



UNIVERSITE CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR
Faculté de médecine, de pharmacie et d'odontologie
Laboratoire de Chimie organique et thérapeutique

Cours de chimie organique
1^{ère} année de Pharmacie/Médecine

Hydrocarbures

Dr. Alioune DIALLO
Pr. Idrissa Ndoye
Année Universitaire 2023/2024

PLAN

I. Alcanes

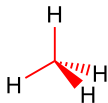
II. Alcènes

III. Alcynes

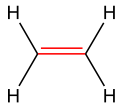
IV. Benzène et hydrocarbures aromatiques

Introduction

Composés organiques contenant exclusivement des atomes de carbone (C) et d'hydrogène (H).



Alcane



Alcène



Alcyne



Benzène

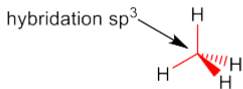
I. Alcanes

I.1. Introduction

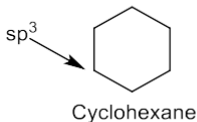
Hydrocarbures saturés

Liaisons simples σ

Alcanes acycliques: C_nH_{2n+2}



Alcanes cycliques: C_nH_{2n}



Présents en grande quantité dans les gisements de gaz et de pétrole, et le monde animal et végétal.

Exemples

CH_4
Méthane
(gisements de gaz)

$C_{29}H_{60}$
Nonacosane
(couche cireuse des
feuilles de choux)

I.2. Propriétés physiques

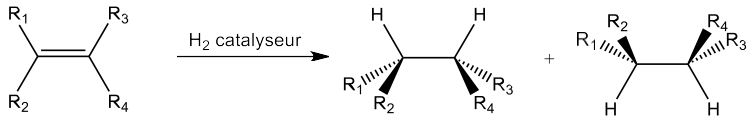
- ❖ **Etats physiques** : A température ambiante et pression atmosphérique, les alcanes sont :
 - Gazeux s'ils contiennent de 1 à 4 atomes de carbones
 - Liquides s'ils contiennent de 5 à 16 atomes de carbones
 - Solides s'ils contiennent 17 atomes de carbones ou plus

- ❖ **Solubilité** : Les alcanes liquides ou solides sont insolubles dans l'eau et sont de densité plus faible (environ 0,7). Ils sont miscible avec les liquides organiques apolaires

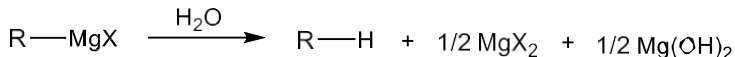
- ❖ **Géométrie** : Leurs atomes de carbone (sp^3) présentent une géométrie tétraédrique

I.3. Préparation des alcanes

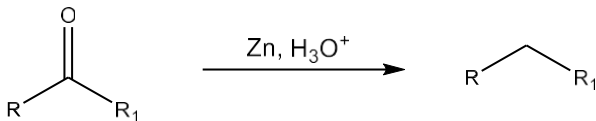
I.3.1. Réduction des alcènes



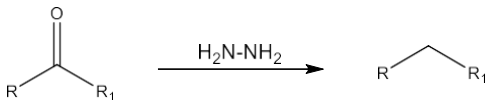
I.3.2. Hydrolyse des organomagnésiens



I.3.3. Réduction de Clemmensen



I.3.4. Réduction de Wolf-Kishner



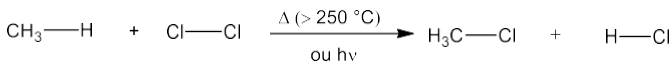
I.4. Réactivité

- Liaisons σ constituant les alcanes sont des liaisons fortes. Elles sont peu polarisées, car le carbone et l'hydrogène ont des électronégativités peu différentes.
- Les alcanes manifestent une grande stabilité et sont très peu réactifs.
- Ils donnent des réactions radicalaires, à température élevée ou photochimique
- Ils ne peuvent se prêter qu' à des réactions de substitution, à l'exclusion de toute addition.

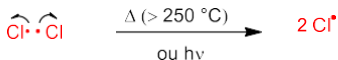
I.4.1. Combustion



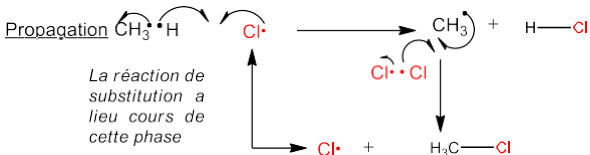
I.4.2. Halogénéation



Initiation



Propagation



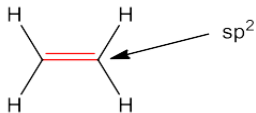
Terminaison : couplage de deux radicaux

II. Alcènes

II.1. Introduction

Hydrocarbures insaturés: C_nH_{2n}

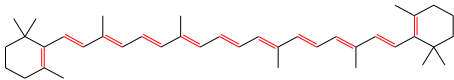
Double liaison : σ et π



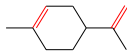
Ethylène

Présents en abondance dans la nature,
en particulier dans les végétaux.

Exemples



β -carotène



Limonène

II.3. Propriétés physiques

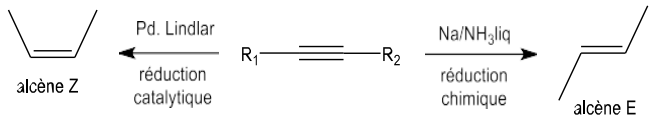
- ❖ **Etats physiques** : A température ambiante et pression atmosphérique, les alcènes sont :
 - Gazeux s'ils contiennent de 2 à 4 atomes de carbones
 - Liquides s'ils contiennent de 5 à 15 atomes de carbones
 - Solides s'ils contiennent 16 atomes de carbones ou plus

- ❖ **Solubilité** : Les alcènes sont également nommés oléfines (huile). Ils sont peu solubles dans l'eau par contre plus solubles dans les solvants organiques

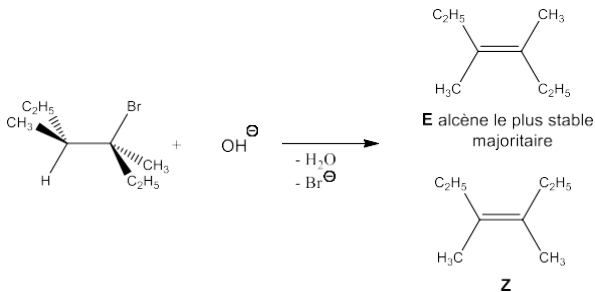
- ❖ **Géométrie** : Leurs atomes de carbone (sp^2) présentent une géométrie trigonale

4. Préparation

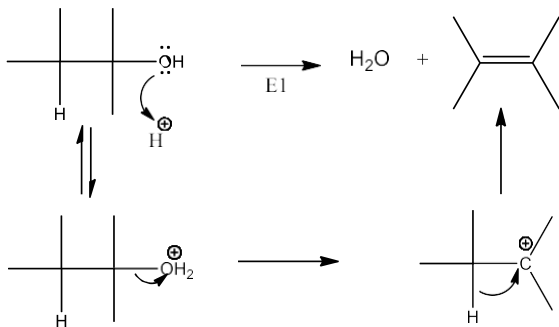
1. Hydrogénation partielle des alcynes



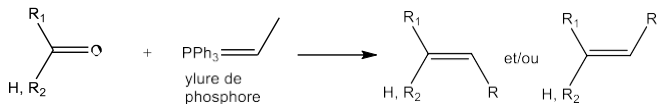
II.4.2. Elimination



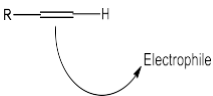
II.4.3. Déshydratation d'alcool



II.4.4. Réaction de Wittig



II.5. Réactivité

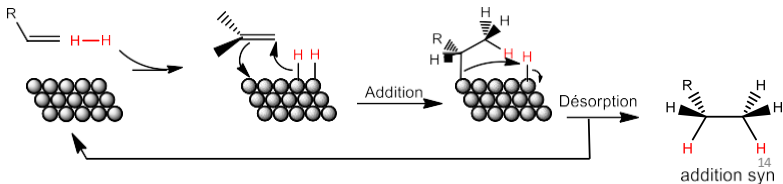


- ❖ Double liaison carbone-carbone riche en électrons = réactivités faciles avec les électrophiles

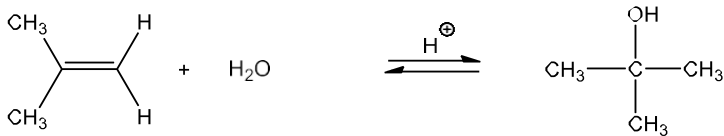
II.5.1. Hydrogénation catalytique

Addition H₂ *syn* effectuée en présence d'un catalyseur (Pd/C, PtO₂ et Ni_{Raney})

Mécanisme très simplifié

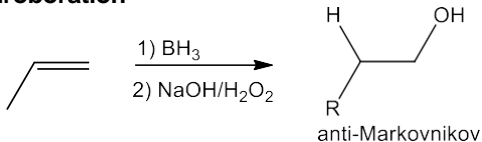


II.5.2. Hydratation



Règle de Markovnikov : formation du produit le plus stable (le plus substitué)

II.5.3. Hydroboration

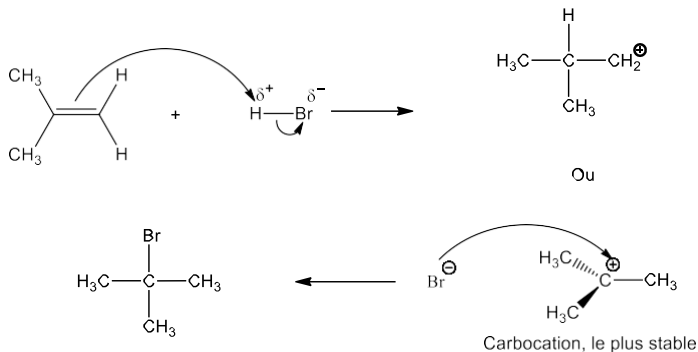


Règle d'anti-Markovnikov : synthèse de l'alcool le moins substitué

II.5.4. Hydrohalogénéation

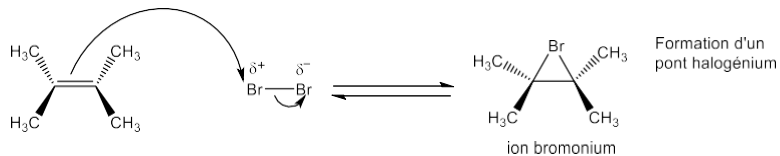
Etape 1 : formation d'un carbocation instable et réactif

Etape 2 : attaque du nucléophile formé in Situ

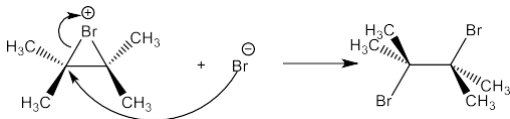


Réaction régiosélective : l'addition lors de l'étape lente conduit à la formation du carbocation le plus stable (règle de Markovnikov).

II.5.5. Dihalogénation

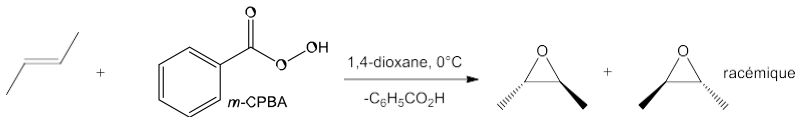


Attaque de l'halogène, formation du composé dihalogéné en anti.

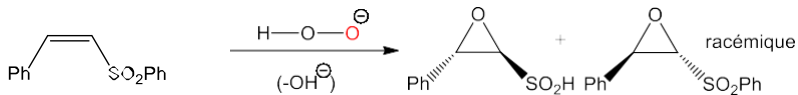


II.5.6. Epoxydation

❖ Cas des alcènes riches en électron

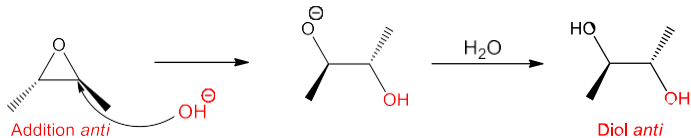


❖ Cas des alcènes pauvres en électron

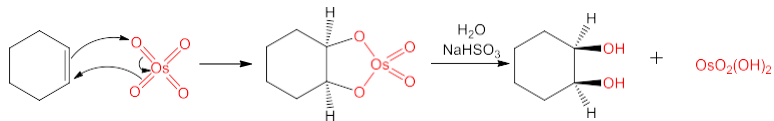


II.5.7. Dihydroxylation

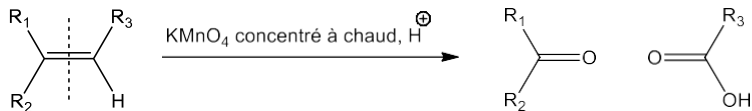
❖ Diols-1,2 *anti*



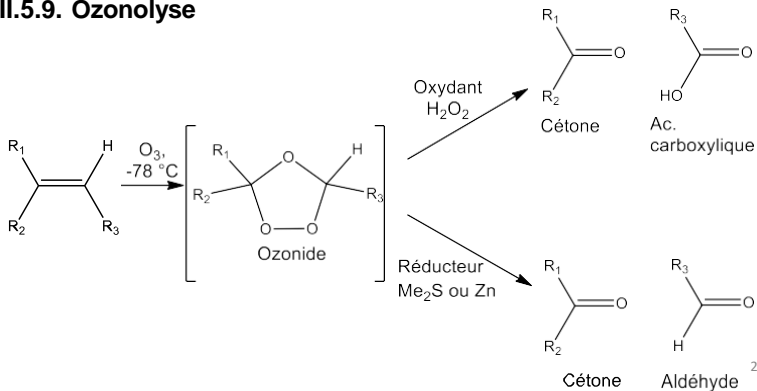
❖ Diols-1,2 *syn*



II.5.8. Oxydation non ménagée par KMnO_4 et $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

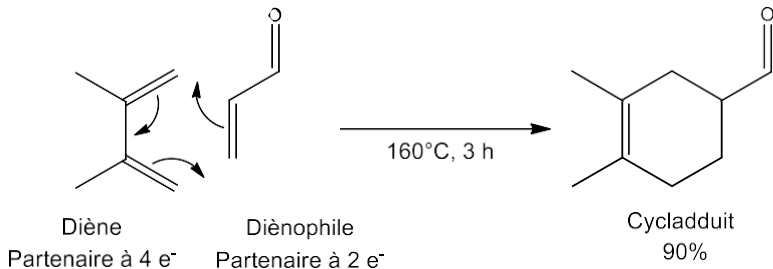


II.5.9. Ozonolyse



II.5.10. Cycloaddition (Diels-Alder)

Cycloaddition [4+2] entre un diène-1,3 (4 électrons p) et un alcène appelé diénophile (2 électrons π)



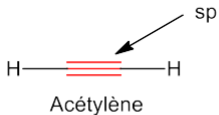
Diels-Alder est efficace si le diène-1,3 est substitué par des groupes électro-donneurs (+M, +I) et le diénophile par des groupes électro-attracteurs (-M, -I).

III. Alcynes

III.1. Introduction

Hydrocarbures insaturés: C_nH_{2n-2}

Triple liaison : σ et 2π

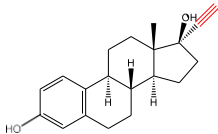


Largement utilisés dans l'industrie comme monomères de textiles synthétiques, élastiques ou plastiques.

Exemples



Acétylène



Ethynylestradiol

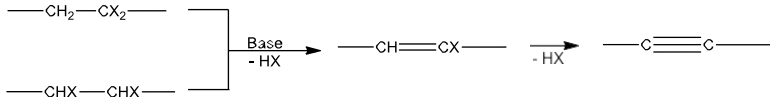
III.2. Propriétés physiques

- ❖ **Etats physiques** : A température ambiante et pression atmosphérique, les alcynes sont :
 - Gazeux s'ils contiennent de 2 à 4 atomes de carbones
 - Liquides s'ils contiennent de 5 à 14 atomes de carbones
 - Solides s'ils contiennent 15 atomes de carbones ou plus
- ❖ **Solubilité** : Les alcynes liquides sont insolubles dans l'eau. L'ajout d'une insaturation augmente leur lipophilie. Ils sont solubles dans les alcools , le diéthyléther et tous les solvants organiques apolaires
- ❖ **Géométrie** : Leurs atomes de carbone (sp) présentent une géométrie digonale

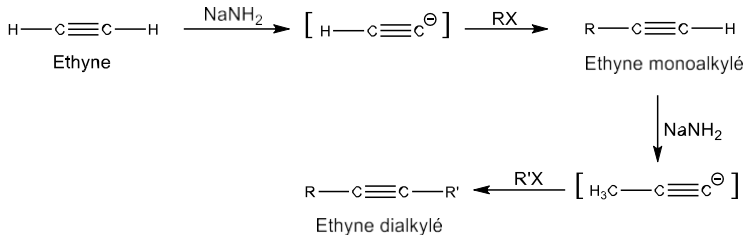
III.3. Préparation

III.3.1. Déshydrohalogénéation

Elles sont réalisables par action de bases fortes sur les dérivés α , α -dihalogénés. Dans les deux cas, il y a d'abord formation d'un halogénoalcène qui subit une seconde réaction de déshydrohalogénéation

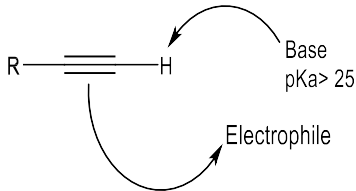


III.3.1. Condensation

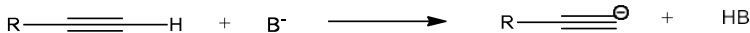


III.4. Réactivité

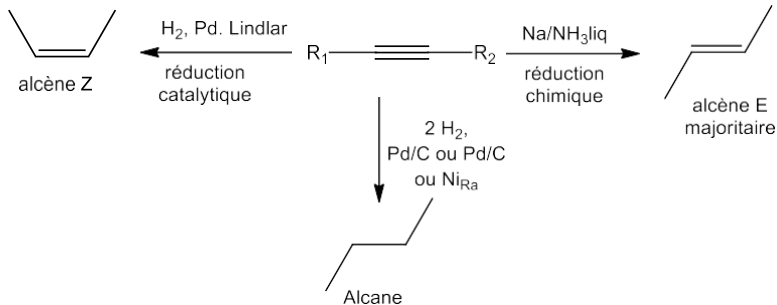
- ❖ Triple liaison carbone-carbone riche en électrons = réactivités faciles avec les électrophiles



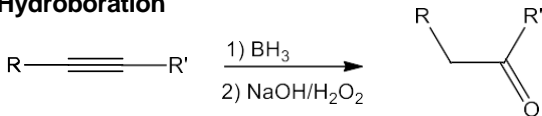
- ❖ L'hydrogène terminal des alcynes vrais est labile; il peut être arraché par une base.



III.5.1. Réduction

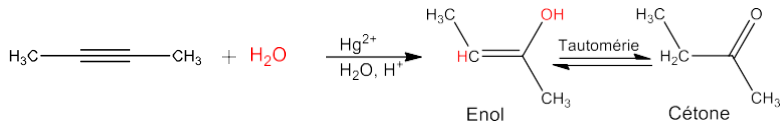


III.5.2. Hydroboration

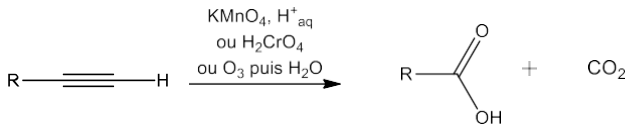
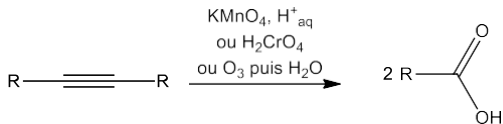


Règle d'anti-Markovnikov : synthèse du cétone le moins substitué

III.5.3. Hydratation

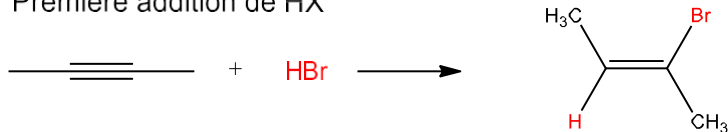


III.5.4. Oxydation

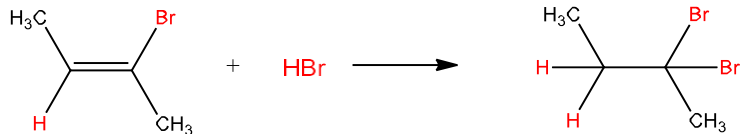


III.5.5. Hydrohalogénéation

Première addition de HX

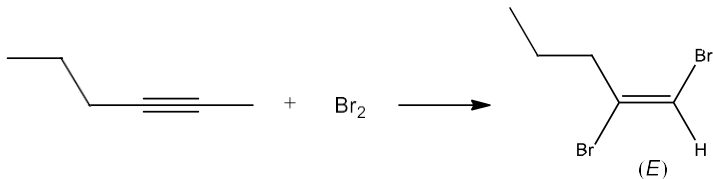


Deuxième addition de HX

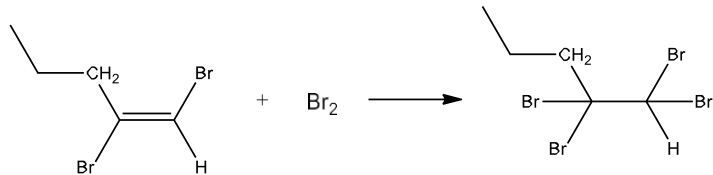


III.5.6. Halogénéation

Première addition de HX

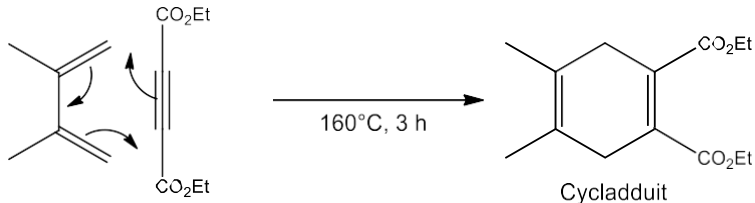


Deuxième addition de HX



III.5.7. Cycloaddition (Diels-Alder)

Cycloaddition [4+2] entre un diène-1,3 (4 électrons p) et un alcène appelé diénophile (2 électrons π)



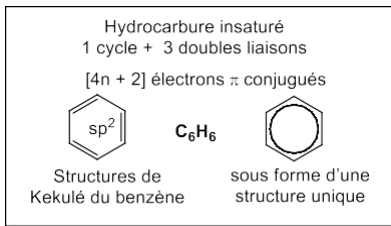
Diène

Partenaire à 4 e⁻

Diénophile

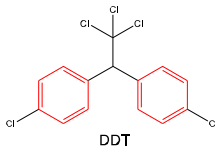
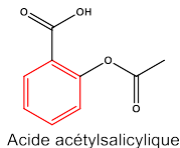
Partenaire à 2 e⁻

IV. Composés aromatiques



Point de départ de nombreuses synthèses: pesticides, détergents, colorants. Ils sont aussi retrouvés dans le monde animal et végétal.

Exemples



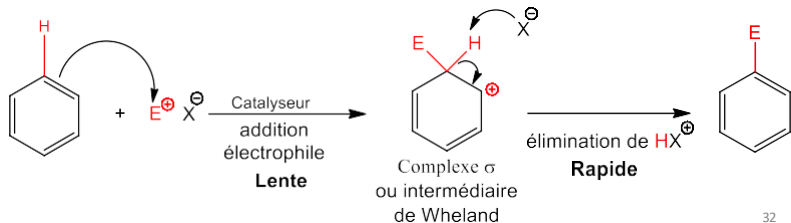
1. Réactivités

1. Substitutions électrophiles aromatiques du benzène

1. Mécanisme général





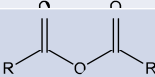
Mécanisme en 2 étapes :

- attaque d'une double liaison de l'aromatique sur l'électrophile pour former un intermédiaire cationique non aromatique.
- réaromatisation par élimination d'un proton.

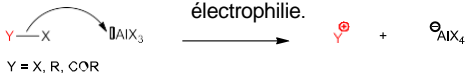


II.1.2.2. Différents électrophiles utilisés

Toutes les S_EAr se déroulent selon le même mécanisme de base. Ce qui différencie les variantes de cette réaction est la réaction qui précède, pour générer l'espèce électrophile très réactive.

Type	E^{\oplus}	Agent utilisé
Halogénéation	X^{\oplus}	$X_2 + \text{acide de Lewis}$
Nitration	NO_2^{\oplus}	$HNO_3 + H_2SO_4$
Sulfonation	SO_3H^{\oplus}	$H_2SO_4 + SO_3$
Alkylation de Friedel-Crafts		 $+ \text{acide de Lewis}$
Acylation de Friedel-Crafts		 ou  $+ \text{acide de Lewis}$

Acides de Lewis (AlX_3 ou FeX_3) activent les agents utilisés en augmentant leur électrophilie.

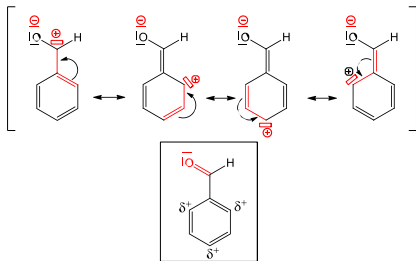


II.1.2.2. Régiosélectivité des S_EAr

Introduction d'électrophile sur des cycles benzéniques substitués est électrophile. Selon les caractères du(des) groupe(s) substituant(s) présent(s) sur le cycle, la S_EAr est orientée en ortho/para ou en méta.

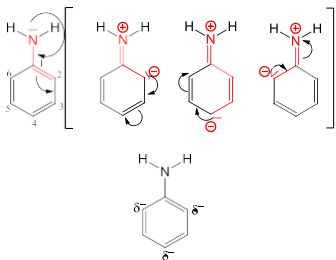
❖ Orientation de la S_EAr en méta

- Les groupes qui sont électroattracteurs (-I ou -M) sont désactivants, car ils appauvrissent le cycle aromatique. Les doubles liaisons sont donc moins nucléophiles (réaction plus difficile).
- Groupes désactivants : $-NO_2$, $-N^+R_3$, CF_3 , $-CN$, $C=O$ (aldéhyde, cétone, ester, amide)



❖ Orientation de la S_EAr en ortho/para

- Les groupes qui sont électrodonneurs (+I ou +M) sont activants, car ils enrichissent le cycle aromatique en électrons, rendant les doubles liaisons plus nucléophiles (réaction plus facile). Orientation de la S_EAr en ortho/para
- Groupes activants : $-NH_2$, NR_2 , $-OH$, $-SH$, $-OR$, $-SR$, $-NHCOR$, $-alkyles$



❖ Cas particulier des halogènes

- Les halogènes, bien que désactivant (effets $-I$), orientent la S_EAr en positions ortho et para à cause de l'effet $+M$ qui stabilise mieux le cation issu de la substitution en ortho ou para.