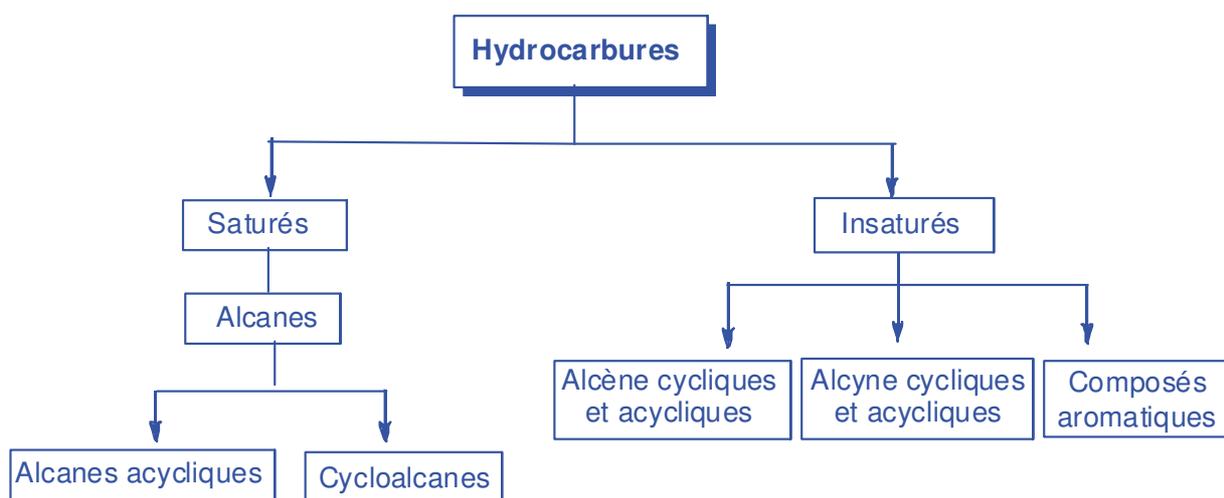


## II. Introduction

Les alcanes appartiennent à la famille des hydrocarbures: molécules composées exclusivement de carbone et de l'hydrogène.

Les hydrocarbures se subdivisent en deux catégories de composés, selon leur structure chimique; saturé et insaturé comme montre la figure suivante.



### II-1 Les alcanes

#### II-1-1 Sources d'alcanes

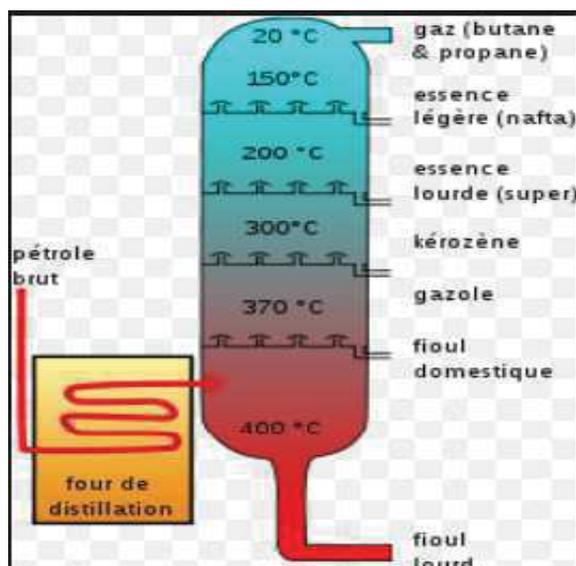
Les hydrocarbures proviennent en grande partie du pétrole. Le méthane est issu des gisements de gaz naturel.

#### ❖ *De quoi est constitué le pétrole brut?*

Le pétrole brut est une substance obtenue par décomposition de microorganismes animaux et végétaux (90% d'alcane et de 10% d'hydrocarbures aromatiques).

#### ❖ **Distillation fractionnée du pétrole brut (procédé de raffinage)**

- Le pétrole chauffé à environ 400°C passe dans la tour de distillation
- Les produits légers qui ont une masse molaire faible sont recueillis dans la partie supérieure de la tour.
- Les produits plus lourds sont récupérés dans le bas de la tour.
- Les différentes fractions du pétrole sont ainsi séparées.
- Les différentes fractions du pétrole sont ainsi séparées.



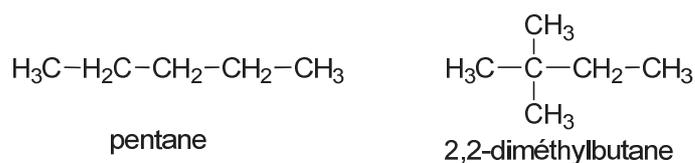
### II-1-2 Structure des alcanes

Les alcanes sont des hydrocarbures saturés qui ne possèdent que des liaisons simples C-C et C-H. Leurs structures ne renferment donc que des tétraèdres dont les angles de liaison sont de  $109,5^\circ$ . On distingue deux types d'alcanes:

Si la chaîne de carbones est linéaire ou ramifiée, sans cycle, ce sont des **alcanes acycliques**. Ils répondent à la formule générale  $C_nH_{2n+2}$ .



#### ❖ Exemple:



Si la chaîne renferme un cycle, ce sont **cycloalcanes**, dont leur structure respect la formule moléculaire  $C_nH_{2n}$ .

#### ❖ Exemple:



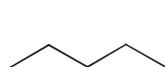
## II-1-3 Propriété physicochimique des alcanes

### II-1-3-1 Point d'ébullition et de fusion

Les points d'ébullition et de fusion augmentent avec la masse moléculaire. Mais à la masse moléculaire égale, le point d'ébullition est d'autant plus bas que la molécule est plus ramifiée.

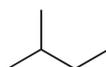
#### ❖ Exemple:

Soit les trois isomères de formule brute  $C_5H_{12}$



Pentane

P.eb=35°C



Isopentane

P.eb=25°C

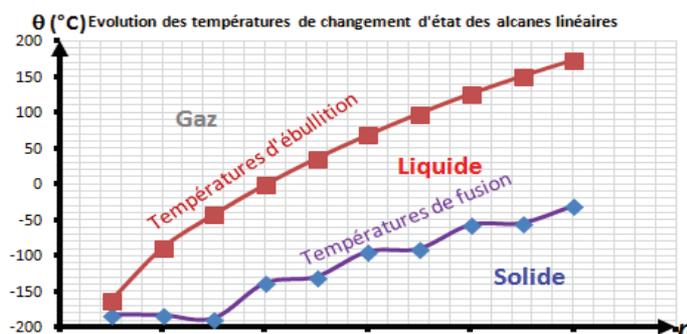


Néopentane

P.eb=9°C

Dans les conditions normales de température et de pression les alcanes se répartissent comme suit:

C1 à C4	Gaz
C5 à C17	Liquide
C18 et plus	Solide



### II-1-3-2-Solubilité dans l'eau

Les alcanes sont des molécules non polaires, ils sont solubles dans plusieurs solvants organiques non polaires. Mais ils sont insolubles dans l'eau, puisque les molécules d'eau sont polaires et qu'elles effectuent des attractions intermoléculaires de type de pont hydrogène, les alcanes sont donc *hydrophobes*.

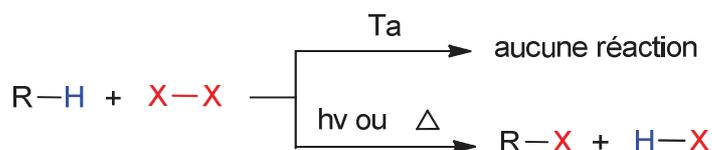
### II-1-3-3-Réactivité des alcanes

- Les alcanes constituent des liaisons fortes C-C et C-H. Puisque le carbone et l'hydrogène ont des électronégativités peu différentes C(2,5) et H (2,1), ces liaisons sont très peu polarisées, ce qui explique clairement la faible mobilité des électrons  $\delta$ , la rupture est donc difficile.
- Les alcanes sont des molécules très stables et peu réactif, ils ne réagissent ni avec les bases, ni avec les acides, ni même avec les agents oxydants ou réducteurs.

- Ils sont souvent utilisés comme solvants pour solubiliser, cristalliser ou pour l'extraction des produits, et cela grâce à son inertie.
- Les alcanes réagissent avec l'oxygène (combustion) ou avec certains halogènes.

### a. Halogénéation des alcanes (substitution radicalaire)

Pour qu'une réaction d'halogénéation radicalaire puisse se produire, une source d'irradiation lumineuse ( $h\nu$ ) ou de chaleur ( $\Delta$ ) est indispensable, en l'absence de ces conditions, ils font preuve d'une grande inertie chimique.



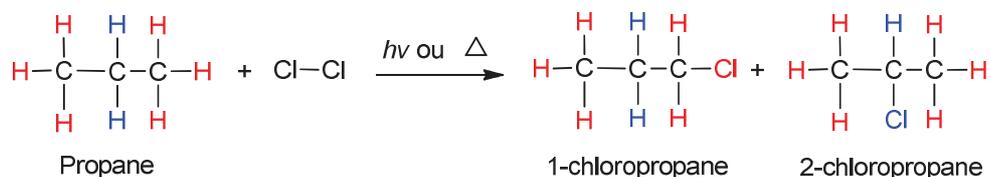
Dans ce type de réaction il s'agit d'une réaction de substitution radicalaire de l'atome d'hydrogène par un halogène pour former une nouvelle liaison C-X.

Les dihalogènes  $\text{X}_2$  ( $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ) n'ont pas tous la même manière pour réagir:

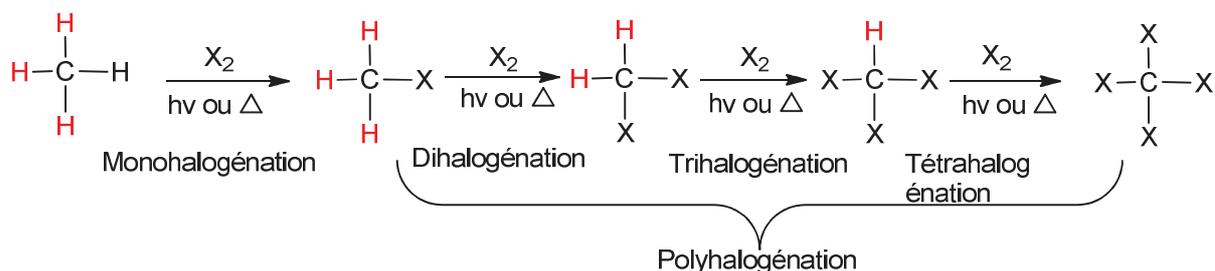
- Cette réaction est possible avec  $\text{Cl}_2$  et  $\text{Br}_2$ .
- Elle ne réalise pas avec le  $\text{I}_2$  à cause de son critère endothermique, et donc énergétiquement défavorable.
- Avec  $\text{F}_2$ , la réaction est très exothermique, elle provoque une explosion.

Tous les hydrogènes chimiquement équivalents dans une molécule conduisent à un même produit lors d'une réaction chimique.

#### ❖ Exemple:



La réaction de substitution peut se poursuivre lorsque le dihalogène est en excès, ce qui conduit à une **polyhalogénéation**.

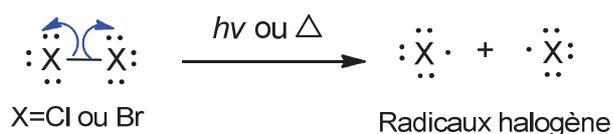


### b. Mécanisme de l'halogénéation radicalaire

Le mécanisme pour ce type de réaction se déroule en trois étapes en entraînant des intermédiaires radicalaires qui sont formés au cours du mécanisme réactionnel.

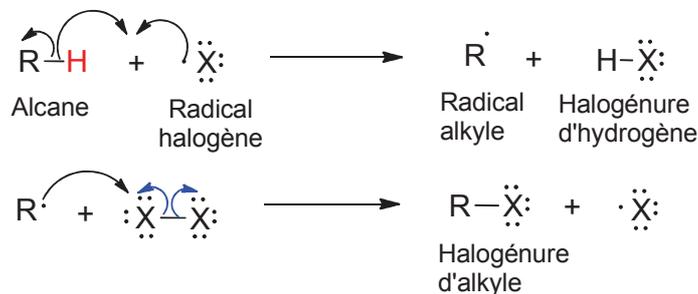
#### ➤ 1<sup>er</sup> Etape: l'amorçage

Sous l'effet d'un photon ultraviolet, la molécule de dihalogène se dissocie en deux atomes par une rupture homolytique et génère des radicaux.



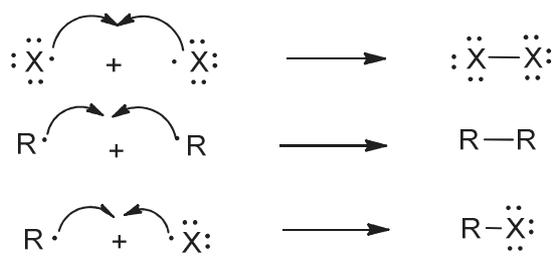
#### ➤ 2<sup>ème</sup> Etape: propagation

Cette phase se fait en deux étapes; en premier temps les radicaux formés entre en collision avec l'alcane pour former H-X et un radical alkyle, ensuite ce dernier peut entrer en collision avec une autre molécule d'halogène afin de former un halogénure d'alkyle (R-X).



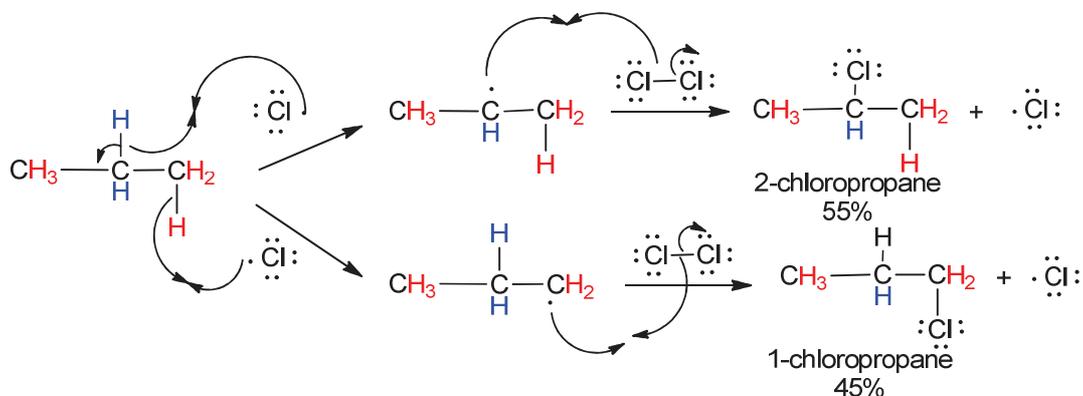
#### ➤ 3<sup>ème</sup> étape: terminaison

La réaction en chaîne s'arrête par rencontre des radicaux libres:



### c. Régiosélectivité des réactions d'halogénéation radicalaires

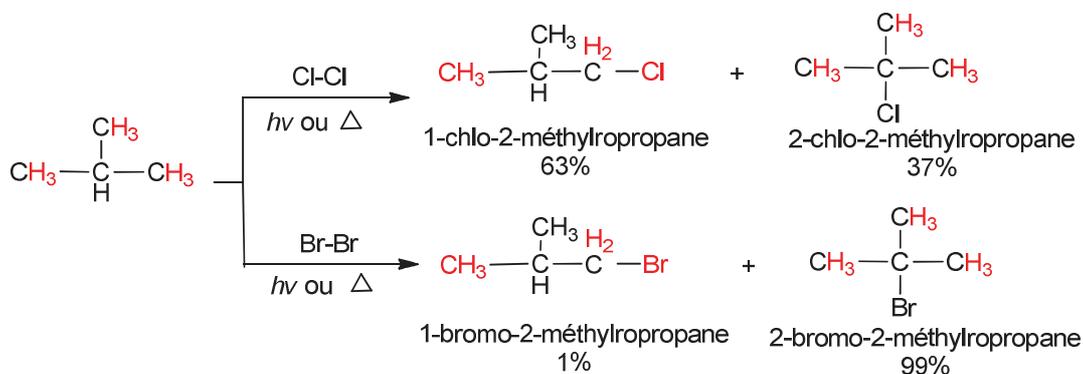
La monochloration d'un alcane produit plusieurs isomères lorsqu'une molécule comporte plusieurs types d'hydrogènes équivalents, comment savoir le majoritaire?



Les intermédiaires les plus stables conduisent aux produits finaux les plus abondants. Sachant que l'intermédiaire radicalaire le plus stable c'est le plus substitué.

La chloration favorise l'isomère provient du radical le plus stable et en tenant compte le nombre d'hydrogènes équivalents, elle est désignée comme étant faiblement régiosélective.

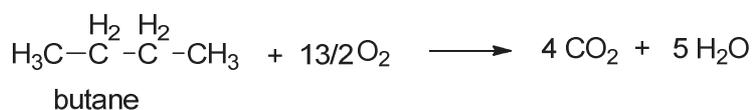
Pour la bromation seule la stabilité relative des radicaux formés a un effet sur l'isomère obtenu; la bromation est très régiosélective.



### d. Réaction de combustion des alcanes: oxydation

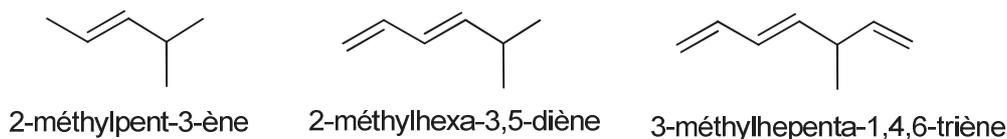
En présence d'une étincelle ou d'une flamme, les alcanes réagissent avec l'oxygène ce qui donne une combustion, cette réaction est très exothermique ( $\Delta H < 0$ ).



❖ **Exemple:****II-2 Les alcènes****II-2-1 Définition**

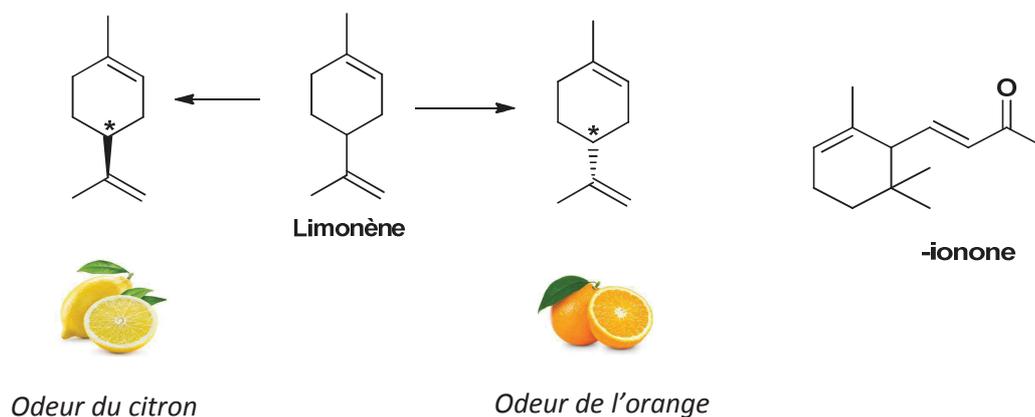
Les alcènes ou les composés éthyléniques (ou encore oléfines) sont des hydrocarbures insaturés cycliques ou acycliques, possédant au moins une liaison double, leur formule générale est **C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>**.

Si une molécule renferme deux, trois ou quatre liaisons doubles, elle sera classée respectivement comme « diène », « triène » et « tétraène ».

❖ **Exemple:****II-2-2 Source d'alcène**

Les alcènes sont abondamment présents dans la nature. Certains fruits et légumes contiennent des alcènes tel que limonène responsable de l'odeur de l'orange et du citron. L'éthylène (H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>) le plus simple des alcènes est une phytohormone responsable du mûrissement des fruits.

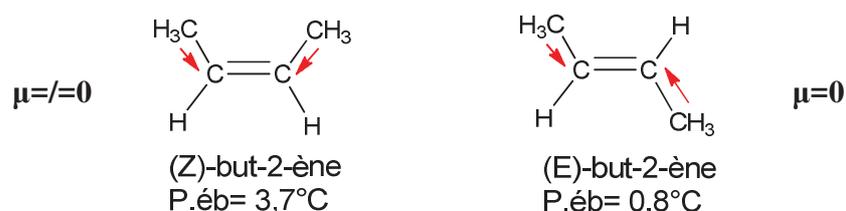
Les fleurs peuvent également renfermer des alcènes, tels que la molécule α-ionone responsable de l'odeur de la violette.



### II-2-3 Propriétés physiques des alcènes

- Du fait de la faible différence d'électronégativité entre les atomes d'hydrogène et de carbone, les alcènes ont des propriétés physiques semblables à celles des alcanes. Ils sont insolubles dans l'eau et solubles dans les solvants organiques apolaires.
- Le point d'ébullition des alcènes croît en fonction de leur masse molaire; comme le cas des alcanes.
- Les isomères géométriques d'un même alcène ne présentent pas toujours les mêmes propriétés physiques, notamment ce qui concerne le point d'ébullition.

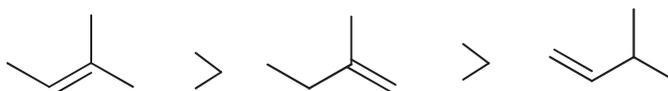
Par exemple; pour le (Z)-but-2-ène, une déformation du nuage électronique est observée et un dipôle résultant non nul, des forces de *Vander par Waals* Plus fortes ont lieu entre cette molécule, ce qui explique le point d'ébullition plus élevé. Par contre, dans la molécule E-but-2-ène l'effet occasionné par les deux groupements méthyles s'annule.



### II-2-4 Stabilité des alcènes

La stabilité d'un alcène varie selon la position de la double liaison, l'isomère dont la double liaison est plus substituée c'est le plus stable.

❖ **Exemple:** Méthylbutène



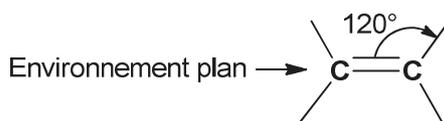
Par ailleurs, le stéréoisomère dans lequel les deux groupes les plus encombrants sur chaque carbone sont en position *trans* est plus stable que celui dans lequel ils sont en position *cis*.

❖ **Exemple:** But-2-ène: Z et E

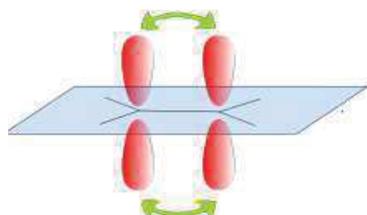


### II-2-5 Structure des alcènes

Une liaison double (C=C) est composée d'une liaison  $\sigma$  et d'une liaison  $\pi$ , ses électrons  $\pi$  sont plus éloignés des noyaux des atomes et donc moins retenus par les noyaux. Ils sont les plus disponibles pour réaliser des réactions chimiques, ils peuvent agir à titre de nucléophile. L'environnement de chacun des atomes de carbone liés par une double liaison C=C est trigonal.



La liaison  $\sigma$  est plus forte que la liaison  $\pi$ . La liaison  $\pi$  est donc la plus réactive, elle a besoin de moins d'énergie pour la rompre.



Nature de la liaison	Énergie de la liaison
Liaison $\sigma$	347 kJ/mol
Liaison $\pi$	263 kJ/mol

### II-2-6 Réactivité des alcènes

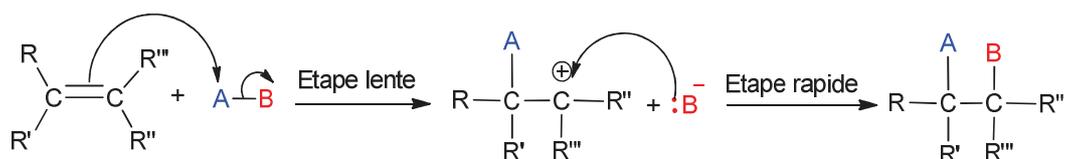
La double liaison est un site de forte densité électronique, elle sera en mesure d'attaquer un réactif électrophile, en raison de la grande disponibilité des électrons  $\pi$ , il existe trois catégories distinctes de réaction chimiques pour les alcènes:

- 1-Réaction d'addition
- 2-De polymérisation
- 3-D'oxydation

#### II-2-6-1 Réaction d'addition

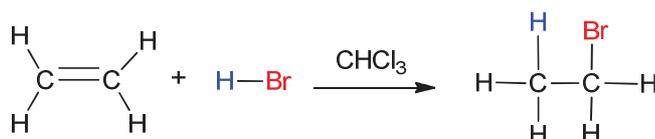
La réaction se fait en addition d'un réactif A-B qui porte une liaison covalente polaire sur un alcène, cette réaction se réalise en deux étapes :

- Dans la première étape, l'alcène joue un rôle d'un nucléophile et il attaque par les électrons de la liaison  $\pi$  l'atome électrophile  $A^{\delta+}$  du réactif, ce qui entraîne une rupture de la liaison  $\sigma$  du A-B, un carbocation est ainsi formé.
- Dans la deuxième étape du mécanisme, l'anion  $B^-$  agit à titre de nucléophile, il attaque le carbocation ce qui mène au produit final.

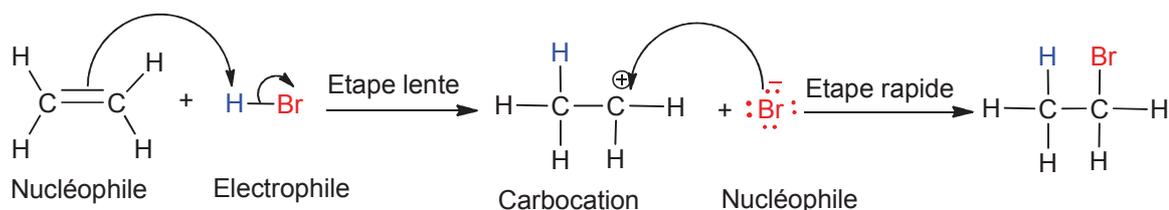


### a. Addition d'acide:

Les halogénures d'hydrogène et l'acide sulfurique peuvent réagir avec les alcènes, tels que: H-F, H-Cl, H-Br, H-I, H-SO<sub>3</sub>H,.. etc, ce type de réaction porte le nom d'hydrohalogénéation.



Le mécanisme de la réaction se fait en deux étapes:

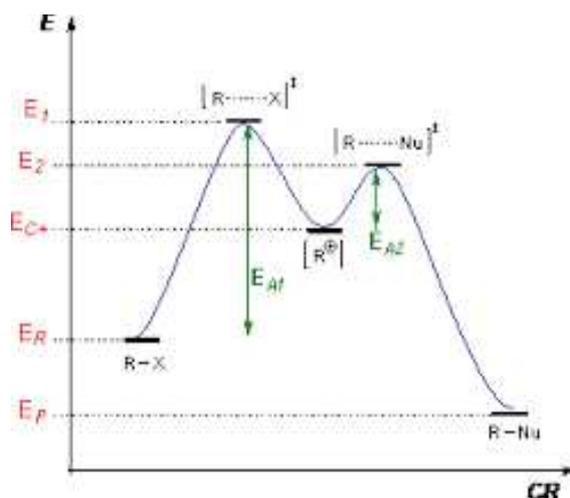


Le solvant utilisé ne doit pas être un nucléophile car celui-ci pourrait concurrencer avec le nucléophile déjà formé ( $\text{Br}^-$ ).

### ❖ Diagramme énergétique

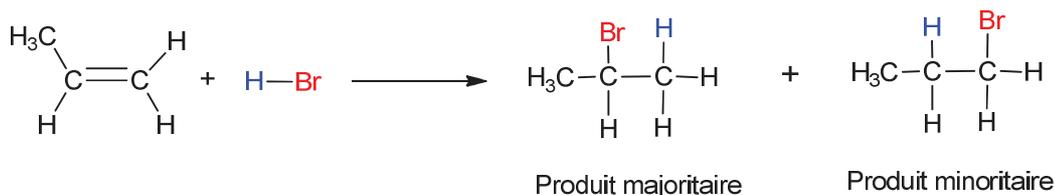
Dans le diagramme énergétique, deux sommets d'énergie sont observés qui expliquent les deux étapes de la réaction.

- ✓ La première étape est endothermique, et mène à un intermédiaire de type carbocation plus énergétique, comme montre la barrière énergétique EA1. Et donc la plus lente étape.
- ✓ La deuxième étape est exothermique, elle débute avec le carbocation et mène au produit final, Plus stable et moins énergétique que le réactif, telle que la barrière énergétique est EA2.



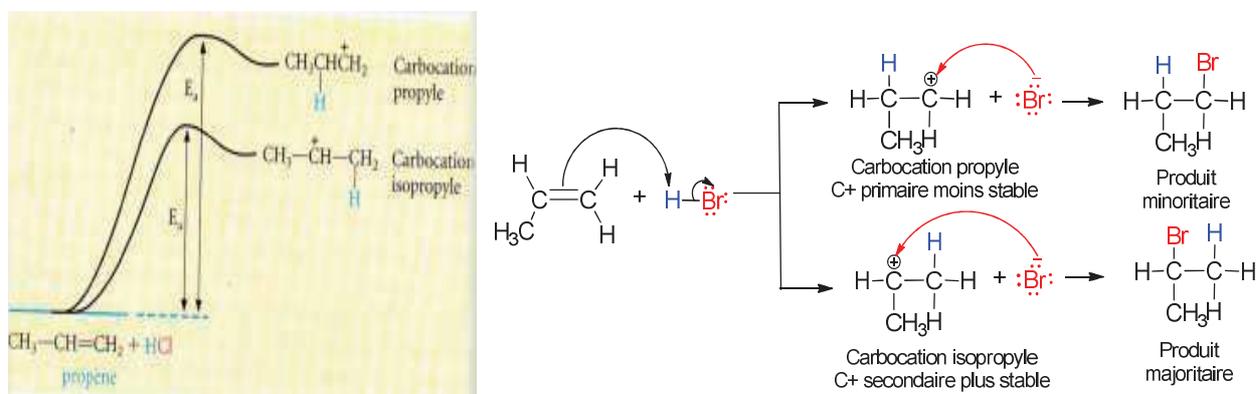
### b. Hydracides halogénés sur des alcènes asymétriques

Si l'environnement de la double liaison est dissymétrique, la réaction peut donner deux produits, tel que leur abondance relative est différente, comme montre l'exemple suivant:



### ❖ Règle de Markovnikov

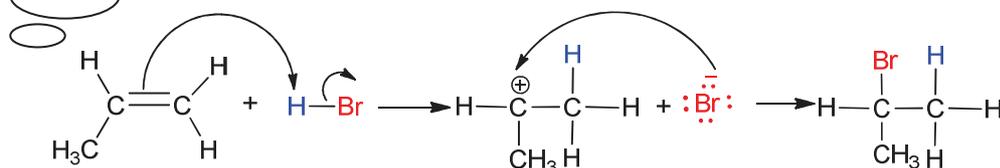
L'orientation de la réaction se joue dans sa première étape et résulte la tendance de fixer l'hydrogène sur l'un ou sur l'autre des carbones éthyléniques, qui mène à la formation de deux carbocations, dont l'un est plus stable et qui donne par la suite le produit majoritaire.



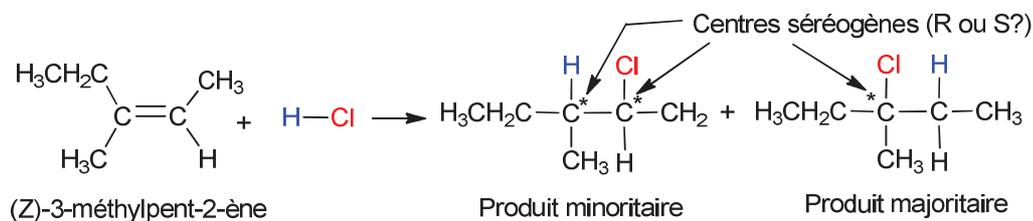
- ✓ On dit que la proportion finale de deux produits est **cinétiquement contrôlée**, et que cette réaction est **régiosélective**.

**Règle de Markovnikov**

L'addition d'un réactif **A-B** (où  $B \neq A$ ), l'espèce électropositif **A** s'additionne sur le carbone de l'alcène ayant le plus grand nombre d'hydrogènes. Le produit principal est celui qui se forme par l'intermédiaire réactionnel le plus stable

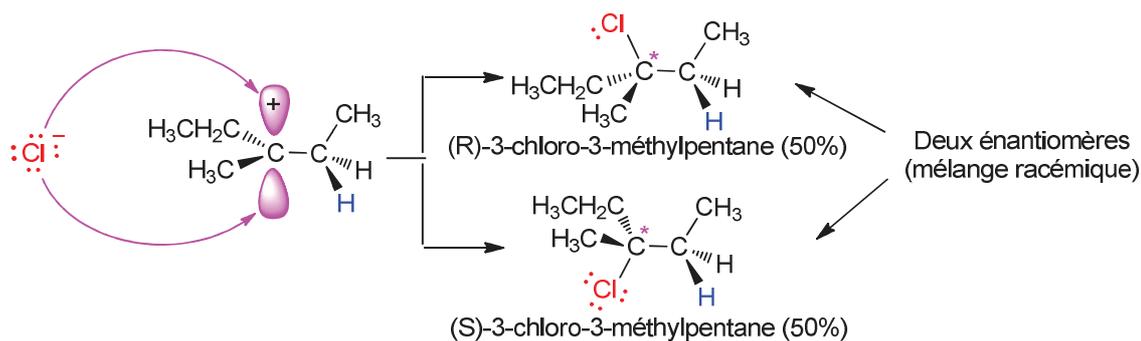
**c. Stéréosélectivité des réactions d'addition polaire des H-X**

En plus de la régiosélectivité, des carbones stéréogéniques peuvent être générés lors d'une réaction d'addition polaire des halogénures.



❖ Comment savoir la configuration absolue des carbones stéréogéniques?

Dans la réaction suivante, le carbocation hybridé  $sp^2$ , de géométrie triangulaire plane, avec une orbitale p vide perpendiculaire au plan, peut subir une attaque nucléophile au dessus ou au dessous du plan de l'intermédiaire réactionnel.

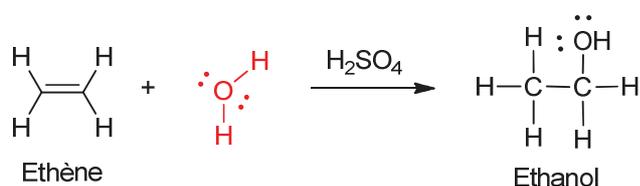


Dans les réactions d'addition polaire d'acides sur les alcènes, **aucune stéréosélectivité n'est observée**, et toutes les configurations absolues (R et S) des C\* sont possibles.

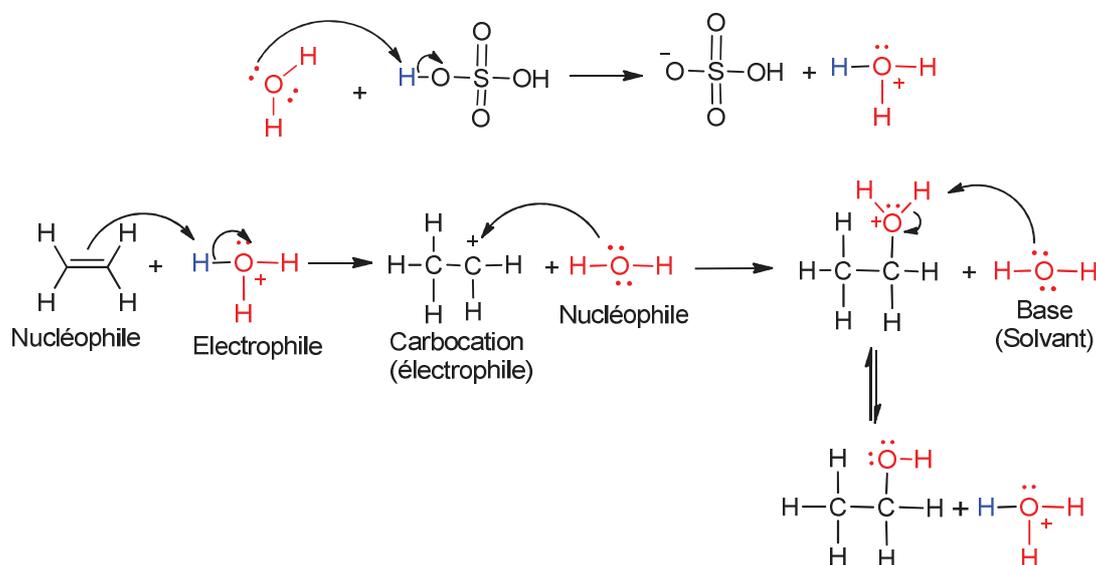
#### d. Hydratation des alcènes-addition d'eau

- L'addition de l'eau sur un alcène, ou hydratation, se fait en présence d'une quantité catalytique d'acide, ce qui conduit à la formation d'un alcool.

- L'alcène est relativement faible nucléophile, la molécule d'eau est plutôt un nucléophile en raison des doublets d'électrons libres sur l'atome d'oxygène, puisque deux nucléophiles ne peuvent réagir ensemble, la réaction sera défavorable.



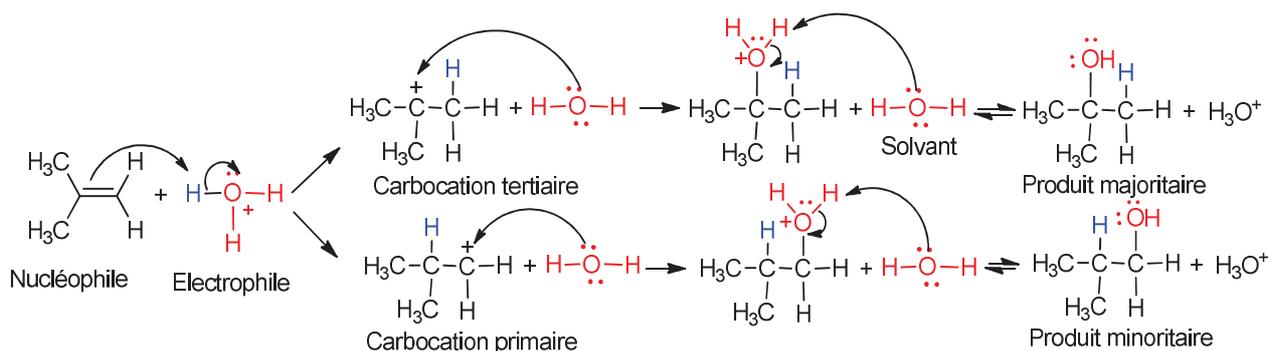
L'eau agit non seulement à titre de réactif, mais également à titre de solvant, elle dissocie l'acide pour donner l'ion hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$ , qui devient un très puissant électrophile, le mécanisme de cette réaction est comme suit:



#### e. Hydratation des alcènes asymétrique

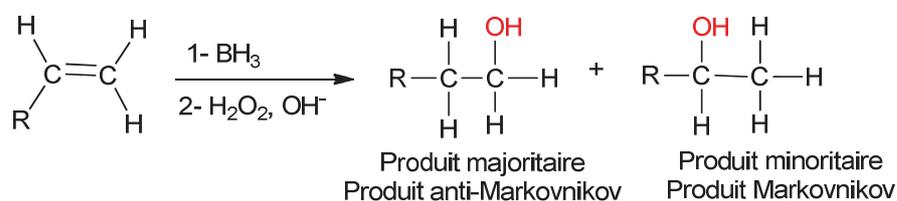
Une réaction d'hydratation en milieu acide sur un alcène asymétrique conduit à la formation de plus d'un produit.

Selon la règle de *Markovnikov*, le produit majoritaire est celui provient du carbocation le plus stable et OH se situe sur le carbone de l'alcène portant le moins d'atomes d'hydrogènes.

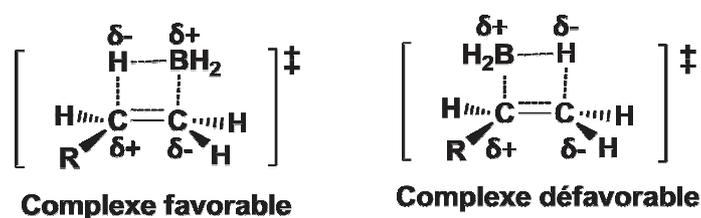


### f. Hydroboration-Oxydation

L'hydroboration–oxydation est une réaction d'addition électrophile menant à la formation d'un alcool selon *anti-Markovnikov*.

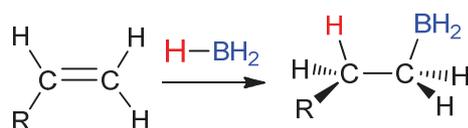


□ Pourquoi cette réaction respecte la règle *anti-Markovnikov*?

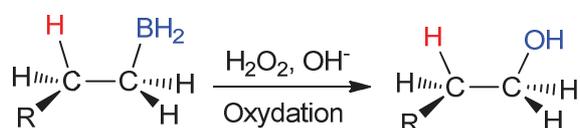


Cette réaction se fait en deux étapes: la première étape appelée *hydroboration*, est une réaction concertée de  $\text{BH}_3$  et l'addition *syn* sur l'alcène.

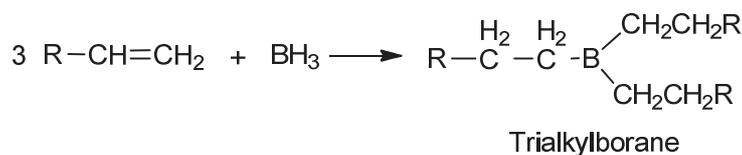
La réaction est *régiospécifique*, le bore venant fixer du côté le moins encombrés.



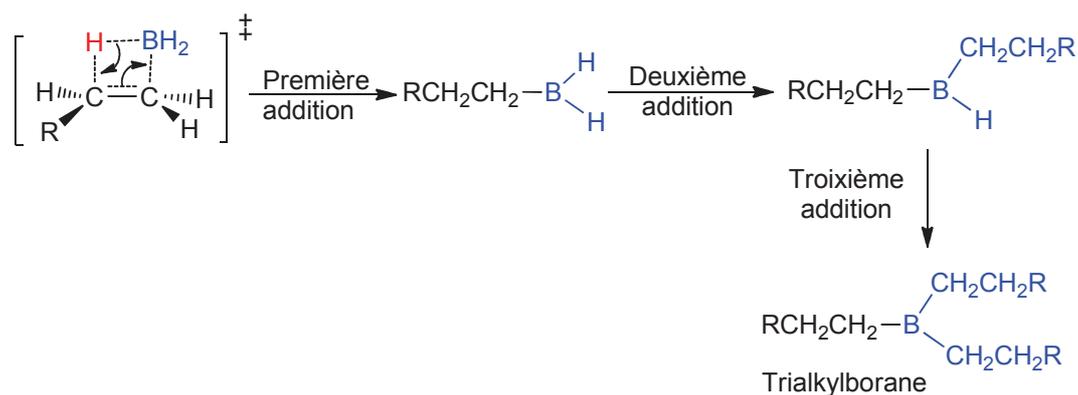
La seconde étape est l'oxydation de l'alkylborane obtenu par le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  en milieu basique.



Réactions successives d'hydroboration entre une molécule de réactif  $\text{BH}_3$  et trois molécules d'alcène menant à un trialkylborane.



### ➤ Mécanisme



### □ Exercice

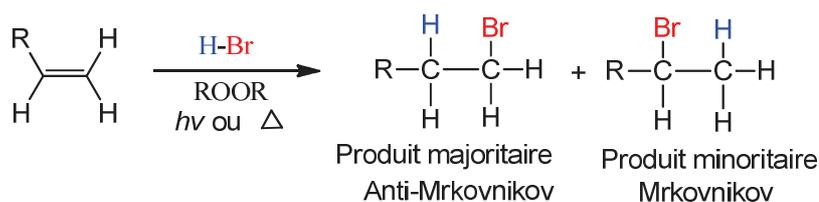
L'hydratation de 2-méthyl-prop-1-ène en présence d'un acide sulfurique conduit à un mélange de deux composés **A** et **B** dont le premier **A** est très largement majoritaire.

Les mêmes produits obtenus par hydroboration-oxydation en présence de  $\text{BH}_3$ , mais dans lequel **B** est cette fois très largement prépondérant.

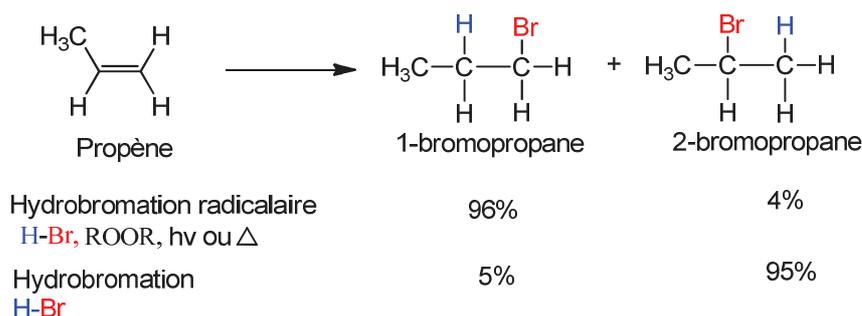
- Donner la structure de **A** et **B**.
- Expliquer par un mécanisme réactionnel la différence entre ces deux réactions.

### g. Hydrobromation radicalaire de type anti-Markovnikov

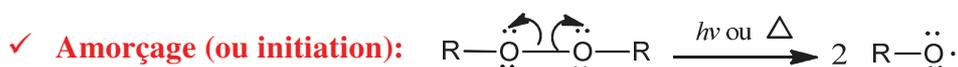
Une réaction radicalaire d'halogénures d'hydrogène de type anti-Markovnikov n'est possible qu'avec l'halogène  $\text{HBr}$ , en ajoutant le peroxyde organique, en présence de lumière ou de chaleur.



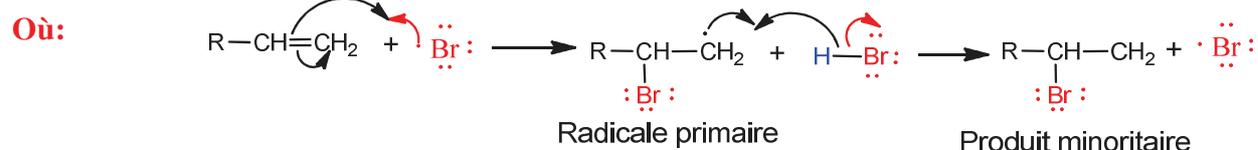
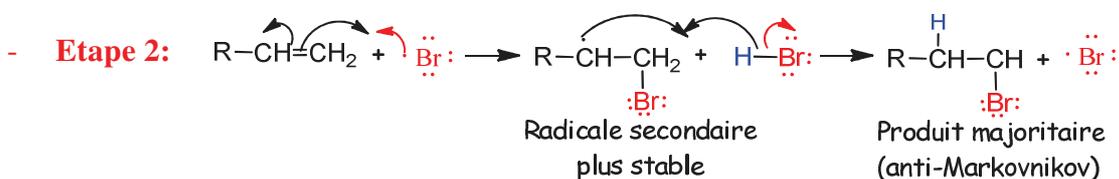
## ❖ Exemple



Le mécanisme réactionnel d'hydrobromation radicalaire se fait en trois étapes, mais il est totalement différent de celui de l'hydrohalogénéation, puisque des radicaux sont générés en raison du peroxyde.



## ✓ Propagation



✓ **Terminaison:** Toutes les combinaisons possibles de deux radicaux.

**h. Stéréosélectivité des hydrobromations radicalaires (anti-Markovnikov)**

Puisqu'il se forme un radical, deux attaques sont possibles de part et d'autre de l'orbitale p. L'hydrogène radicalaire s'additionne sur les deux faces de l'intermédiaire réactionnel, conduisant aux deux configurations absolues possibles pour un carbone stéréogène.

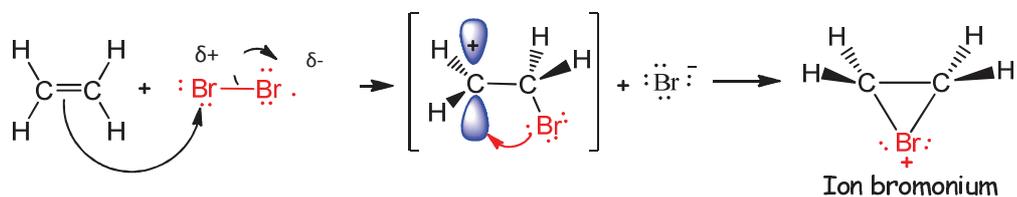
### *k. Addition de dihalogènes $X_2$*

L'addition de dihalogènes sur un alcène se fait en deux étapes, en passant par un intermédiaire réactionnel appelé **ion bromonium (ou ion chloronium)**. L'expérience montre que l'addition des halogènes est **stéréospécifique**, et que c'est une *anti-addition*.

✓ **1 ère Etape:** formation de l'ion bromonium

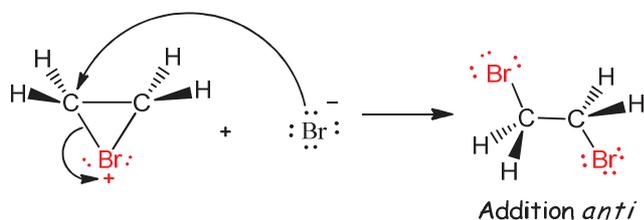
❖ A l'approche de la double liaison, site riche en électron et répulsif pour d'autres électrons, la molécule  $X_2$  subit une polarisation par influence. La rupture en  $X^+$  et  $X^-$

est plus au moins simultanée avec la formation d'un complexe entre l'orbitale  $\pi$  et l'atome X le plus proche d'elle :



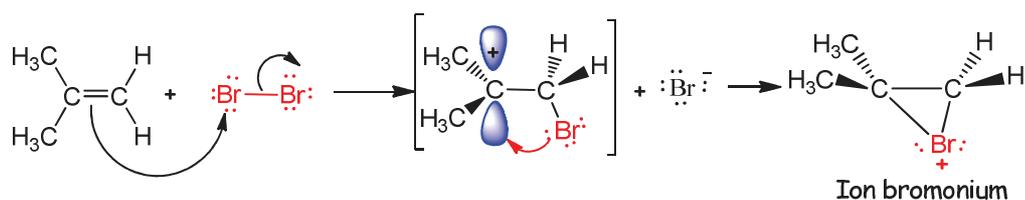
✓ **2<sup>ème</sup> Etape:** ouverture de cycle

Dans ce cation ponté, l'ion X<sup>-</sup> ne peut attaquer que du côté le moins encombré, et cette attaque provoque la réouverture du cycle.

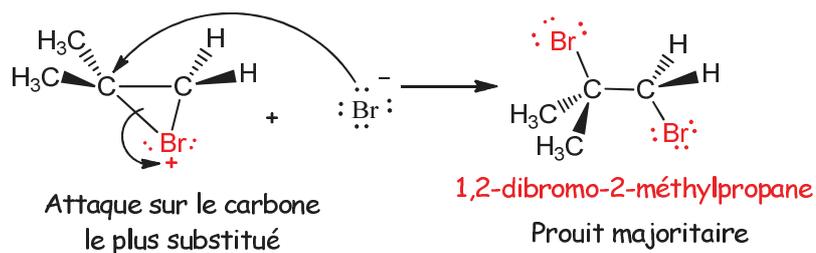


❖ Dans le cas où l'alcène ne possède pas les mêmes substituants, l'ion de bromure (ou ion chlorure) attaque majoritairement le carbone de l'ion ponté le plus substitué

✓ **1<sup>ère</sup> Etape:** formation de l'ion bromonium



✓ **2<sup>ème</sup> Etape:** ouverture de cycle

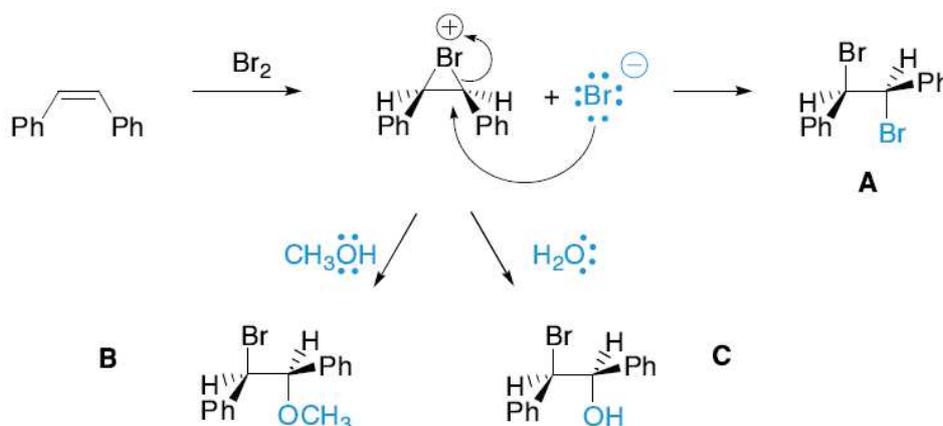


### □ Application

La réaction du (Z)-1,2-diphényléthène avec une solution de dibrome dans le méthanol aqueux conduit à un mélange de trois composés **A** ( $C_{14}H_{12}Br_2$ ), **B** ( $C_{15}H_{15}OBr$ ) et **C** ( $C_{14}H_{13}OBr$ ). Expliquez la formation de ces composés.

### □ Solution

Il s'agit de la réaction de bromation des alcènes dont la première étape est la formation de l'ion ponté bromonium. Par la suite, cet ion est ouvert par tout nucléophile dans le milieu à savoir  $Br^-$ ,  $CH_3OH$  ou  $H_2O$  conduisant aux trois composés **A**, **B** et **C**.

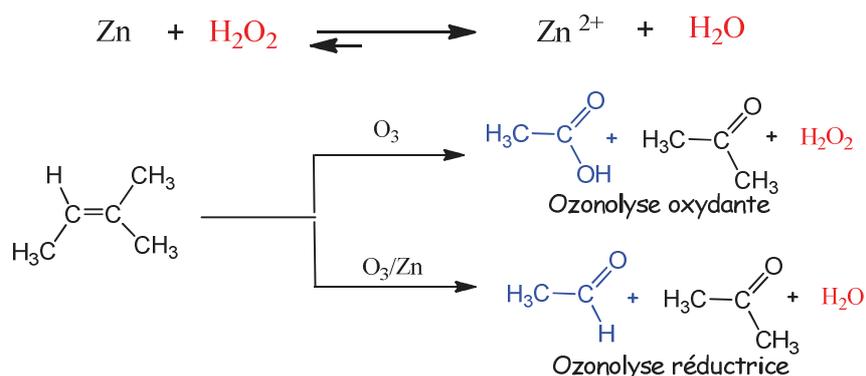


## II-2-6-2 Réaction d'oxydation

### a. Réaction d'ozonolyse (Action de l'ozone $O_3$ )

- En présence d'ozone  $O_3$ , la double liaison carbone-carbone des alcènes est clivée conduisant à deux dérivés carbonylés. La nature des composés obtenus dépend de la substitution de la double liaison. Dans le cas où un aldéhyde est obtenu celui-ci est suroxydé dans le milieu réactionnel pour conduire à l'acide carboxylique correspondant.

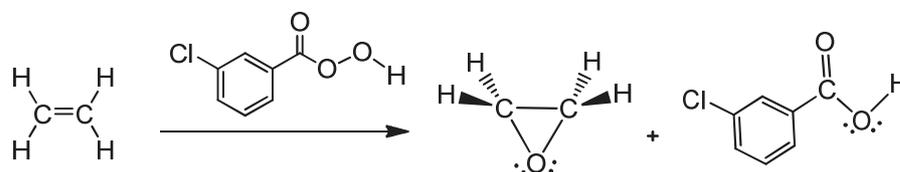
- Pour éviter cette suroxydation afin de récupérer les aldéhydes formés, l'ozonolyse doit être réalisée en présence d'un réducteur ( $Zn$ ,  $(CH_3)_2S$ ,  $PPh_3$ ,...) qui permet réduire l'eau oxygénée  $H_2O_2$  en eau selon l'équation:



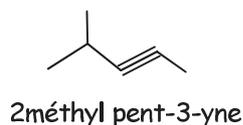
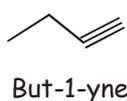
**b. Epoxydation**

Les époxydes sont des éthers cycliques à trois chaînons dont l'hétéroatome est un oxygène.

Par action d'un peracide ( $\text{RCO}_3\text{H}$ ) les alcènes sont transformés en époxydes (ou oxirane). Le peracide le plus utilisé est l'acide *méta-chloro-perbenzoïque* (mCPBA).

**II-3 Les alcynes**

**II-3-1 Définition:** Les alcynes sont des hydrocarbures acycliques (hydrocarbures acétyléniques) comportent une triple liaison  $\text{C}\equiv\text{C}$  de formule générale  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ .

**❖ Exemple****II-3-2 Propriétés physicochimiques des alcynes**

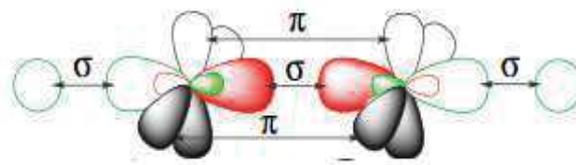
- La température d'ébullition et de fusion des alcynes sont plus élevées que celles des alcanes et alcènes correspondants.
- Les alcynes sont un moins volatils que les hydrocarbures saturés correspondants, et les alcynes internes sont un peu moins volatils que les terminaux.
- Les alcynes sont immiscibles avec l'eau et avec les corps très polaire.
- Ils sont solubles dans les composés organiques peu polaires.

**II-3-3 Structures**

Les atomes de carbones d'un alcyne sont de type  $\text{AX}_2$ , dans la systématique de Gillespie, dans un état d'hybridation  $sp$ . Cela correspond à une géométrie linéaire avec des angles de  $180^\circ$ .

La triple liaison est constituée d'une liaison  $\sigma$  et de deux liaisons  $\pi$ .

La liaison triple (120 pm) est plus courte et donc plus solide que les alcènes (134pm).



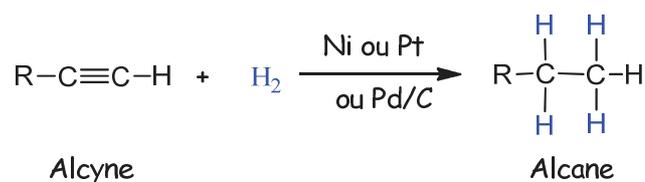
On distingue deux types d'alcynes:

- Alcynes **monosubstitué** ou **vrais**:  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$
- Alcynes **disubstitué**:  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$

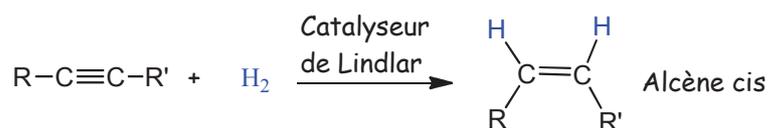
### II-3-4 Réactivité des alcynes

#### a. Hydrogénation

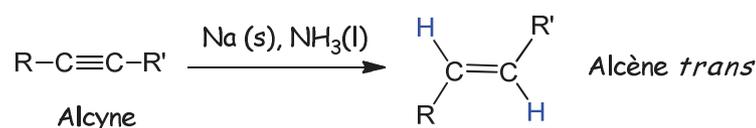
Les alcynes peuvent transformer en alcanes par l'addition d'hydrogènes en présence d'un catalyseur soit du Nickel, du platine ou du palladium sur charbon.



Pour s'arrêter à l'alcène, le catalyseur doit être désactivé à l'aide du catalyseur de *Lindlar*. Ce catalyseur est formé de palladium déposé sur carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) et désactivé avec de l'acétate de plomb. La réaction est une **addition syn**.

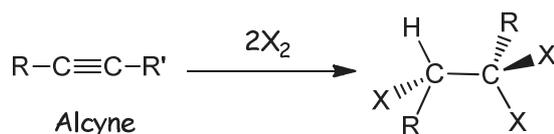


Les alcynes peuvent transformer en alcène *trans*, en passant par une **addition anti** en employant le sodium métallique ( $\text{Na (s)}$ ) dans l'ammoniac liquide ( $\text{NH}_3(\text{l})$ ).



#### b. Halogénéation (addition de dihalogène $\text{X}_2$ )

On obtient un tétrahalogénoalcane par additions successives d'une 1<sup>ère</sup> puis d'une seconde molécule dihalogène  $\text{X}_2$  ( $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  ou  $\text{I}$ ).



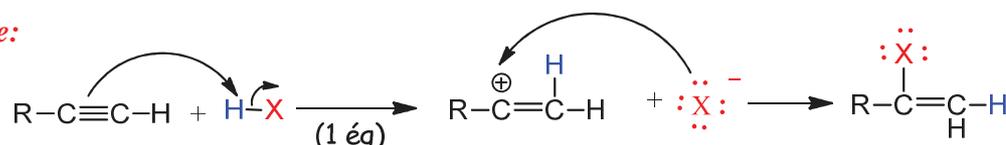
### c. Addition de dihalogénures d'hydrogène (H-X)

Cette réaction s'effectue selon la règle de *Markovnikov*, comme montre l'exemple suivant :

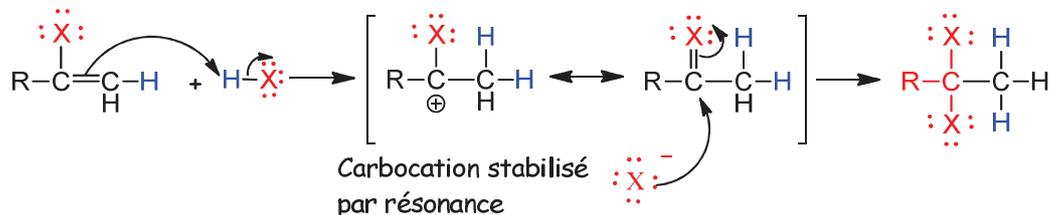


#### ❖ Mécanisme:

##### ✓ 1<sup>ère</sup> étape:



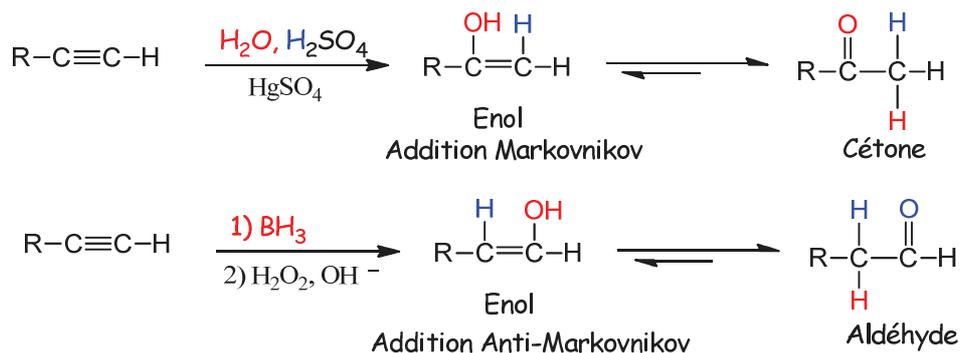
##### ✓ 2<sup>ème</sup> étape:



### d. Hydratation et hydroboration-oxydation

La réaction d'hydratation sur les alcynes consiste à utiliser le sulfate mercurique ( $\text{HgSO}_4$ ) comme catalyseur avec une quantité catalytique d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) pour activer la réaction.

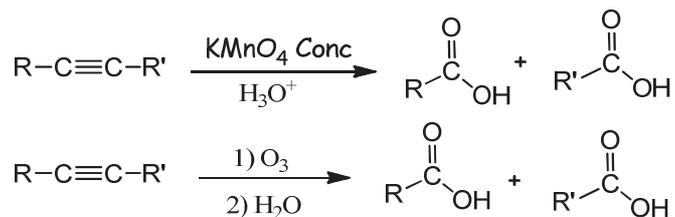
Les alcools obtenus au cours de la première addition électrophile portent le nom **d'énols** (une fonction alcool sur un atome de carbone d'une liaison double  $\text{C}=\text{C}$ ), ces derniers transforment en des fonctions plus stable selon un réarrangement appelé une **tautomérie**. On obtient également un équilibre *céto-énolique* ou *équilibre aldo-énolique*.



### e. Oxydation

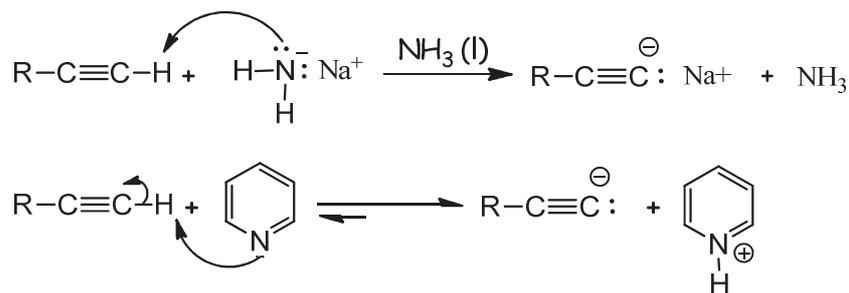
Le permanganate de potassium concentré en milieu acide ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}^+$ ) et l'ozonolyse ( $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) des alcynes conduisent à la coupure de la liaison triple ce qui mène à la synthèse de deux fonctions acides carboxyliques.

Le  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$  ne peut être employé car il est un oxydant moins fort que le  $\text{KMnO}_4$ .

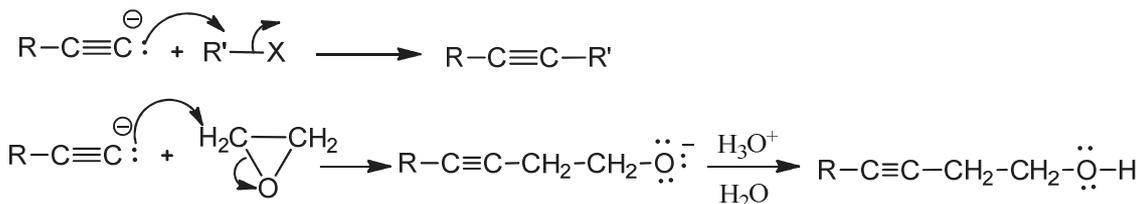


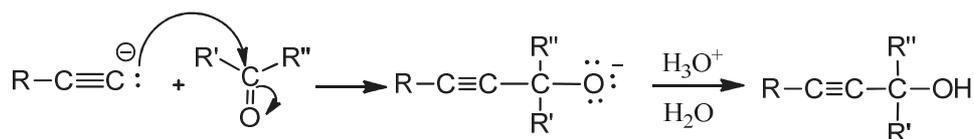
### f. Action des bases sur les alcynes terminaux $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$

Le pKa de la plupart des alcynes vrais est situé entre 21 - 26 ; ils sont donc rapidement déprotonés conduisant en acétylure.



### ❖ Quelques exemples de réactivité des acétylures :





□ *Application :*

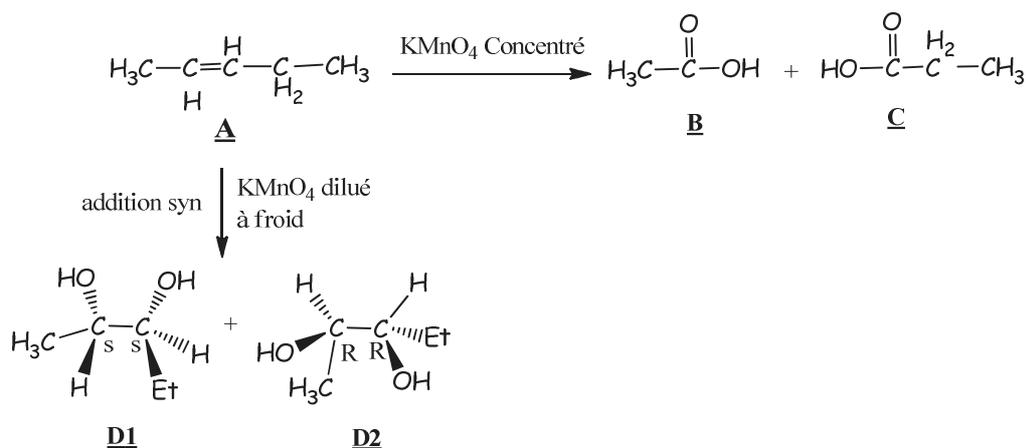
Un alcène **A** est traité par le permanganate de potassium  $\text{KMnO}_4$  concentré et chaud. Deux composés sont obtenus : l'acide éthanoïque (ou acétique) **B** et l'acide propanoïque **C**.

**A**, soumis cette fois à  $\text{KMnO}_4$  dilué et froid, conduit à la formation de 2 composés **D1** et **D2** de configuration absolues respectivement R,R et S,S.

- 1- A l'aide de ces informations, déterminer la structure de l'alcène **A**. on précisera également les structures des composés **B**, **C**, **D1** et **D2**.
- 2- L'alcène **A** est d'autre part traité par l'acide perbenzoïque  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}$  et conduit aux deux composés **E1** et **E2**. Donner ces deux structures.

□ *Solution :*

1.



2.

