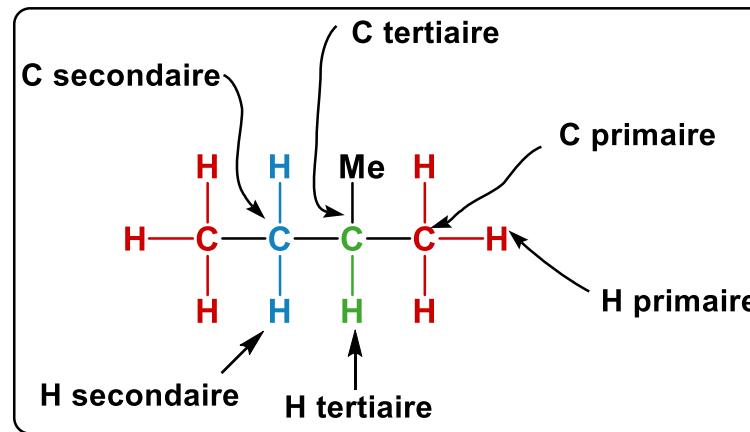
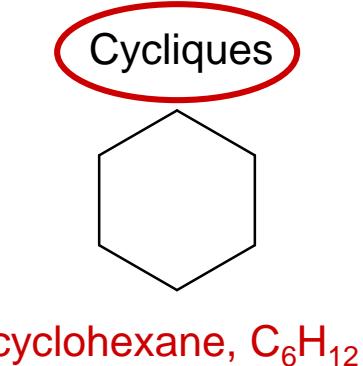
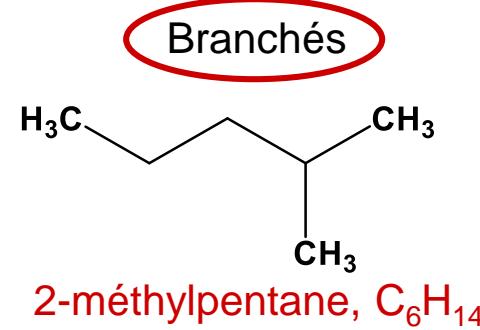
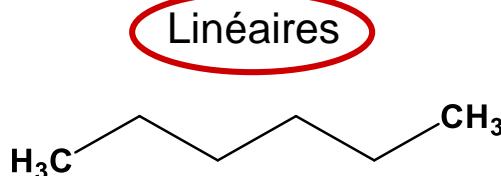


## *3. Les alcanes*

### **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**

## 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**, propane, 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!

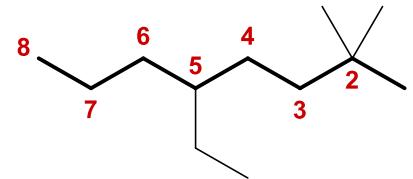
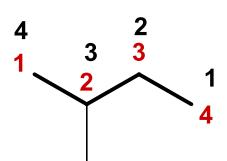
**Groupe alkyle**  $\text{H}-(\text{CH}_2)_n-$  : nom de l'alcane – ane + **yle**      en Anglais sans e: **yl**

## Alcanes branchés

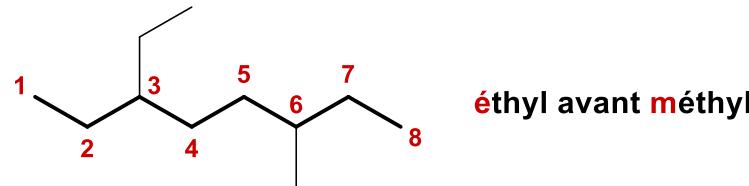
1. Trouver la chaîne linéaire la plus longue
2. Nommer tous les groupes alkyles branchés sur la chaîne principale
3. Numéroter la chaîne principale
4. Nommer l'alcane avec les substituants en ordre alphabétique précédé d'un indice de position

## Numérotation de la chaîne principale

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

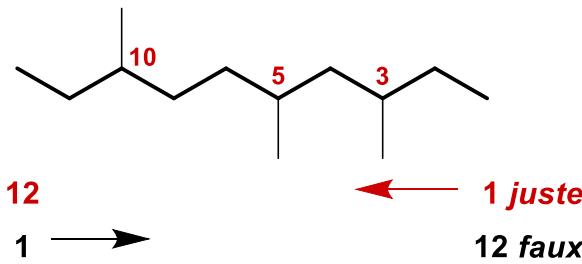


- Deux substituants à égale distance : le substituant qui vient en premier dans l'ordre alphabétique prend le numéro le plus bas



**éthyl avant méthyl**

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

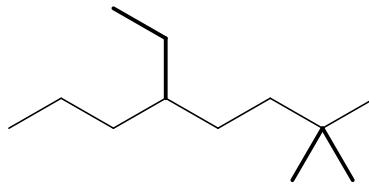


12  
1 →

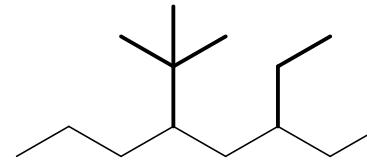
← 1 juste  
12 faux

**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-diméthyloctane

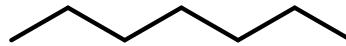


5-(1,1-diméthylethyléthyl)-3-éthyoctane

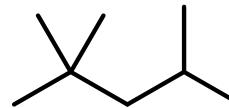
Combustion des alcanes → source d'énergie principale des pays industrialisés



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:

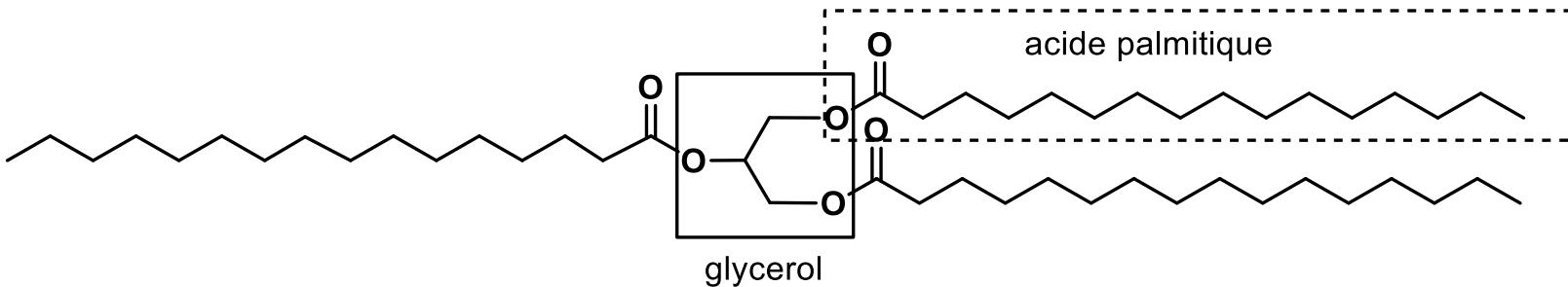
Le n-heptane: déton (explosion violente avec onde de choc supersonique). Le mélange d'heptane et d'oxygène peuvent exploser sans étincelles

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.

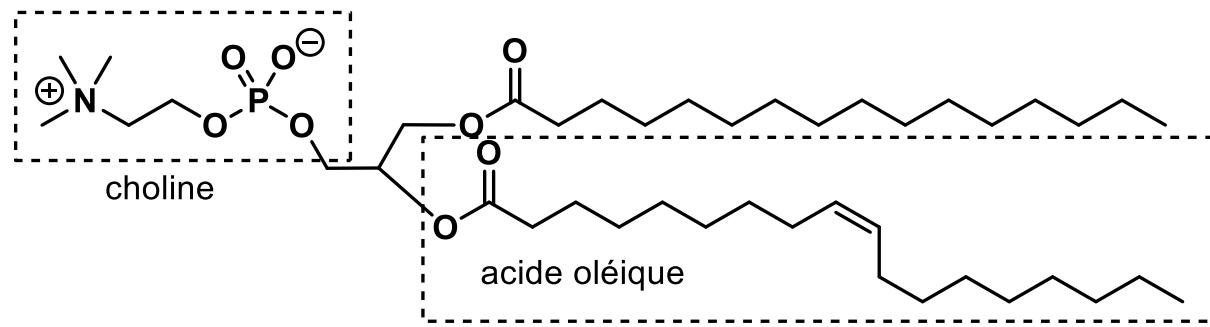
Pour les moteurs, le second cas est naturellement désiré. On a donc défini l'indice d'octane (RON) pour définir la qualité de l'essence, il correspond à la performance d'un mélange iso-octane/heptane. L'essence 95 correspond ainsi à un rapport 95:5. Attention, l'essence en fait ne contient que des quantité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

Des additifs peuvent être utilisés pour augmenter l'indice d'octane. Le premier utilisé a été le tétraéthyl de plomb ( $\text{PbEt}_4$ ), remplacé par le benzène, puis l'éthanol et le methyl-*tert*-butyl éther.

**Triglycéride:** Stockage d'énergie



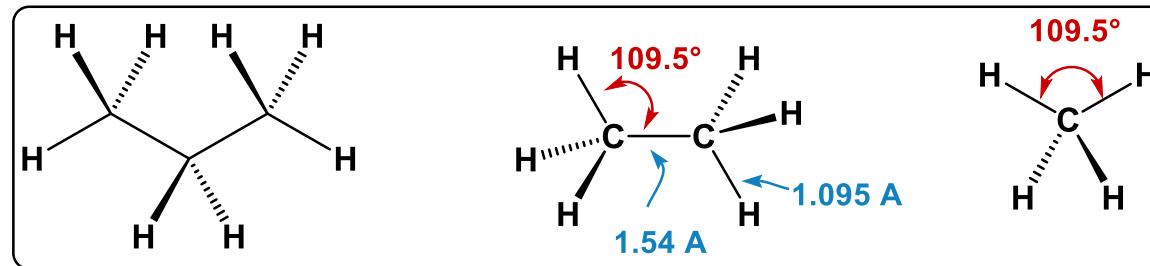
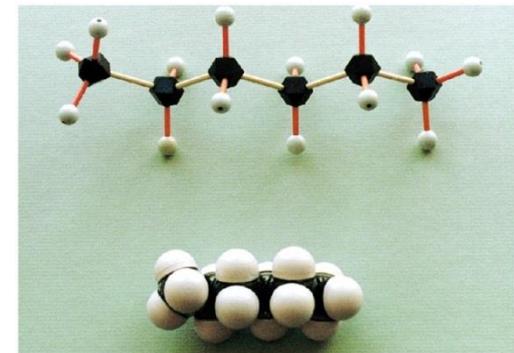
**Phosphatidylcholine:** constituant des membranes cellulaires



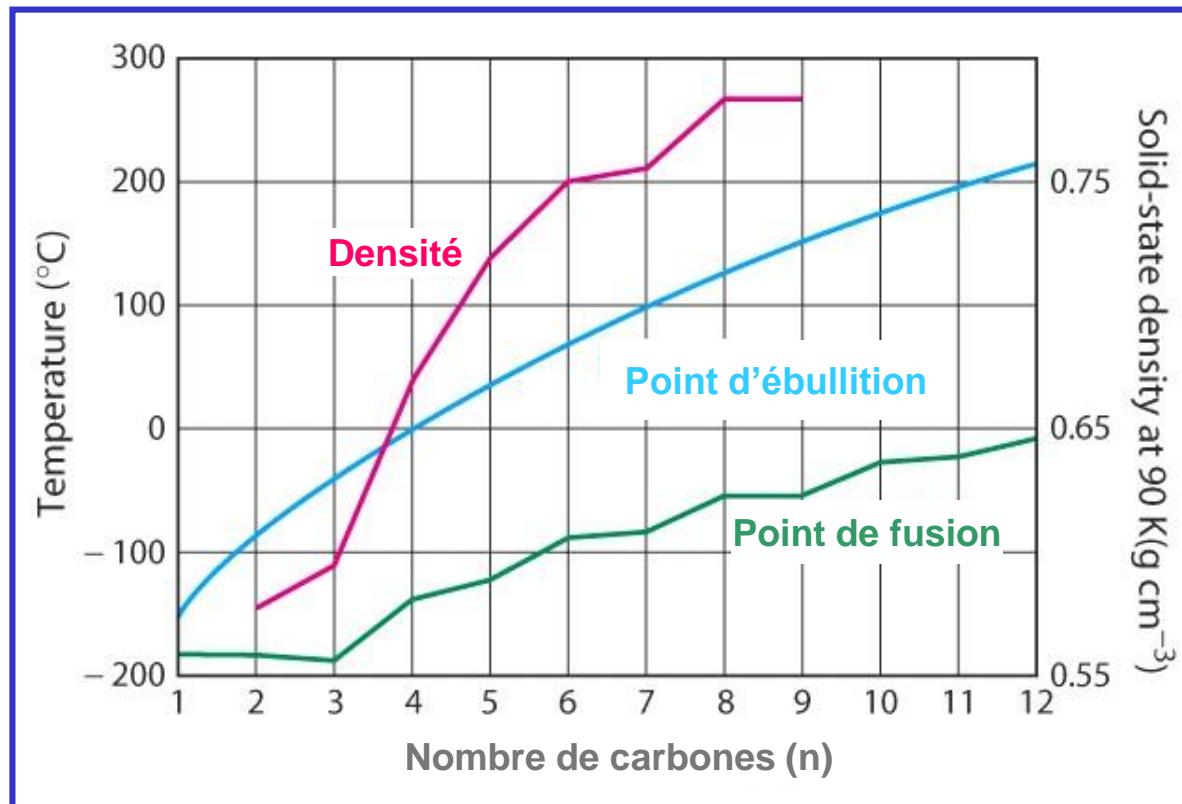
Pour que notre corps puisse utiliser les alcanes pour le stockage d'énergie ou la formation de membranes cellulaires, il est nécessaire de «les accrocher quelque part» avec une fonction acide!

**Structure très régulière:**

- C tétraédriques, angles de liaison de  $109.5^\circ$
- $l(C-H) = 1.10$  angström,  $l(C-C) = 1.54$  angström
- souvent motif zigzag



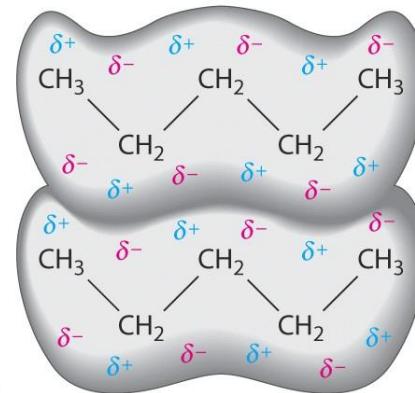
Les constantes physiques augmentent régulièrement le long d'une série homologue



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

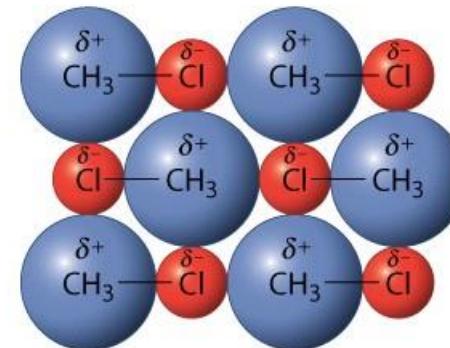
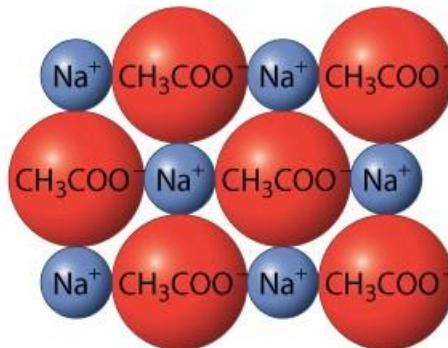
Les nuages électroniques des molécules interagissent pour créer de petites charges partielles de signes opposés. La distribution de charge change continuellement au fur et à mesure que les mouvements électroniques se corrèlent.



### Composés ioniques et molécules polaires

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

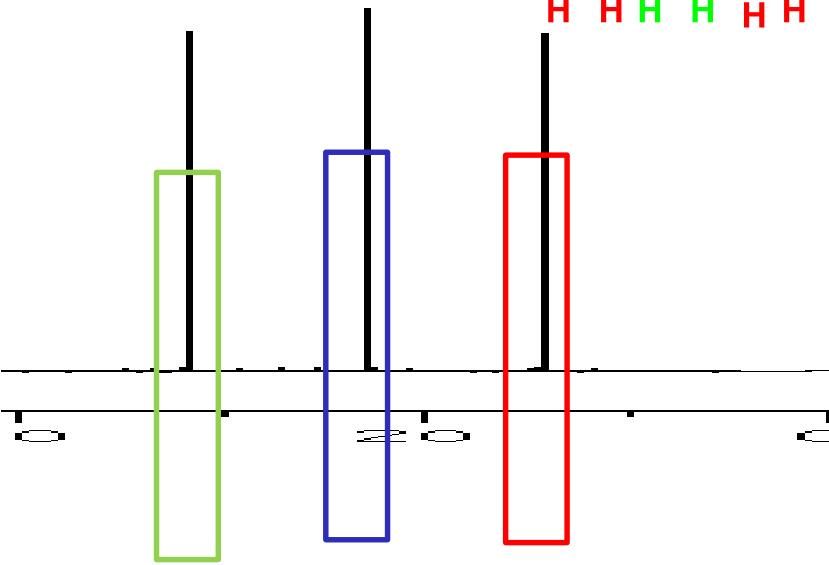
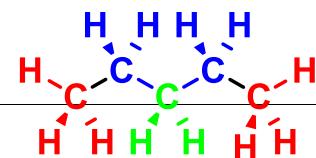
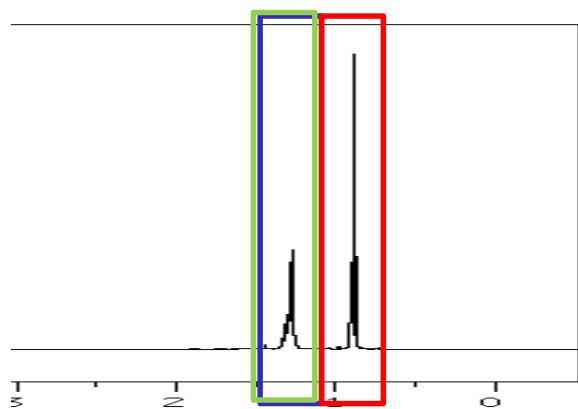
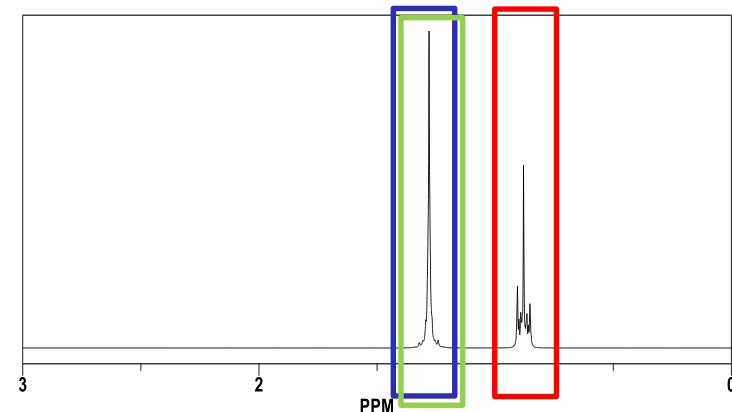
Forces d'attraction coulombique



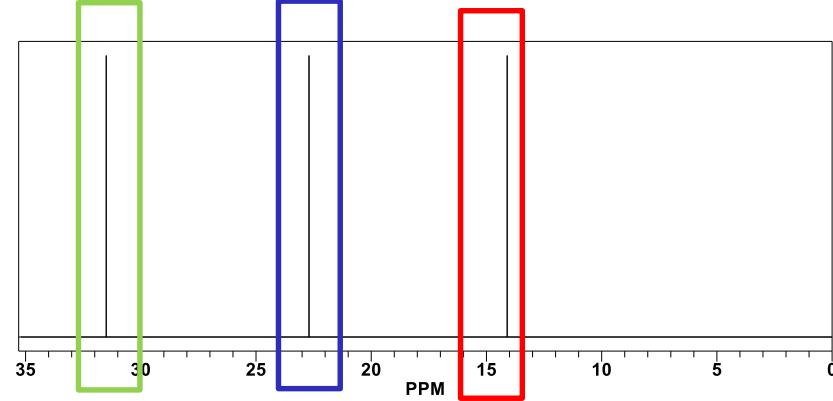
Interaction dipôle-dipôle

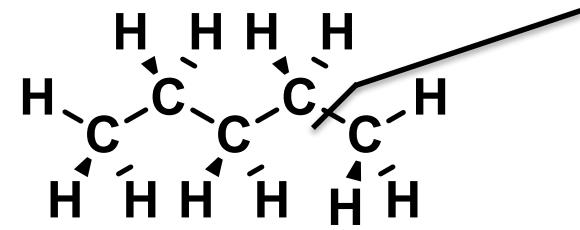
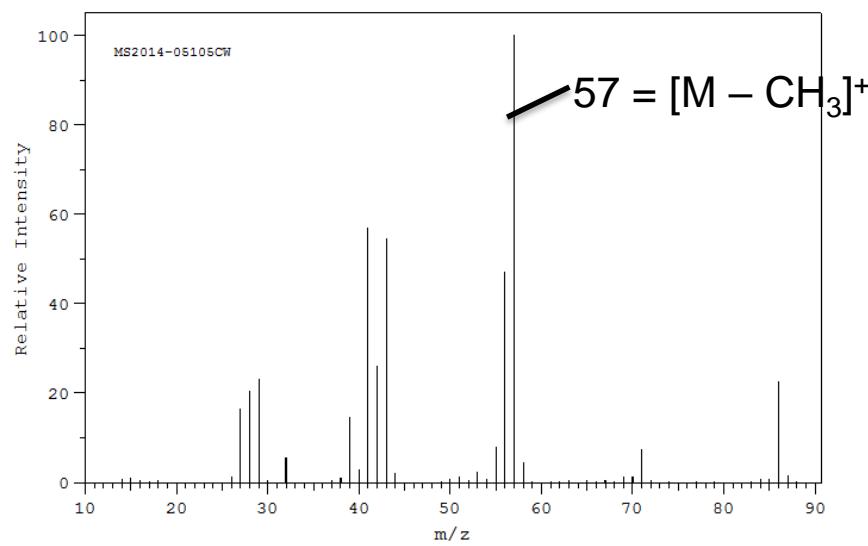
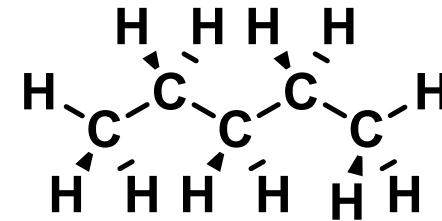
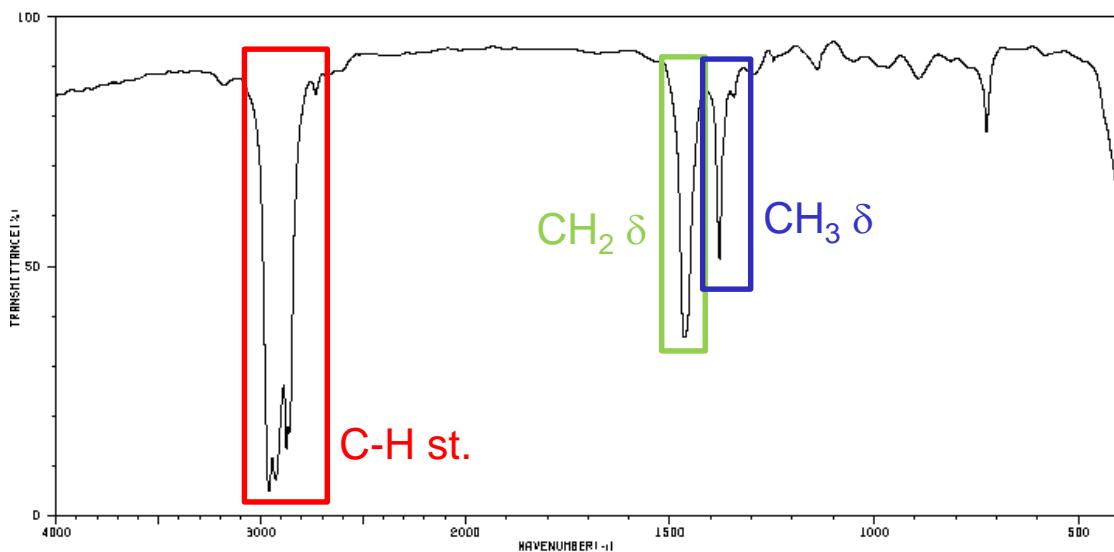


C. A. Coulomb

**Mesurés****Simulés**

$^1\text{H}$  RMN des alcanes: signaux entre 0.5 et 2 ppm  
 $^{13}\text{C}$  RMN des alcanes: signaux entre 10 et 40 ppm





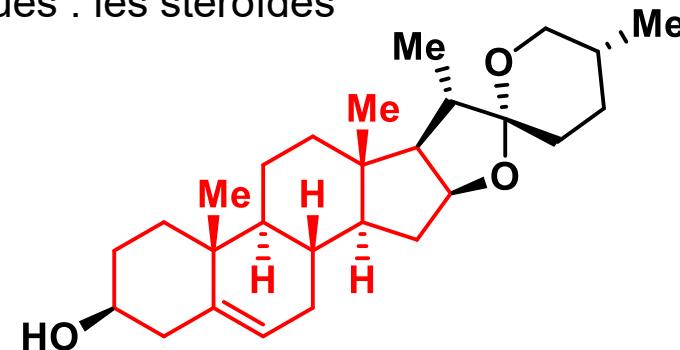
### *3. Les alcanes*

#### **3.2 Importance et structure des alcanes cycliques**

Bibliography:

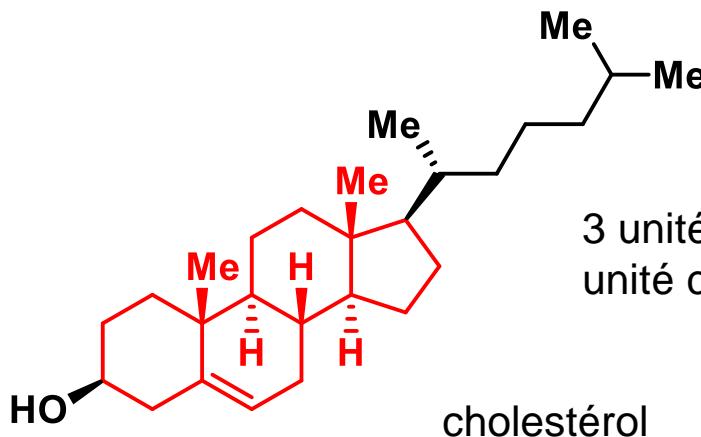
- Vollhardt 6th ed., Ch. 4
- Clayden 2009: Ch. 18

→ Famille célèbre d' alcanes polycycliques : les stéroïdes

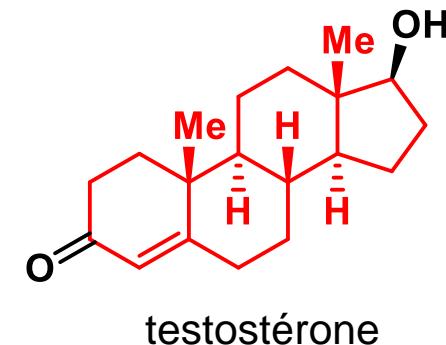


Diosgenin, stéroïde naturel extrait de l'igname du Mexique utilisé comme produit de départ pour la synthèse de stéroïdes commerciaux

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

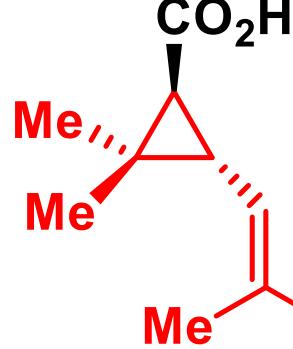


3 unités cyclohexanes fusionnées et une unité cyclopentane

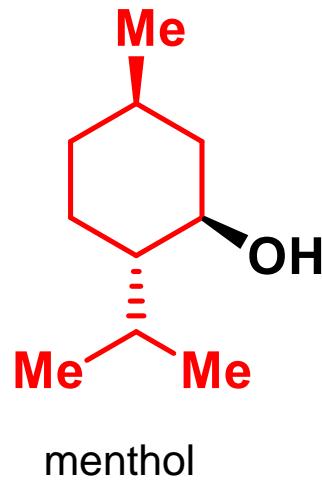


## Les terpènes

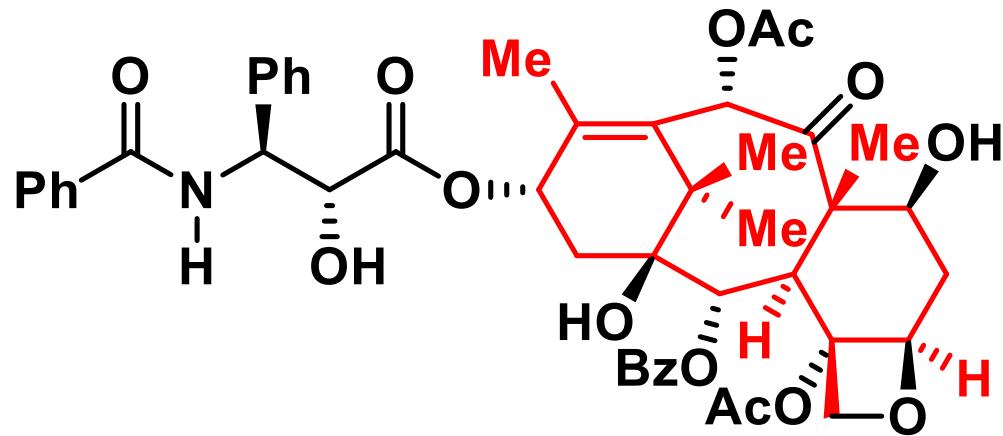
Composés odorants : arômes alimentaires, parfums, solvants; assemblage d'unités Isopréniques



acide  
*trans*-chrysanthémique  
(insecticide)



Composés bioactifs: (anti-tumoral)



Taxol (anti-tumoral)

Formule générale :  $C_nH_{2n}$

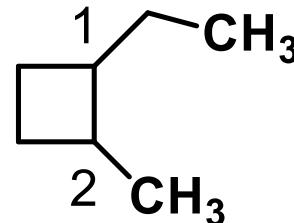
**Nom** : nom de l'alcane linéaire correspondant précédé de cyclo-

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

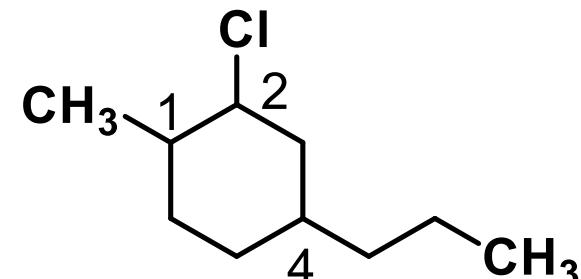
Pour les cycloalcanes polysubstitués, on fait en sorte d'avoir la séquence de numérotation la plus faible.



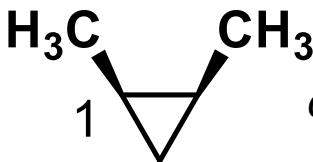
Méthylcyclopropane



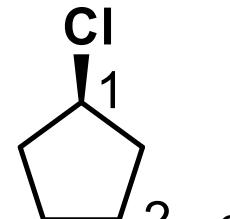
1-Ethyl-2-méthylcyclobutane



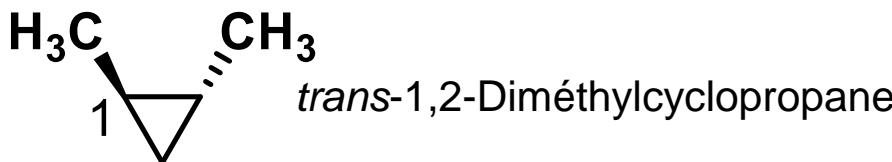
2-Chloro-1-méthyl-4-propyl  
cyclohexane



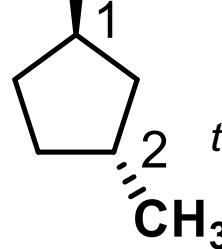
cis-1,2-Diméthylcyclopropane



cis-1-Chloro-3-méthylcyclopentane



trans-1,2-Diméthylcyclopropane



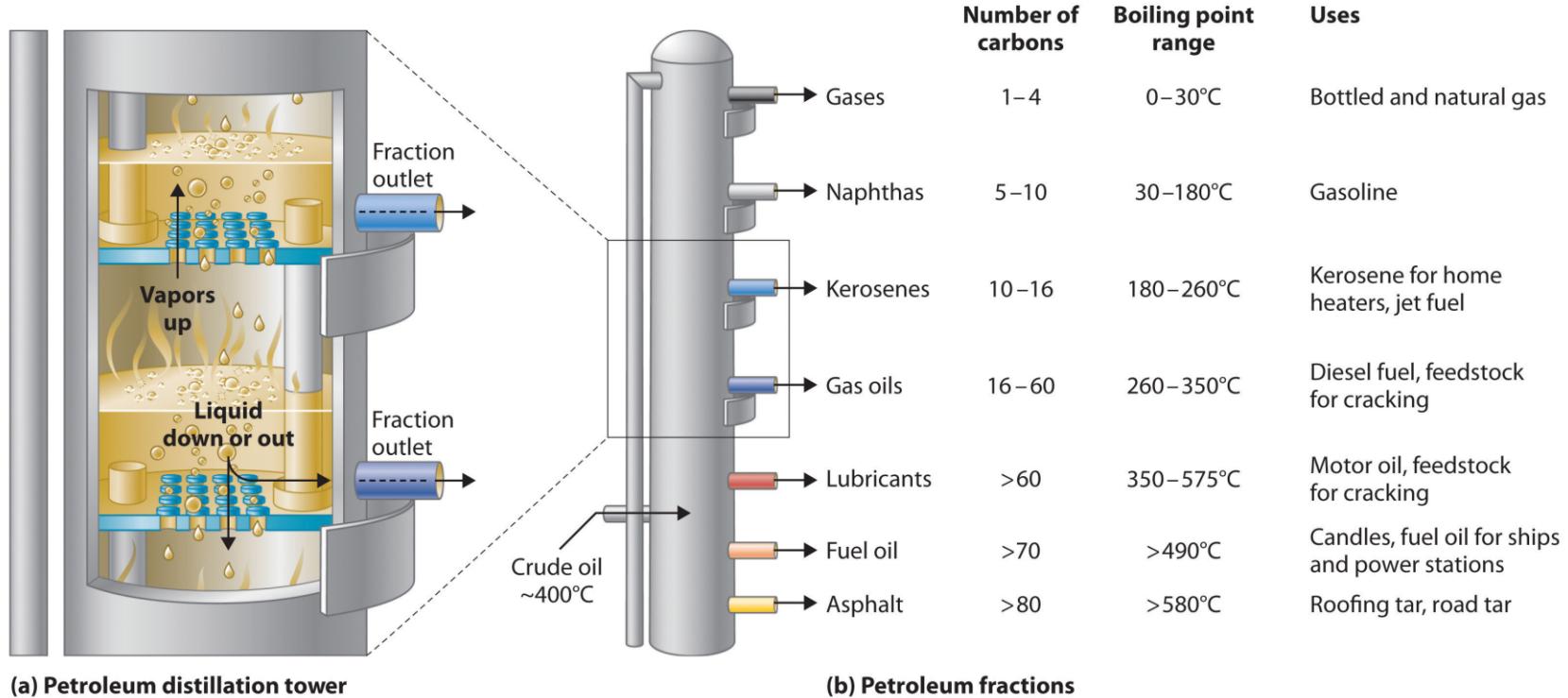
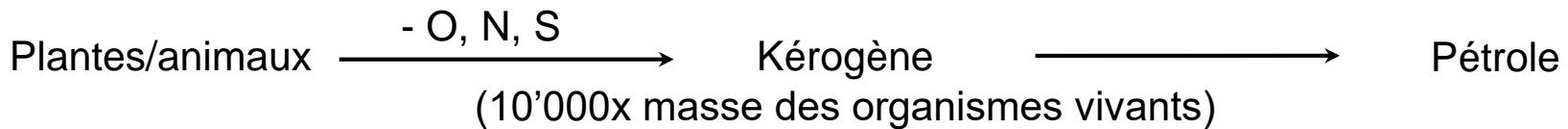
trans-1-Chloro-3-méthylcyclopentane

## *3. Les alcanes*

### **3.3 Synthèse/Origine des alcanes**

Bibliography:

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

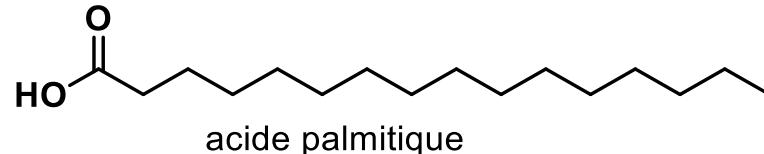
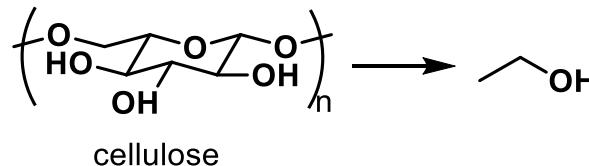


Cracking: = transformer les longs alcanes en plus petits à haute température

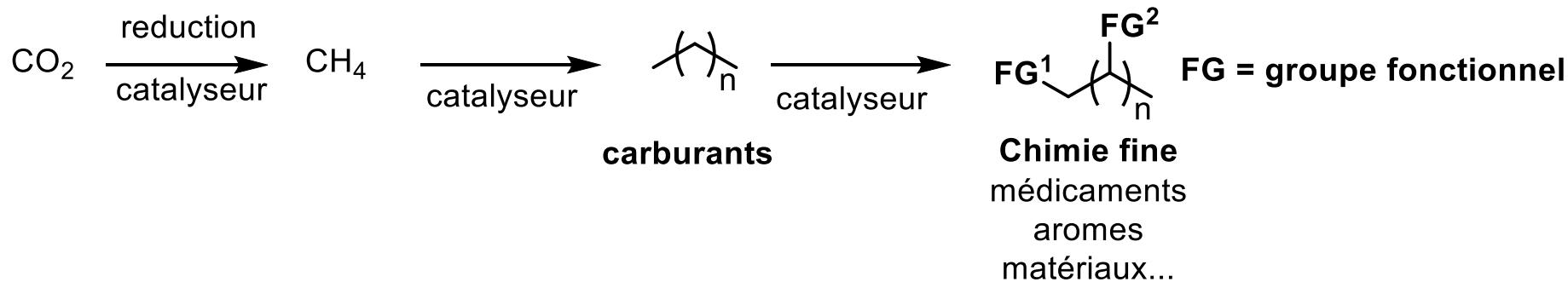
Reforming: = transformer les alcanes linéaires en alcanes branchés ou composés aromatiques

Steam reforming: = transformer les alcanes and CO + H<sub>2</sub> par réaction avec l'eau

## 1) Utiliser les sources de carbone de la biomasse



## 2) Construire les chaînes 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

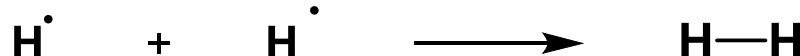
### *3. Les alcanes*

#### **3.4 Fonctionnalisation des alcanes: réactions radicalaires**

Bibliography:

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

Formation de liaison : libération d'énergie



$$\Delta H = -104 \text{ kcal/mol}$$

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



$$\Delta H = 104 \text{ kcal/mol}$$

Energie de dissociation

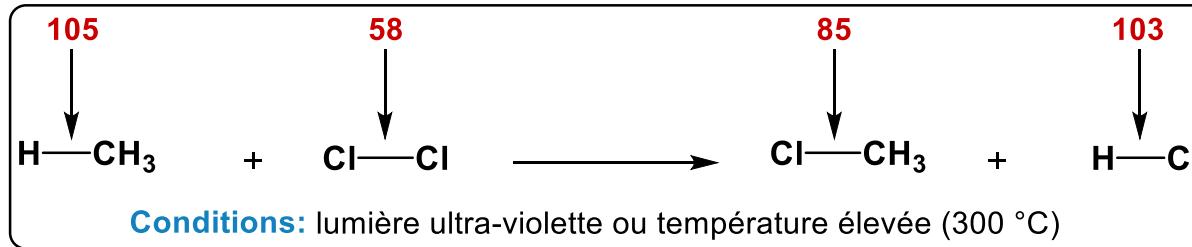
Coupure hétérolytique



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



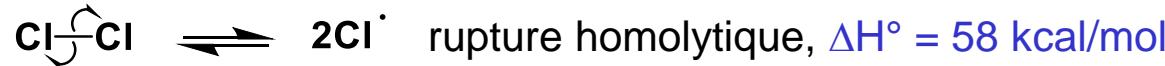
Formation d'ions, généralement dans des solvants polaires stabilisant les espèces chargées. A et B doivent être capables de stabiliser les charges formées (électronégativité)



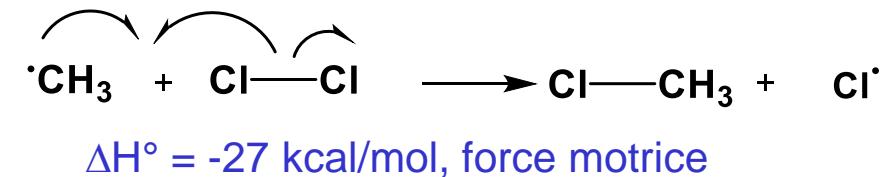
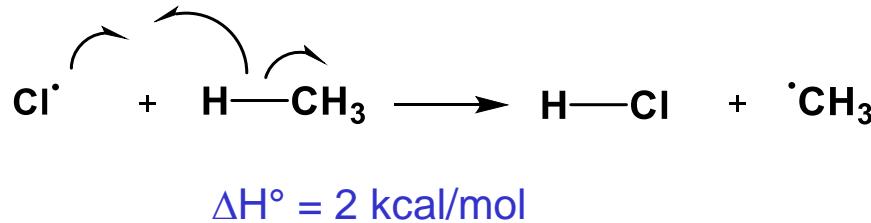
Energie d'activation élevée

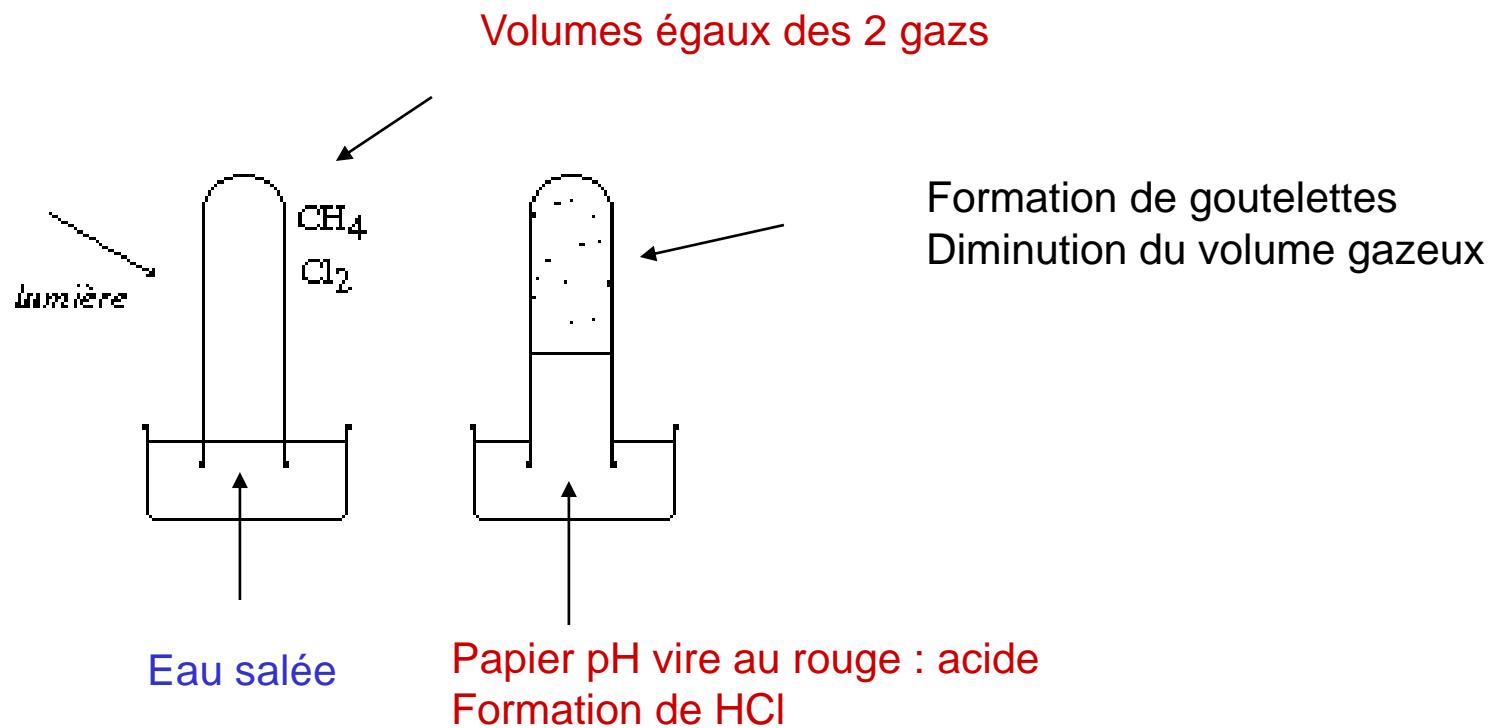
Mécanisme : radicalaire en chaîne (initiation, propagation, terminaison)

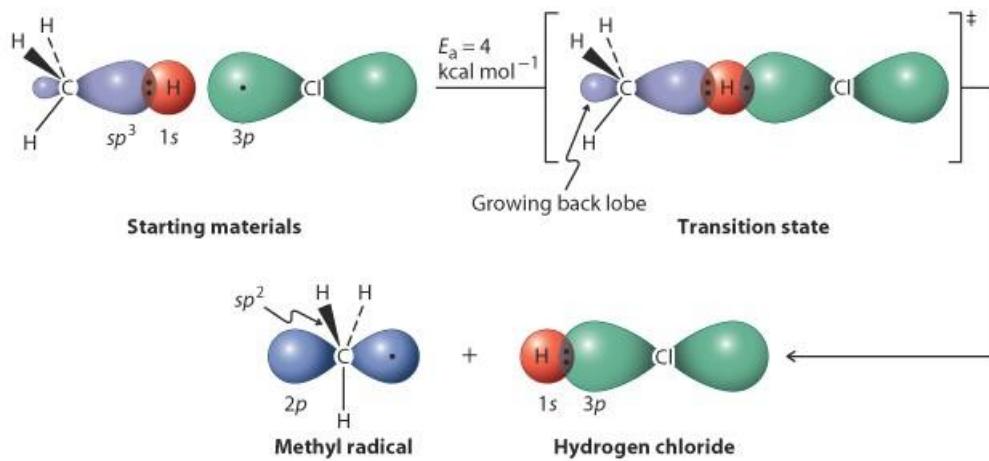
Initiation : rupture des liaisons les plus faibles dans les réactifs



Propagation : réactions auto-entretenues

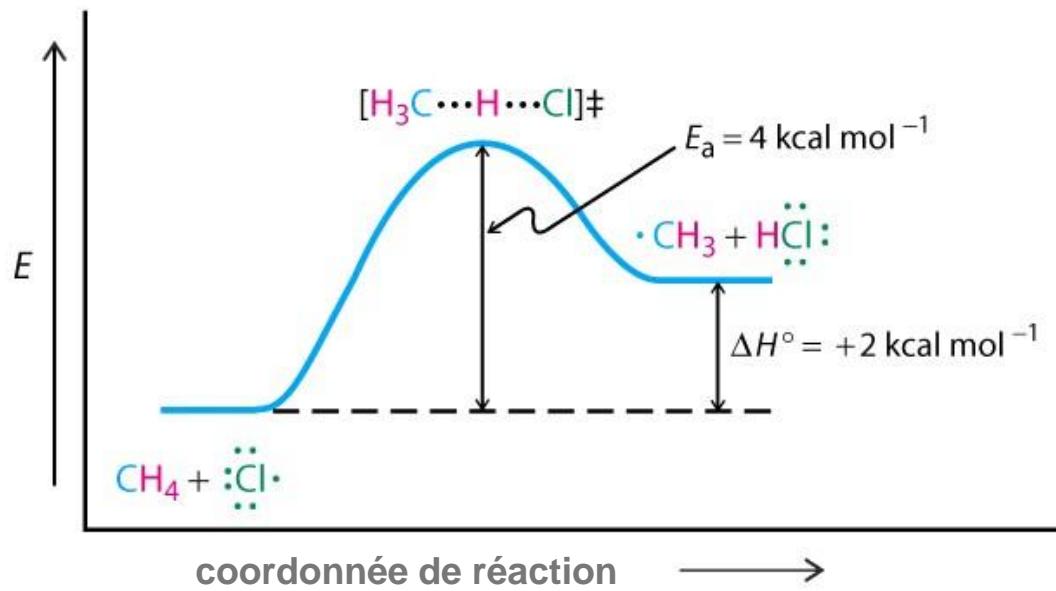


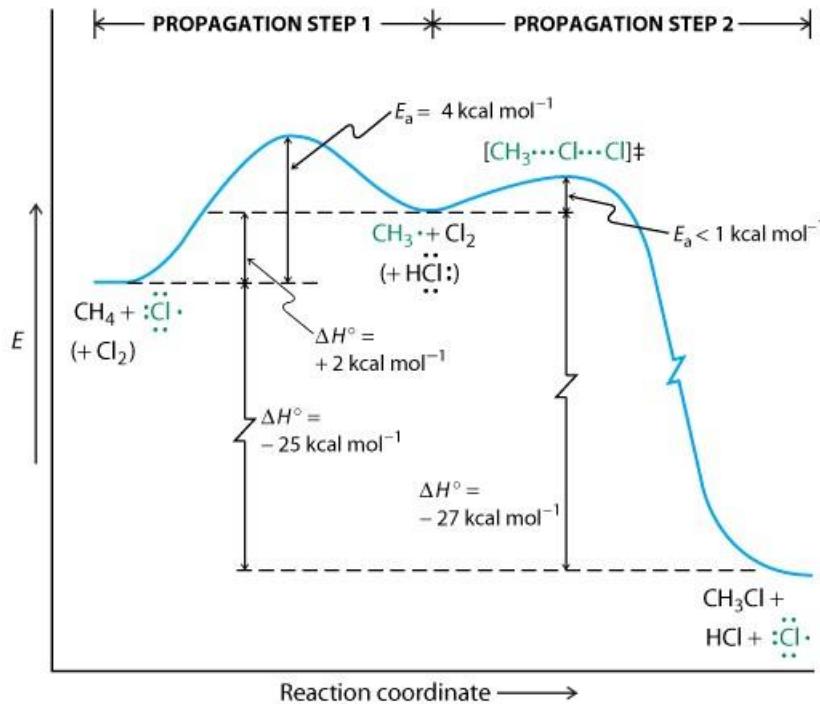




Etape légèrement endothermique

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

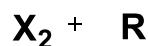


Processus exothermiques, rares en raison de la faible concentration de radicaux et d'atomes libres dans le milieu réactionnel

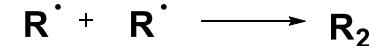
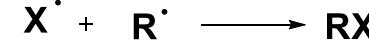
## Initiation



## Propagation



## Terminaison



## Halogénéation du méthane avec d'autres halogènes

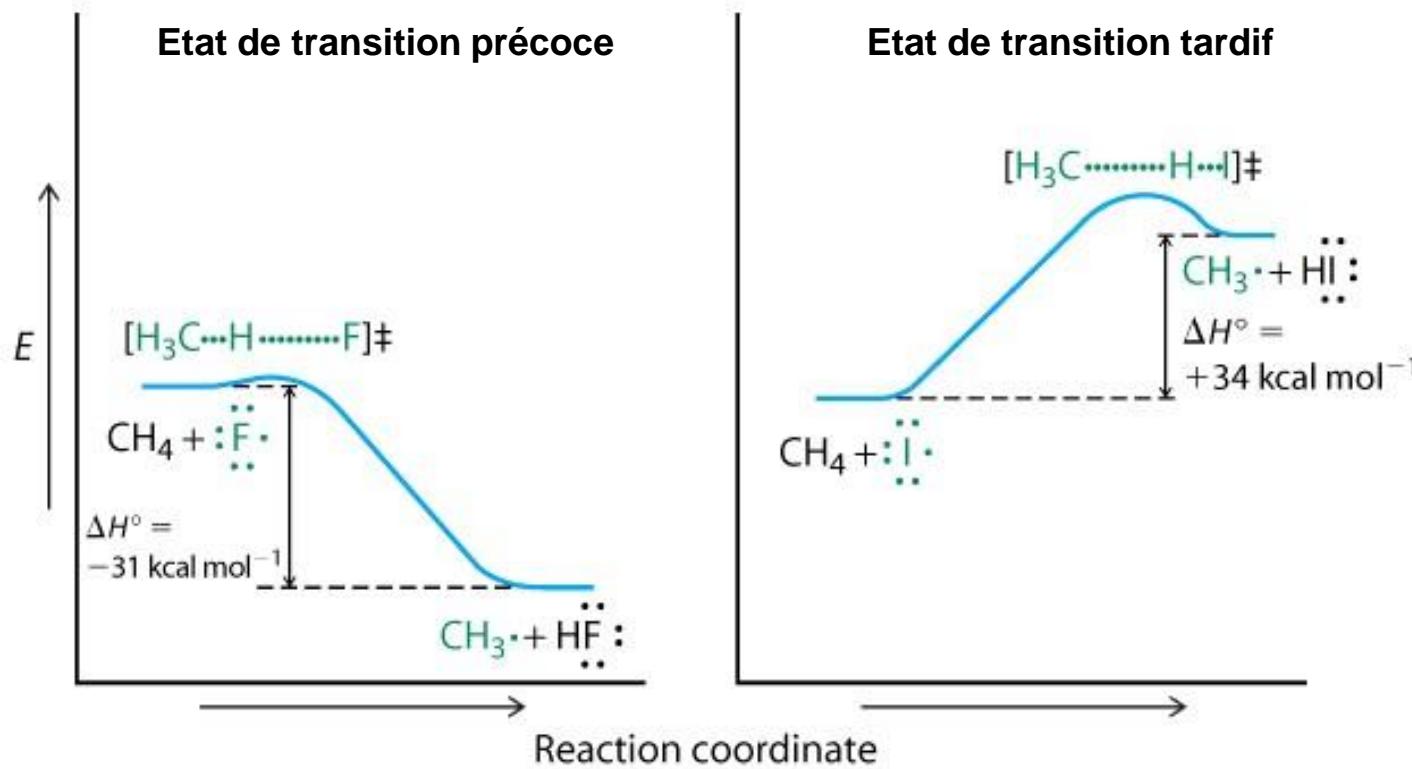
TABLE 3-5

Enthalpies of the Propagation Steps in the Halogenation of Methane ( $\text{kcal mol}^{-1}$ )

Reaction	F	Cl	Br	I
$\ddot{X}^\cdot + \text{CH}_4 \longrightarrow \cdot\text{CH}_3 + \ddot{HX}^\cdot$	-31	+2	+18	+34
$\cdot\text{CH}_3 + X_2 \longrightarrow \text{CH}_3\ddot{X}^\cdot + :\ddot{X}^\cdot$	-72	-27	-24	-21
$\text{CH}_4 + X_2 \longrightarrow \text{CH}_3\ddot{X}^\cdot + \ddot{HX}^\cdot$	-103	-25	-6	+13

pas de réaction

L'énergie d'activation de la première étape de propagation diminue selon la séquence  $\text{Br}_2 > \text{Cl}_2 > \text{F}_2$  : le fluor est le plus réactif



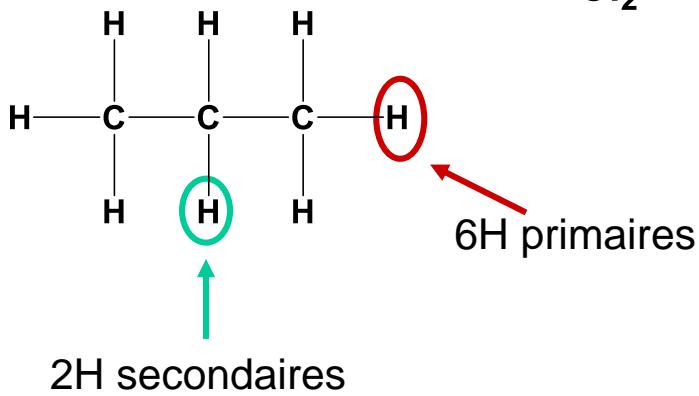
Etat de transition précoce : ressemble aux réactifs de départ, souvent caractéristique d'un processus exothermique.

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,  $\Delta H^\circ = -28 \text{ kcal/mol}$ .

### Chloration du propane



Rapport statistique :	3
Rapport observé :	43



1
57

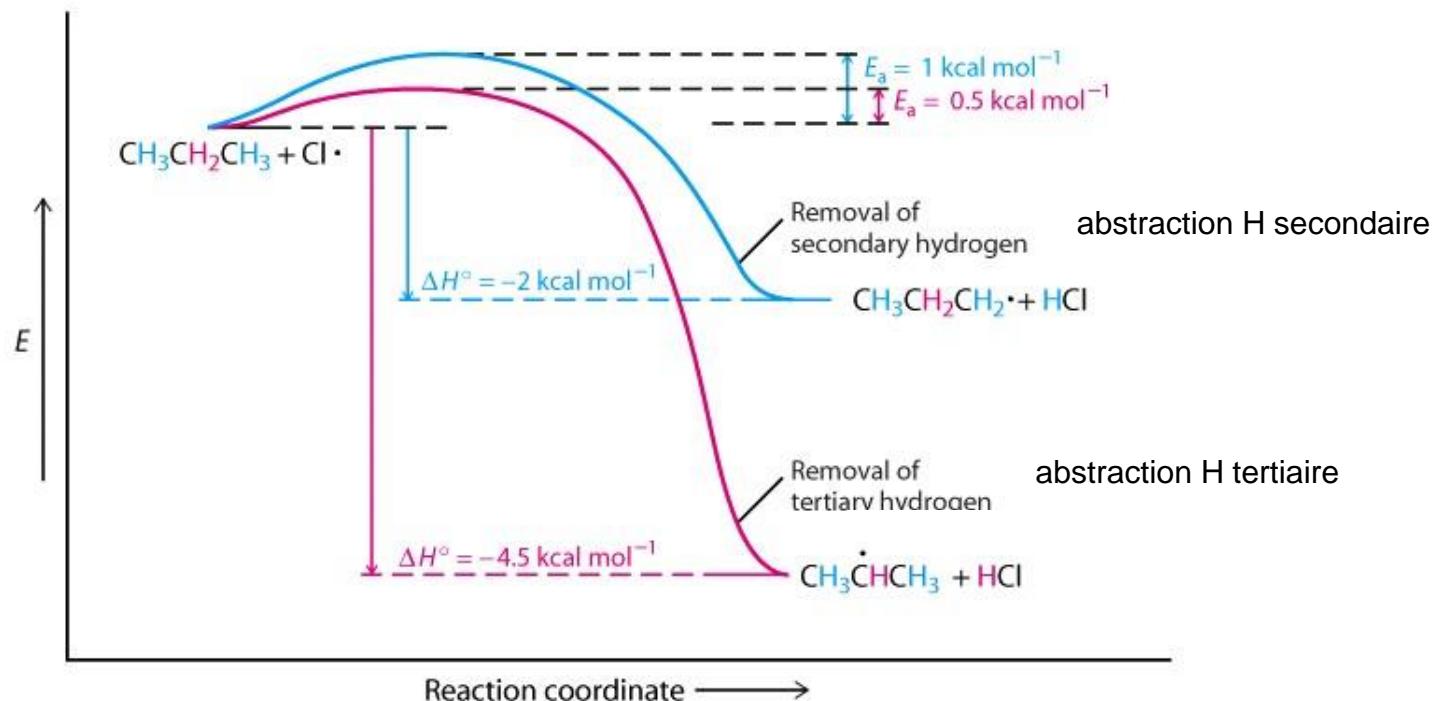
Les liaisons C-H secondaires sont plus faibles que les liaisons C-H primaires : abstraction nécessitant une  $E_a$  plus faible.

### Calcul de la réactivité relative

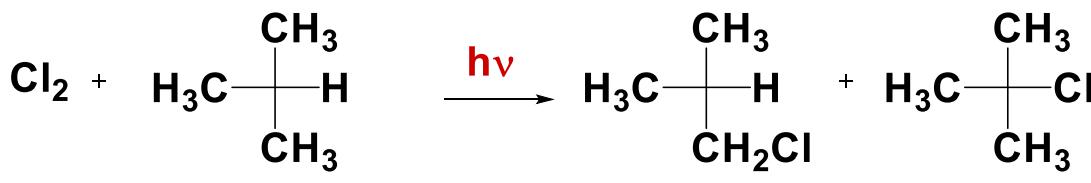
$$\frac{\text{réactivité relative}}{\text{H secondaire}} = \frac{\% \text{ produit}/\text{nbre H secondaire}}{\% \text{ produit}/\text{nbre H primaire}} = \frac{57/2}{43/6} = 4$$

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

# Chloration des alcanes supérieurs



## Chloration du 2-méthyl-propane



Rapport statistique :

Rapport observé :

9

64

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

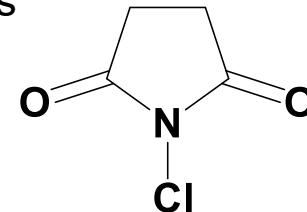
1. **Prévention:** XXX La réaction n'est pas sélective et produit du HCl, un acide très fort comme déchet.
2. **Economie d'atomes:** La moitié du réactif et la quasi-totalité du substrat se retrouve dans le produit final. Pas idéal, mais pas catastrophique non plus.
3. **Synthèse sans produits toxiques:** XXX Le chlore est un gaz réactif extrêmement毒ique 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.

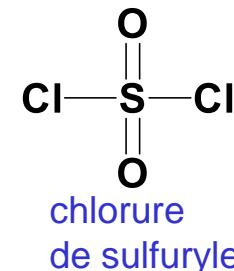
- La réaction de chloration radicalaire des alcanes présente une **sélectivité faible** et n'est donc pas intéressante pour la synthèse de chloroalcanes.

- Le chlore peut être remplacé par d'autres sources moins toxiques et corrosives :

N-chloro-succinimide, chlorure de sulfuryle.

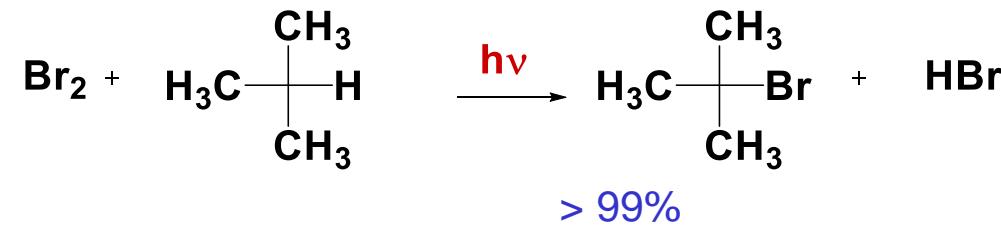
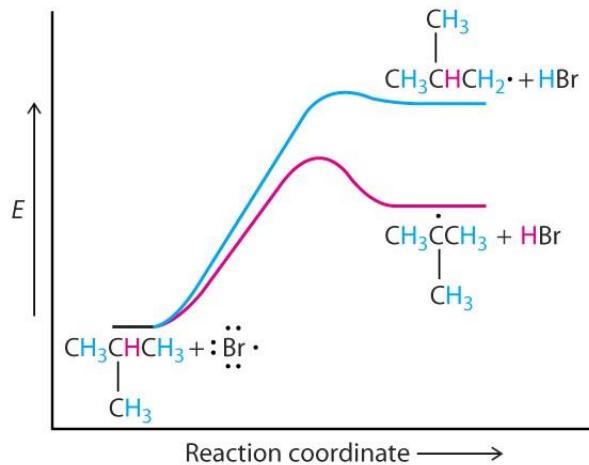


N-chlorosuccinimide



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<sub>2</sub> biradical

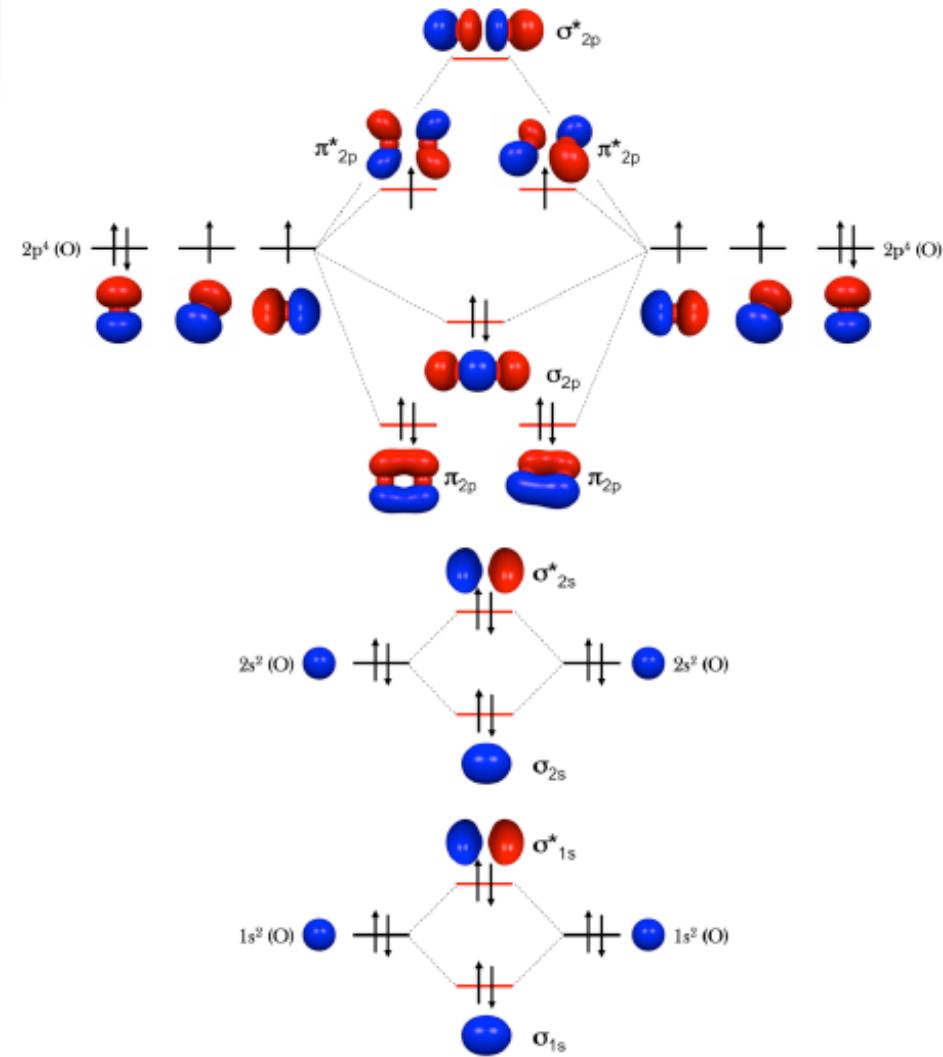
Pourquoi la molécule d'oxygène est-elle paramagnétique ?

Orbitales moléculaires de valence

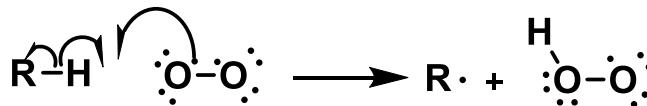
$$OL = 1/2(N-N^*)=2$$

Orbitales moléculaires de cœur

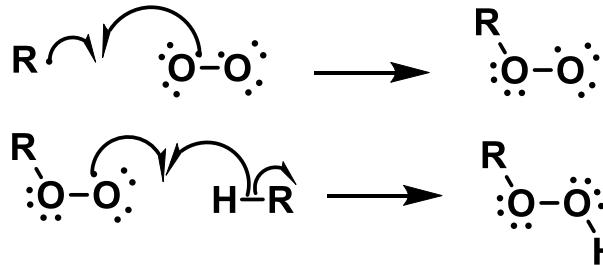
### Diagramme d'orbitales



Initiation: Lente, nécessite liaison plutôt faible

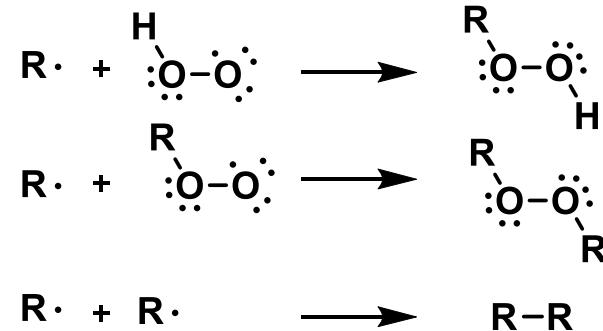


Propagation: Rapide



péroxyde: instable explosif

Terminaison



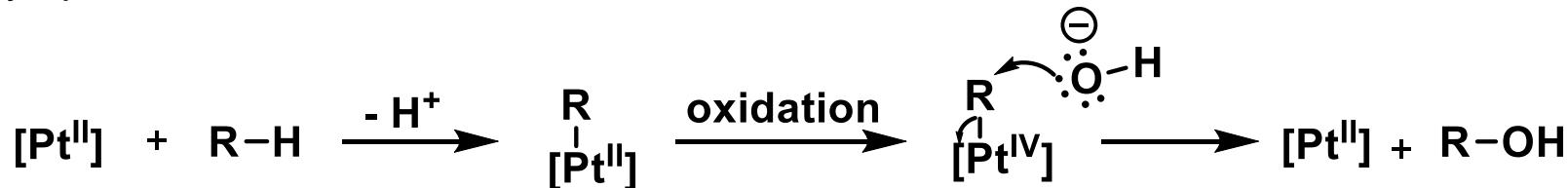
La réaction d'auto-oxydation avec l'oxygène est extrêmement importante. Elle peut être considérée comme la première étape vers la combustion. Elle conduit à:

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

### *3. Les alcanes*

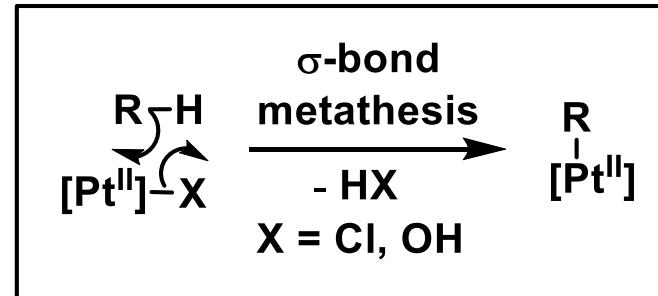
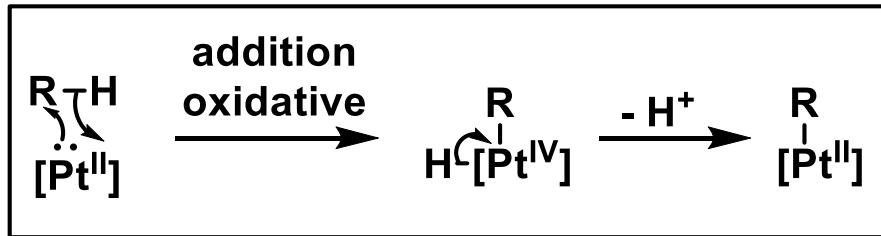
#### **3.5 Fonctionnalisation des alcanes: autres réactions**

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.



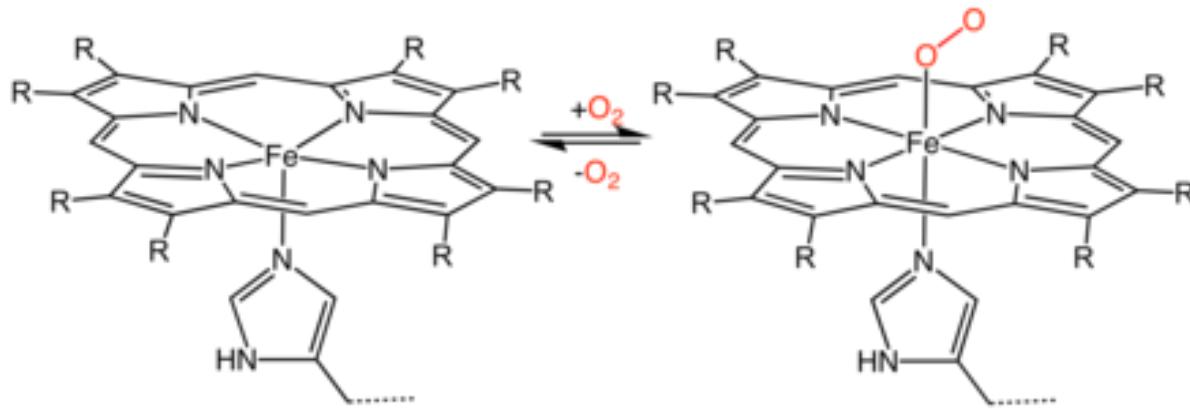
$[\cdot] = \text{substituants sur Pt non indiqués}$

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 «  $\sigma$ -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 ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,...)
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