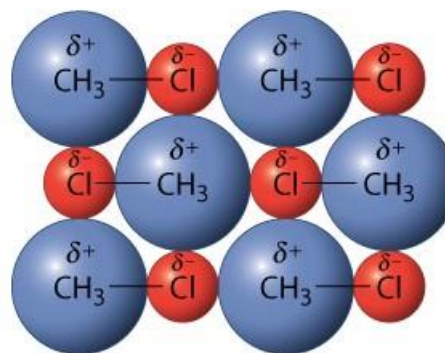
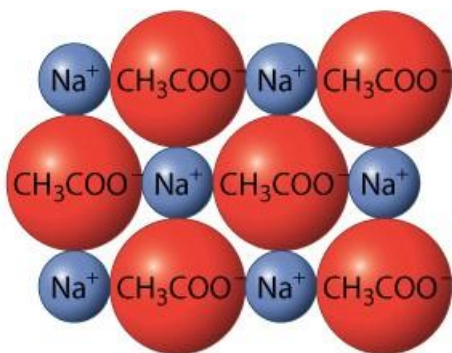
Les nuages électroniques des molécules interagissent pour créer de petites charges partielles de signes opposés. La distribution de charge change continuellement au fur et à mesure que les mouvements électroniques se corrént.



Composés ioniques et molécules polaires

→ forces de Coulomb (interactions dipôle-dipôle, ou charge-charge)

**Forces d'attraction
coulombique**

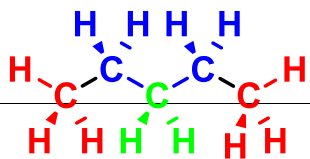
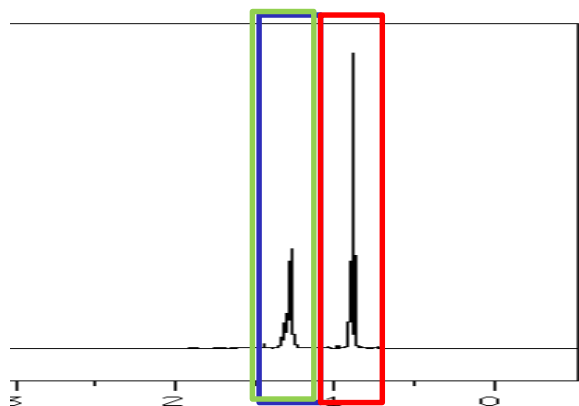


Interaction dipôle-dipôle

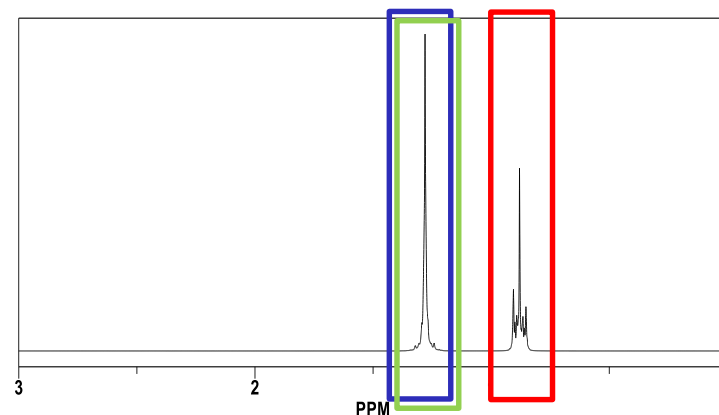


C. A. Coulomb

Mesurés

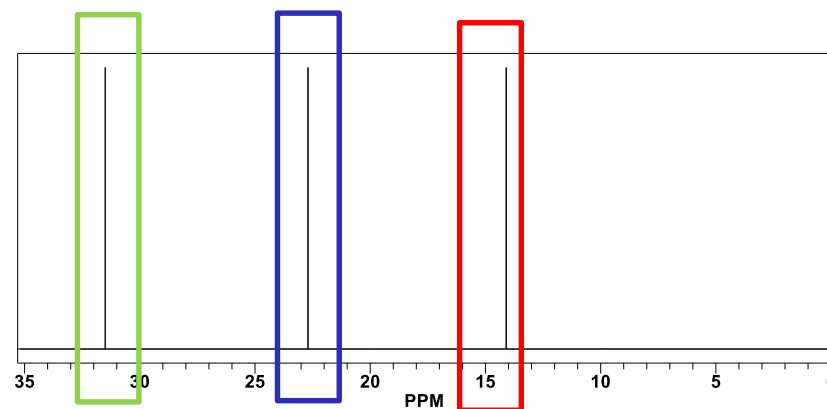


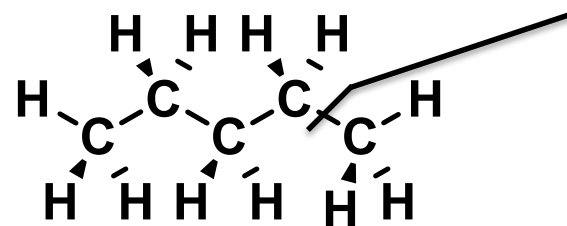
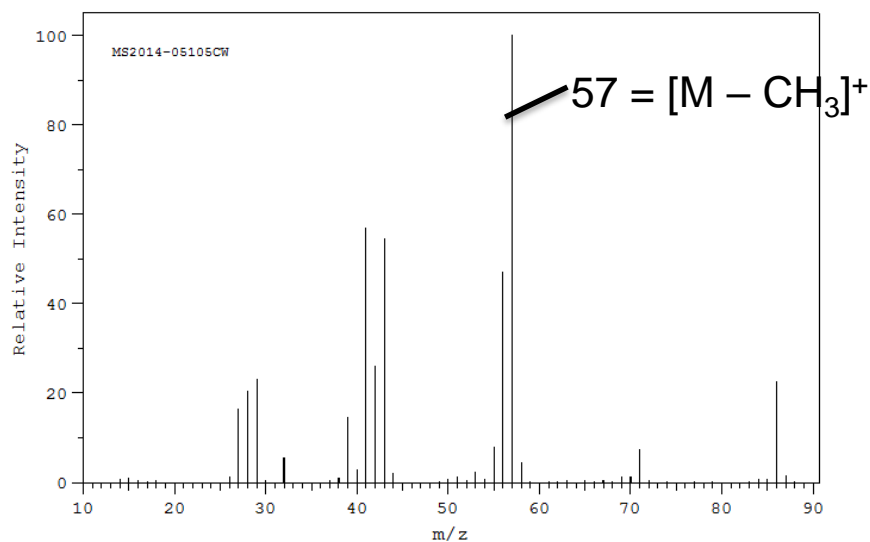
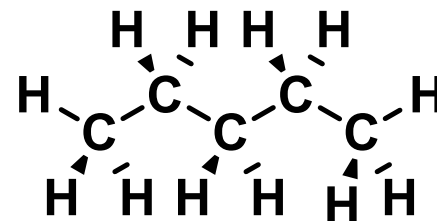
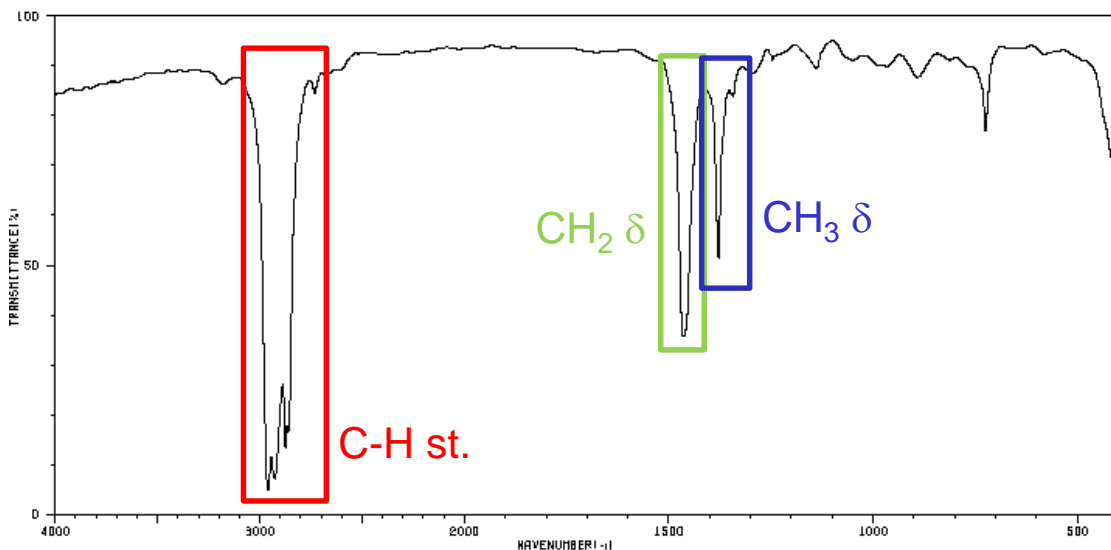
Simulés



¹H RMN des alcanes: signaux entre 0.5 et 2 ppm

¹³C RMN des alcanes: signaux entre 10 et 40 ppm





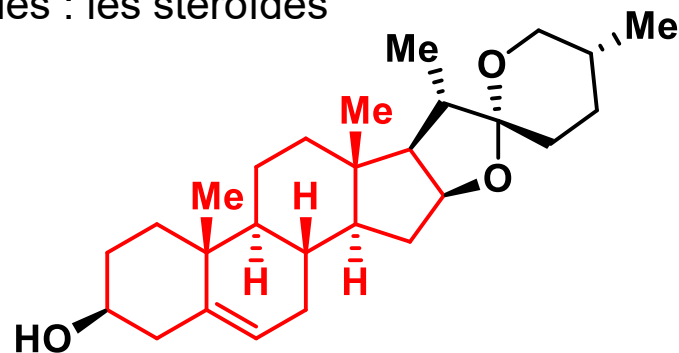
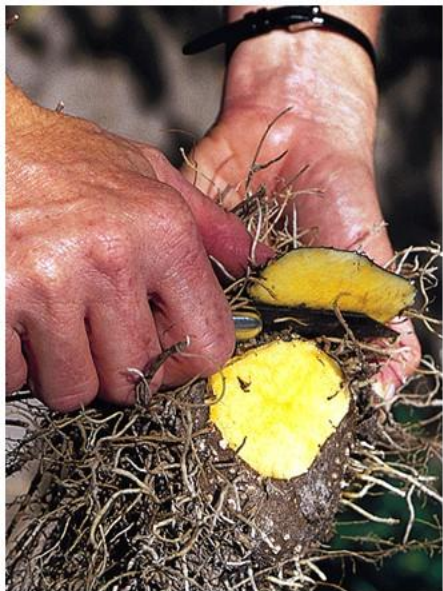
3. *Les alcanes*

3.2 Importance et structure des alcanes cycliques

Bibliography:

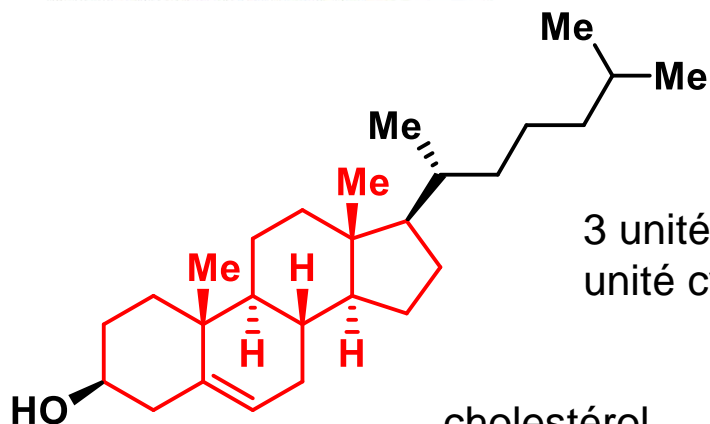
- Vollhardt 6th ed., Ch. 4
- Clayden 2009: Ch. 18

➔ Famille célèbre d'alcane polycycliques : les stéroïdes



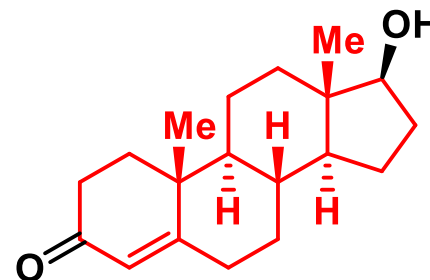
Diosgenin, stéroïde naturel extrait de l'igname du Mexique utilisé comme produit de départ pour la synthèse de stéroïdes commerciaux

➔ Fonctionnent souvent comme des hormones pour réguler l'activité biochimique



cholestérol

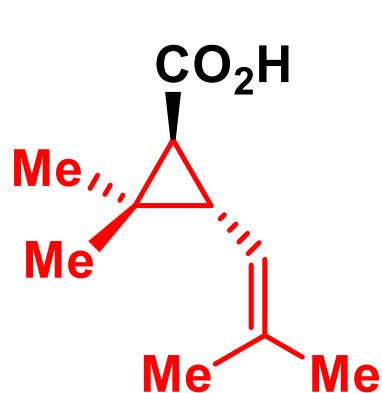
3 unités cyclohexanes fusionnées et une unité cyclopentane



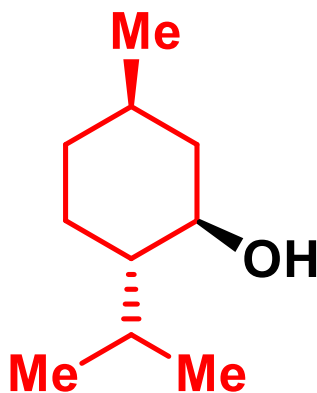
testostérone

Les terpènes

Composés odorants : arômes alimentaires, parfums, solvants; assemblage d'unités Isopréniques

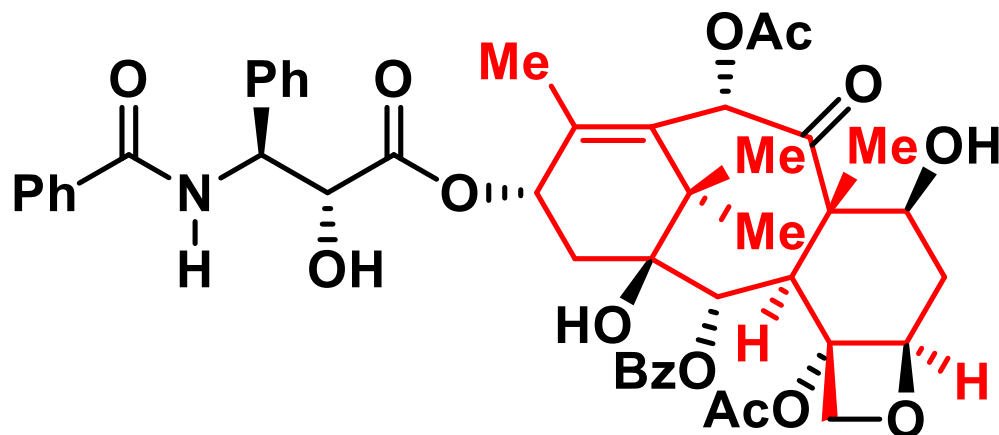


acide
trans-chrysanthémique
(insecticide)



menthol

Composés bioactifs: (anti-tumoral)



Taxol (anti-tumoral)

Formule générale : C_nH_{2n}

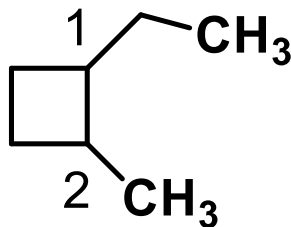
Nom : nom de l'alcane linéaire correspondant précédé de cyclo-

Pour les cycloalcane monosubstitués, on attribue la position 1 au carbone d'attache.

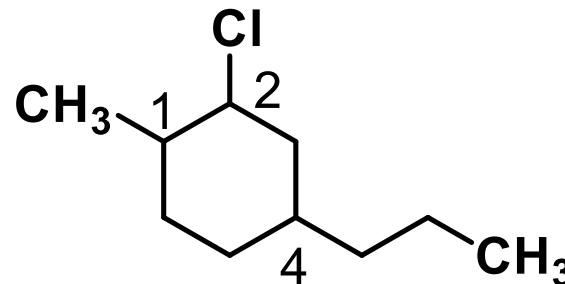
Pour les cycloalcane polysubstitués, on fait en sorte d'avoir la séquence de numérotation la plus faible.



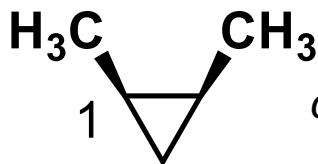
Méthylcyclopropane



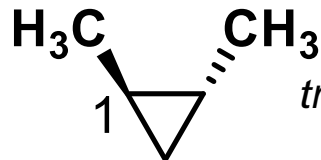
1-Ethyl-2-méthylcyclobutane



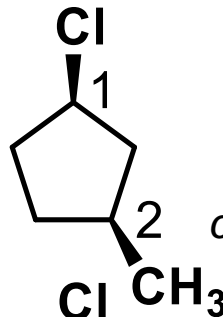
2-Chloro-1-méthyl-4-propyl
cyclohexane



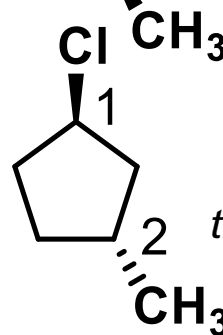
cis-1,2-Diméthylcyclopropane



trans-1,2-Diméthylcyclopropane



cis-1-Chloro-3-méthylcyclopentane



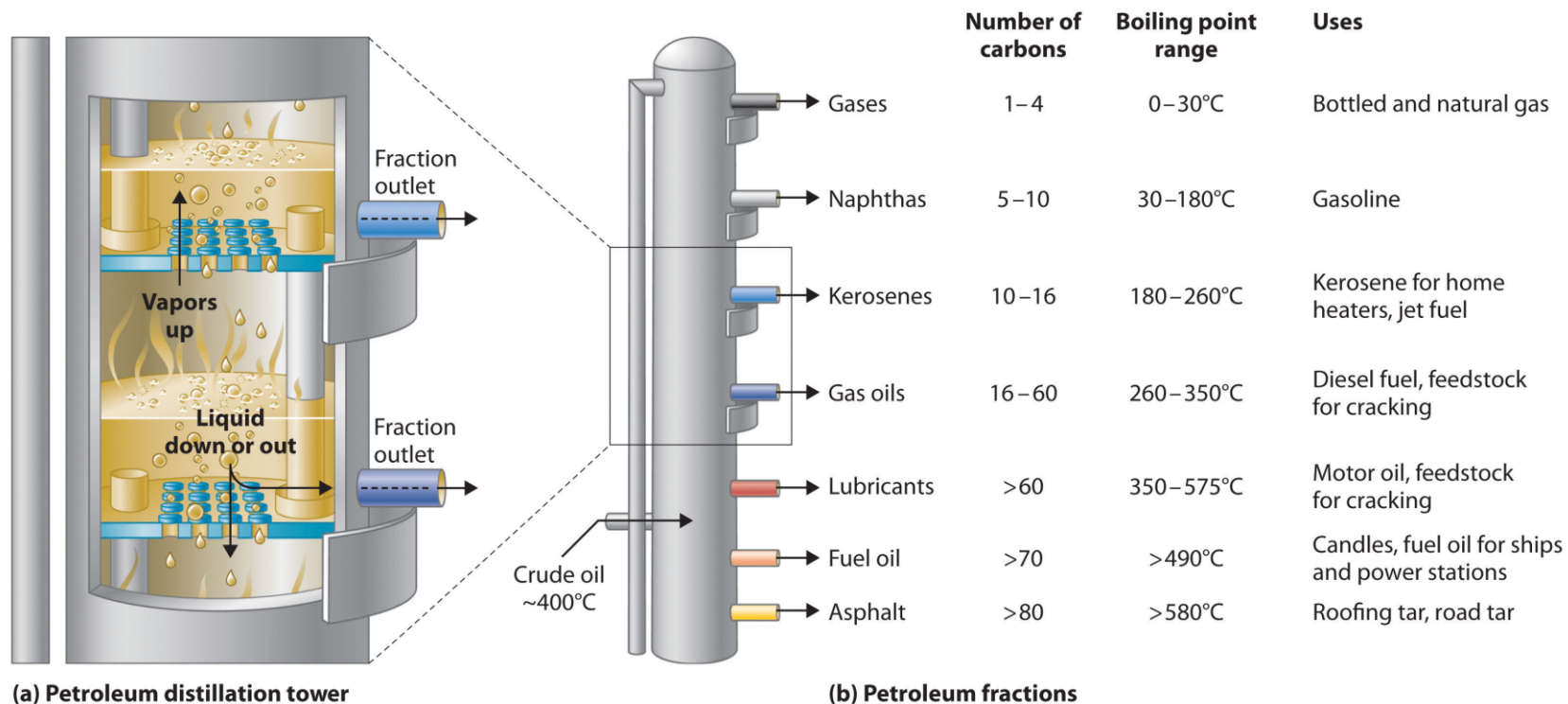
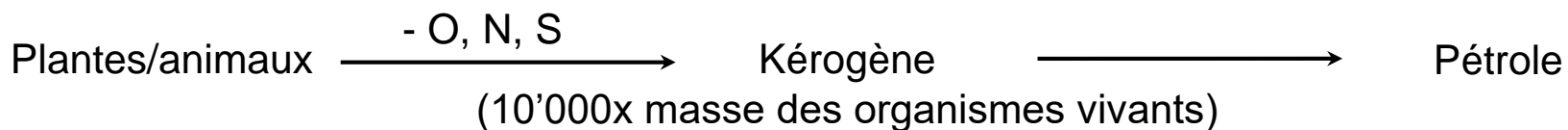
trans-1-Chloro-3-méthylcyclopentane

3. *Les alcanes*

3.3 Synthèse/Origine des alcanes

Bibliography:

- Vollhardt 6th ed., Ch. 3.1-3
- Clayden 2009: Ch. 18

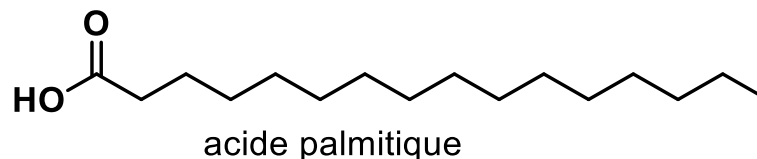
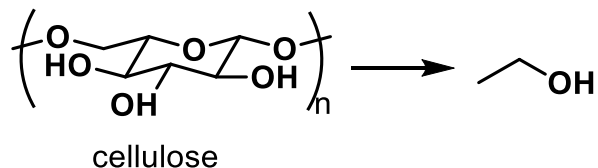


Cracking: = transformer les longs alcanes en plus petits à haute température

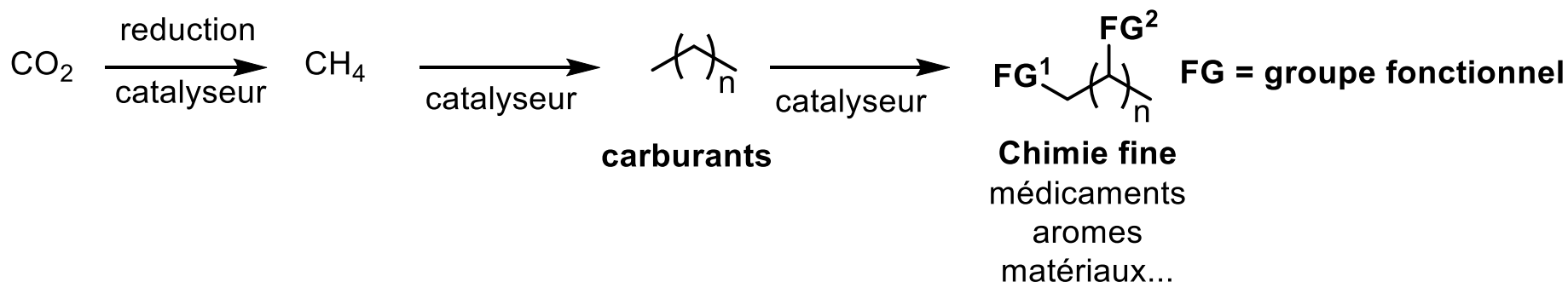
Reforming: = transformer les alcanes linéaires en alcanes branchés ou composés aromatiques

Steam reforming: = transformer les alcanes and $\text{CO} + \text{H}_2$ par réaction avec l'eau

1) Utiliser les sources de carbone de la biomasse



2) Construire les chaines de carbone depuis les éléments



L'EPFL et l'ETHZ ont lancé le projet de recherche NCCR Catalysis (Sustainable Chemical Processes Through Catalyst Design: <https://www.nccr-catalysis.ch/>), avec le but très ambitieux de synthétiser les carburants et les produits chimiques uniquement à partir de sources abondantes/renouvelables en utilisant de l'énergie «propre»: électricité, énergie solaire

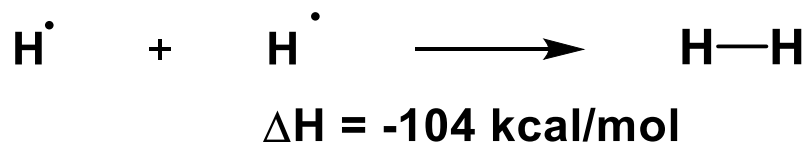
3. *Les alcanes*

3.4 Fonctionnalisation des alcanes: réactions radicalaires

Bibliography:

- Vollhardt 6th ed., Ch. 3
- Clayden 2009: Ch. 39

Formation de liaison : libération d'énergie



Coupure homolytique

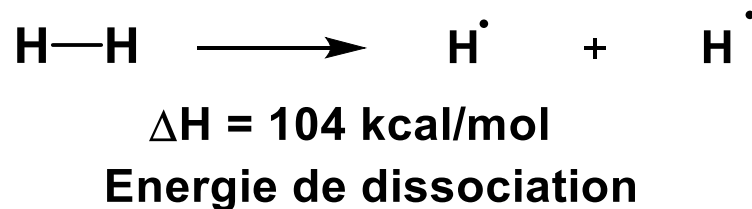


Les 2 électrons liants se répartissent sur chacun des atomes ou fragments participant à la liaison



Formation de radicaux, espèces très réactives

Rupture de liaison : nécessite de l'énergie



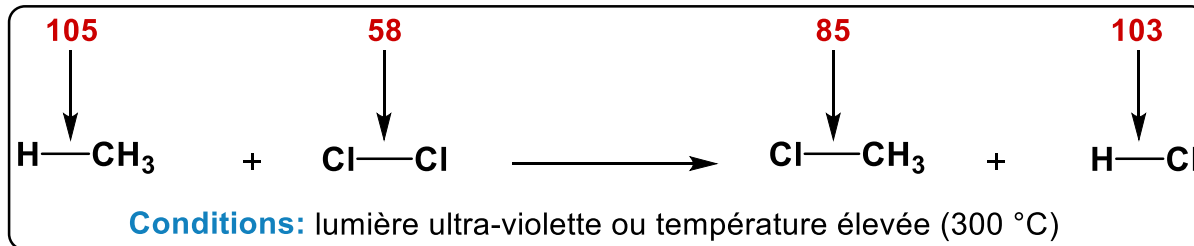
Coupure hétérolytique



La paire d'électrons liante est donnée à un des atomes participant à la liaison



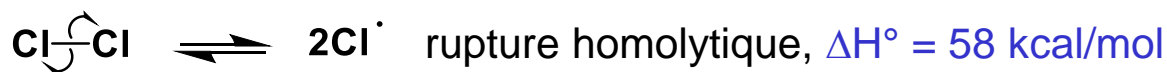
Formation d'ions, généralement dans des solvants polaires stabilisant les espèces chargées. A et B doivent être capables de stabiliser les charges formées (électronégativité)



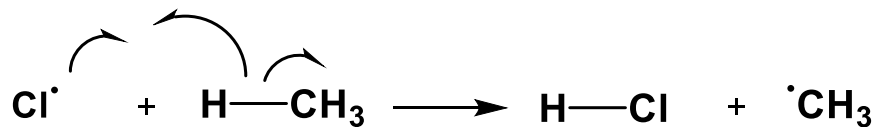
Energie d'activation élevée

Mécanisme : radicalaire en chaîne (initiation, propagation, terminaison)

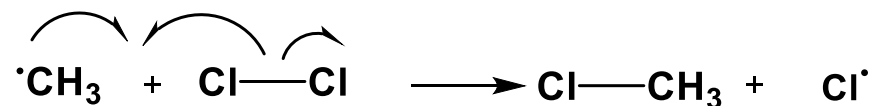
Initiation : rupture des liaisons les plus faibles dans les réactifs



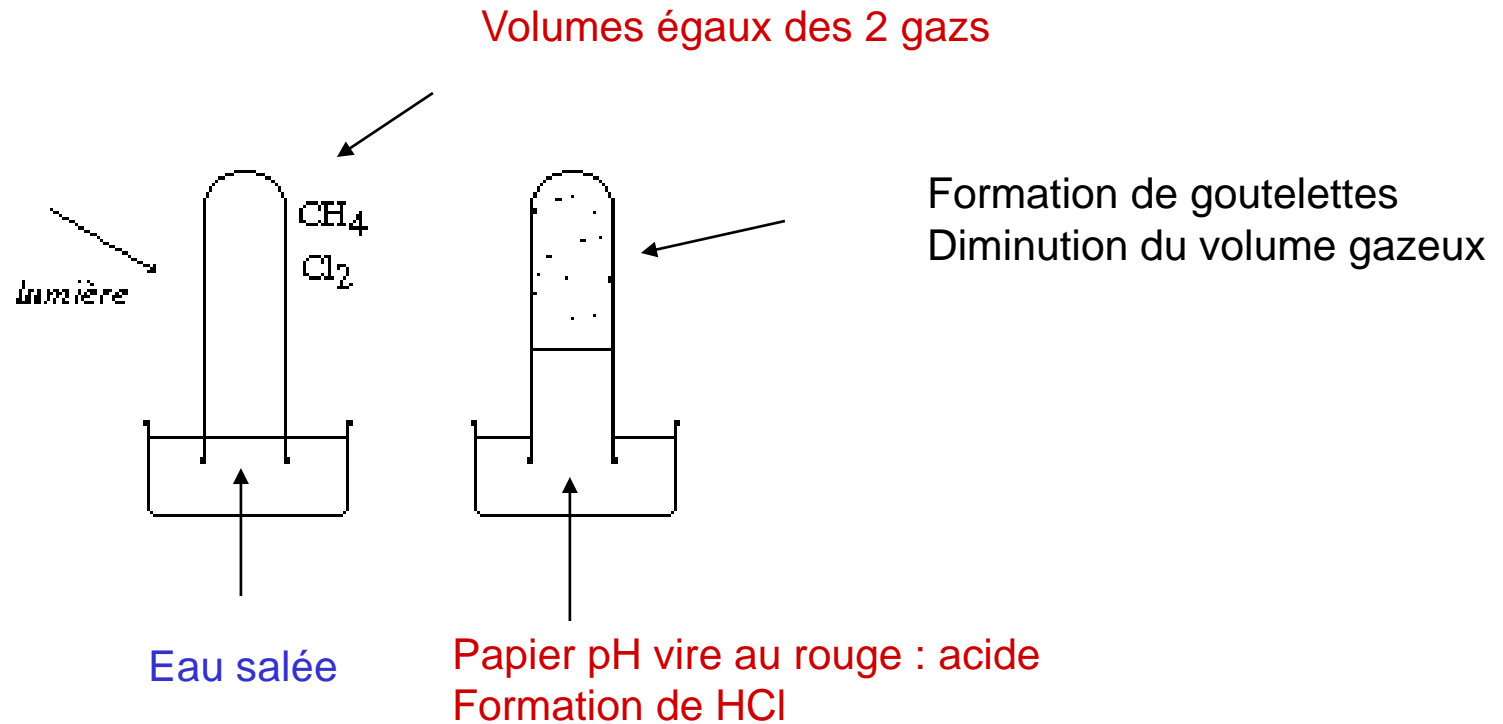
Propagation : réactions auto-entretenues

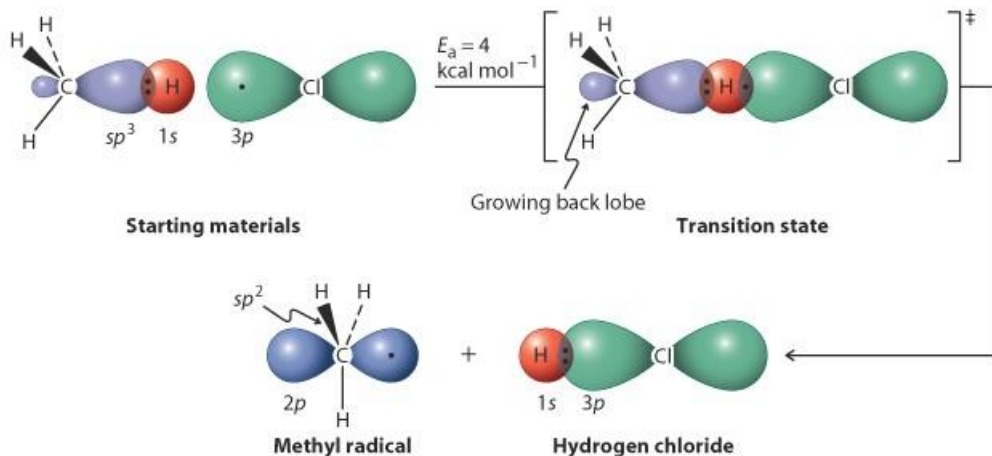


$\Delta H^\circ = 2 \text{ kcal/mol}$



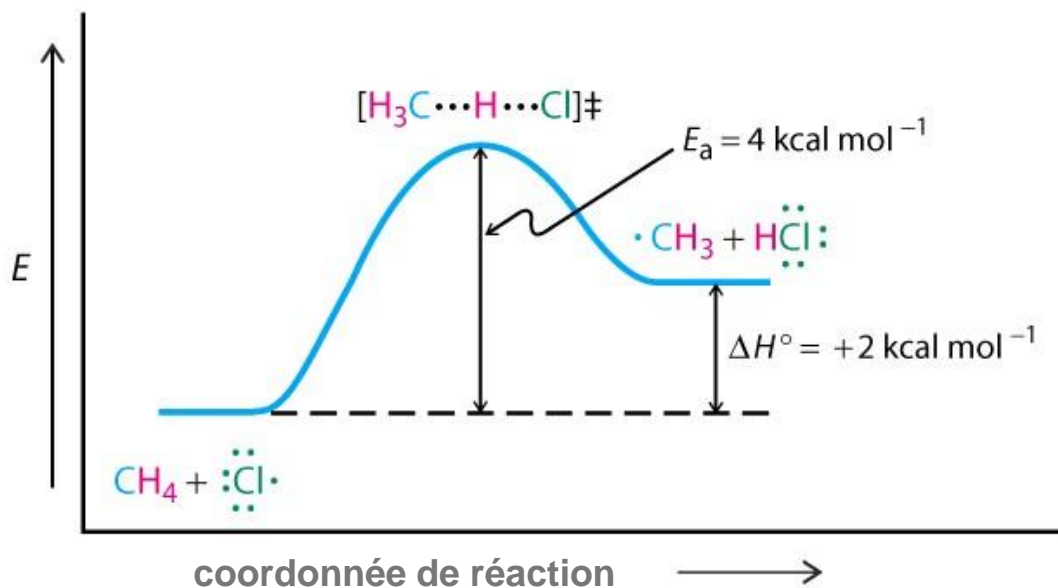
$\Delta H^\circ = -27 \text{ kcal/mol}$, force motrice

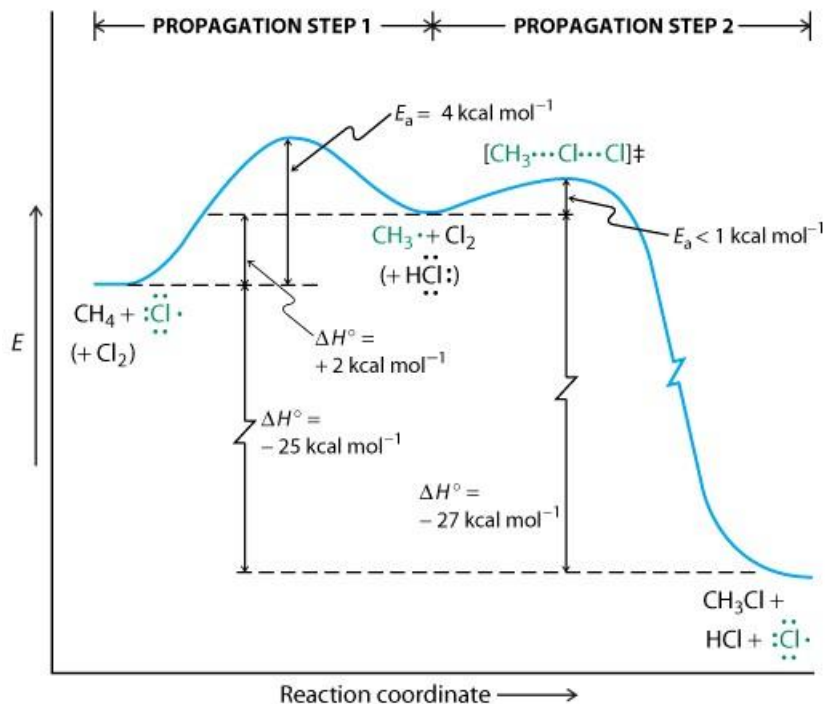




Etape légèrement endothermique

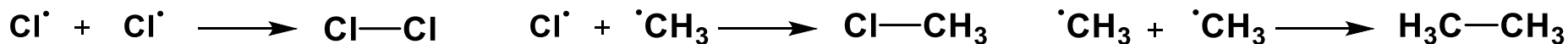
Attention les schémas d'orbitale du Vollhardt sont simplifiés et ne considèrent ni les phases, ni les orbitales moléculaires!





Etape 1 : E_a la plus haute, donc la plus lente
 $\Delta H^\circ(\text{totale}) = \Delta H^\circ(\text{étape 1}) + \Delta H^\circ(\text{étape 2})$
 $= +2 - 27 = -25 \text{ kcal / mol}$

Terminaison : formation de liaisons covalentes entre 2 radicaux ou atomes libres

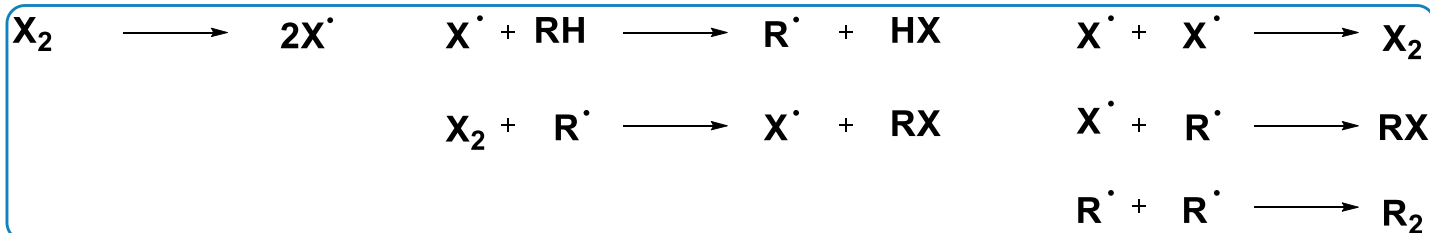


Processus exothermiques, rares en raison de la faible concentration de radicaux et d'atomes libres dans le milieu réactionnel

Initiation

Propagation

Terminaison

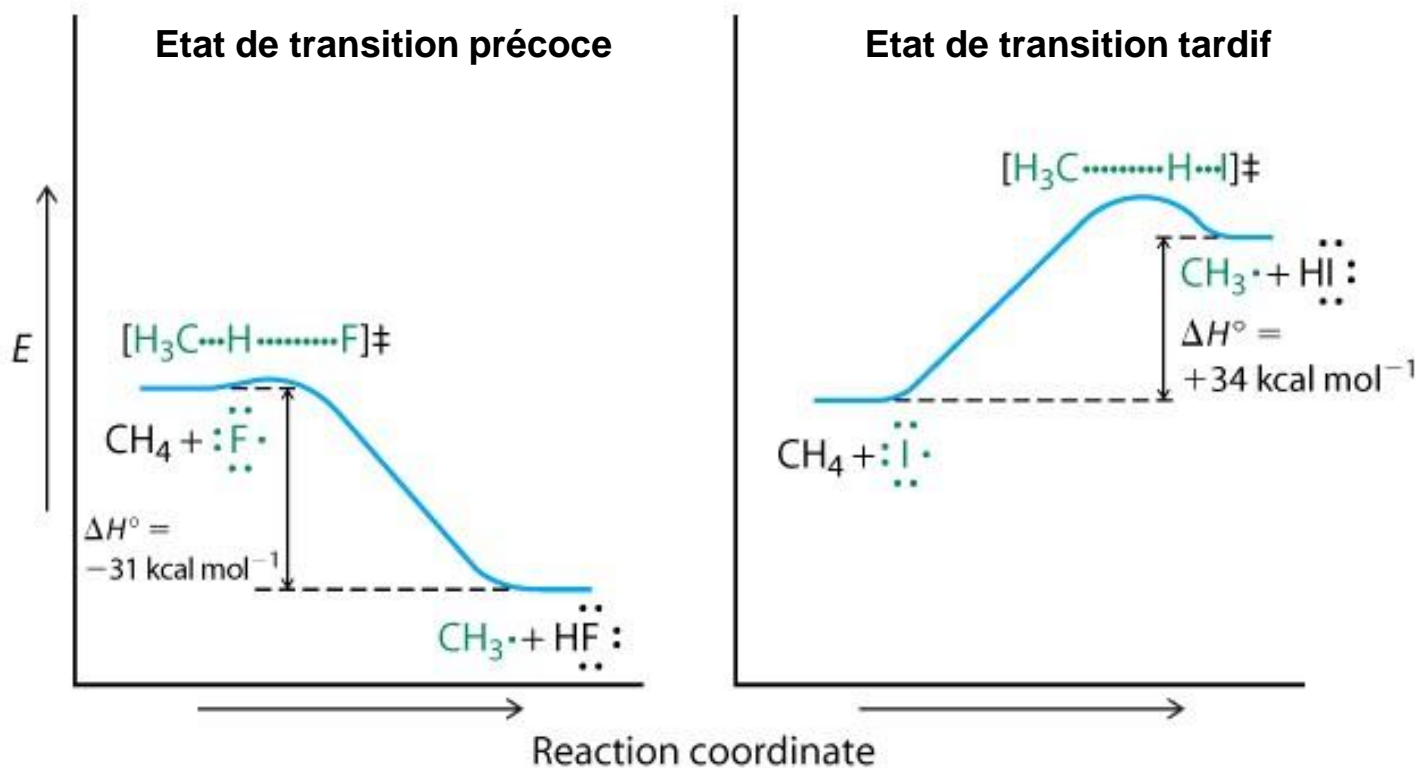


Halogénéation du méthane avec d'autres halogènes

<div>TABLE 3-5</div> <div>Enthalpies of the Propagation Steps in the Halogenation of Methane (kcal mol⁻¹)</div>				
Reaction	F	Cl	Br	I
$\cdot\ddot{X} + CH_4 \longrightarrow \cdot CH_3 + H\ddot{X}$	-31	+2	+18	+34
$\cdot CH_3 + X_2 \longrightarrow CH_3\ddot{X} + \cdot\ddot{X}$	-72	-27	-24	-21
$CH_4 + X_2 \longrightarrow CH_3\ddot{X} + H\ddot{X}$	-103	-25	-6	+13

pas de réaction

L'énergie d'activation de la première étape de propagation diminue selon la séquence $Br_2 > Cl_2 > F_2$: le fluor est le plus réactif



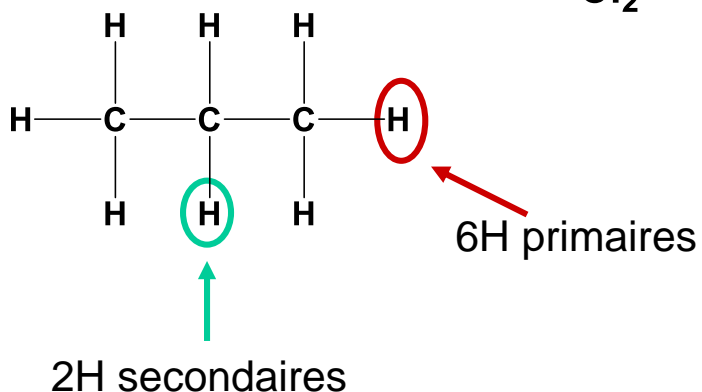
Etat de transition précoce : ressemble aux réactifs de départ, souvent caractéristique d'un **processus exothermique**.

Etat de transition tardif : plus proche de la structure des produits de la réaction, souvent caractéristique d'un **processus endothermique**.

➡ postulat de Hammond

Cas de l'éthane : que des H primaires, chloration selon un mécanisme radicalaire en chaîne, $\Delta H^\circ = -28$ kcal/mol.

Chloration du propane



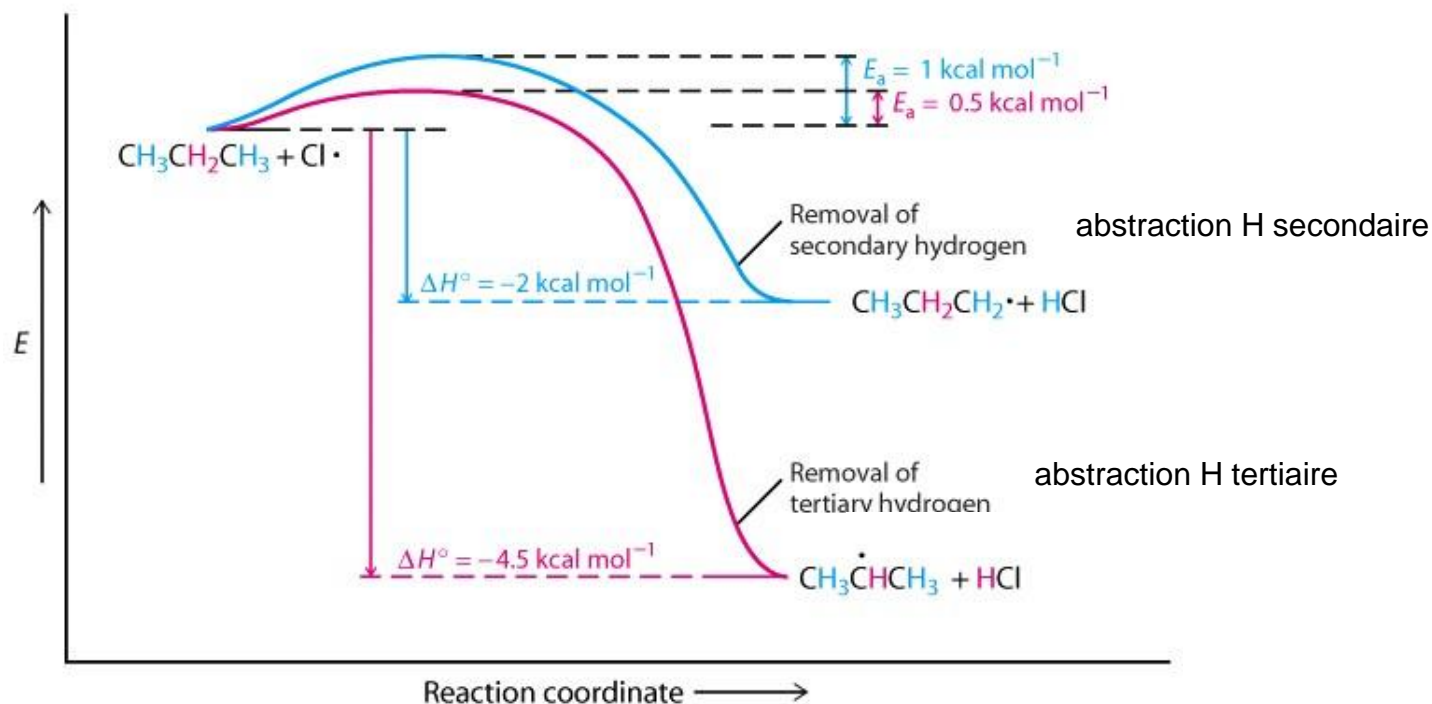
Rapport statistique :	3	1
Rapport observé :	43	57

Les liaisons C-H secondaires sont plus faibles que les liaisons C-H primaires : abstraction nécessitant une E_a plus faible.

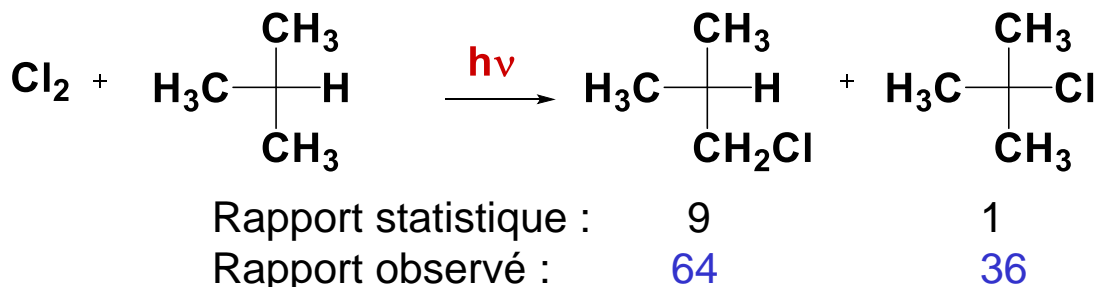
Calcul de la réactivité relative

$$\frac{\text{réactivité relative H secondaire}}{\text{réactivité relative H primaire}} = \frac{\% \text{ produit / nbre H secondaire}}{\% \text{ produit / nbre H primaire}} = \frac{57/2}{43/6} = 4$$

➔ le chlore présente une sélectivité de 4 : 1 pour l'abstraction d'un H secondaire versus un H primaire (25°C)



Chloration du 2-méthyl-propane

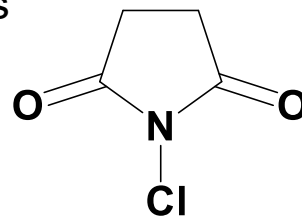


$$\frac{\text{réactivité relative H tertiaire}}{\text{réactivité relative H primaire}} = \frac{36/1}{64/9} = 5$$

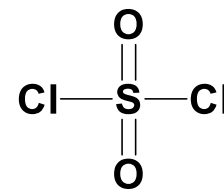
1. **Prévention: XXX** La réaction n'est pas sélective et produit du HCl, un acide très fort comme déchet.
2. **Economie d'atomes:** La moitié du réactif et la quasi-totalité du substrat se retrouve dans le produit final. Pas idéal, mais pas catastrophique non plus.
3. **Synthèse sans produits toxiques: XXX** Le chlore est un gaz réactif extrêmement toxique et très dangereux à manipuler. Le HCl produit est également dangereux.
4. **Produits non toxiques: XX** La toxicité des produits chlorés varie. Certains sont très toxiques et devraient être évités à tout prix, d'autres sont sans danger. Le recyclage des produits chlorés constitue un problème, entre autre à cause de la production de HCl.
5. **Substances auxiliaires: ✓✓** La réaction peut souvent se faire sans autres composants que les réactifs. Par contre, il y a un problème de séparation des produits.
6. **Energie minimale ou propre: XXX** Beaucoup des procédés sont faits à haute température.
7. **Matière première renouvelable: ✓✓** La réaction a surtout été employée pour les dérivés du pétrole, mais elle fonctionne pour d'autres molécules, et l'atome de chlore est abondant.

8. **Synthèse directe:** ✓✓✓ La réaction est très directe, car elle permet de fonctionnaliser les liaisons C-H abondantes des molécules organiques.
9. **Catalyseurs:** Le développement de catalyseur est un sujet important de recherche car il permet d'adresser en particulier le point 6. Un des 30 projets du NCCR catalysis y est dédié.
10. **Produits dégradables:** XX Cela varie beaucoup en fonction de la structure des produits, mais les produits chlorés sont en général plus persistants, et donc potentiellement un problème pour l'environnement.
11. **Contrôle des réactions:** C'est essentiel avec des réactifs aussi dangereux et difficile à contrôler.
12. **Sécurité:** XXX Manipuler le chlore est extrêmement dangereux et nécessite une installation et une expertise spéciale. Seulement en industrie hautement spécialisée, mais cela peut être fait.

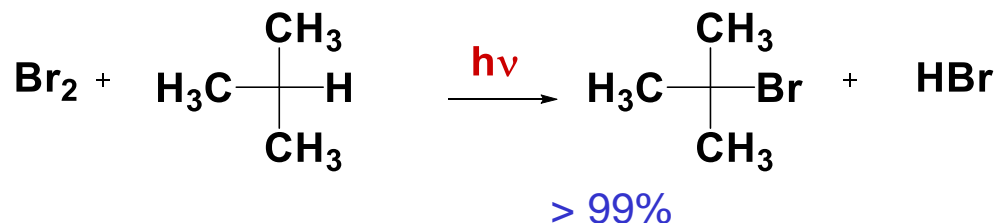
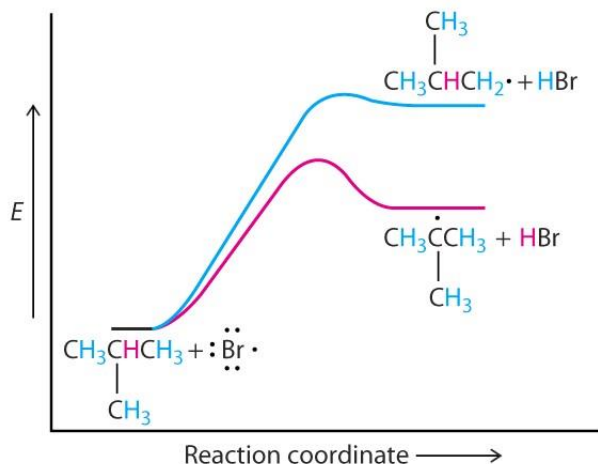
- La réaction de chloration radicalaire des alcanes présente une **sélectivité faible** et n'est donc pas intéressante pour la synthèse de chloroalcanes.
- Le chlore peut être remplacé par d'autres sources moins toxiques et corrosives :
N-chloro-succinimide, chlorure de sulfuryle.



N-chlorosuccinimide

chlorure
de sulfuryle

- La réaction de fluoration radicalaire est **très exothermique** et est difficile à contrôler : risque d'explosion, manque de sélectivité.
- La réaction de bromation radicalaire est faiblement exothermique et présente une grande **sélectivité** : état de transition tardif, grande différence entre les barrières d'activation.



 O_2 biradical

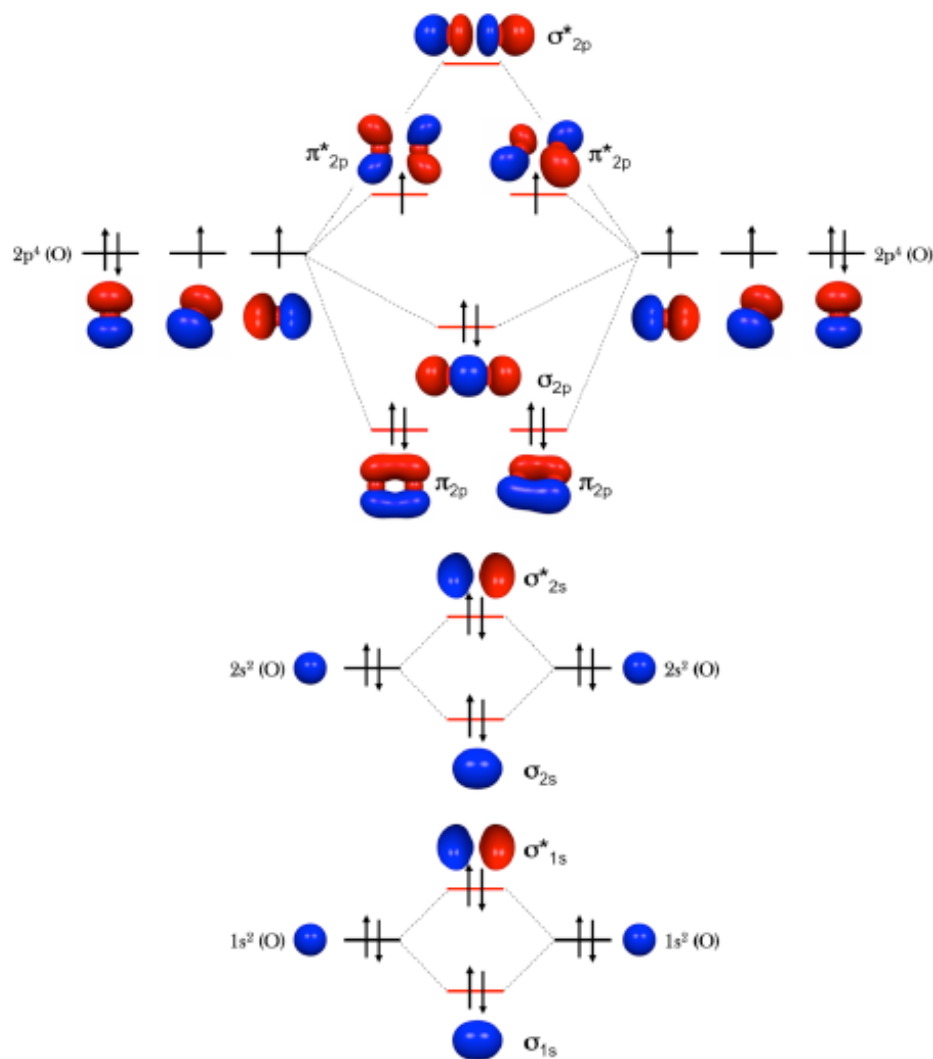
Pourquoi la molécule
d'oxygène est-elle
paramagnétique ?

Orbitales moléculaires
de valence

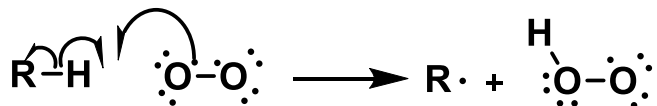
$$OL = 1/2(N - N^*) = 2$$

Orbitales moléculaires
de cœur

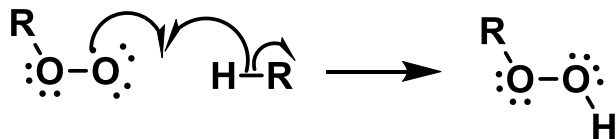
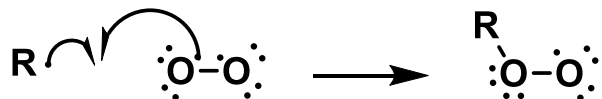
Diagramme d'orbitales



Initiation: Lente, nécessite liaison plutôt faible

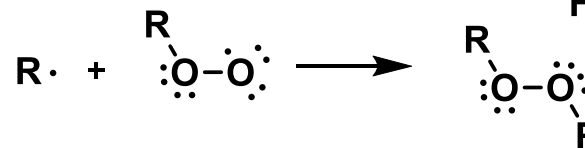
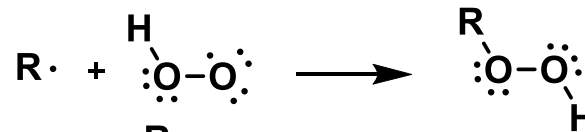


Propagation: Rapide



péroxyde: instable explosif

Terminaison



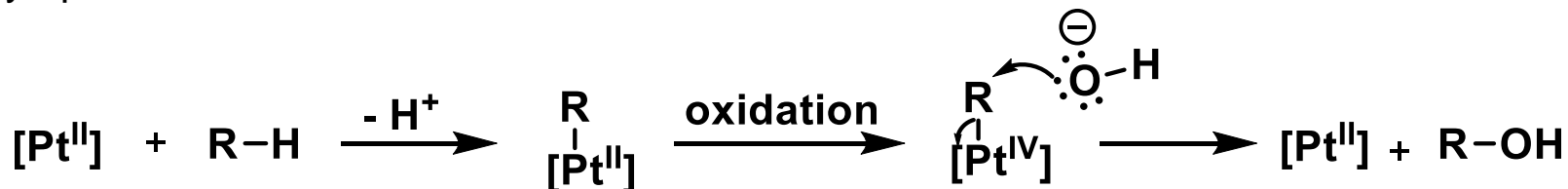
La réaction d'auto-oxydation avec l'oxygène est extrêmement importante. Elle peut être considérée comme la première étape vers la combustion. Elle conduit à:

- Des accidents (explosions) en laboratoires avec certains solvants.
- La destruction de tout les plastiques et caoutchoucs, nécessitants des additifs anti-oxydants.
- La détérioration des aliments (graisses rances).
- Le vieillissement du corps.

3. Les alcanes

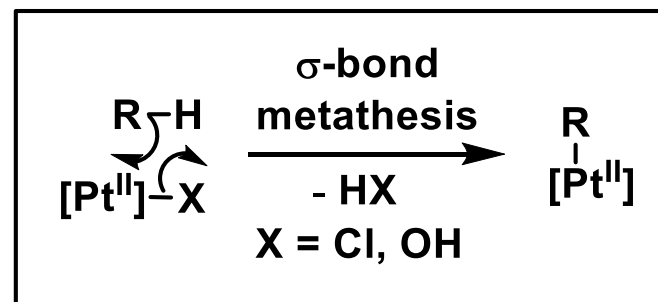
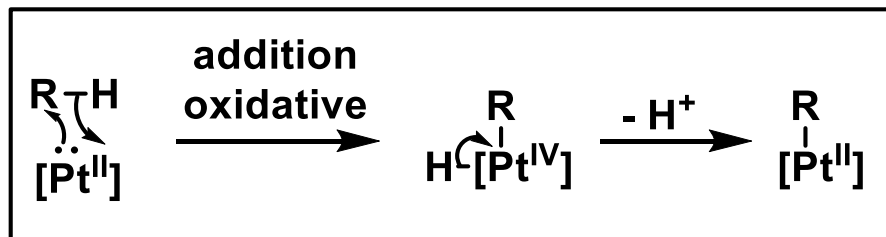
3.5 Fonctionnalisation des alcanes: autres réactions

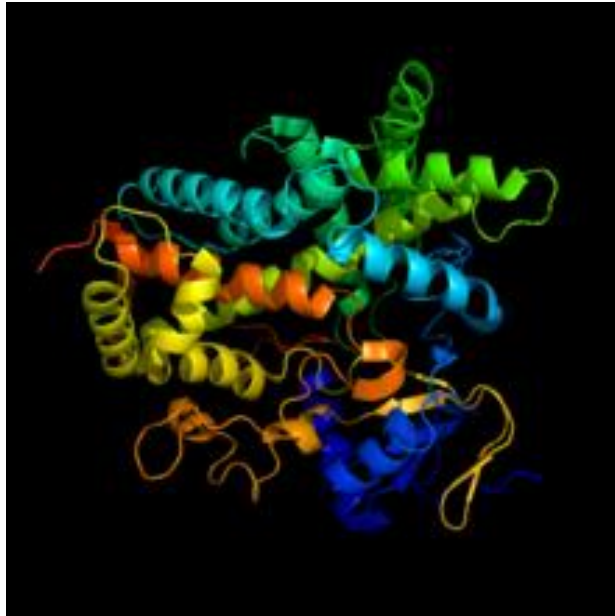
Les réactions radicalaires sont souvent difficiles à contrôler. Par conséquent, des efforts très intenses ont été entrepris pour trouver d'autres méthodes, et de grands progrès ont été réalisés à l'aide de métaux de transition. Un exemple est le **système de Shilov**, basé sur le platine. Le platine étant très cher, l'idéal est de prendre un oxydant permettant de l'utiliser en quantité catalytique.



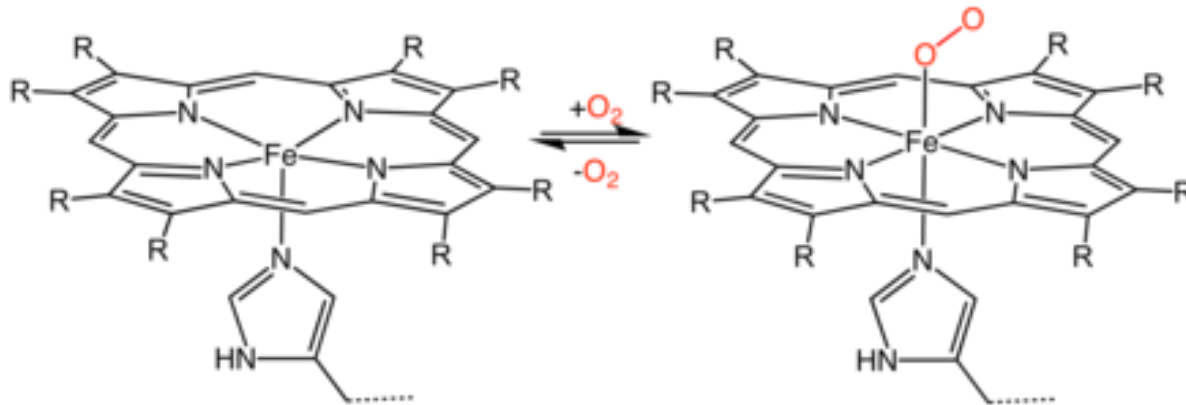
[] = substituants sur Pt non indiqués

L'étape clé est la première, qui permet de créer un intermédiaire « organométallique » et de briser la liaison C-H. Deux mécanismes ont été proposés: l'addition oxydative suivie d'une réduction et la « σ -bond metathesis ». L'étude de tels mécanismes se fera dans les cours de chimie organométallique en deuxième année.





Notre corps a aussi recours à des catalyseurs métalliques pour fonctionnaliser les liaisons C-H. L'un des plus utilisé est l'enzyme Cytochrome P450 qui contient une hème: une unité contenant un atome de fer, capable d'activer l'oxygène pour l'oxydation des liaisons C-H



1. Nomenclature des alcanes
2. Réaction radicalaire: concepts d'initiation, propagation et terminaison
3. Diagramme d'orbitales pour les molécules diatomiques sans hybridation (Cl_2 , O_2, \dots)
4. Stabilité des radicaux (hyperconjugaison, délocalisation, résonance)
5. Halogénéation de liaisons C-H
6. Détermination d'un mélange de produits basé sur la réactivité pour la fonctionnalisation de liaisons C-H
7. Réaction d'auto-oxydation