



UNIVERSITE BADJI-MOKHTAR-ANNABA
FACULTE DE SCIENCE
DEPARTEMENT DE CHIMIE



Chimie Organique II

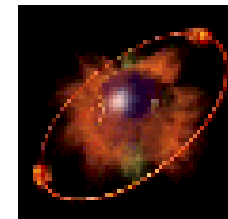
2^{ème} Chimie Fondamentale-Licence-

***Dr.* Samia GUEZANE LAAKOUD**

Année: 2019/2020



PROGRAMME



Chapitre I: Les hydrocarbures: alcanes, alcènes et alcynes

Chapitre II: Les arènes

Chapitre III: Les dérivés halogénés et organomagnésiens

Chapitre IV: Les alcools, phénols et éthers

Chapitre V: Les aldéhyde, cétones et acides carboxyliques

Chapitre VI: Les amines, imines et amides

Chapitre VII: Les organométalliques

❑ 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 (Figure 1).

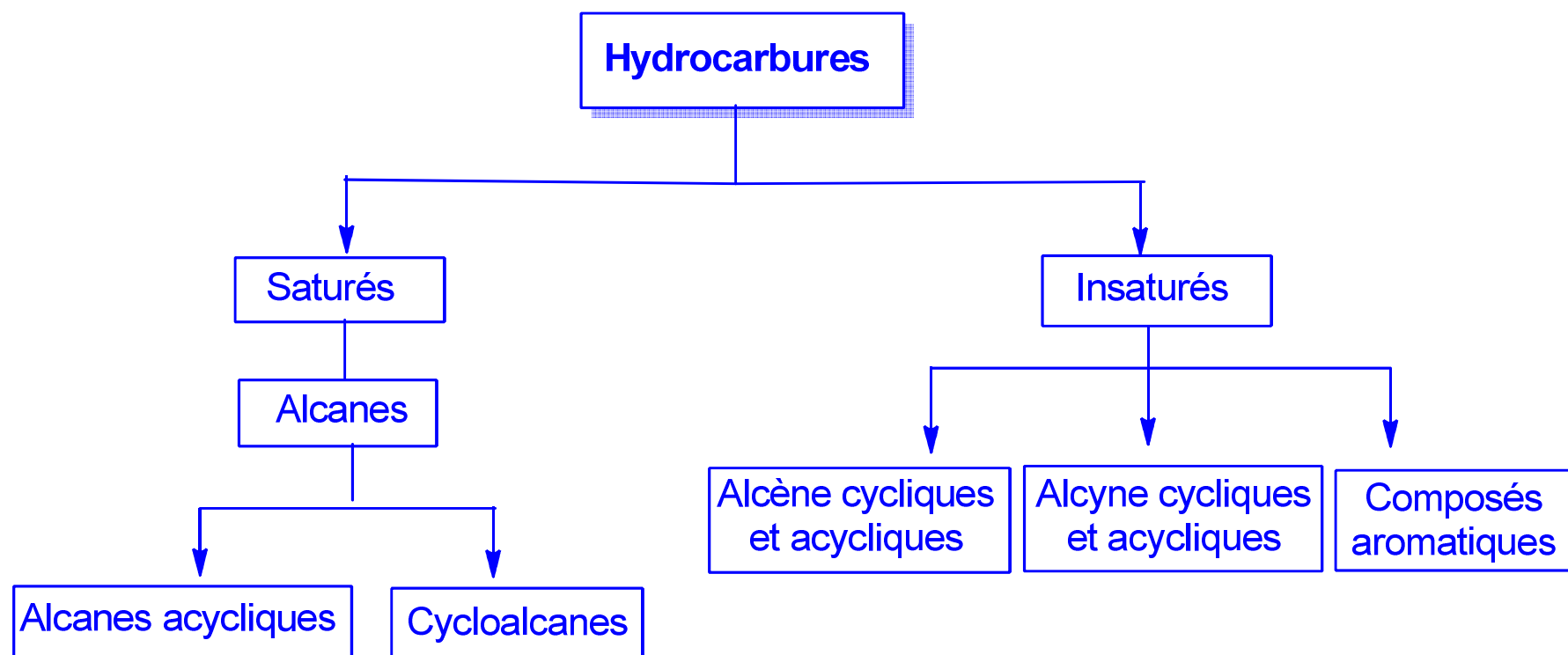


Fig. 1 Classification des hydrocarbures

Chapitre I

I-1-Les alcanes

I-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?*

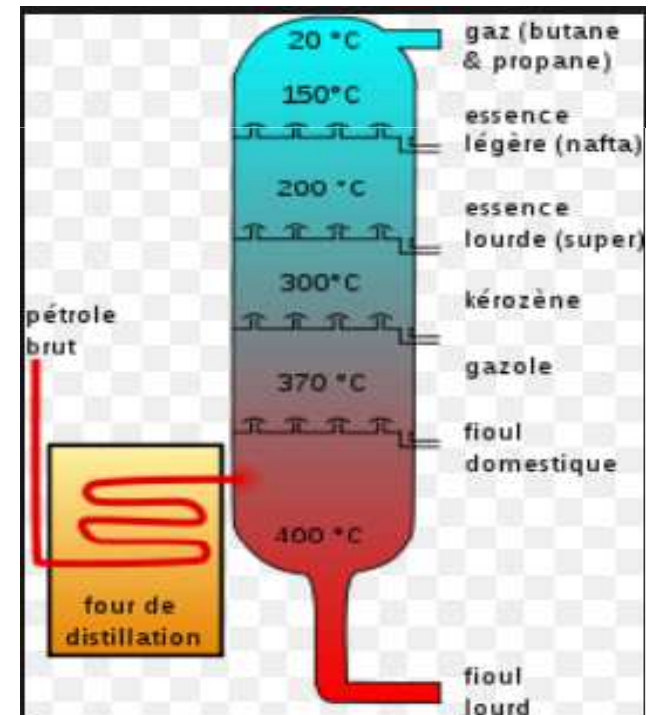
❖ Le pétrole brut est une substance obtenue par décomposition de microorganismes animaux et végétaux (90% d'alcane et de 10% d'hydrocarbures aromatiques).

➤ *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.

Chapitre I

I-1-Les alcanes

I-1-2-Structure des alcanes:

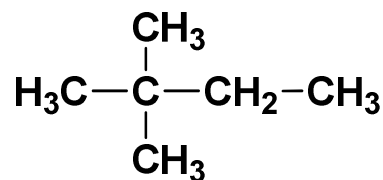
❖ Les alcanes sont des hydrocarbures saturés qui ne possèdent que des liaisons simples C-C et C-H. Leurs structures ne renferment donc que des tétraèdres dont les angles de liaison sont de $109,5^\circ$. On distingue deux types d'alcanes:

❖ 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} .

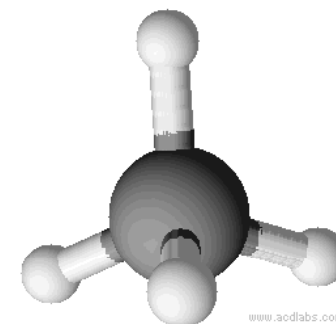
➤ *Exemple:*



pentane

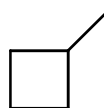


2,2-diméthylbutane

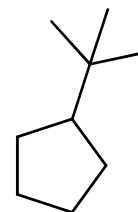


➤ Si la chaîne renferme un cycle, ce sont **cycloalcanes**, dont leur structure respect la formule moléculaire C_nH_{2n} .

➤ *Exemple:*



méthylcyclobutane



isobuthylcyclopentane

Chapitre I

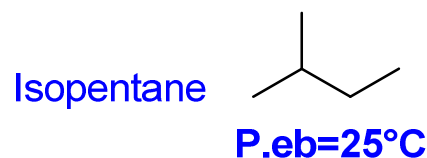
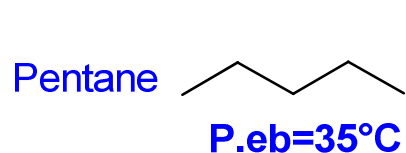
I-1-Les alcanes

I-1-3-Propriété physicochimique des alcanes

I-1-3-1-Point d'ébullition et de fusion:

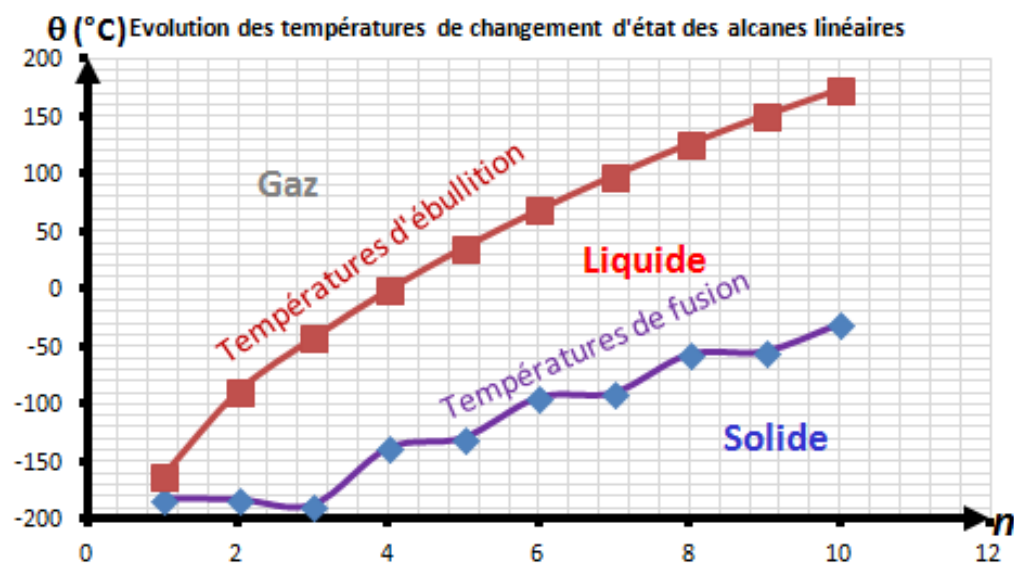
❖ Les points d'ébullition et de fusion augmentent avec la masse moléculaire. Mais à la masse moléculaire égale, le point d'ébullition est d'autant plus bas que la molécule est plus ramifiée.

➤ **Exemple:** Soit les trois isomères de formule brute C_5H_{12} :



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

C_1 à C_4	Gaz
C_5 à C_{17}	Liquide
C_{18} et plus	Solide



I-1-3-Propriété physicochimique des alcanes

I-1-3-2-Solubilité dans l'eau:

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

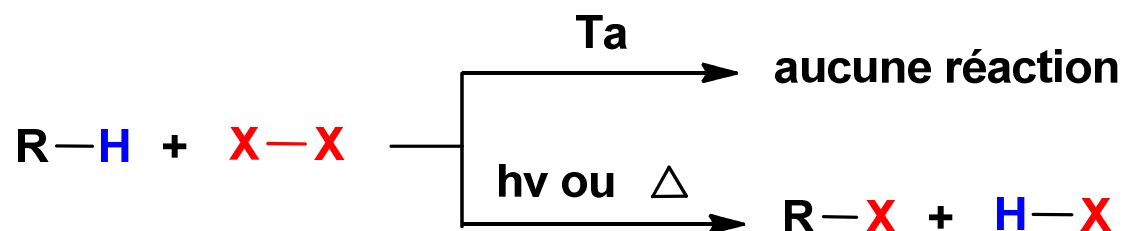
I-1-3-3-Réactivité des alcanes:

- ❖ Les alcanes constituent des liaisons fortes: C-C et C-H. Ces liaisons sont très peu polarisées, car le carbone et l'hydrogène ont des électronégativités peu différentes C(2,5) et H (2,1), ce qui s'explique clairement la faible mobilité des électrons δ , la rupture est donc difficile.
- ❖ Les alcanes sont des molécules très stable 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 l'extraction des produits, et cela grâce à son inertie .
- ❖ Les alcanes réagissent avec l'oxygène (combustion) ou avec certains halogène.

I-1-3-3-Réactivité des alcanes:

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 (Δ) est indispensable, en l'absence de ces conditions 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 X_2 (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2) n'ont pas tous la même manière pour réagir:

- Cette réaction est possible avec Cl_2 et Br_2 ;
- Elle ne réalise pas avec le I_2 Puisqu'elle est endothermique, et donc énergétiquement défavorable.
- Avec F_2 , la réaction est très exothermique, elle provoque une explosion.

Chapitre I

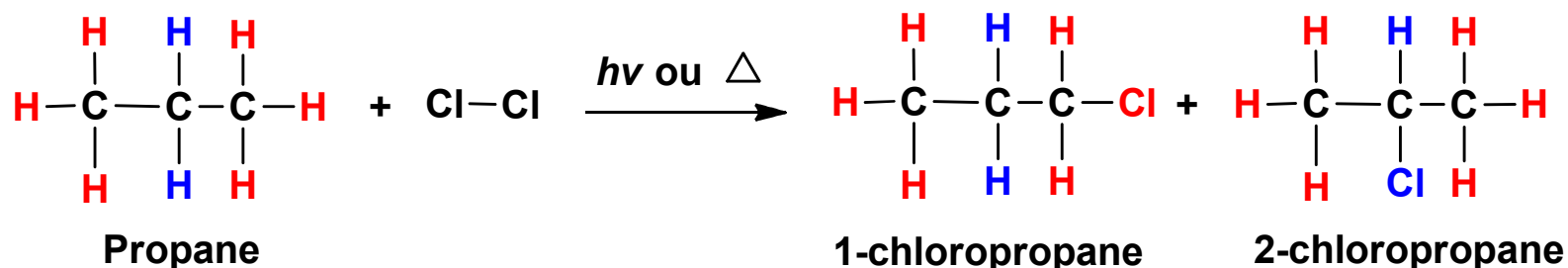
I-1-Les alcanes.

I-1-3-3-Réactivité des alcanes:

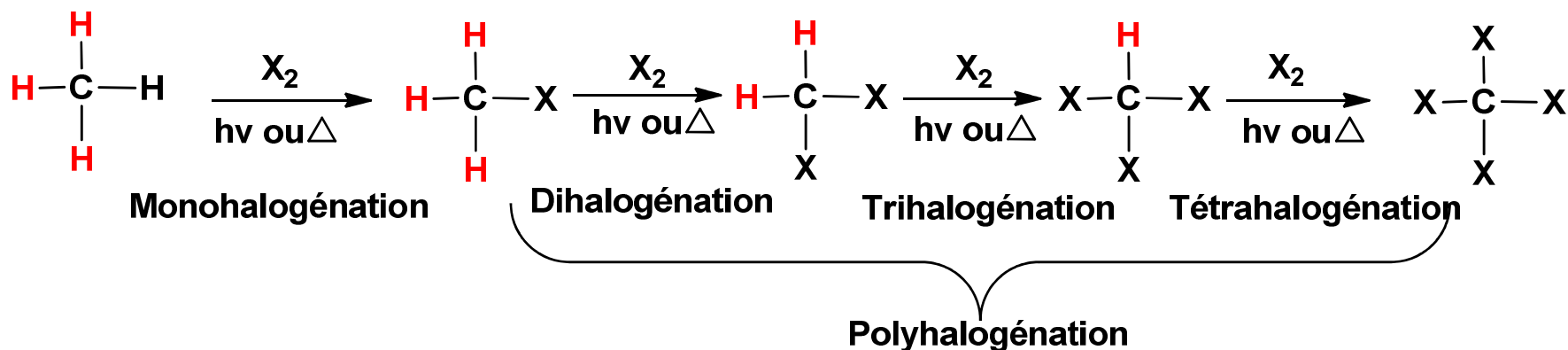
a)-Halogénéation des alcanes (substitution radicalaire):

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

➤ *Example:*



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



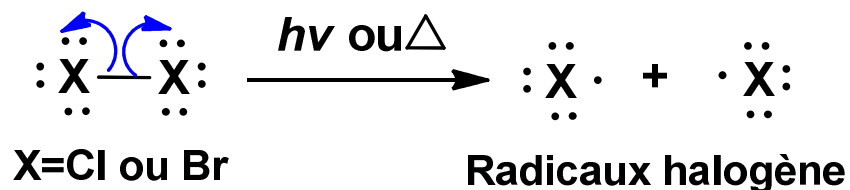
I-1-3-3-Réactivité des alcanes:

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.

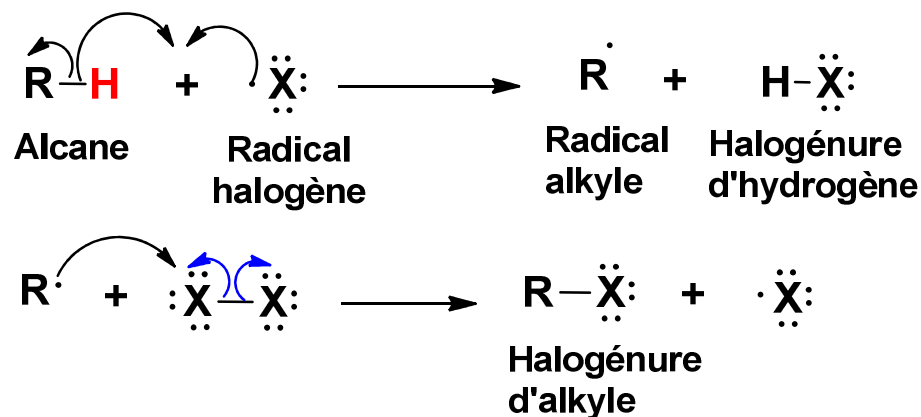
➤ 1^{er} étape: l'amorçage

❖ 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^{ème} étape: 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).



Chapitre I

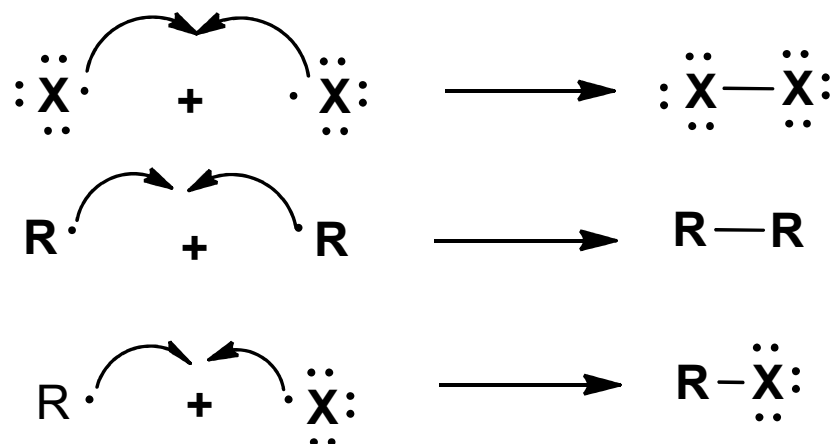
I-1-Les alcanes.

I-1-3-3-Réactivité des alcanes:

b)-Mécanisme de l'halogénéation radicalaire:

➤ 3^{ème} étape: terminaison

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



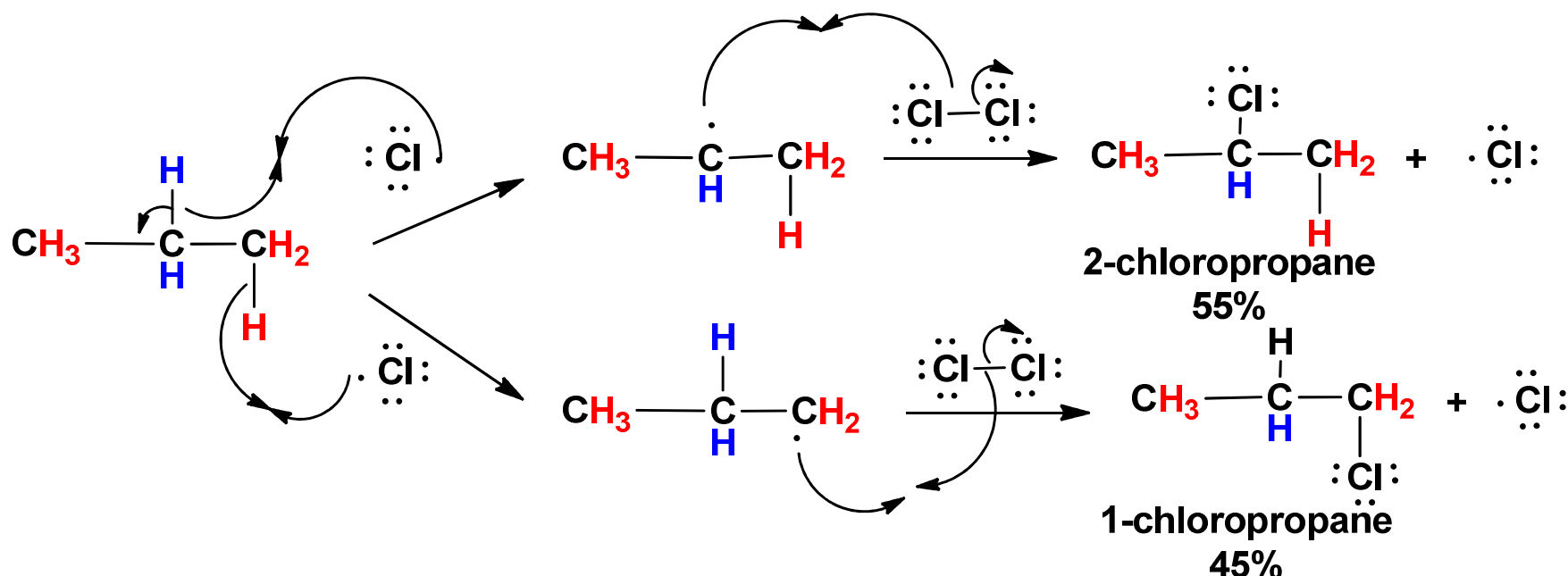
Chapitre I

I-1-Les alcanes.

I-1-3-3-Réactivité des alcanes:

c)-Régiosélectivité des réactions d'halogénéation radicalaire:

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

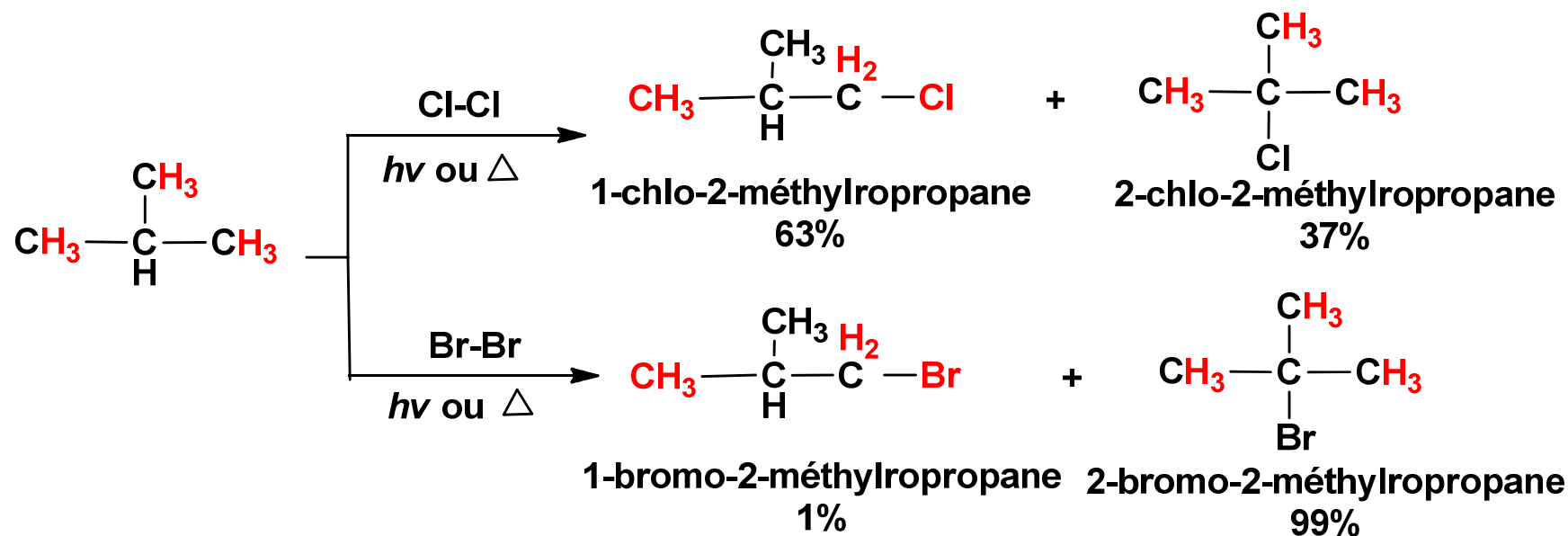


❖ Les intermédiaires les plus stables conduisent aux produits finaux les plus abondants. Sachant que l'intermédiaire radicalaire le plus stable c'est le plus substitué.

I-1-3-3-Réactivité des alcanes:

c)-Régiosélectivité des réactions d'halogénéation radicalaire:

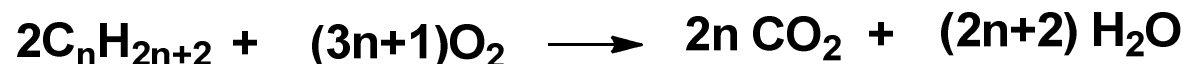
- ❖ La chloration favorise l'isomère provient du radical le plus stable et en tenant compte le nombre d'hydrogènes équivalents, elle est désignée comme étant faiblement régiosélective.
- ❖ Pour la bromation seule la stabilité relative des radicaux formés a un effet sur l'isomère obtenu; la bromation est très régiosélective.



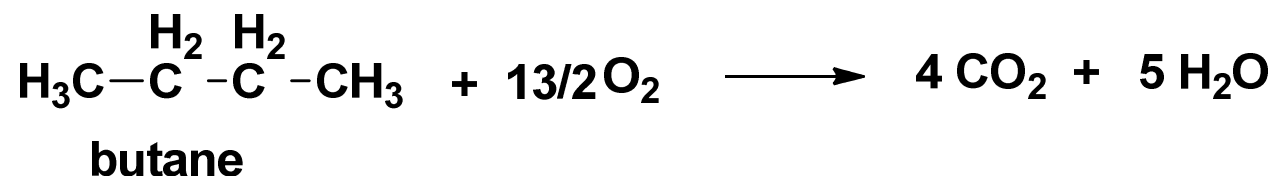
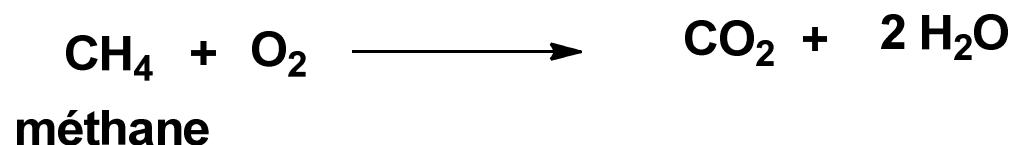
I-1-3-3-Réactivité des alcanes:

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:*



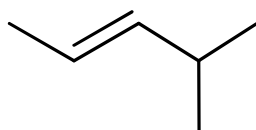
Chapitre I

I-2-Les alcènes

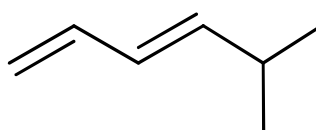
❑ Définition:

- ❖ 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_nH_{2n} .
- ❖ Si une molécule renferme deux, trois ou quatre liaisons doubles, elle sera classée respectivement comme « diène », « triène » et « tétraène ».

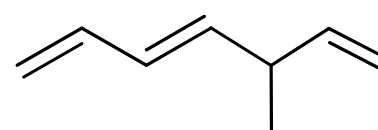
➤ Exemple:



2-méthylpent-3-ène



2-méthylhexa-3,5-diène



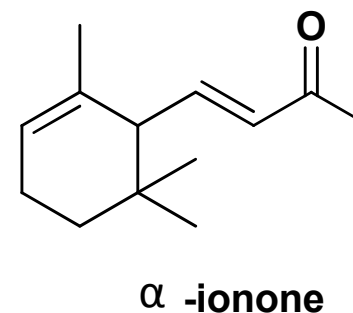
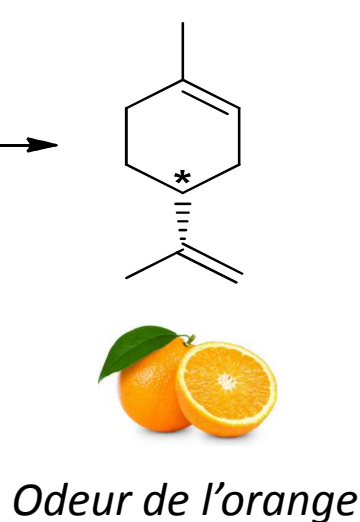
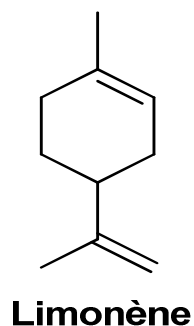
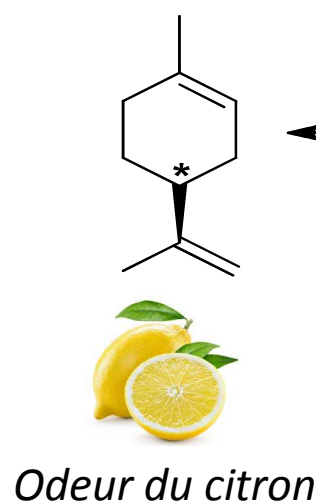
3-méthylhepta-1,4,6-triène

Chapitre I

I-2-Les alcènes

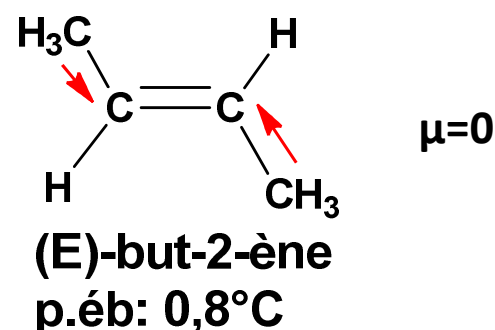
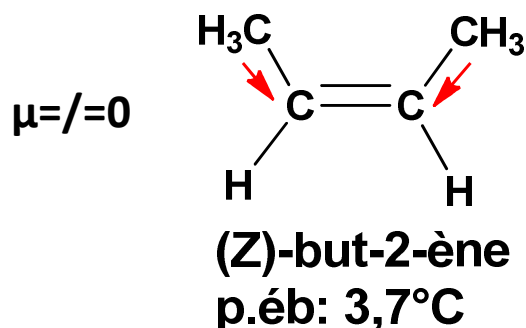
I-2-1-Source d'alcène:

- ❖ 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 ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$) 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.



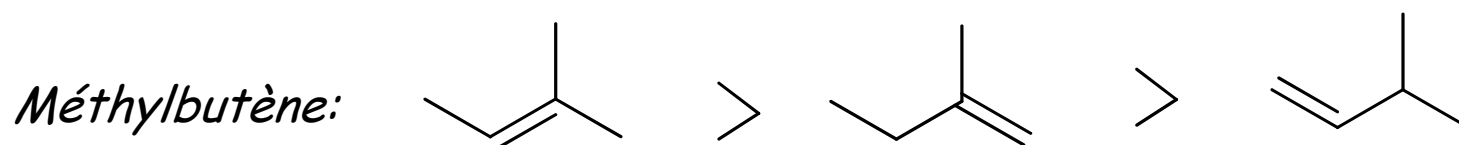
I-2-2-Propriétés physiques des alcènes:

- ❖ 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 donc insoluble dans l'eau et solubles dans les solvant 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 occasionnée par les deux groupements méthyles s'annule,

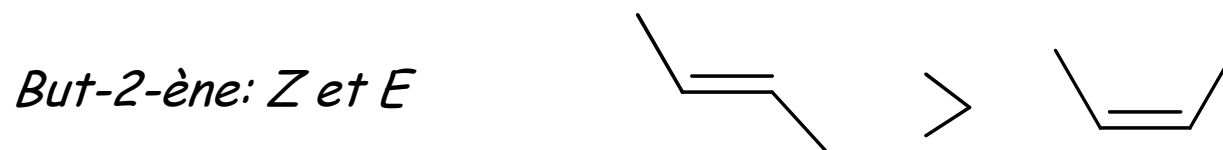


I-2-3-Stabilité des alcènes:

❖ 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.



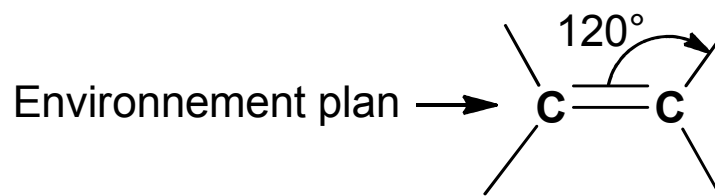
❖ Par ailleurs, le stéréoisomère dans lequel les deux groupes les plus encombrants sur chaque carbone sont en position *trans* est plus stable que celui dans lequel ils sont en position *cis*.



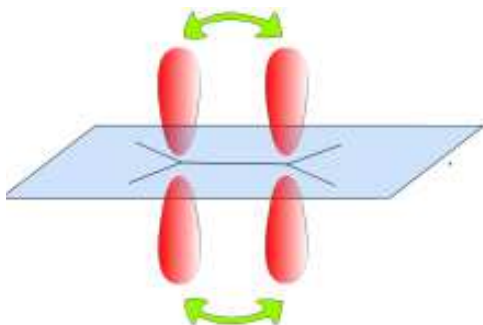
I-2-4-Structure des alcènes:

❖ Une liaison double ($C=C$) est composée d'une liaison σ et d'une liaison π , ces électrons π 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 σ est plus forte que la liaison π . La liaison π est donc la plus réactive, elle moins d'énergie pour la rompre.



Nature de la liaison	Énergie de la liaison
Liaison σ	347 kJ/mol
Liaison π	263 kJ/mol

I-2-5-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 π , il existe trois catégories distinctes de réaction chimiques pour les alcènes:

1-Réaction
d'addition

2-De polymérisation

3-D'oxydation

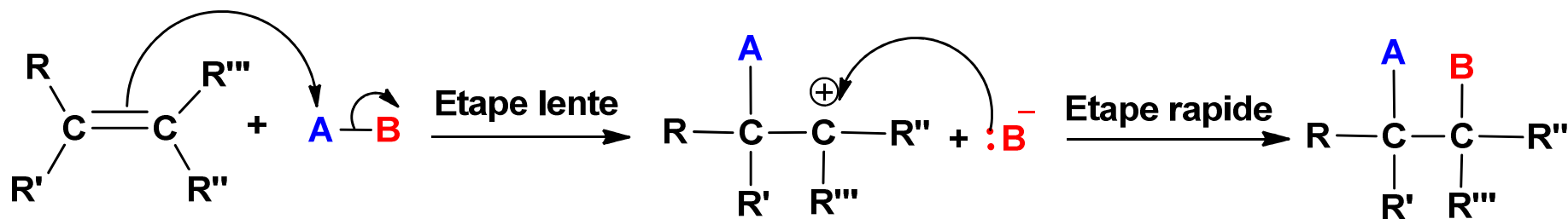
I-2-5-Réactivité des alcènes:

I-2-5-1-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 π l'atome électrophile $A^{\delta+}$ du réactif, ce qui entraîne une rupture de la liaison σ 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.

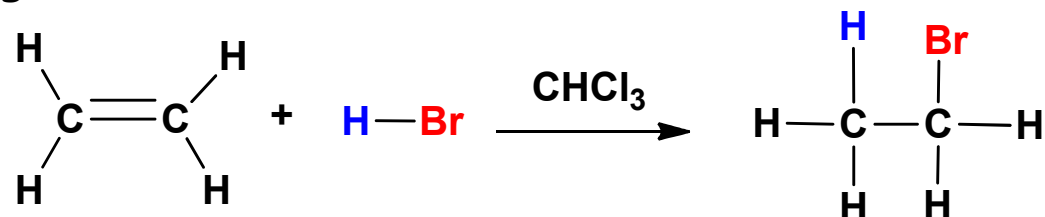


I-2-5-Réactivité des alcènes:

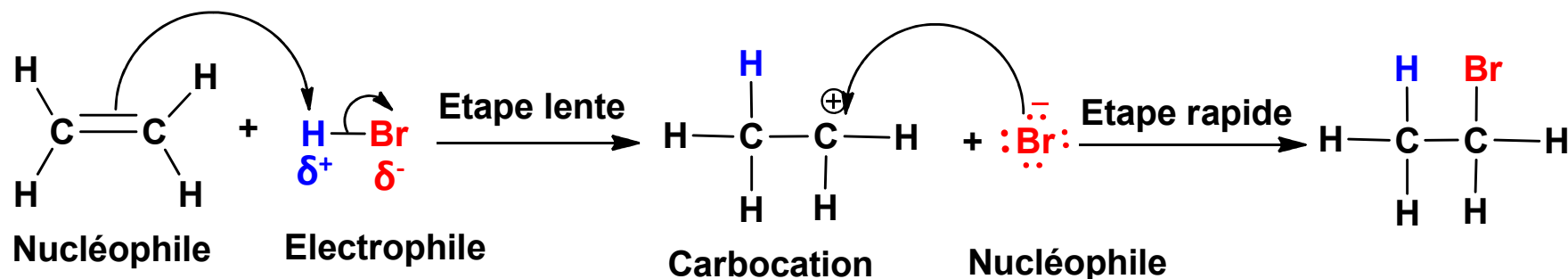
I-2-5-1-Réaction d'addition:

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-SO₃H, 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 (Br⁻)

I-2-5-Réactivité des alcènes:

I-2-5-1-Réaction d'addition:

a) Addition d'acide:

❖ 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 E_{A1} . 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 E_{A2}

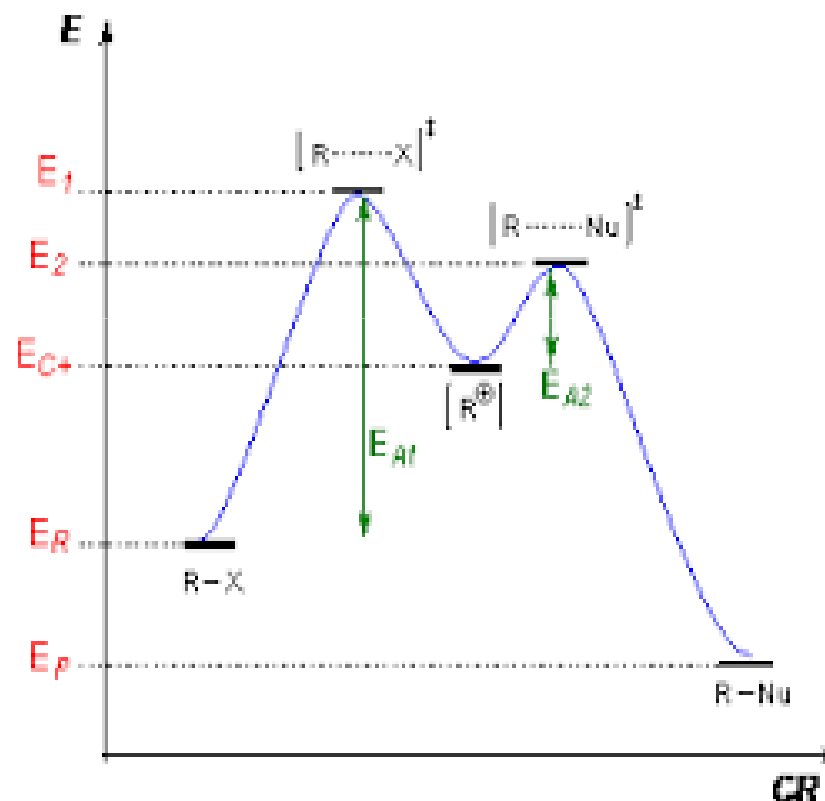


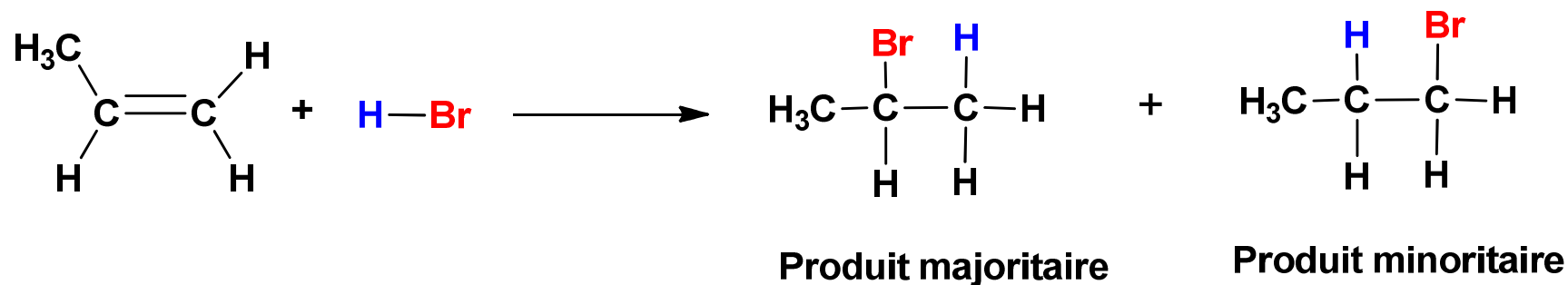
Fig 1. diagramme énergétique

I-2-5-Réactivité des alcènes:

I-2-5-1-Réaction d'addition:

b) Hydracides halogénés sur des alcènes asymétriques:

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



Chapitre I

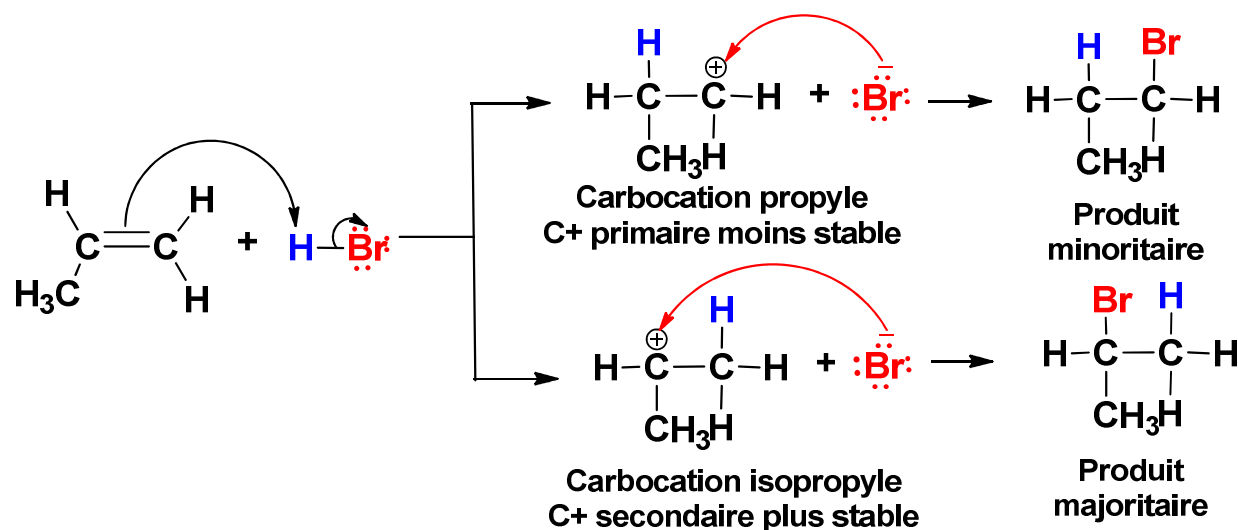
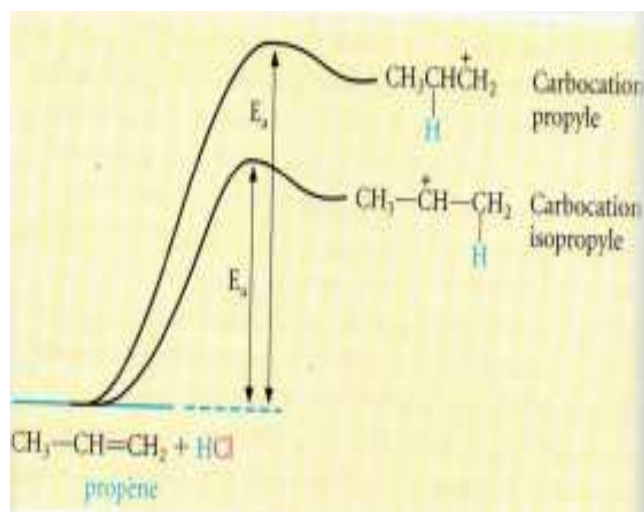
I-2-Les alcènes

I-2-5-Réactivité des alcènes:

I-2-5-1-Réaction d'addition:

b) Hydracides halogénés sur des alcènes asymétriques: 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 éthylniques, 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**.

Chapitre I

I-2-Les alcènes

I-2-5-Réactivité des alcènes:

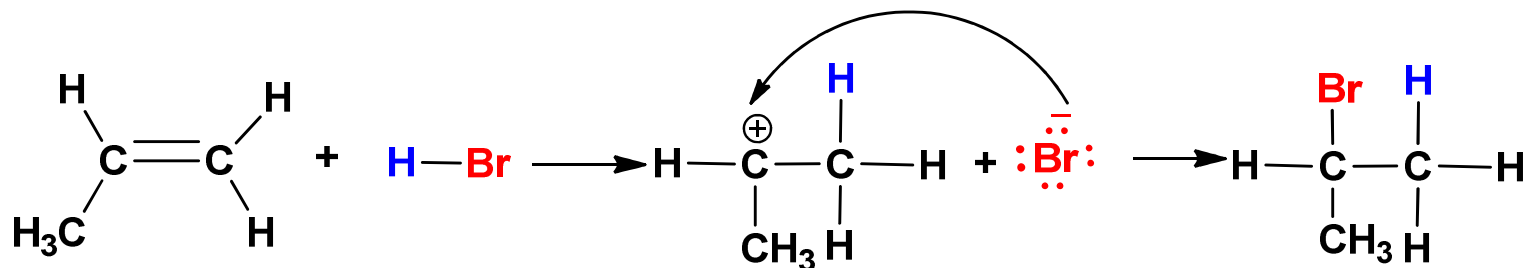
I-2-5-1-Réaction d'addition:

b) Hydracides halogénés sur des alcènes asymétriques:

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.

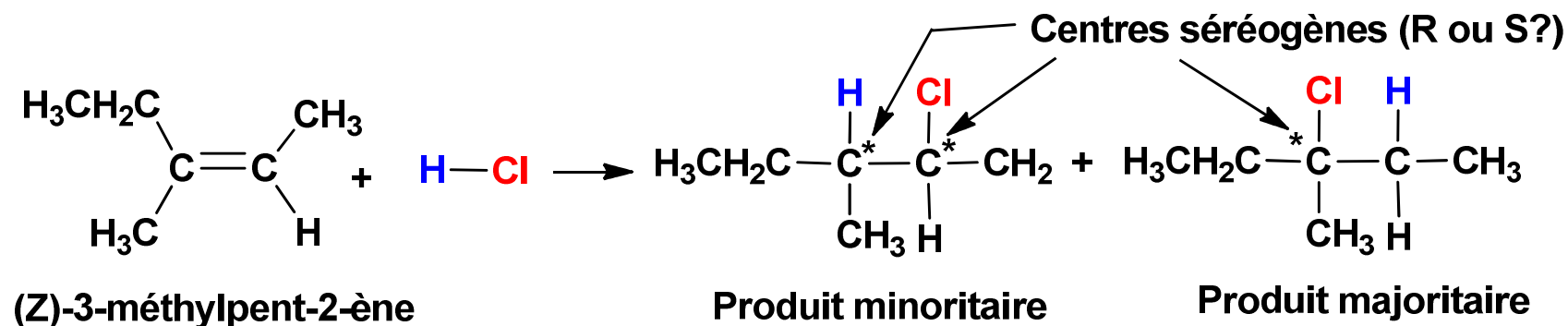


I-2-5-Réactivité des alcènes:

I-2-5-1-Réaction d'addition:

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.



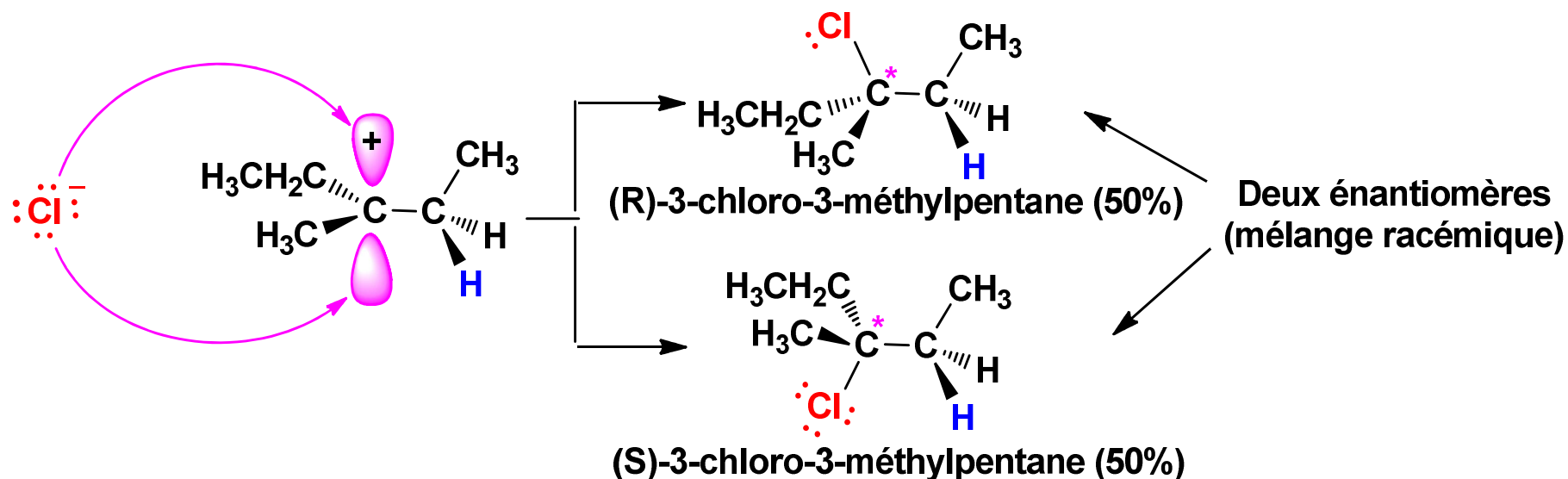
✓ Comment savoir la configuration absolue des carbones stéréogéniques?

I-2-5-Réactivité des alcènes:

I-2-5-1-Réaction d'addition:

c) Stéréosélectivité des réactions d'addition polaire des H-X:

❖ Dans cette réaction, 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.

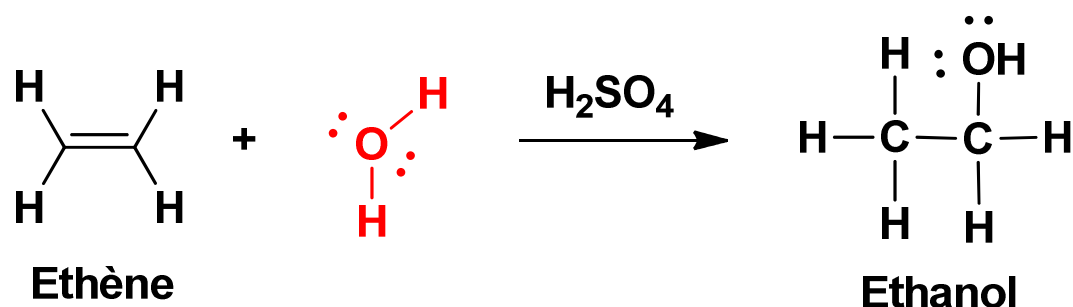
I-2-5-Réactivité des alcènes:

I-2-5-1-Réaction d'addition:

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.

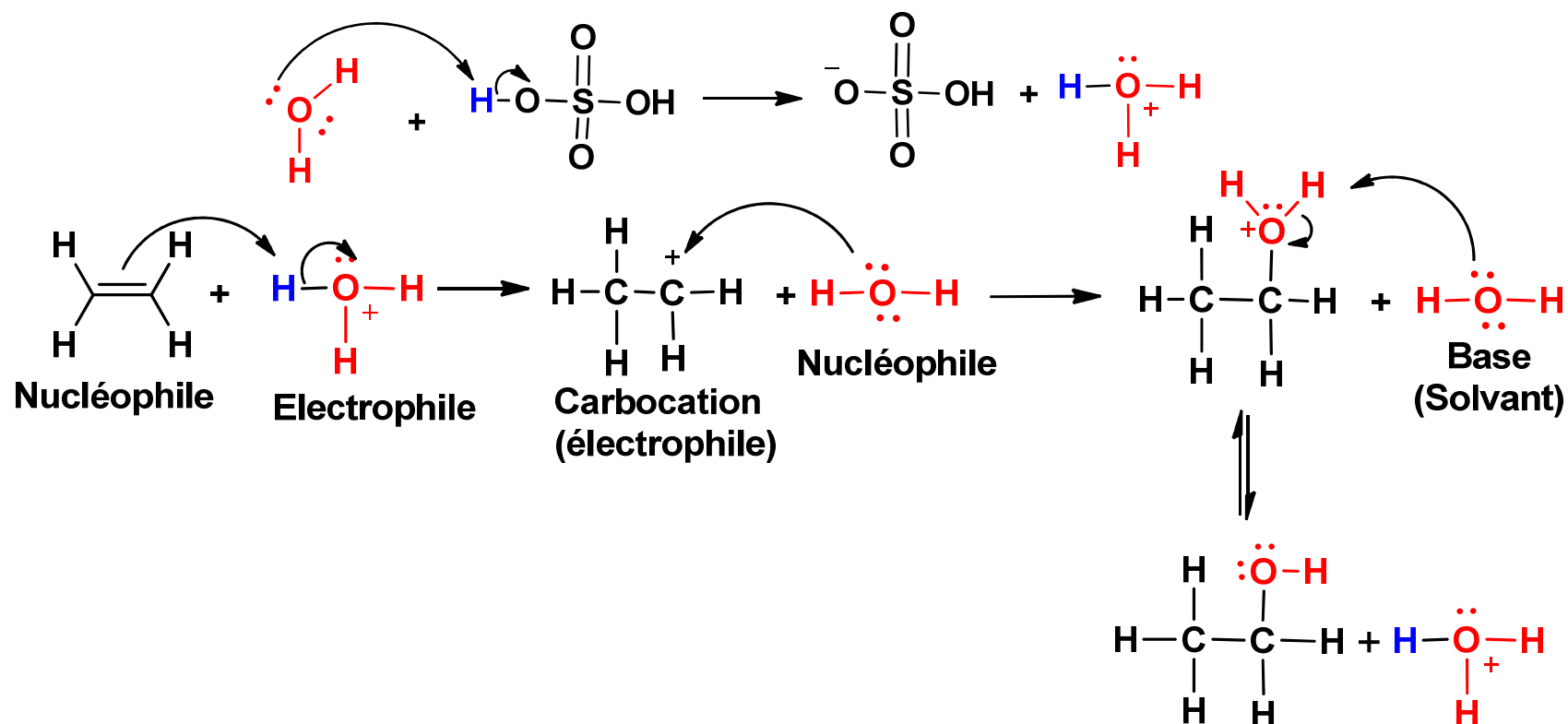


I-2-5-Réactivité des alcènes:

I-2-5-1-Réaction d'addition:

d) Hydratation des alcènes-addition d'eau:

❖ L'eau agit non seulement à titre de réactif, mais également à titre de solvant, elle dissocie l'acide pour donner l'ion hydronium H_3O^+ , qui devient un très puissant électrophile, le mécanisme de cette réaction est comme suit:



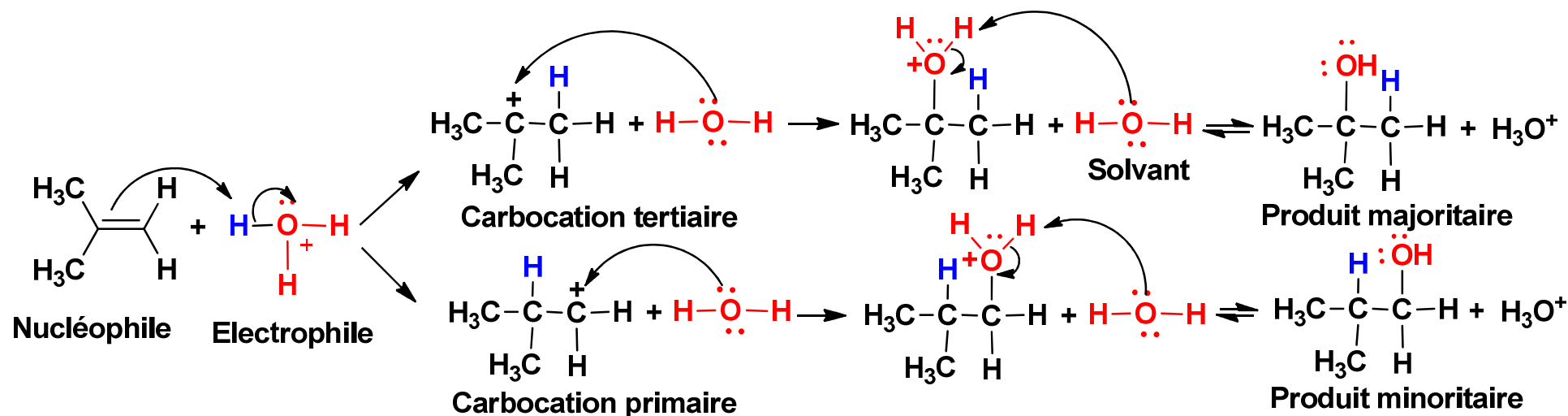
I-2-5-Réactivité des alcènes:

I-2-5-1-Réaction d'addition:

e) Hydratation des alcènes asymétrique:

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

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

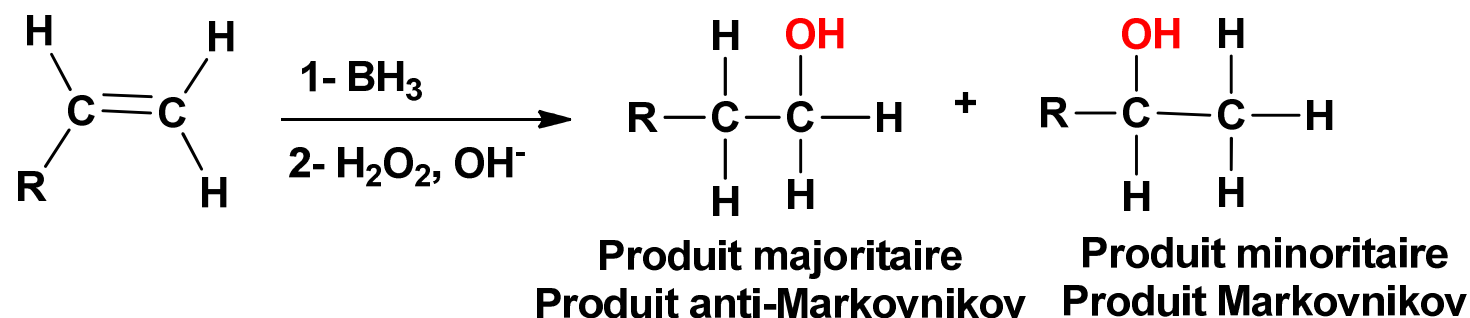


I-2-5-Réactivité des alcènes:

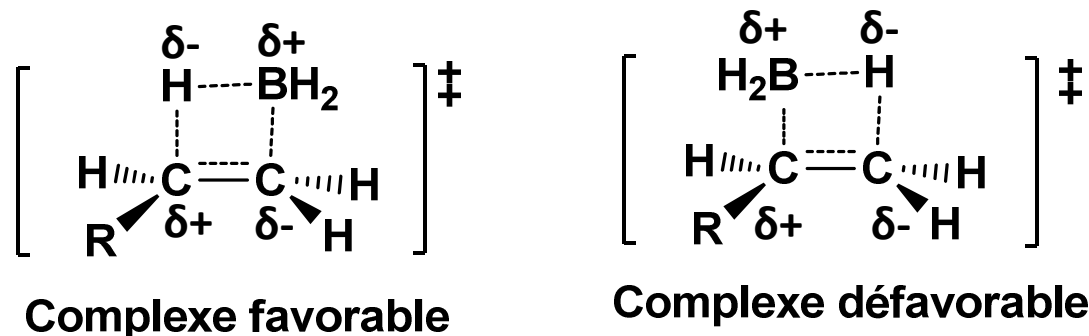
I-2-5-1-Réaction d'addition:

f) Hydroboration-Oxydation:

❖ **Définition:** 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*?



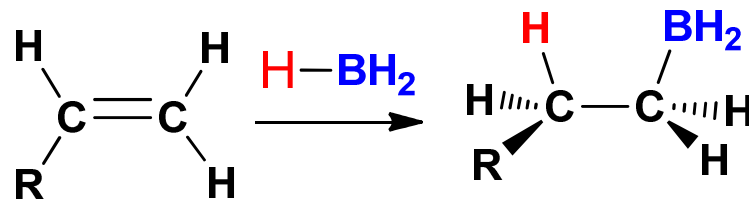
I-2-5-Réactivité des alcènes:

I-2-5-1-Réaction d'addition:

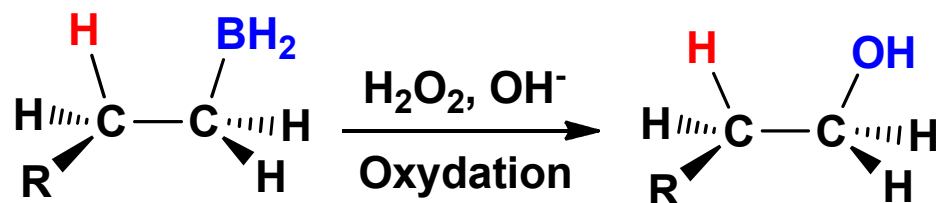
f) Hydroboration-Oxydation:

❖ Cette réaction se fait en deux étapes: la première étape appelée *hydroboration*, est une réaction concertée de BH_3 et l'addition *syn* sur l'alcène.

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



❖ La seconde étape est l'oxydation de l'alkylborane obtenu par le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 en milieu basique

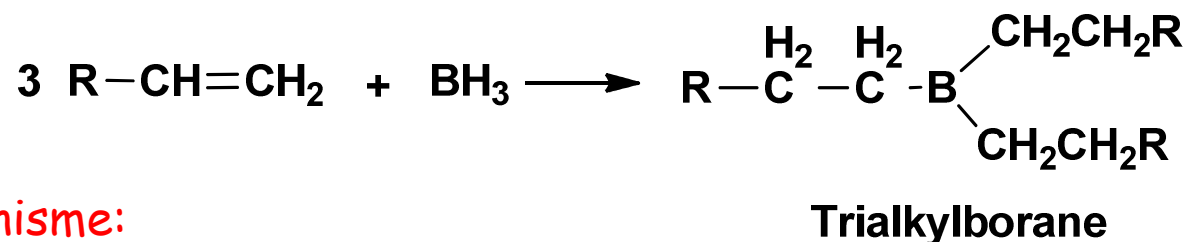


I-2-5-Réactivité des alcènes:

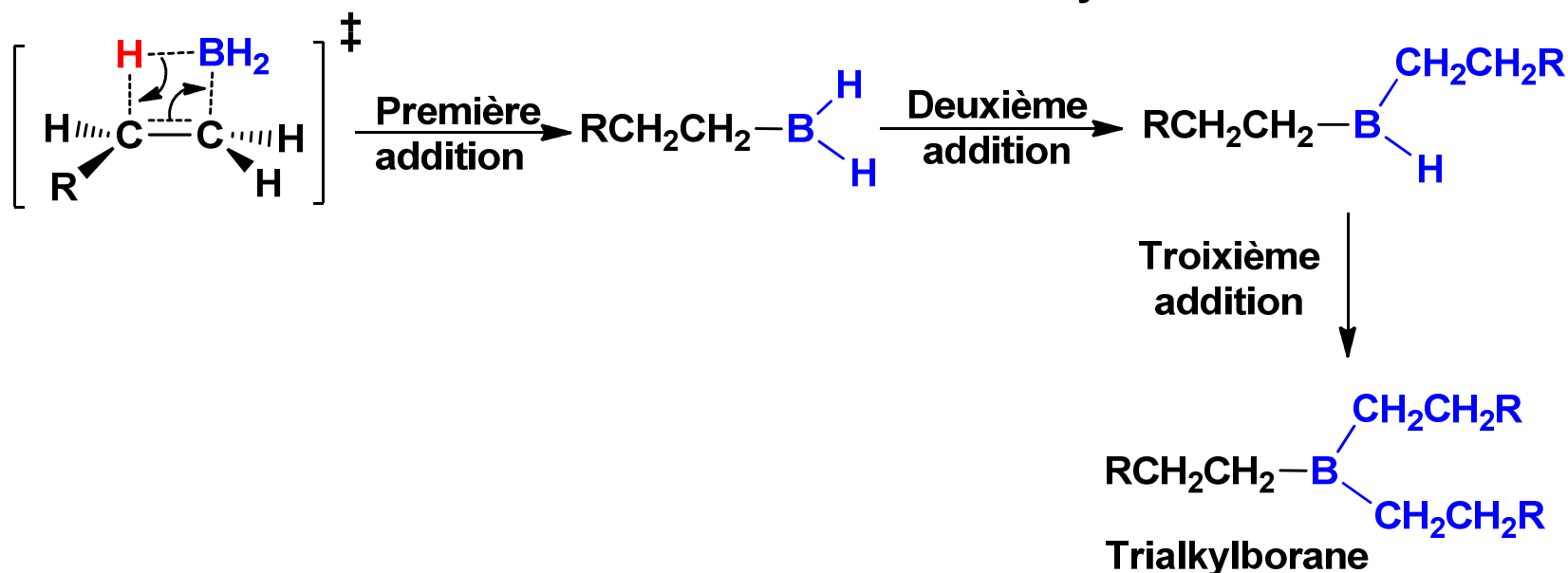
I-2-5-1-Réaction d'addition:

f) Hydroboration-Oxydation:

❖ Réactions successives d'hydroboration entre une molécule de réactif BH_3 et trois molécules d'alcène menant à un trialkylborane.



➤ Mécanisme:

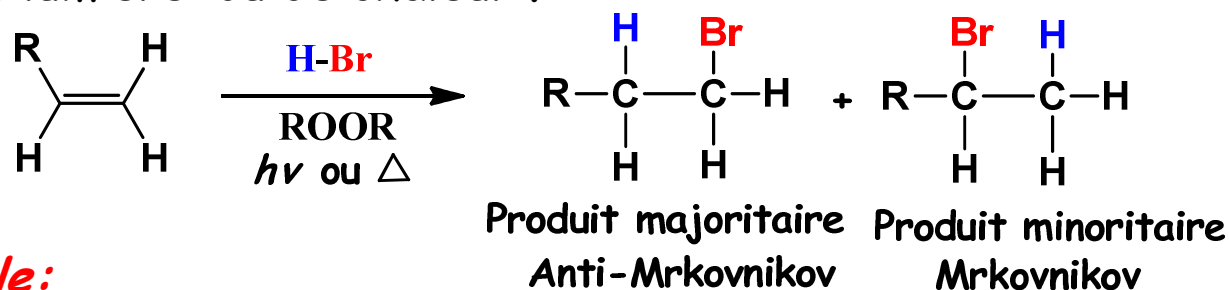


I-2-5-Réactivité des alcènes:

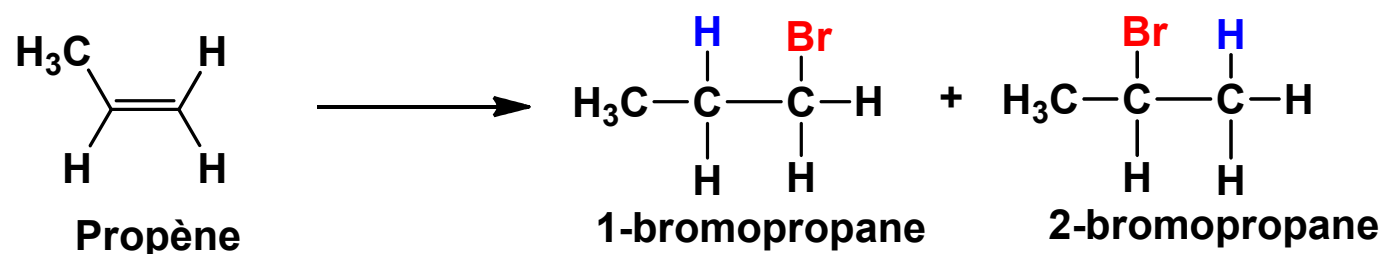
I-2-5-1-Réaction d'addition:

g) Hydroboromation radicalaire de type anti-Markovnikov:

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



➤ Exemple:



Hydrobromation radicalaire
H-Br, ROOR, hv ou Δ

96%

4%

Hydrobromation
H-Br

5%

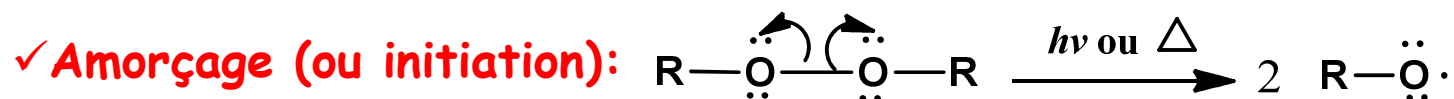
95%

I-2-5-Réactivité des alcènes:

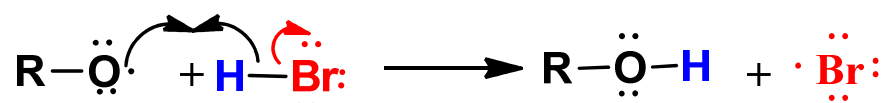
I-2-5-1-Réaction d'addition:

g) Hydroboromation radicalaire de type anti-Markovnikov:

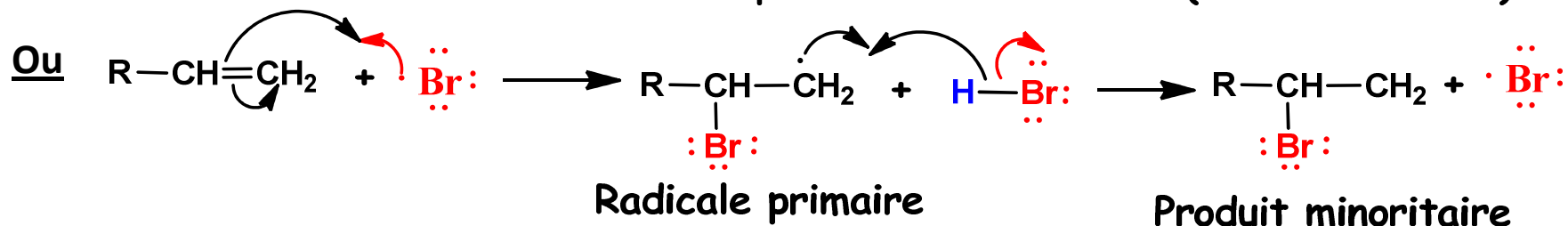
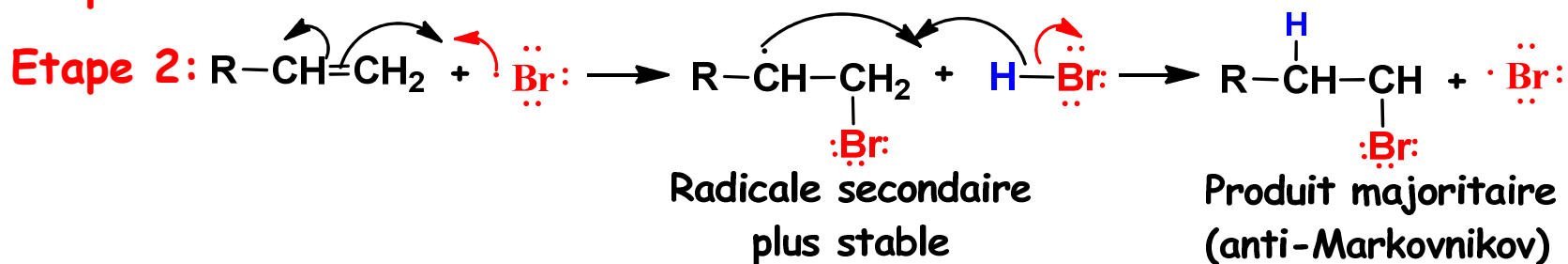
❖ Le mécanisme réactionnel d'hydrobromation radicalaire se fait en trois étapes, mais il est totalement différent de celui de l'hydrohalogénéation, puisque des radicaux sont générés en raison du peroxyde.



✓ Propagation



Etape 2:



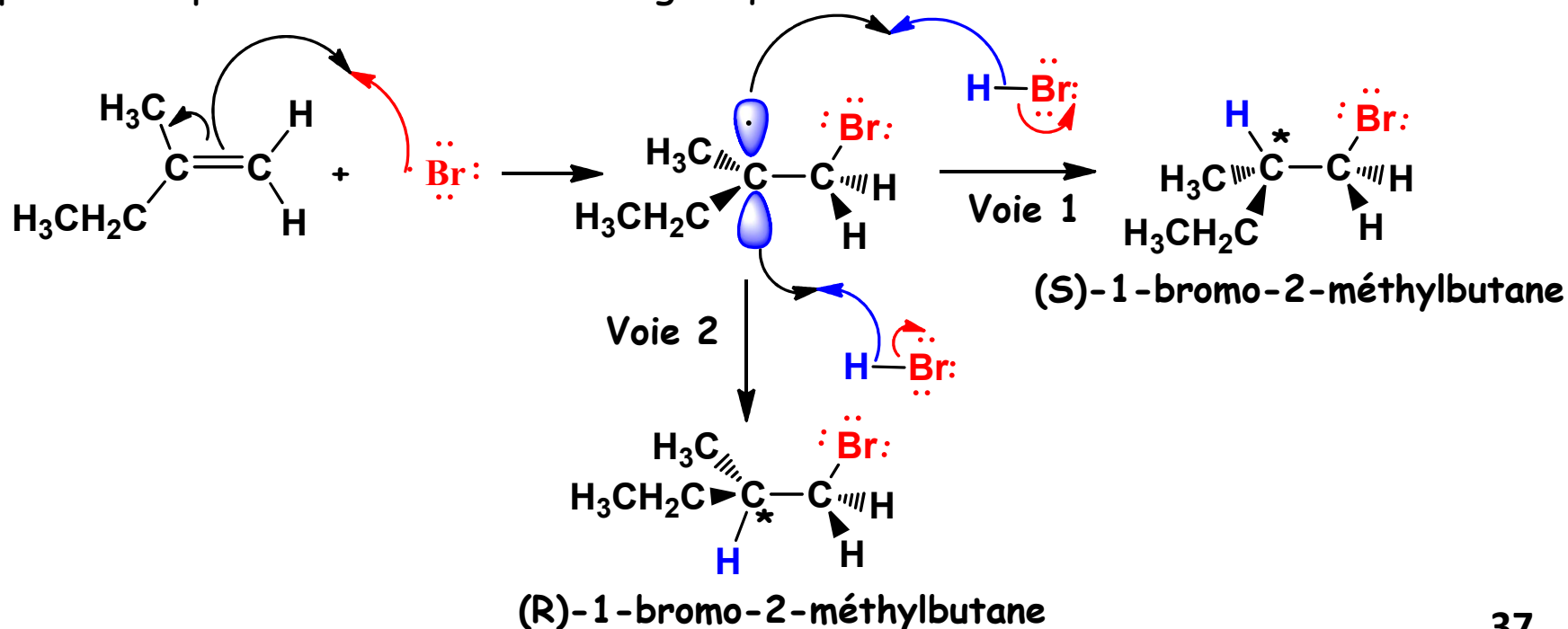
✓ **Terminaison:** Toutes les combinaisons possibles de deux radicaux.

I-2-5-Réactivité des alcènes:

I-2-5-1-Réaction d'addition:

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 stéréogénique.

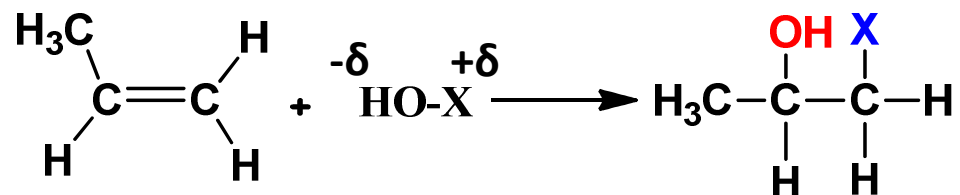


I-2-5-Réactivité des alcènes

I-2-5-1-Réaction d'addition:

i) Addition des acides hypohalogéneux HOX

❖ L'addition de l'acide hypochloreux (HOCl) ou hypobromeux (HOBr) sur un alcène conduit respectivement à un chlorohydrine ou à une bromhydrine (alcool α -halogéné). Dans cette réaction l'halogène se fixe sur le carbone le moins substitué, et le OH sur le carbone le plus substitué, cette réaction est régiosélective.



▪ **Remarque:** cette orientation se justifie par le fait que HOX se partage en X^+ et OH^- (O est plus électronégatif que le X).

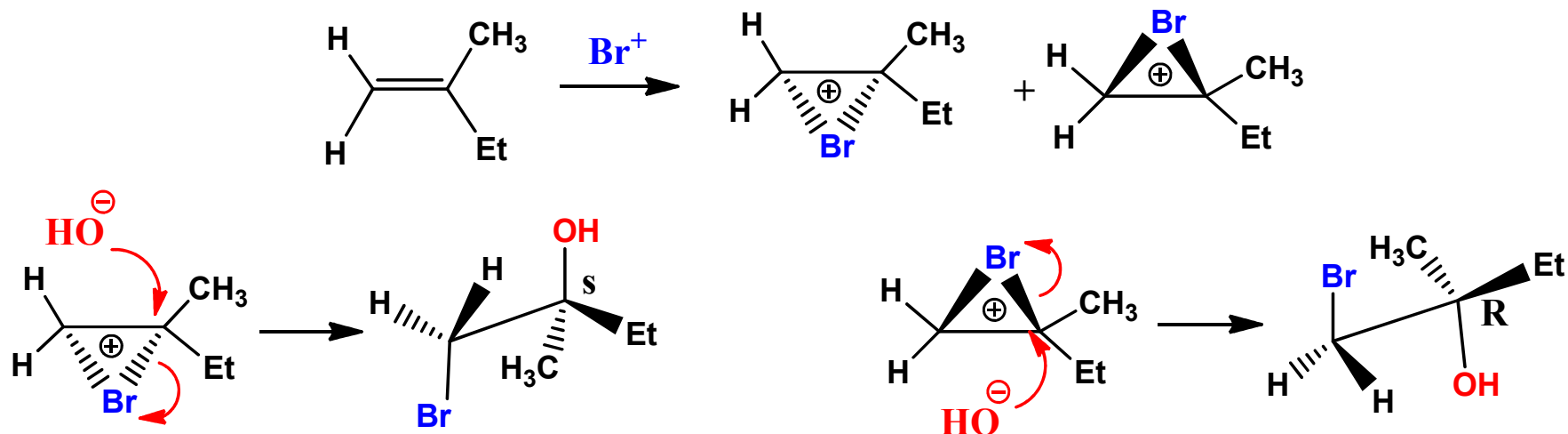
I-2-5-Réactivité des alcènes

I-2-5-1-Réaction d'addition:

i) Addition des acides hypohalogéneux HOX

➤ Mécanisme:

❖ L'attaque débute par la fixation d'un ion X^+ pour former un ion ponté. Celui-ci est ensuite ouvert par les ions hydroxyde HO^- . On obtient une **addition-anti**.

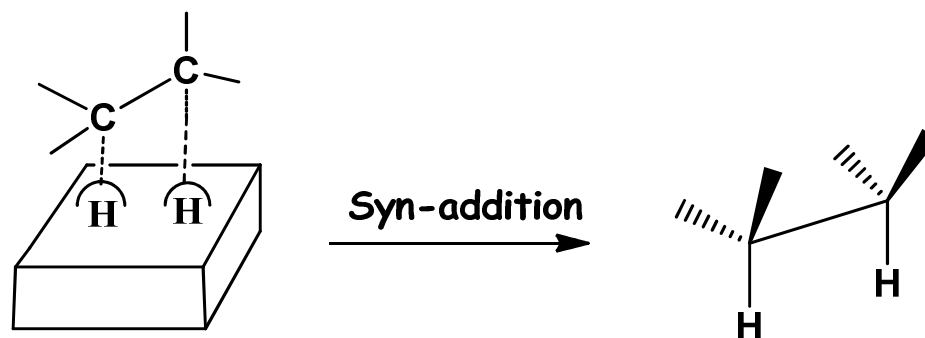


I-2-5-Réactivité des alcènes:

I-2-5-1-Réaction d'addition:

j) Addition de dihydrogène H_2 gazeux:

❖ Cette réaction est une hydrogénation catalytique. Il s'agit d'une catalyse **hétérogène**, le gaz dihydrogène étant absorbé à la surface d'un catalyseur métallique solide, qui est en générale un métal de transition, du platine (Pt), du palladium (Pd/c), ou un nickel (Ni) appelé **nickel de Raney**.



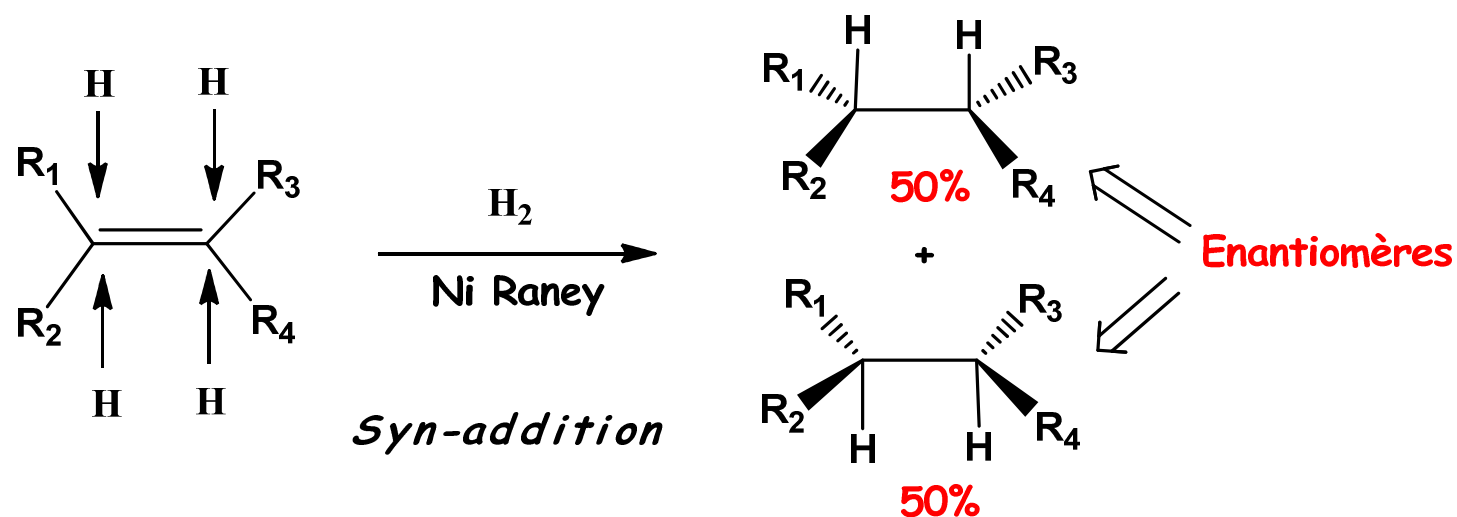
❖ Les deux atomes d'hydrogènes se fixent sur la même face du même côté de l'alcène, conduisant à une **cis-addition** ou **addition-syn**.

I-2-5-Réactivité des alcènes:

I-2-5-1-Réaction d'addition:

j) Addition de dihydrogène H_2 gazeux:

❖ Dans le cas où l'alcène porte des substituants différents, la fixation des atomes d'hydrogène pouvant se faire sur l'une ou l'autre face de l'oléfine, on obtient les deux molécules, image dans un miroir, en quantités égales, sous forme d'un *mélange racémique*.



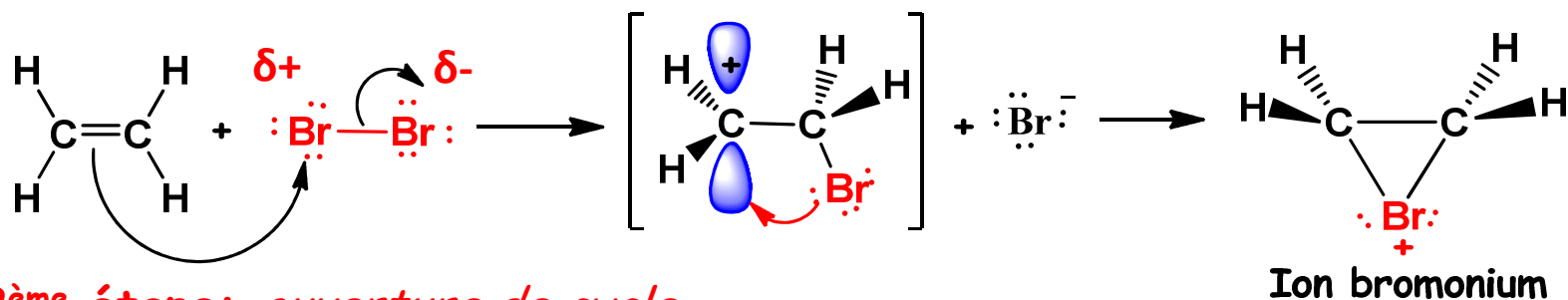
I-2-5-Réactivité des alcènes:

I-2-5-1-Réaction d'addition:

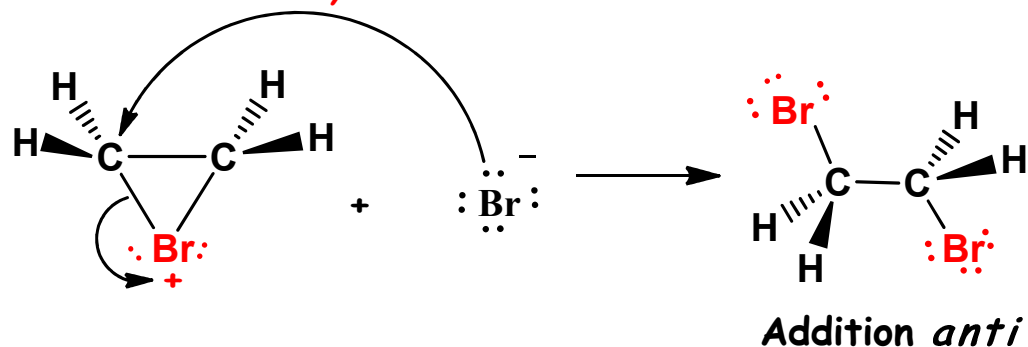
k) Addition de dihalogènes X_2

❖ L'addition de dihalogènes sur un alcène se fait en deux étapes, en passant par un intermédiaire réactionnel appelé **ion bromonium** (ou ion chloronium). Cette addition est de type *anti*, c'est une réaction **stéréospécifique**.

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



✓ 2ème étape: *ouverture de cycle*



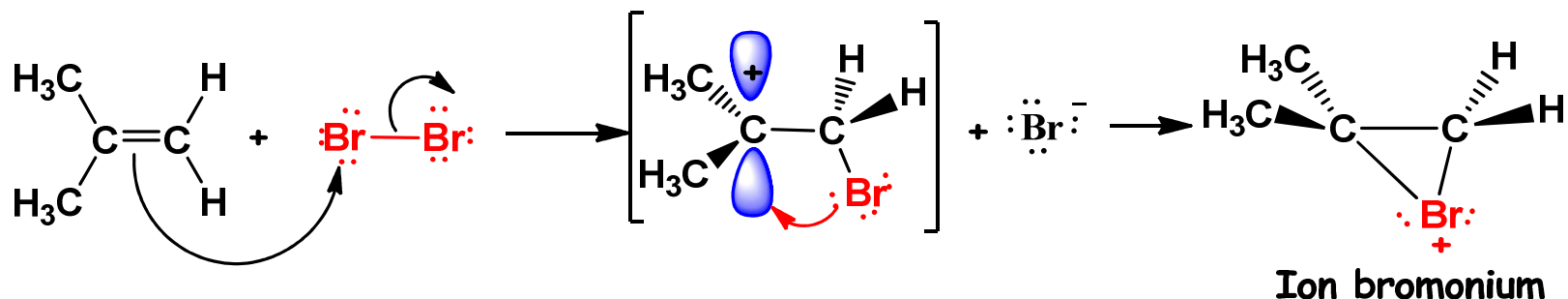
I-2-5-Réactivité des alcènes:

I-2-5-1-Réaction d'addition:

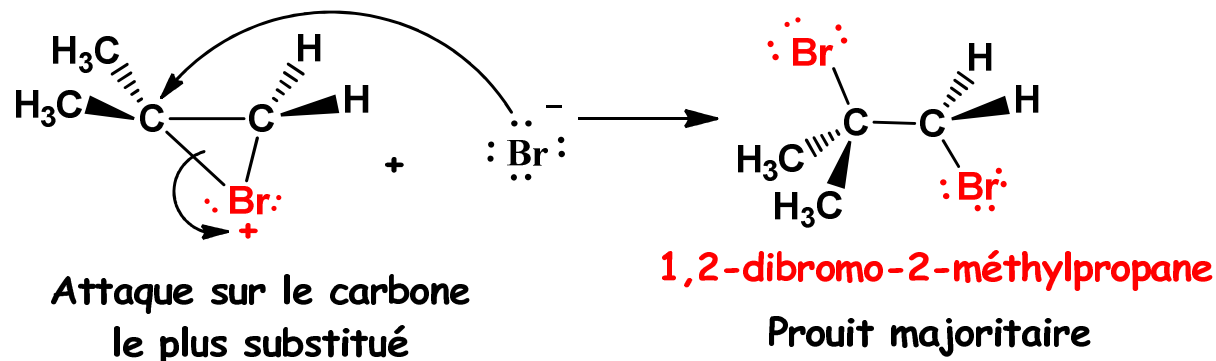
k) Addition de dihalogènes X_2

❖ 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 ère étape: formation de l'ion bromonium



2ème étape: ouverture de cycle



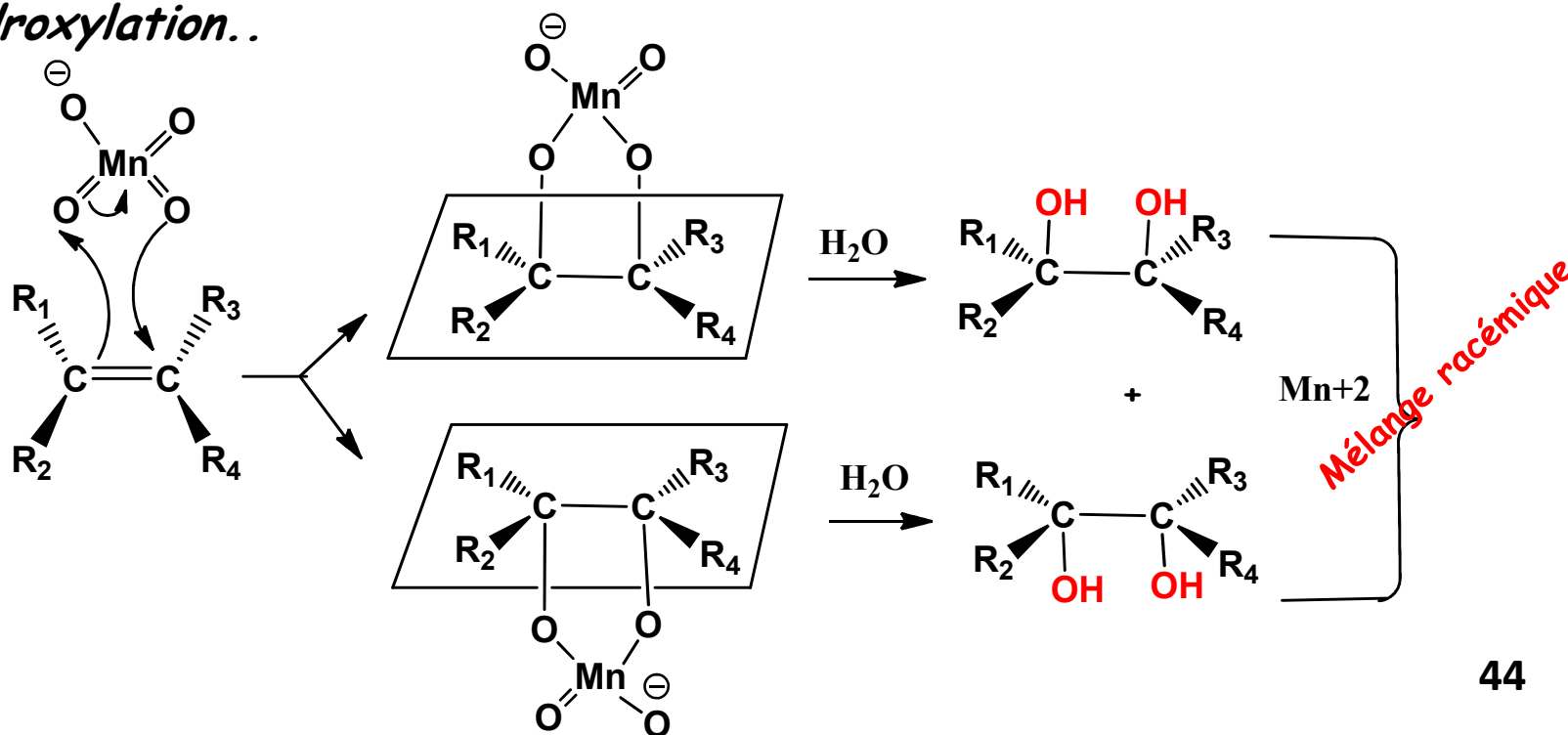
I-2-5-Réactivité des alcènes:

I-2-5-1-Réaction d'addition:

1) Addition de KMnO_4 dilué et froid (ou de OsO_4) (conditions douces):

❖ L'action du permanganate de potassium **dilué** et **froid**, diminue son pouvoir oxydant donc sa réactivité, conduit à la seule rupture de la liaison π .

❖ Un intermédiaire d'ester cyclique entre la double liaison et l'ion de MnO_4^- peut former, suivi par un hydrolyse conduisant aux 1,2-diols par *cis* ou *syn-dihydroxylation*..

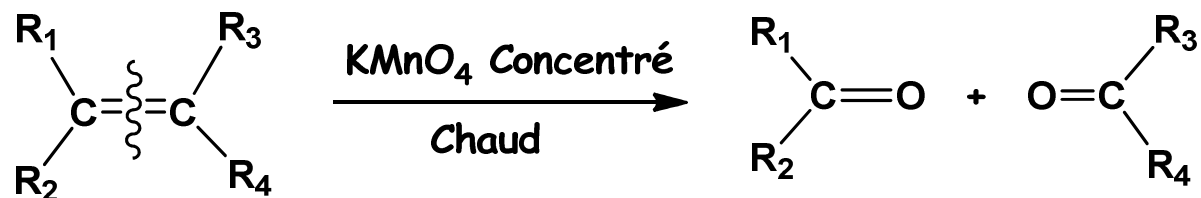


I-2-5-Réactivité des alcènes:

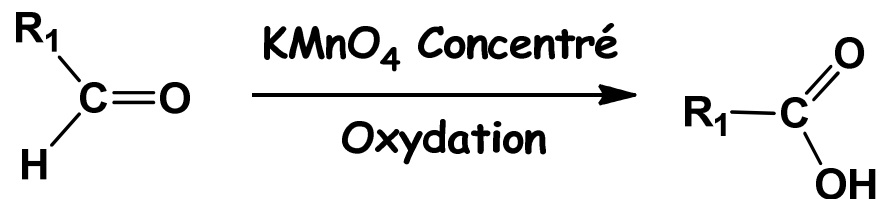
I-2-5-1-Réaction d'addition:

m) Addition de KMnO_4 concentré ou $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:

❖ Lorsque l'utilisation du permanganate de potassium **concentré** et **chaud**, son pouvoir oxydant est beaucoup plus important et en fait un réactif nettement très énergique, ce qui provoque la rupture de la liaison π et **aussi** la liaison σ .



❖ Si $\text{R}_1 = \text{H}$, dans ces conditions les aldéhydes ne peuvent pas être isolés, car ils sont très oxydables, ils peuvent être transformés en **acides carboxyliques** correspondants, contrairement aux cétones.



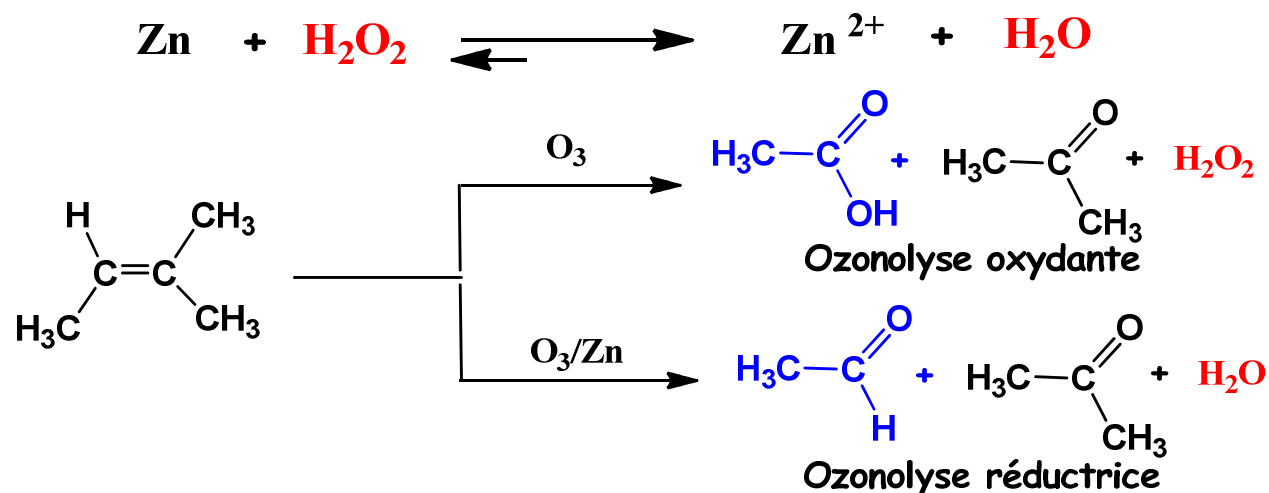
I-2-5-Réactivité des alcènes:

I-2-5-2-Réaction d'oxydation:

n) 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:



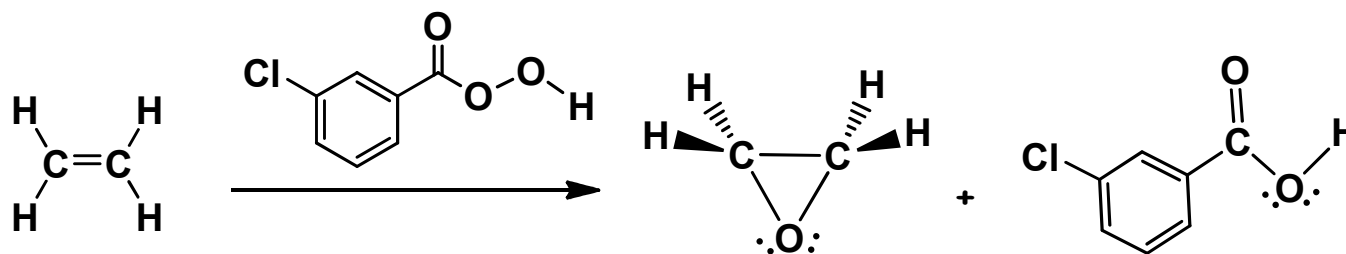
I-2-5-Réactivité des alcènes:

I-2-5-2-Réaction d'oxydation:

o) Epoxydation :

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

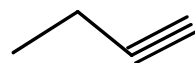
❖ Par action d'un peracide (RCO_3H) les alcènes sont transformés en époxydes (ou oxirane). Le peracide le plus utilisé est *l'acide méta-chloro-perbenzoïque (mCPBA)*.



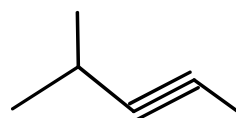
I-3-1-Définition:

❖ Les alcynes sont des hydrocarbures acycliques (hydrocarbures acétyléniques) comportent une triple liaison $C\equiv C$, de formule générale C_nH_{2n-2}

➤ *Exemple:*



But-1-yne



2méthyl pent-3-yne

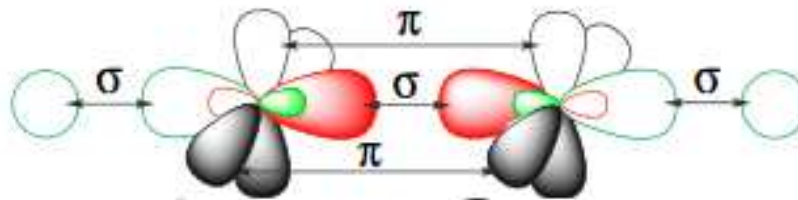
I-3-2-Propriétés physicochimiques des alcynes :

- ❖ La températures 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.

I-3- 3-Structures

❖ Les atomes de carbones d'un alcyne sont de type AX_2 , dans la systématique de Gillespie, dans un état d'hybridation sp . Cela correspond à une géométrie linéaire avec des angles de 180° .

❖ La triple liaison est constitué d'une liaison σ et de deux liaisons π . La liaison triple (120 pm) est plus courte et donc plus solide que les alcènes (134pm).

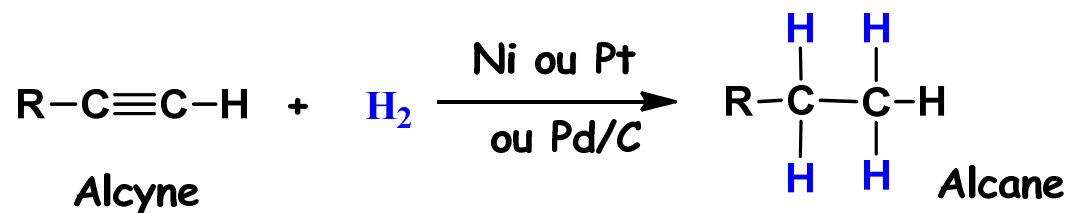


On distingue deux types d'alcynes:

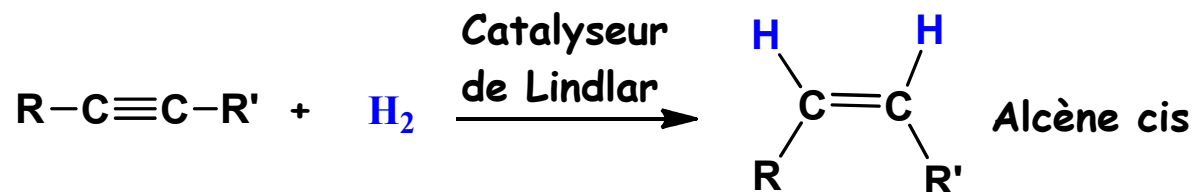
- Alcynes **monosubstitué** ou **vrais**: $R-C \equiv C-H$
- Alcynes **disubstitué**: $R-C \equiv C-R$

I-3- 4-Réactivité des alcynes: a) Hydrogénation:

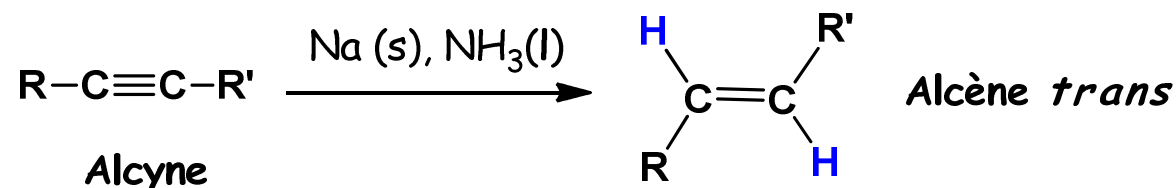
❖ Les alcynes peuvent transformer en alcanes par l'addition d'hydrogènes en présence d'un catalyseur soit du Nickel, du platine ou du palladium sur charbon.



❖ 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 (CaCO_3) et désactivé avec de l'acétate de plomb. La réaction est une **addition syn**.



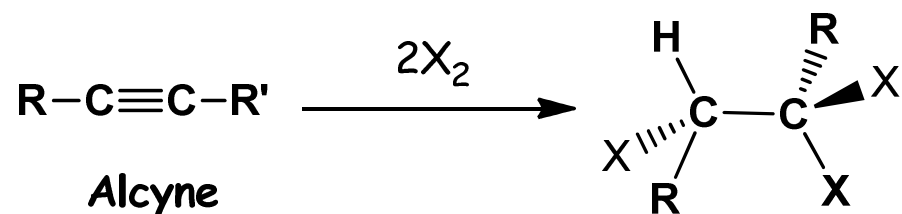
❖ Les alcynes peuvent transformer en alcène *trans*, en passant par une **addition anti** en employant le sodium métallique (Na (s)) dans l'ammoniac liquide ($\text{NH}_3(\text{l})$).



I-3- 4-Réactivité des alcynes:

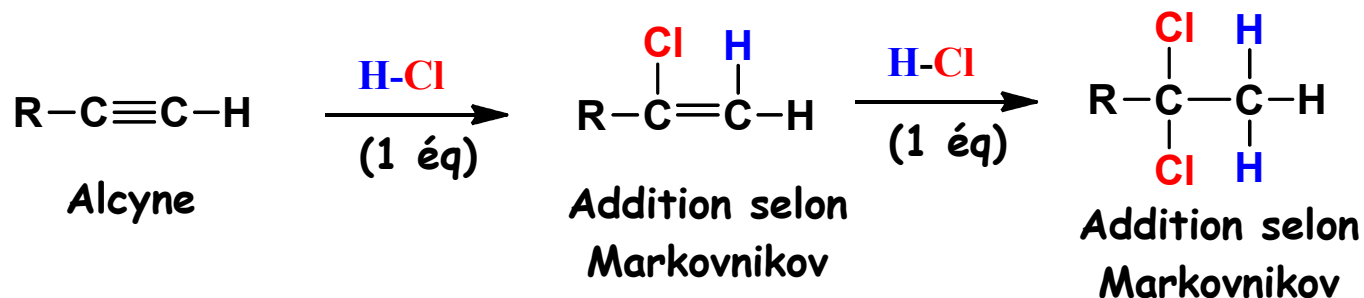
a) Halogénéation (addition de dihalogène X_2):

❖ On obtient un tetrahalogénoalcane par additions successives d'une 1^{ère} puis d'une seconde molécule dihalogène X_2 ($X=Cl, Br$ ou I).



b) Addition de dihalogénures d'hydrogène ($H-X$)

❖ Cette réaction s'effectue selon la règle de Markovnikov ,

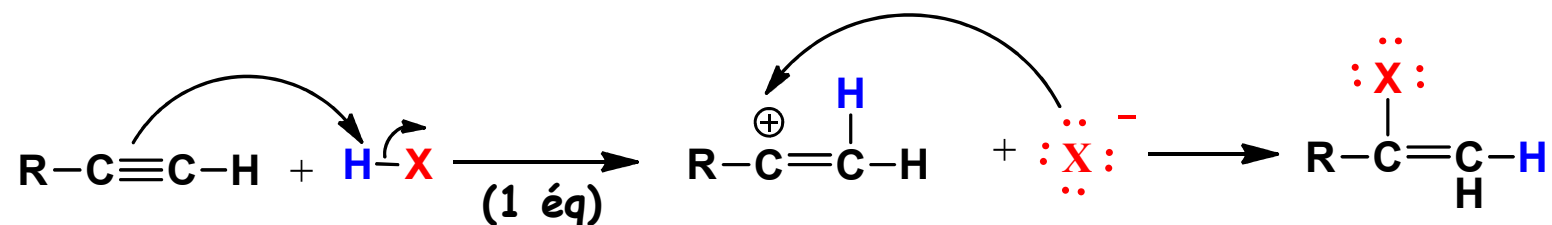


I-3- 4-Réactivité des alcynes:

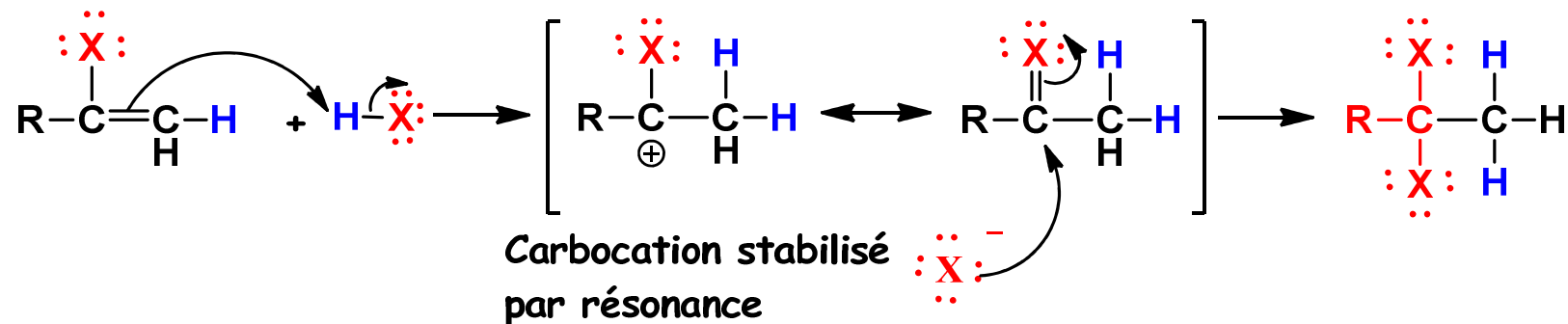
b) Addition de dihalogénures d'hydrogène (H-X):

➤ Mécanisme:

-Première étape:



-Deuxième étape:

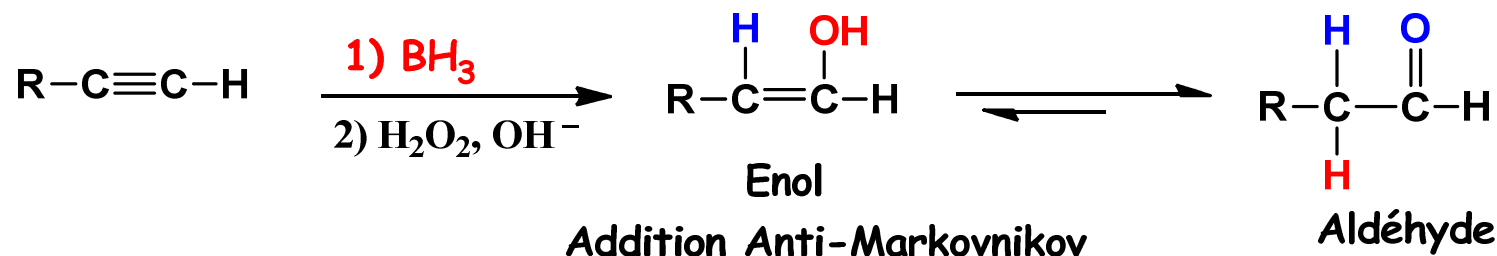
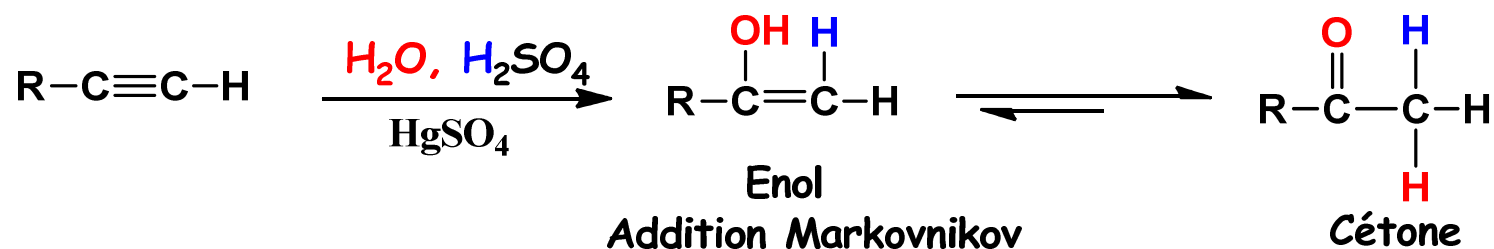


I-3- 4-Réactivité des alcynes:

c) Hydratation et hydroboration-oxydation:

❖ La réaction d'hydratation sur les alcynes consiste à utiliser le sulfate mercurique (HgSO_4) comme catalyseur avec une quantité catalytique d'acide sulfurique (H_2SO_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*.

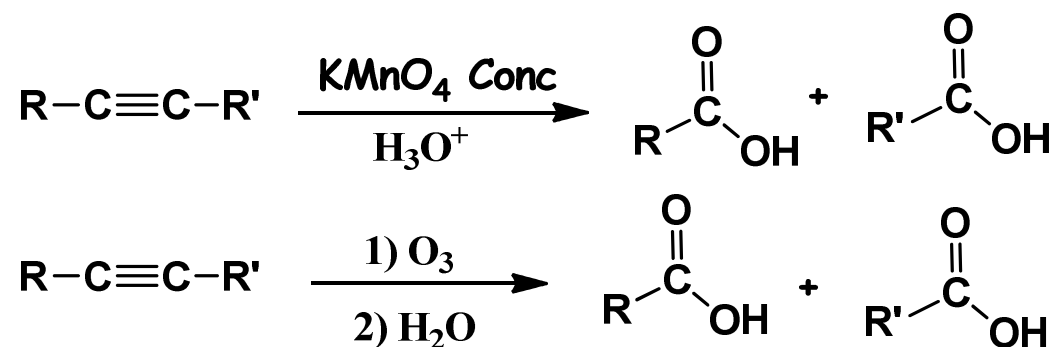


I-3- 4-Réactivité des alcynes:

d) Oxydation:

❖ Le permanganate de potassium concentré en milieu acide (KMnO_4 , H_2O^+) et l'ozonolyse (O_3 , H_2O) des alcynes conduisent à la coupure de la liaison triple ce qui mène à la synthèse de deux fonctions acides carboxyliques.

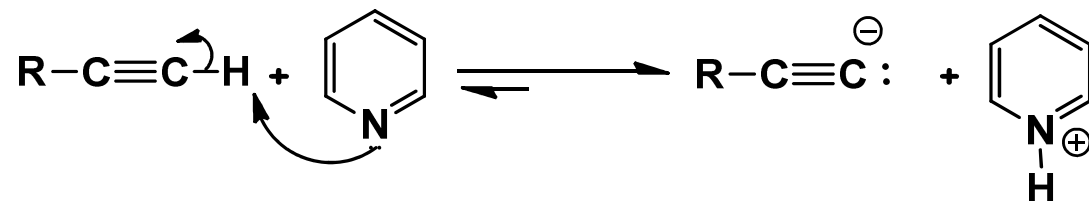
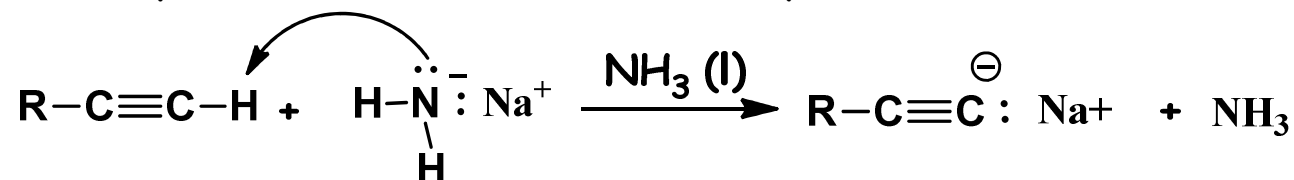
❖ Le $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ ne peut être employé car il est un oxydant moins fort que le KMnO_4 .



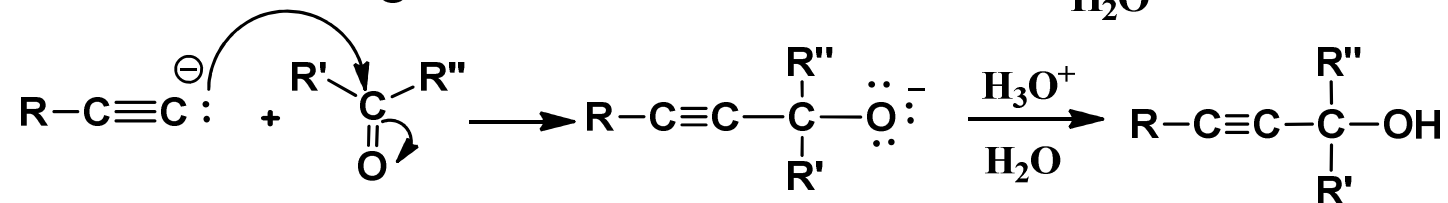
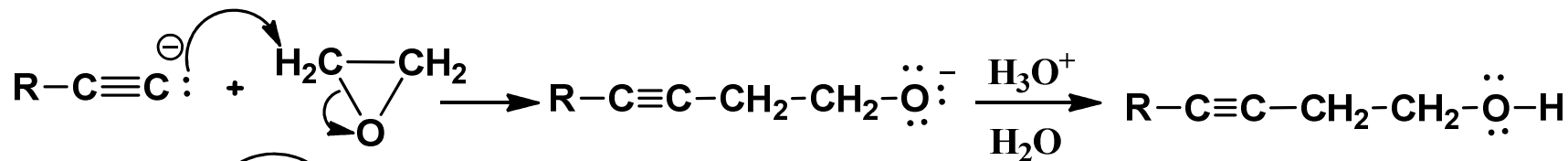
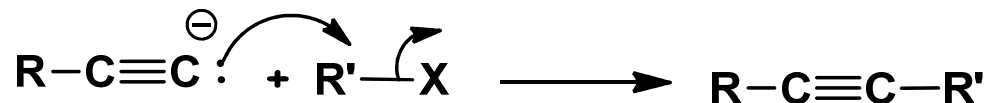
I-3- 4-Réactivité des alcynes:

d) Action des bases sur les alcynes terminaux: $R-C\equiv C-H$

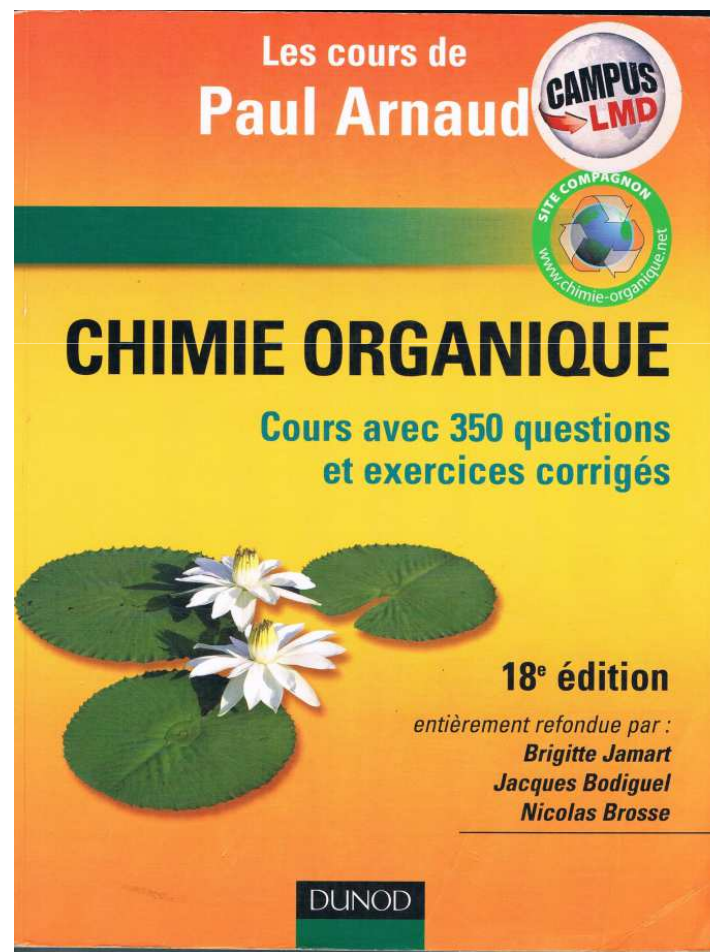
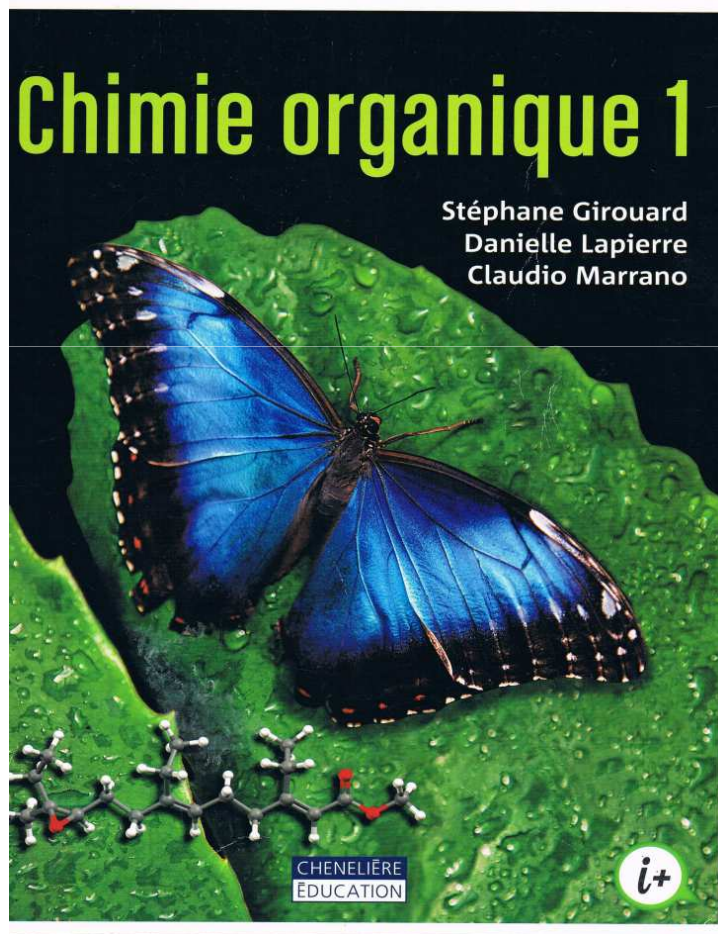
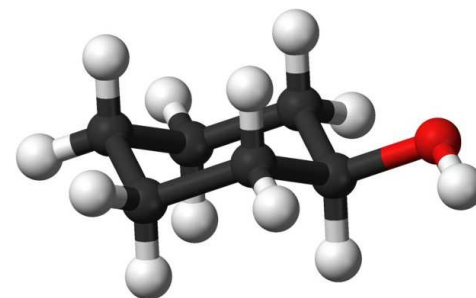
❖ Le pKa de la plupart des alcynes vrais est situé entre 21 - 26 ; ils sont donc rapidement déprotonés conduisant en acétylure.



❖ Quelques exemples de réactivité des acétylures



Références:



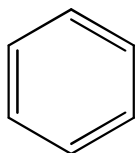
Chapitre II

II- Les arènes

II-1-Définition et aromaticité:

❖ Les arènes sont des hydrocarbures aromatiques insaturés. Le terme aromaticité s'applique à tous les composés qui respectent la règle établie par *Erich Hückel*. Cette règle stipule que pour qu'un composé soit aromatique, il doit:

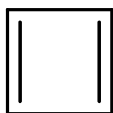
- 1- être cyclique
- 2- Possède des doubles liaisons alternées.
- 3- Obéît à la règle de Hückel il comprend $4n+2$ électrons délocalisés (π ou doublet libre) où $n=0, 1, 2, 3...$ (nombre entier)



Le benzène possède 6 électrons = $4n+2 \rightarrow n=1$

Erich Hückel

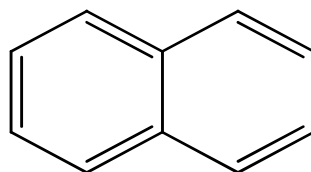
➤ *Exemple:*



Cyclobuta-1,3-diene

4 e- π ($n=1/2$)

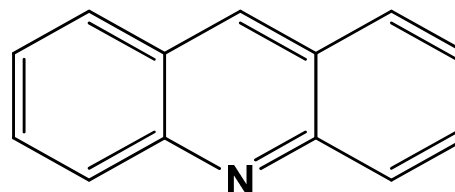
non aromatique



Naphtalène

10 e- π ($n=2$)

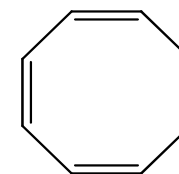
aromatique



Acridine

14 e- π ($n=3$)

aromatique



Cyclooctatétrène

8 e- π ($n=1,5$)

non aromatique

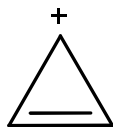
Chapitre II

II- Les arènes

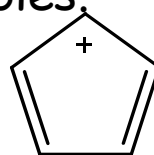
II-1-Définition et aromaticité:

❖ Pour que les doublets électrons libres puissent participer à l'aromaticité, il faut qu'il soient conjugués à des liaisons doubles.

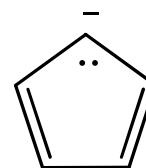
Ions



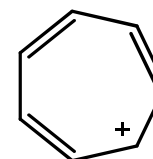
2 électrons
 π
Aromatique
($n=0$)



4 électrons
 π
Non aromatique
($n=1/2$)

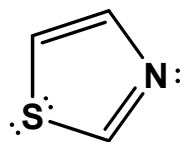


4 électrons
+ 2e⁻ libres
Aromatique
($n=1$)

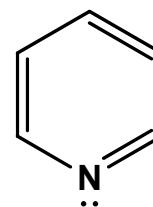


6 électrons
 π
Aromatique
($n=1$)

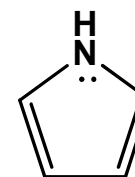
Hétéroatomes



4 électrons
+ 2e⁻ libres
Aromatique
($n=1$)



6 électrons
 π
Aromatique
($n=1$)



4 électrons
+ 2e⁻ libres
Aromatique
($n=1$)

Chapitre II

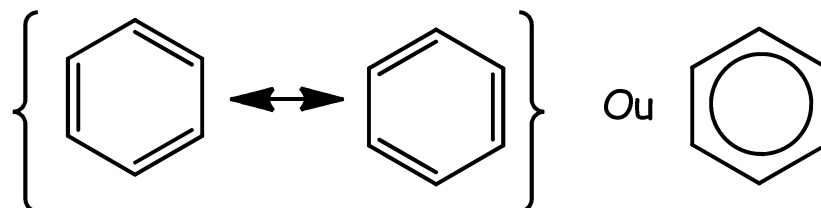
II- Les arènes

II-2-Propriétés physiques des composés aromatiques:

- Ils sont insolubles dans l'eau.
- Selon leur masse moléculaire, les arènes sont liquides ou solides à température ordinaire (benzène: $F = 5,5^{\circ}\text{C}$, $Pb = 80^{\circ}\text{C}$).
- Ils peuvent être de très bons solvants organiques (benzène et toluène pour les corps gras et le caoutchouc...)
- Ils ont souvent des odeurs très marquées, le naphthalène ainsi que le benzène ont des caractéristiques.
- En RMN ^1H , on observe un déplacement chimique autour de 7 ppm.

II-3-Les composés benzéniques:

❖ La molécule de benzène de formule brute C_6H_6 a une structure bien particulière, elle est cyclique, plane et hexagonale. Les six atomes de carbones sont de type AX_3 et hybridés sp^2 , sont délocalisés sur l'ensemble du cycle.

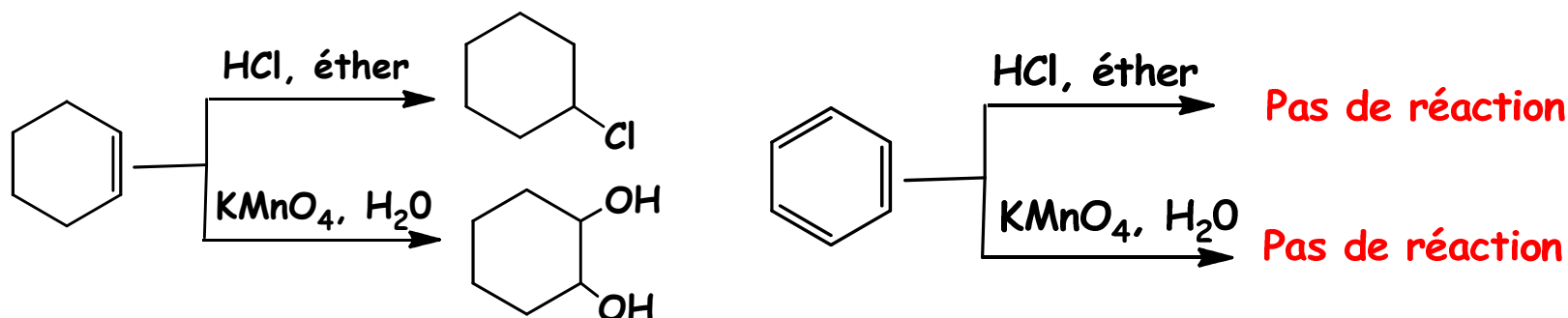


Chapitre II

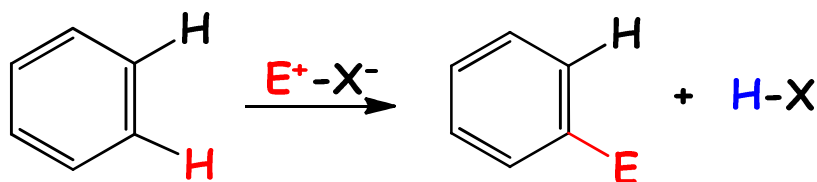
II- Les arènes

II-3-1-Réactivité du benzène

❖ Due à la délocalisation des électrons π qui stabilise la molécule, le benzène est moins réactif, il n'effectue aucune réaction d'addition, de réduction ou d'oxydation selon les conditions typiques des alcènes et des alcynes.



❖ Par contre, les réactions **de substitution** sont faciles. Le remplacement d'un H du cycle par un autre atome ou groupe d'atomes ne modifie pas la structure électronique du noyau, et ne fait pas perdre à la molécule sa stabilité, tel que la plupart de ces substitutions sont électrophiles, en raison de la forte densité électronique du cycle.



II-3-1-Réactivité du benzène

II-3- 4- 1- Première substitution électrophile aromatique S_EAr :

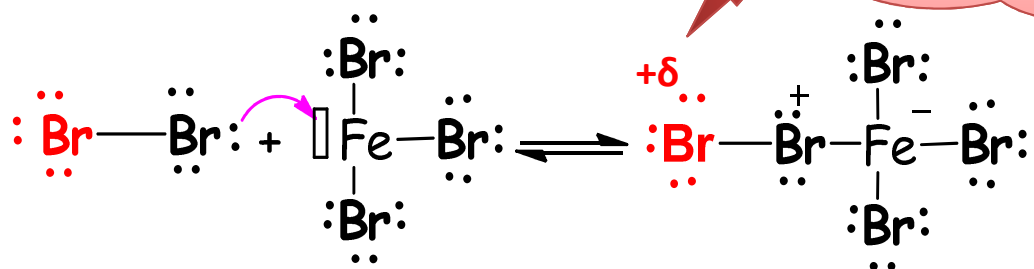
❖ La substitution électrophile aromatique est une réaction d'échange d'un atome d'hydrogène fixé au cycle benzénique par un réactif déficient en électron (électrophile E^+).

❖ Pour une réaction de bromation, Par exemple; un catalyseur ($FeBr_3$) doit être présent dans le milieu en tant qu'acide de Lewis, il forme un complexe avec l'halogène puis il active le brome.

➤ Mécanisme général de la substitution électrophile aromatique:

❖ Le mécanisme de réaction de bromation par exemple se décompose en deux étapes:

Etape 1: Préparation de l'électrophile



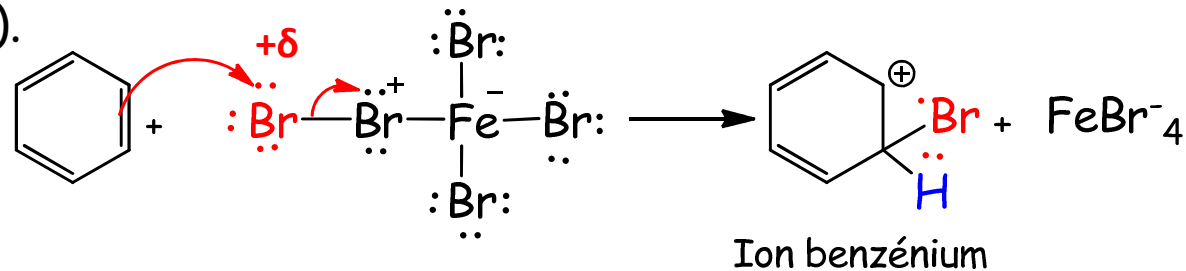
II-3-1-Réactivité du benzène

II-3- 4- 1- Première substitution électrophile aromatique S_EAr :

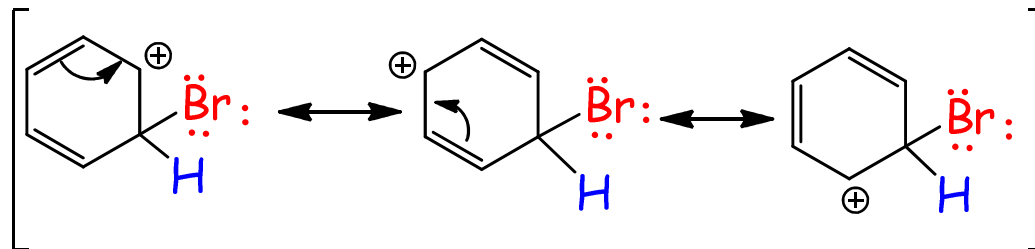
➤ Mécanisme général de la substitution électrophile aromatique:

Etape 2: Substitution électrophile

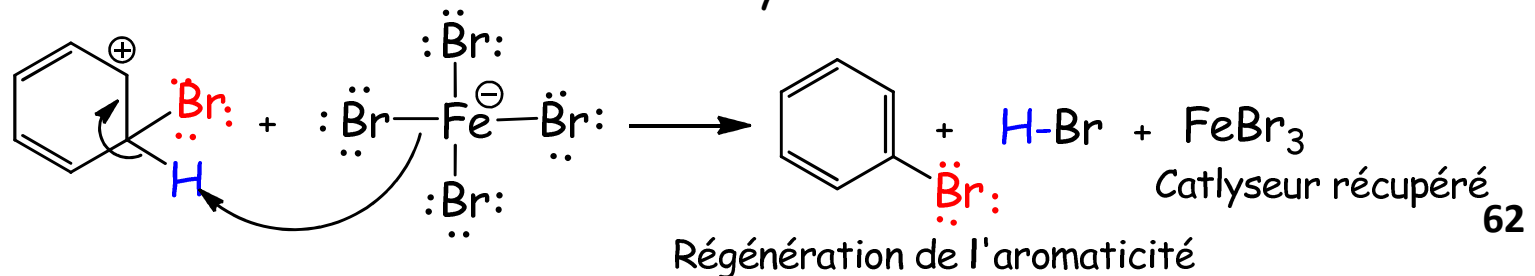
a) Le benzène agit comme un bon nucléophile (riche en électron) sur l'électrophile (pauvre en électron).



Stabilisation de l'intermédiaire réactionnel par résonance



b) Régénération de l'aromaticité et du catalyseur



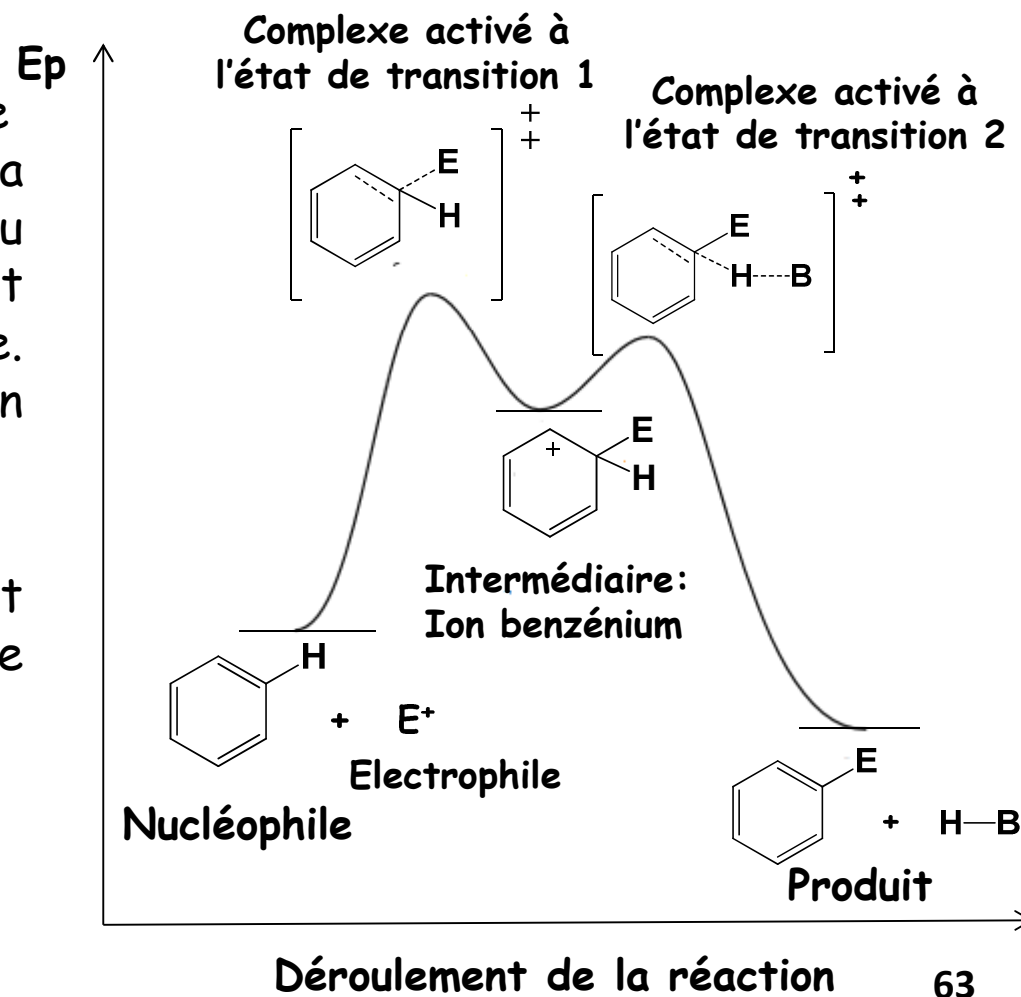
II-3-1-Réactivité du benzène

II-3- 4- 1- Première substitution électrophile aromatique S_EAr :

➤ Aspect énergétique de la réaction de substitution électrophile aromatique:

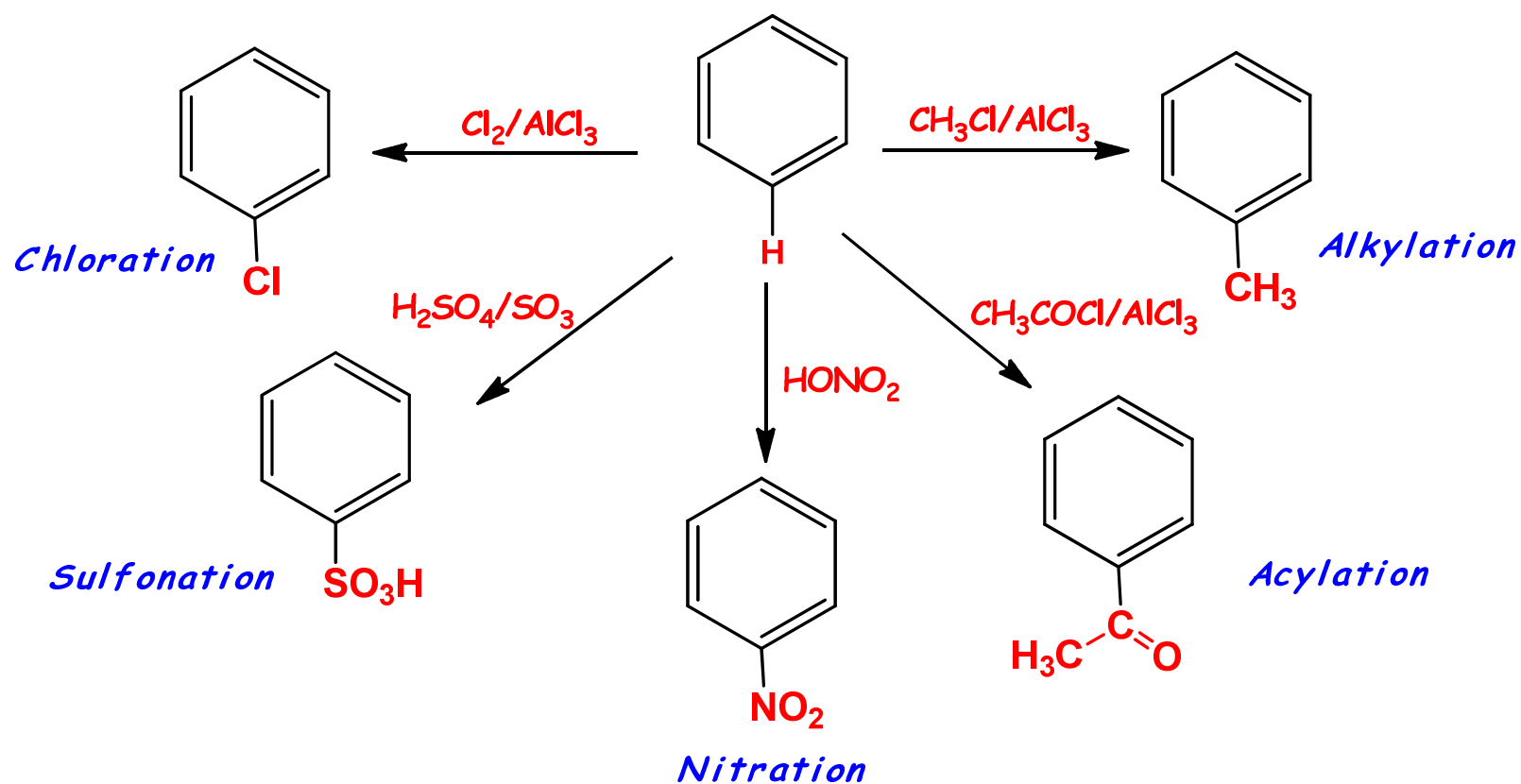
✓ La première étape c'est une étape lente qui détermine la vitesse de la réaction, elle est endothermique au cours de laquelle l'électrophile est ajouté et l'aromaticité est perdue. Menant à la formation d'un carbocation stabilisé par résonance.

✓ La deuxième étape est rapide et exothermique, car elle régénère l'aromaticité.



II-3-1-Réactivité du benzène

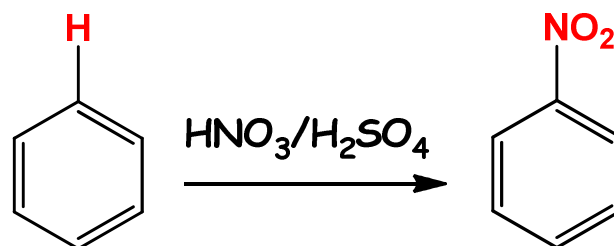
II-3- 4- 1- Première substitution électrophile aromatique S_EAr :



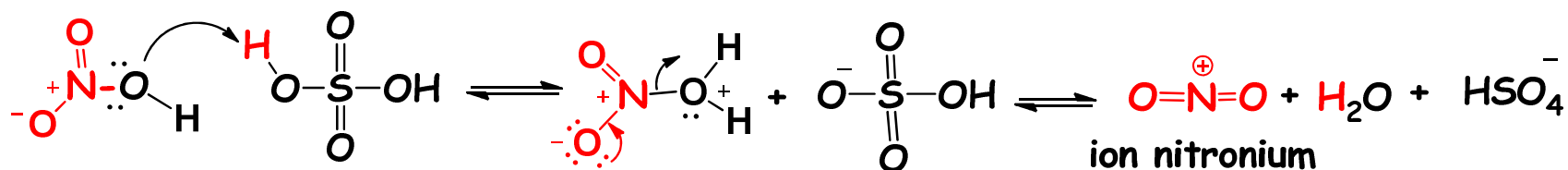
II-3-1-Réactivité du benzène

II-3- 4- 1- Première substitution électrophile aromatique S_EAr :

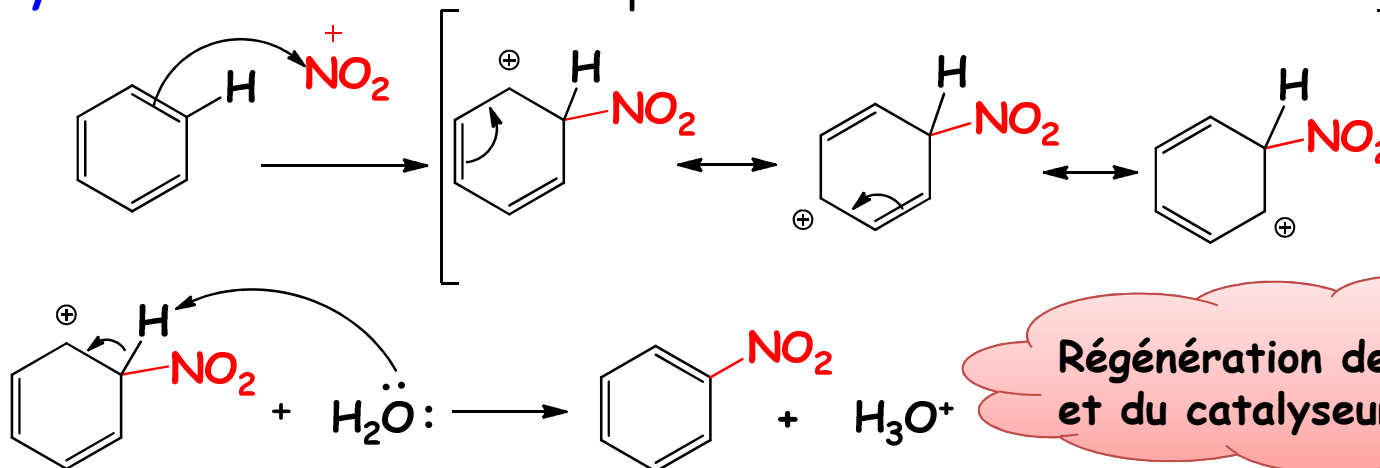
α -Nitration:



Etape 1: Préparation de l'électrophile NO_2^+



Etape 2: Substitution électrophile

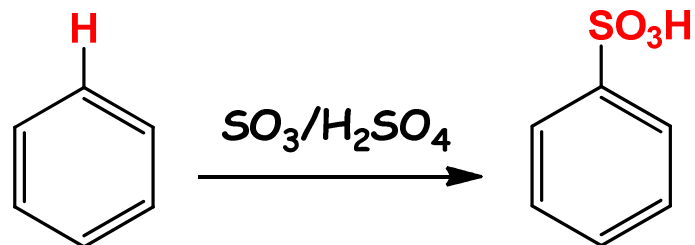


Régénération de l'aromaticité
et du catalyseur.

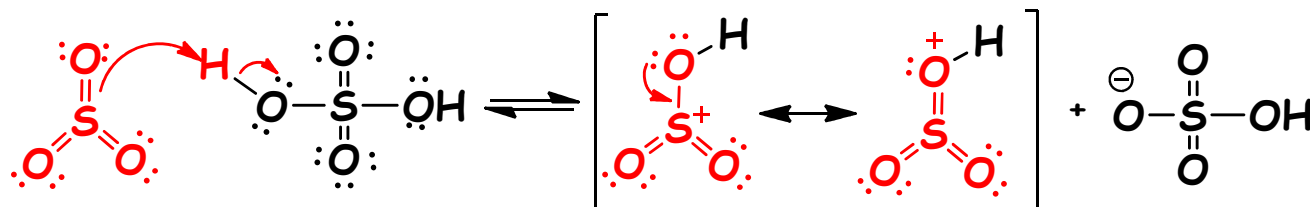
II-3-1-Réactivité du benzène

II-3- 4- 1- Première substitution électrophile aromatique S_EAr :

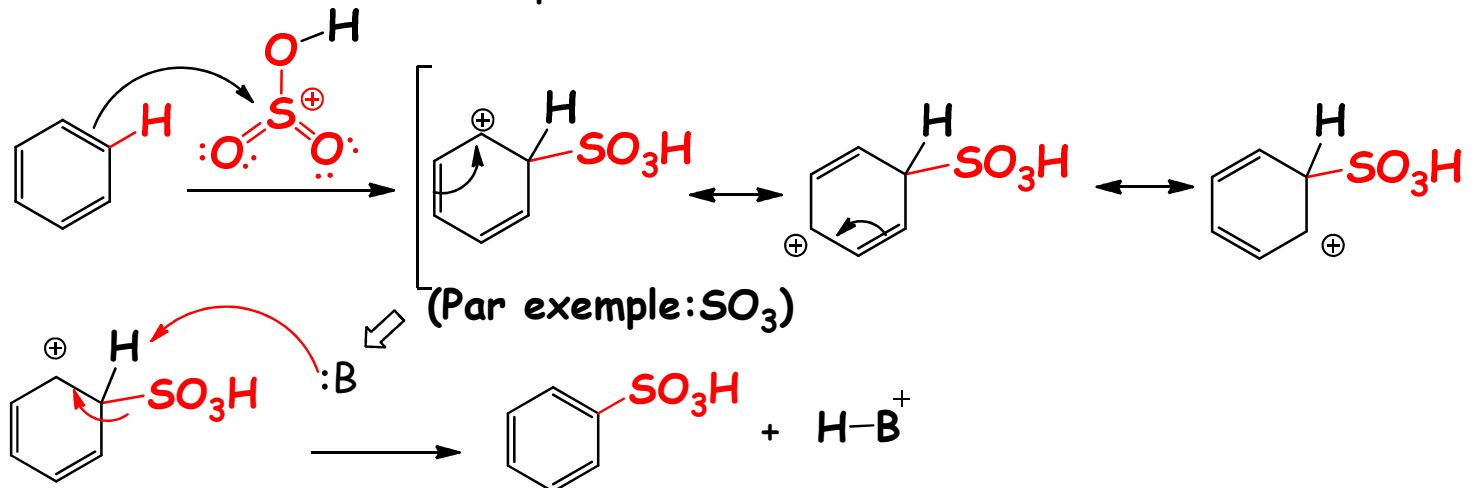
b- Sulfonation:



Etape 1: Préparation de l'électrophile SO_3H^+



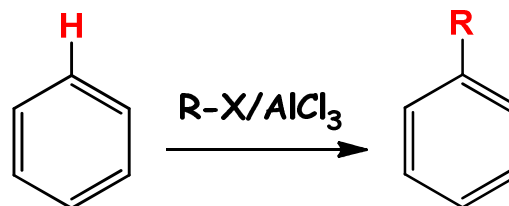
Etape 2: Substitution électrophile



II-3-1-Réactivité du benzène

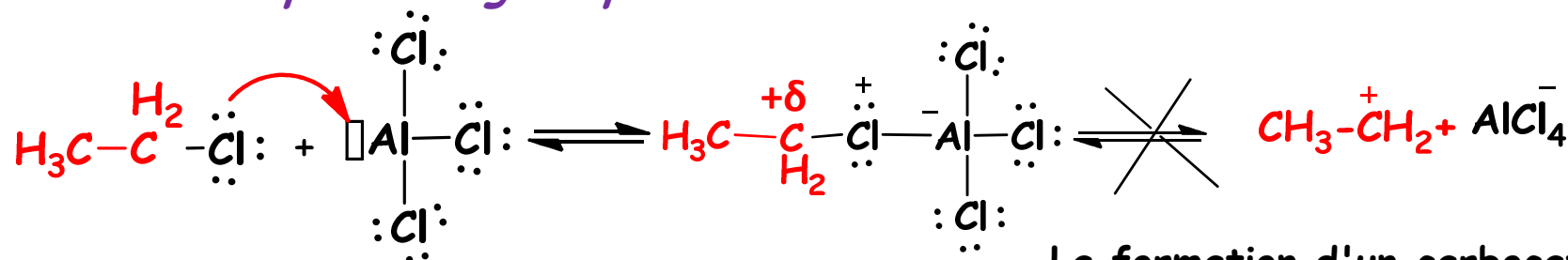
II-3- 4- 1- Première substitution électrophile aromatique S_EAr:

c. Alkylation de Friedel-Crafts:



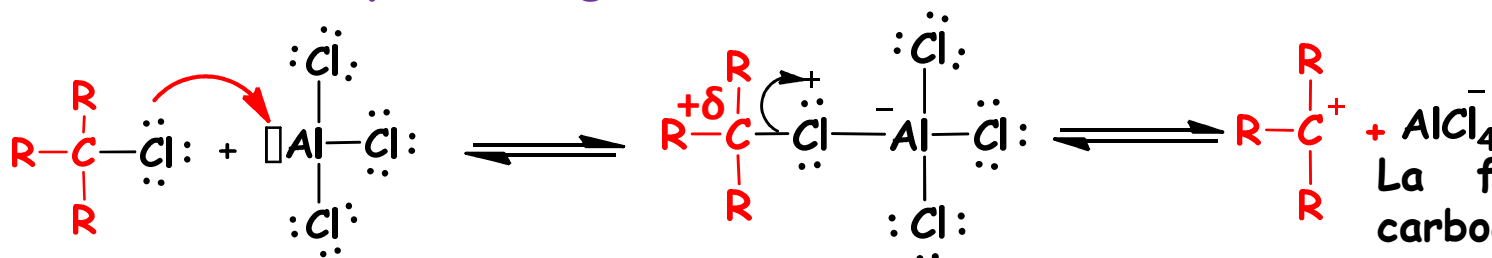
Etape 1: Préparation de l'électrophile R⁺

- Pour un composé halogéné primaire:



La formation d'un carbocation primaire est très instable

- Pour un composé halogéné tertiaire ou secondaire:



La formation d'un carbocation tertiaire est très stable

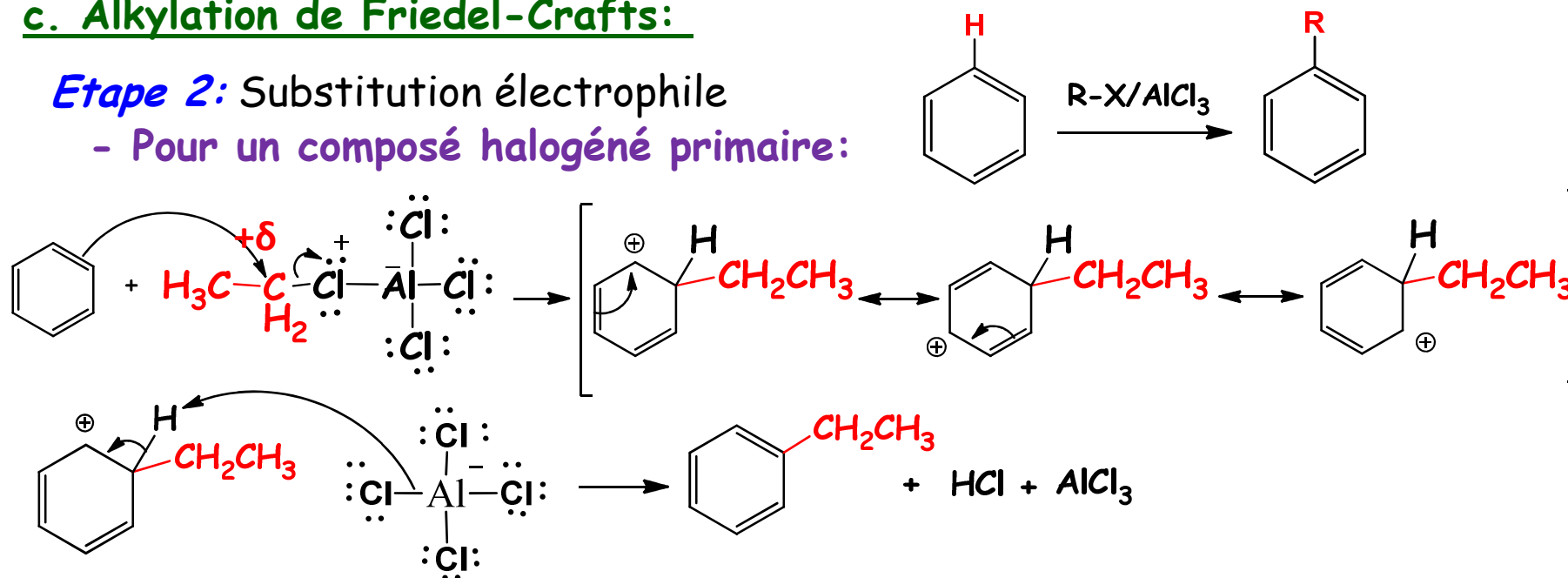
II-3-1-Réactivité du benzène

II-3- 4- 1- Première substitution électrophile aromatique S_EAr :

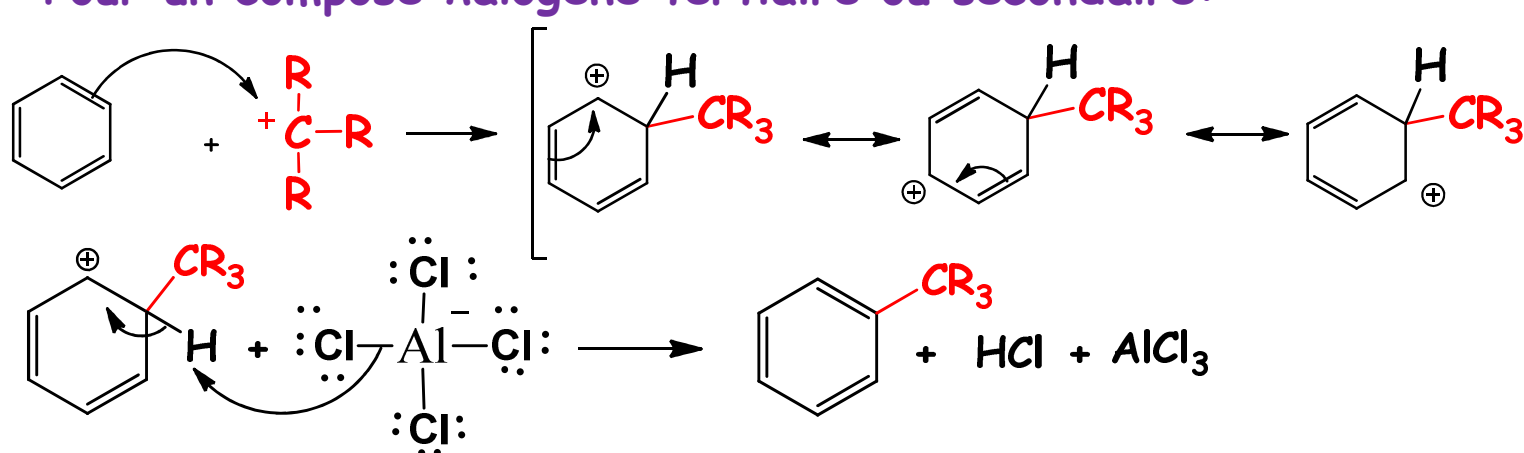
c. Alkylation de Friedel-Crafts:

Etape 2: Substitution électrophile

- Pour un composé halogéné primaire:



- Pour un composé halogéné tertiaire ou secondaire:

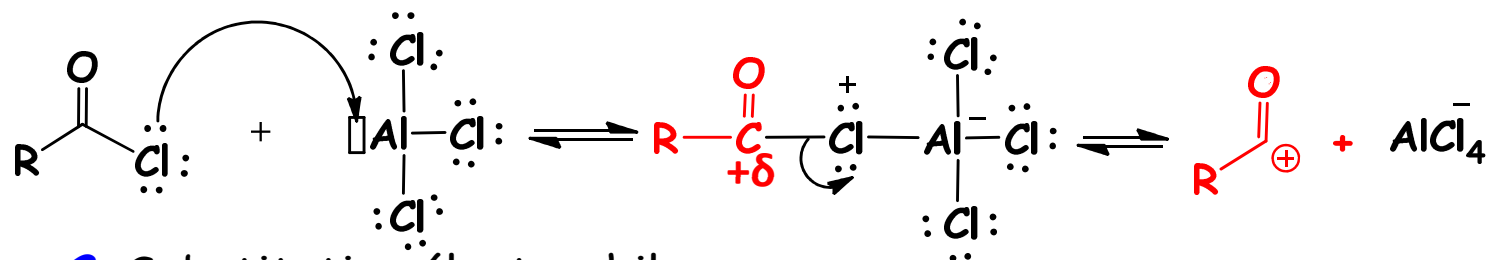
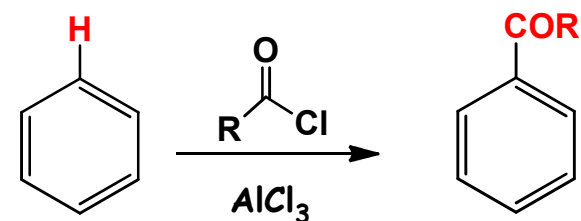


II-3-1-Réactivité du benzène

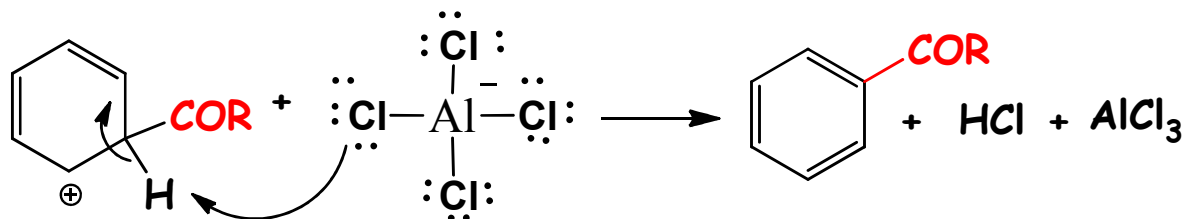
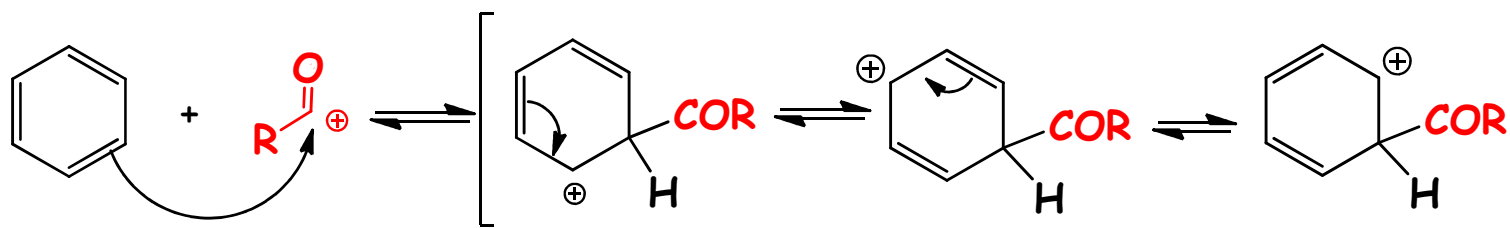
II-3- 4- 1- Première substitution électrophile aromatique S_EAr :

d. Acylation de Friedel-Crafts:

Etape 1: Préparation de l'électrophile RCO^+



Etape 2: Substitution électrophile

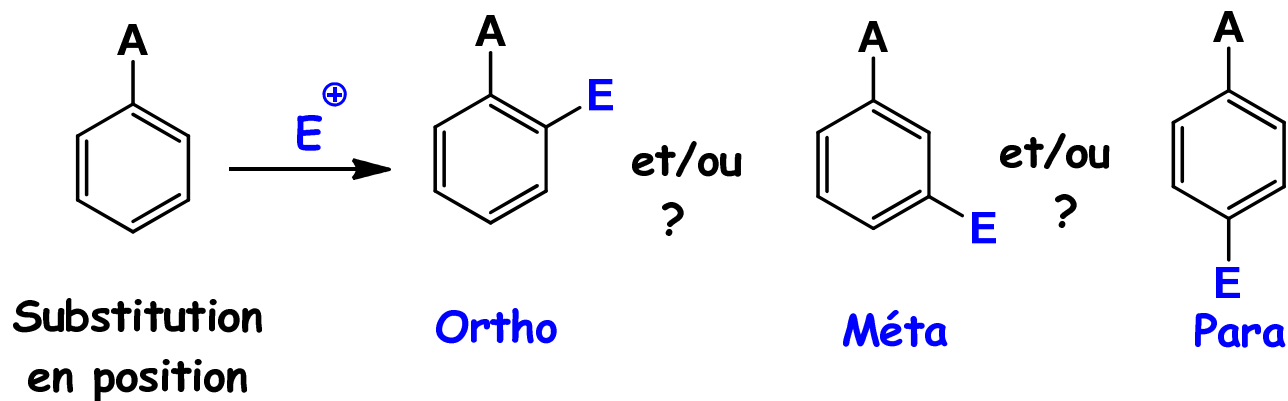


II-3-1-Réactivité du benzène

II-3- 4- 2- Seconde substitution électrophile aromatique S_EAr :

❖ La seconde substitution est régiosélective, son orientation préférentielle dépend de la nature du substituant qui est déjà sur la cycle.

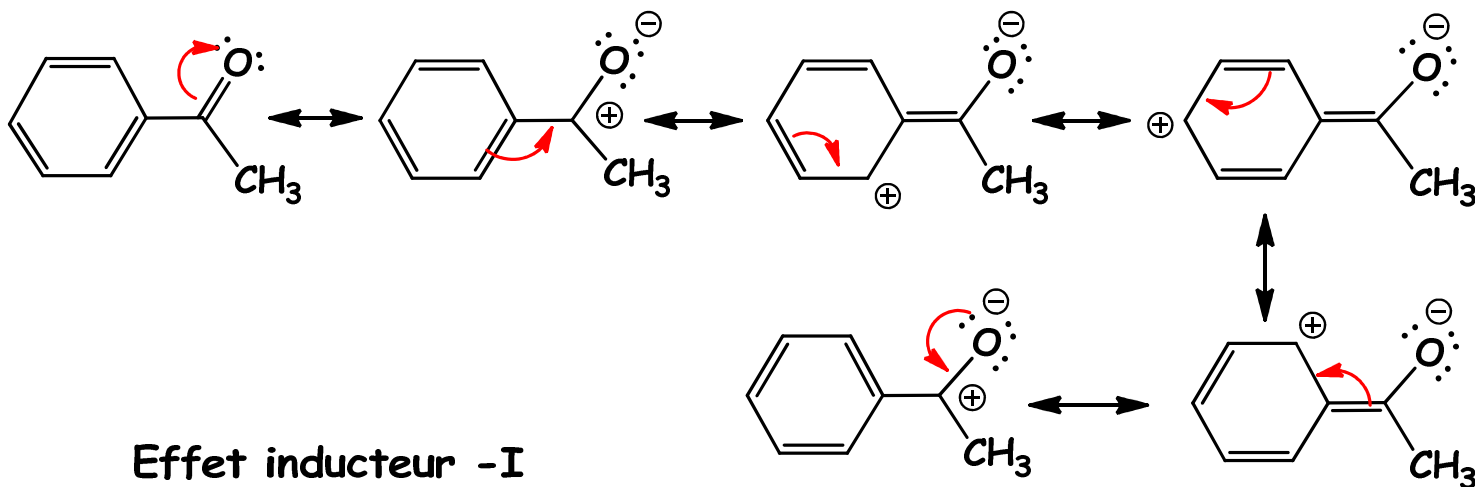
- La problématique peut donc se résumer par:



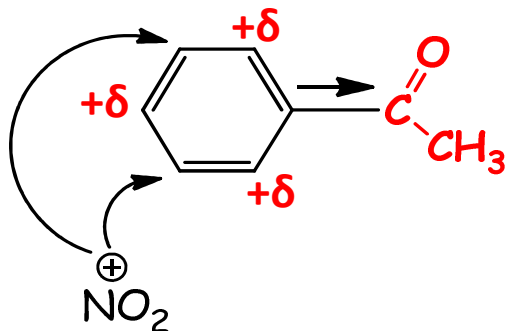
II-3-1-Réactivité du benzène

II-3- 4- 2- Seconde substitution électrophile aromatique S_EAr :

a) Effet mésomère électroattracteur -M:



Effet inducteur -I

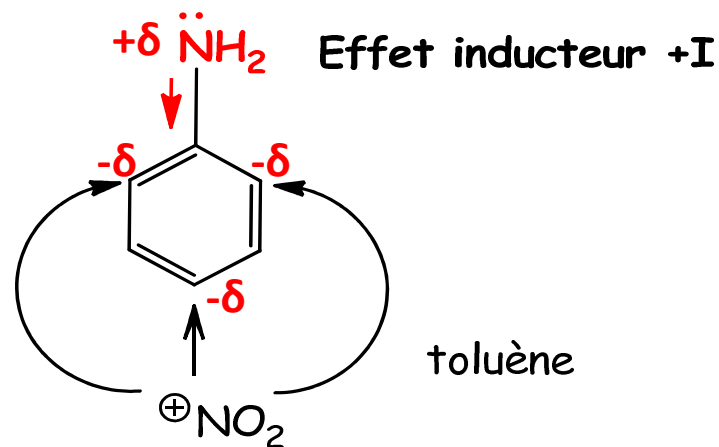
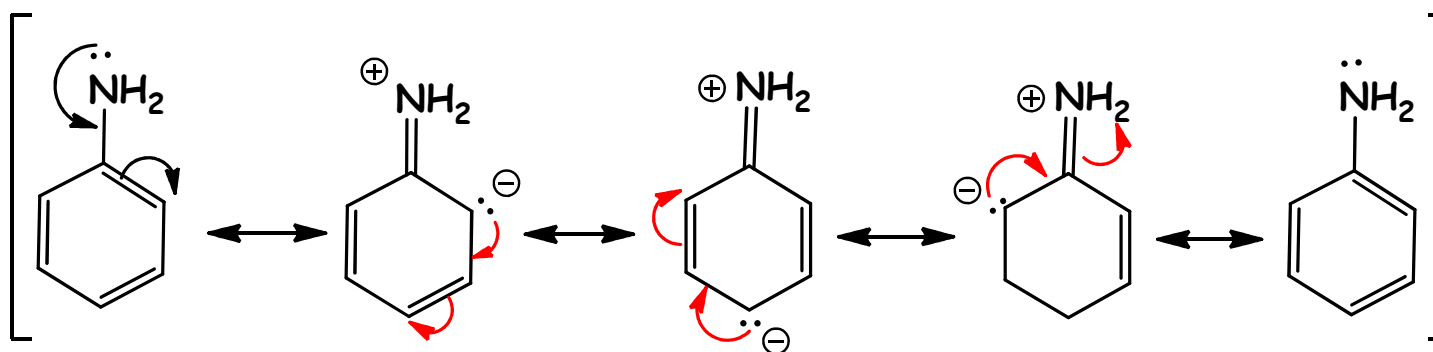


Attaques en positions méta

II-3-1-Réactivité du benzène

II-3- 4- 2- Seconde substitution électrophile aromatique S_EAr :

b) Effet mésomère électrodonneur +M:



réactif électrophile
Attaques en positions ortho et
para

II-3-1-Réactivité du benzène

II-3- 4- 2- Seconde substitution électrophile aromatique S_EAr :

Substituants activants et désactivants :

❖ Il existe donc deux groupes de substituants:

➤ *Substituants ortho/para-orienteurs (qui possèdent un effet électrodonneur):*

✓ **Activants forts:** enrichissent le cycle aromatique par effet mésomère donneur: **-OH, -NH₂, -OR.**

✓ **Activants faibles:** enrichissent le cycle aromatique par effet inductif donneur: **-R** (groupes alkyles).

✓ **Désactivants faibles:** appauvrit le cycle aromatique par effet inductif attracteur **-F, -Cl, -Br, -I** (halogènes)

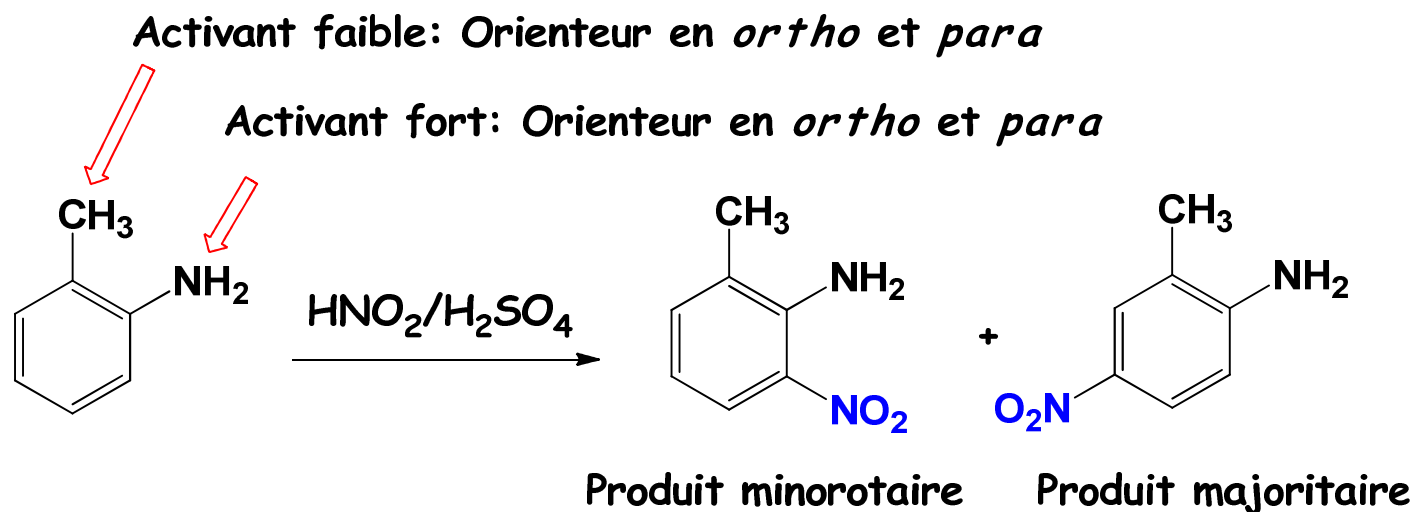
➤ *Substituants méta-orienteurs (qui possèdent un effet électroattracteur):*

✓ **Désactivants forts:** appauvrit le cycle aromatique par effet mésomère attracteur **-NO₂, -SO₃H, -COOH, -CH=O, -CO-R, -CN.**

II-3-1-Réactivité du benzène

II-3-4-3-Troisième substitution électrophile aromatique S_EAr :

❖ Si un cycle contient deux ou plusieurs substituants, celui le plus activant qui oriente la position d'un nouveau substituant.



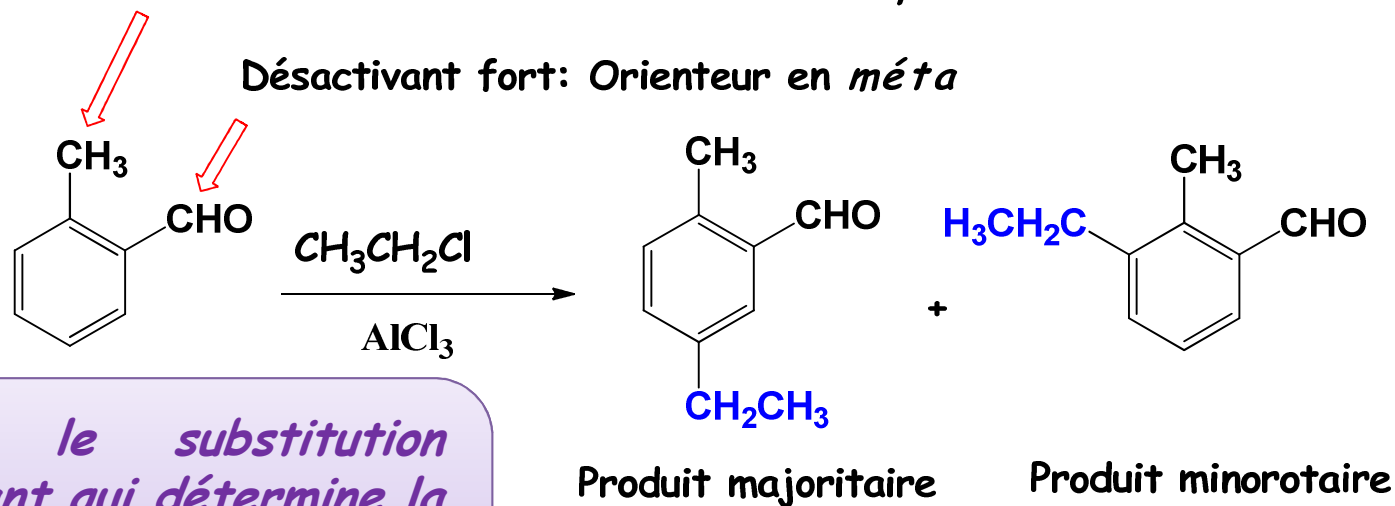
Le produit majoritaire est celui sur lequel le nouveau substituant se fixe en position Para ra rapport à l'activant fort, car il y a moins d'encombrement stérique.

II-3-1-Réactivité du benzène

II-3-4-3-Troisième substitution électrophile aromatique S_EAr :

Activant faible: Orienteur en *ortho* et *para*

Désactivant fort: Orienteur en *méta*



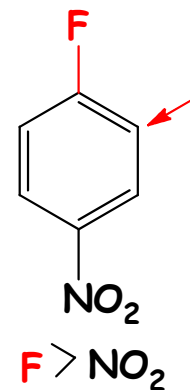
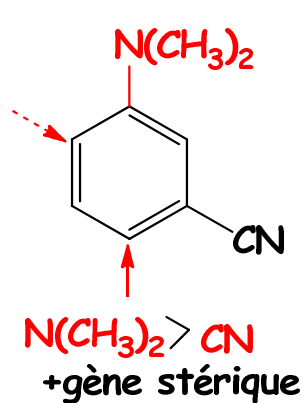
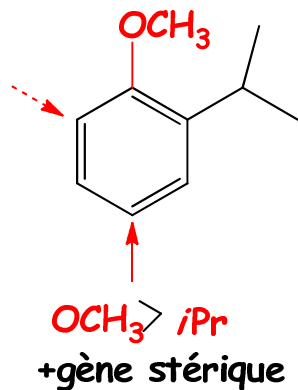
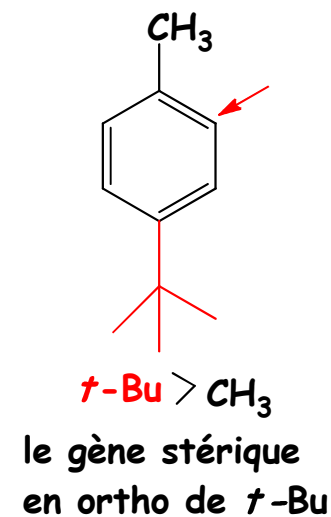
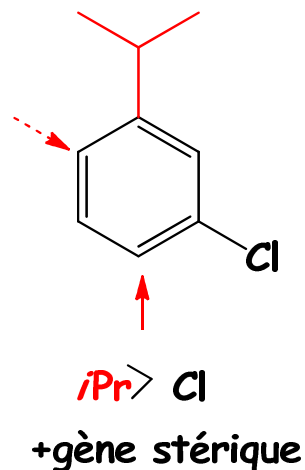
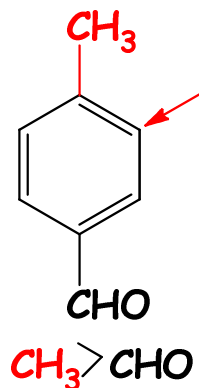
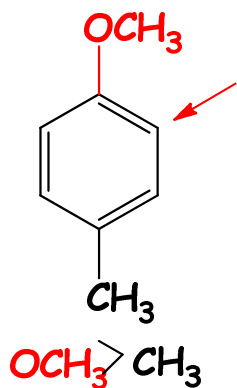
C'est le substituant activant qui détermine la position du nouveau substituant sur le cycle benzénique.

❖ Lorsque deux ou plusieurs substituants sont désactivants sur le même cycle benzénique, celui le moins désactivant qui oriente la position d'un nouveau substituant.

II-3-1-Réactivité du benzène

II-3-4-3-Troisième substitution électrophile aromatique S_EAr :

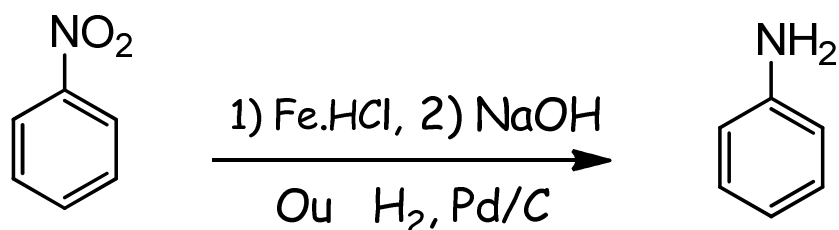
➤ *Exemples:*



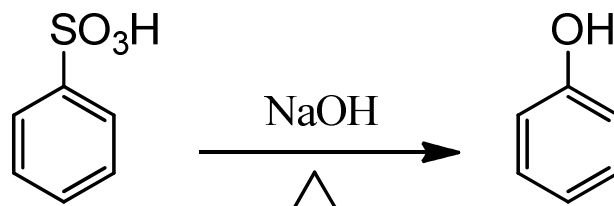
II-3-1-Réactivité du benzène

II-3-4-4-Réactions particulières des composés benzéniques:

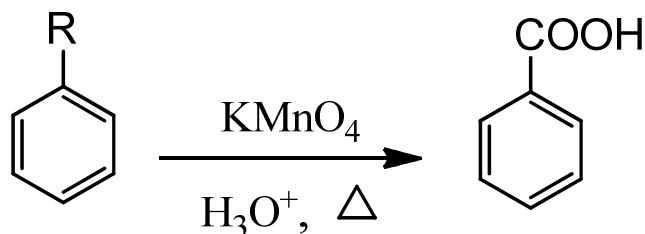
a-Synthèse de l'aniline à partir du nitrobenzène



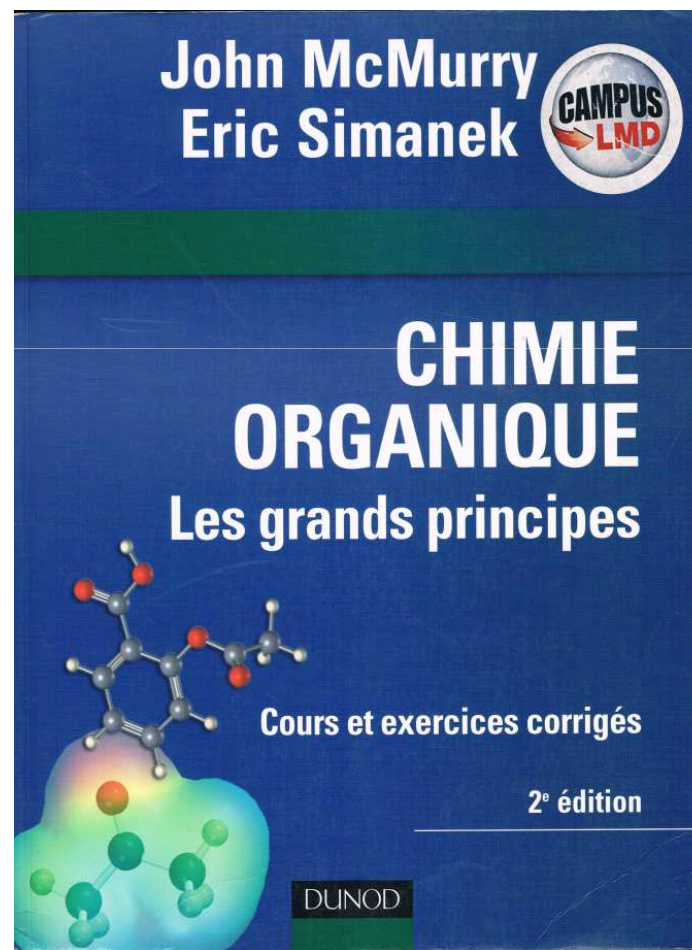
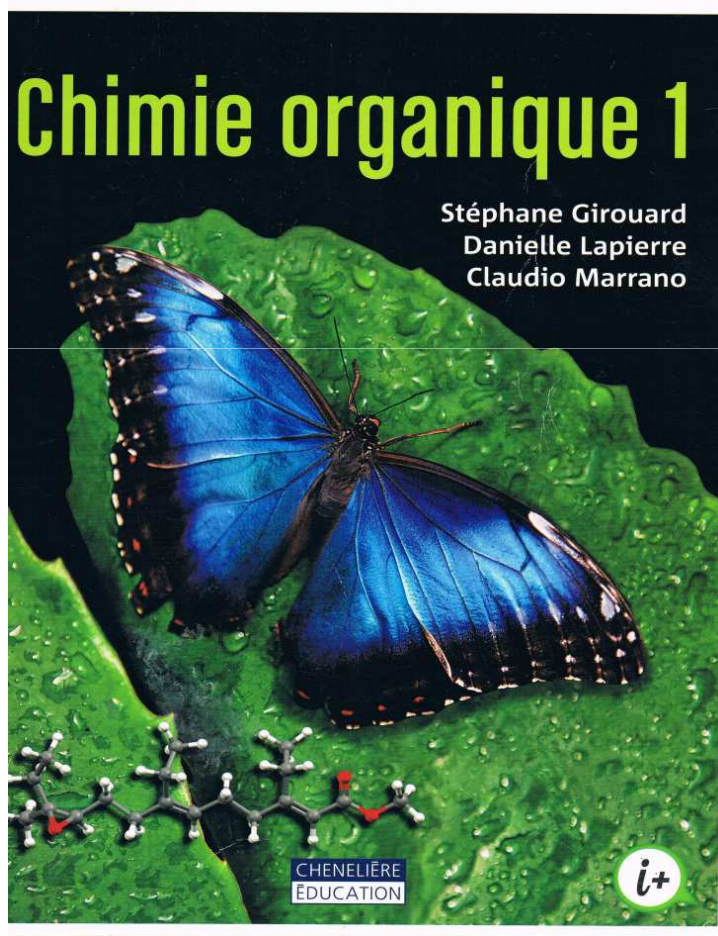
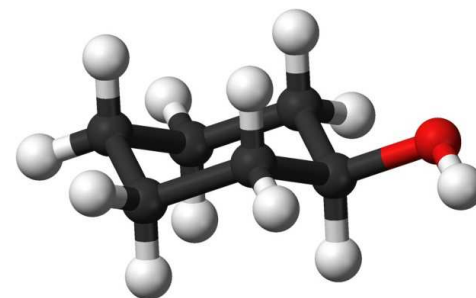
b-Synthèse du phénol à partir de l'acide benzenesulfonique:



c-Oxydation d'un groupement alkyle fixé sur un cycle benzénique (synthèse de l'acide benzoïque):



Références:

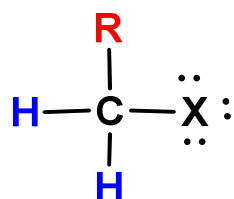


III-1-Les composés halogénés

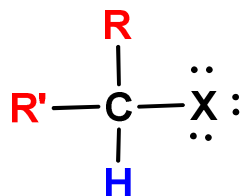
III-1-1- Définition:

❖ Les dérivés halogénés ce sont des composés qui possèdent une liaison Carbone-Halogène: C-X, l'atome X pouvant être un atome de fluor F, de chlore Cl, de brome Br ou d'iode I

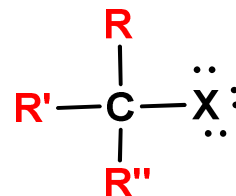
❖ Ils sont regroupés en trois catégories selon le nombre d'atome d'hydrogène lié au carbone portant l'atome d'halogène.



dérivé halogéné
primaire



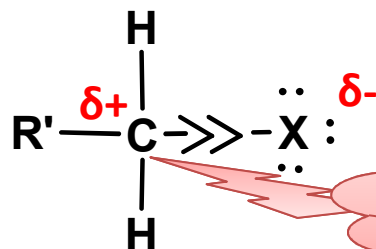
dérivé halogéné
secondaire



dérivé halogéné
tertiaire

X= F, Cl, Br, I
R, R', R''= différents groupements alkyles.

❖ Les halogènes présentent une **forte électronégativité** par rapport à l'atome de carbone, ce qui conduit à une *intense polarisation* de la liaison covalente.



Carbone déficitaire en électrons
Pôle électrophile

III-1-Les composés halogénés

III-1-2- Propriétés physico-chimique des halogénoalcanes:

- ❖ La présence d'une ou de plusieurs liaisons covalentes polaires Carbone-Halogène (C-X) permet de réaliser des interactions intermoléculaires de *Van der Waals*, ce qui augmente la température d'ébullition de la molécule.
- ❖ La température d'ébullition augmente avec la taille de l'halogène, car les interactions attractives de *Van der Waals* sont plus importantes avec des halogènes volumineux.

Formule moléculaire	Masse moléculaire (g/mol)	Point d'ébullition (°C)
CH ₄	16,04	-161,7
CH ₃ F	34,03	-78,4
CH ₃ Cl	50,49	-24,2
CH ₃ Br	94,94	3,6
CH ₃ I	141,94	42,4

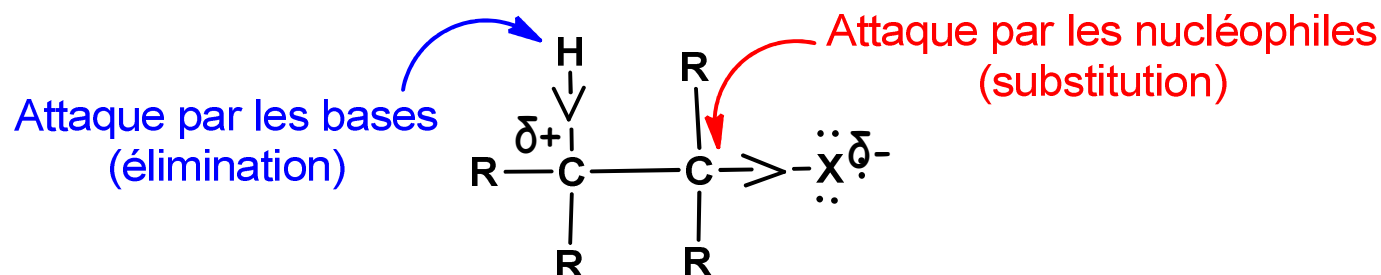
- ❖ Les halogéno-alcanes sont insolubles dans l'eau, mais sont miscibles avec les solvants organiques, tels que: l'alcool, l'éther, le benzène.....ect.

III-1-Les composés halogénés

III-1-2- Propriétés physico-chimique des halogéno-alcanes:

- ❖ Dans la liaison C-X, l'halogène est l'élément le plus électronégatif, et donc porteur de la charge partielle négative δ^- , et le carbone porteur de la charge partielle positive δ^+ .
- ❖ Puisque la taille des atomes de C et de X n'est plus similaire, la liaison est moins forte. La force de la liaison diminue de C-F à C-I, et la longueur de liaison et la réactivité augmentent.

Formule moléculaire	$\Delta\text{En C-X}$	Force de la liaison (Kj/mol)	Longueur de la liaison (pm)
CH_3F	1,43	460	139
CH_3Cl	0,61	356	178
CH_3Br	0,41	297	193
CH_3I	0,11	238	214



III-1-Les composés halogénés

III-1-2- Propriétés physico-chimique des halogénoalcanes:

❖ Soit l'ion hydroxyde est un nucléophile, la réactivité relative de différents composés halogénés est comme suite:

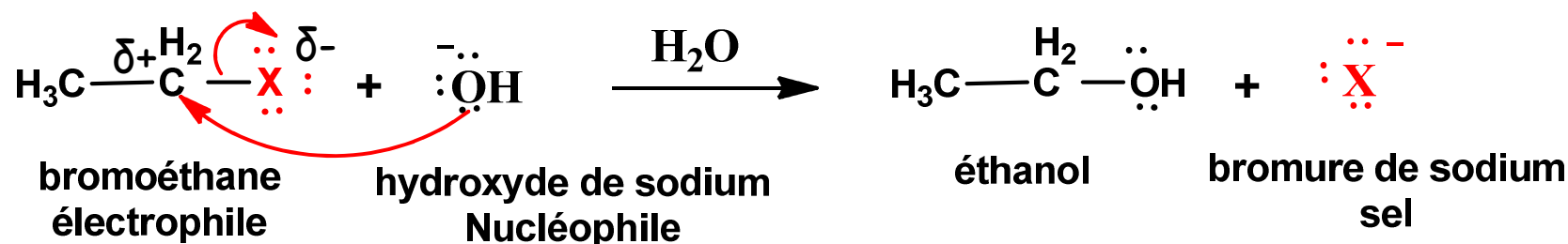
$\text{R}-\text{CH}_2-\text{X} + \text{HO}^- \longrightarrow \text{R}-\overset{\text{H}_2}{\underset{\text{H}_2}{\text{C}}}-\text{OH}_2 + \text{X}^-$	
Subdtrat	Groupe partant
Nature de X-(groupe partant)	Vitesse relative
F-	1
Cl-	200
Br-	10 000
I-	30 000

III-1-Les composés halogénés: III-1-3-Réactivité:

III-1-3-1-Substitution nucléophile (SN):

❖ Les réactions de substitution nucléophile consistent à remplacer sur le carbone tétraédrique, le nucléophile X- par un autre nucléophile Nu-.

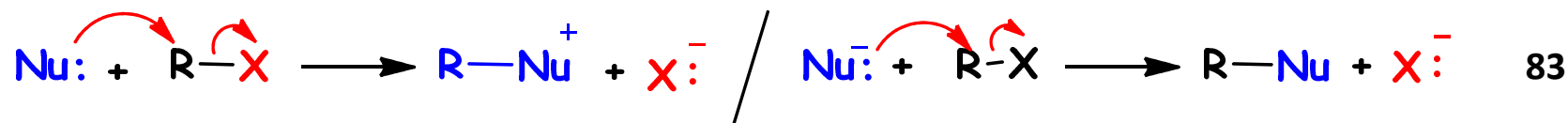
- Le bilan global de ce type de réaction peut se schématiser par:



❑ Utilisation d'un nucléophile fort/faible:

❖ La substitution nucléophile se déroule généralement à basse température, elle peut être réalisée à partir d'un nucléophile fort ou faible:

- ✓ Un nucléophile fort donne un produit électriquement neutre.
- ✓ Un nucléophile faible donne un produit chargé positivement subit par la suite une déprotonation. La seule exception à cette règle est la fonction amine (NH₃, RNH₂ ou R₂NH) qui est nucléophile relativement fort.



III-1-Les composés halogénés:

III-1-3-Réactivité:

III-1-3-1-Substitution nucléophile (SN):

□ Utilisation d'un nucléophile fort/faible:

❖ En réalité, la réaction de substitution nucléophile est réversible, l'équilibre dépend de la force du nucléophile et de celle de l'ion halogénéation X⁻.

❖ Pour déplacer l'équilibre vers la droite, il doit:

- Le nucléophile est plus fort que le groupe partant.
- Selon le principe de Châtelier, un large excès du réactif peut être employé.
- Retirer l'un ou l'autre des produits au fur et à mesure de sa formation.

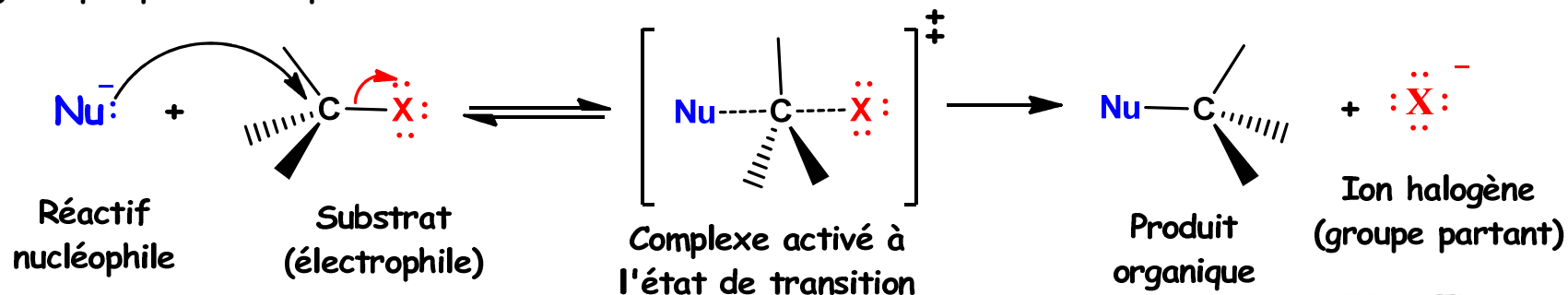
Note: On peut citer les anions halogénures comme groupes partants avec l'ordre suivant: I⁻ > Br⁻ > Cl⁻ >> F⁻.

III-1-Les composés halogénés: III-1-3-Réactivité:

a) Substitution nucléophile binomoléculaire SN_2 :

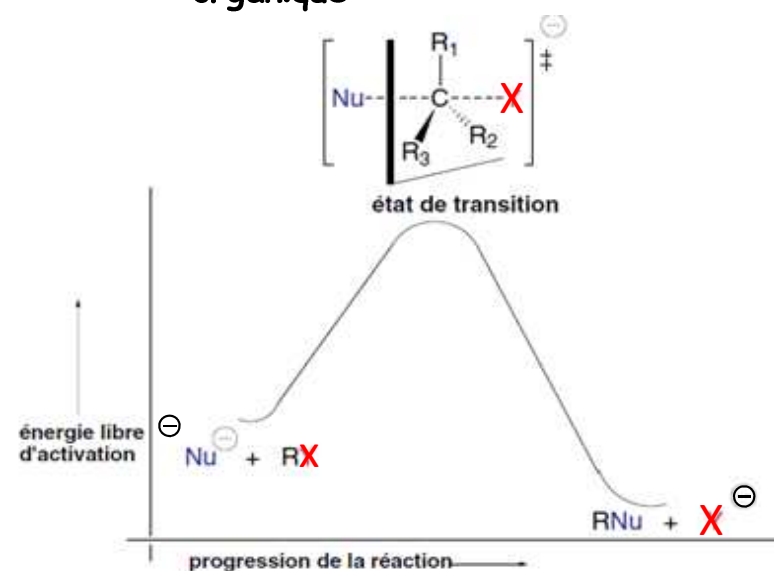
➤ Mécanisme d'une substitution nucléophile d'ordre 2 SN_2

- Une réaction SN_2 se fait *en une seule étape* sans intermédiaire, le nucléophile attaque le substrat du côté opposé selon une direction à 180° par rapport au groupe partant pour établir une nouvelle liaison..



- Pour cette réaction, il s'agit d'un mécanisme bimoléculaire, car la vitesse de réaction dépend de la concentration des deux réactifs: le nucléophile et l'halogénoalcane, d'où l'origine du 2^{ème} ordre dans SN_2 .

❖ La vitesse de la réaction SN_2 est de deuxième ordre, avec la loi: $v = k[R-X]^1[Nu]^1$



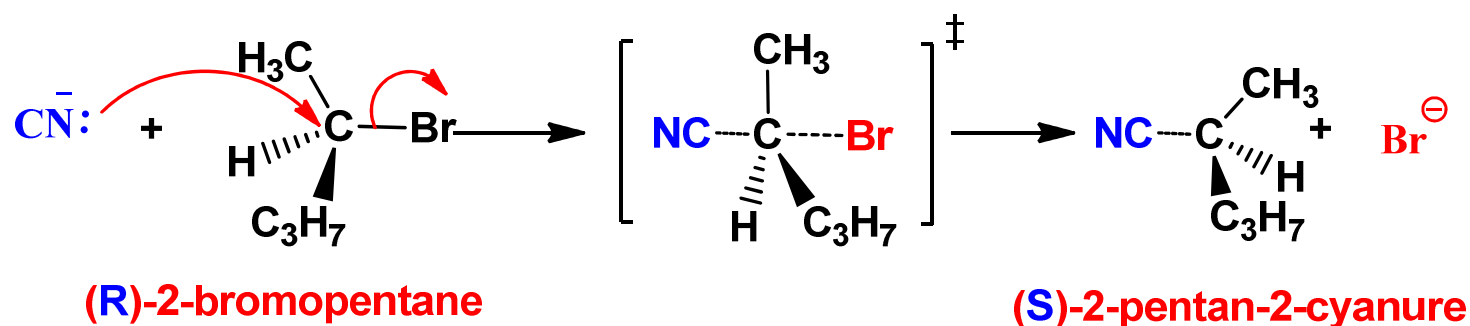
III-1-Les composés halogénés:

III-1-3-Réactivité:

a) Substitution nucléophile binomoléculaire S_N2 :

▪ Stéréochimie des réaction S_N2 :

❖ La réaction S_N2 est une réaction **stéréospécifique**; un énantiomère du substrat donne un seul énantiomère du produit. Cette réaction s'accompagne d'une inversion de configuration qui porte le nom *d'inversion de Walden* du carbone asymétrique .



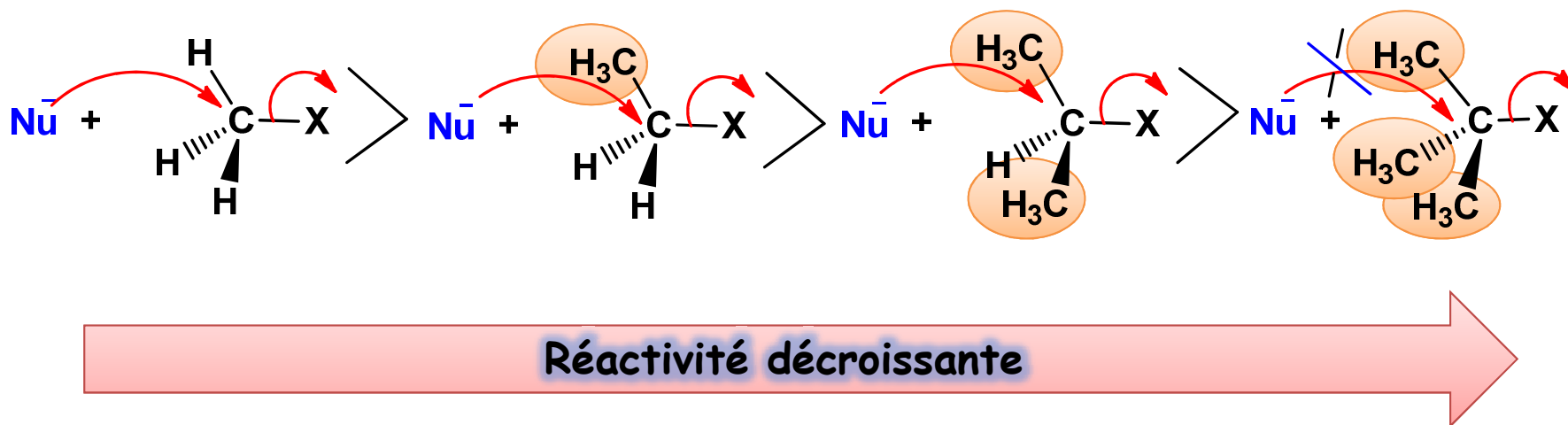
III-1-Les composés halogénés:

III-1-3-Réactivité:

a) Substitution nucléophile binomoléculaire S_N2 :

▪ L'effet stérique dans les réaction S_N2 :

❖ L'efficacité d'attaque de la réaction S_N2 dépend de l'encombrement stérique des réactifs, plus les réactifs sont volumineux plus ils présentent un fort encombrement stérique, et plus la réaction est lente.



III-1-Les composés halogénés:

III-1-3-Réactivité:

a) Substitution nucléophile binomoléculaire SN_2 :

▪ Effet de la nature du solvant:

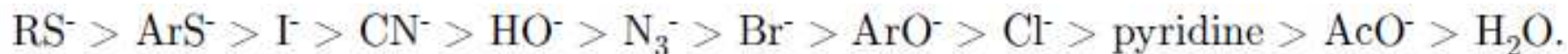
❖ Les solvants **polaires aprotiques** favorisent le processus SN_2 car ces solvant stabilisent préférentiellement les ions chargés positivement (cations), et ils ne solvatent pas les anions (les nucléophiles), ce qui accélèrent la réaction.

- Parmi ceux-ci les plus utilisés sont: l'acétone (H_3COCH_3), l'acétonitrile (CH_3CN), le N,N-diméthylformamide DMF ($(CH_3)_2NCHO$) et le diméthylsulfoxyde DMSO (CH_3SOCH_3).

▪ Effet de la force nucléophile:

❖ Dans une réaction de type SN_2 , plus le nucléophile est fort, plus la réaction est rapide.

- Parmi les nucléophiles les plus souvent utilisés, on peut donner un classement en fonction de leurs activités dans des réactions SN_2 réalisées:

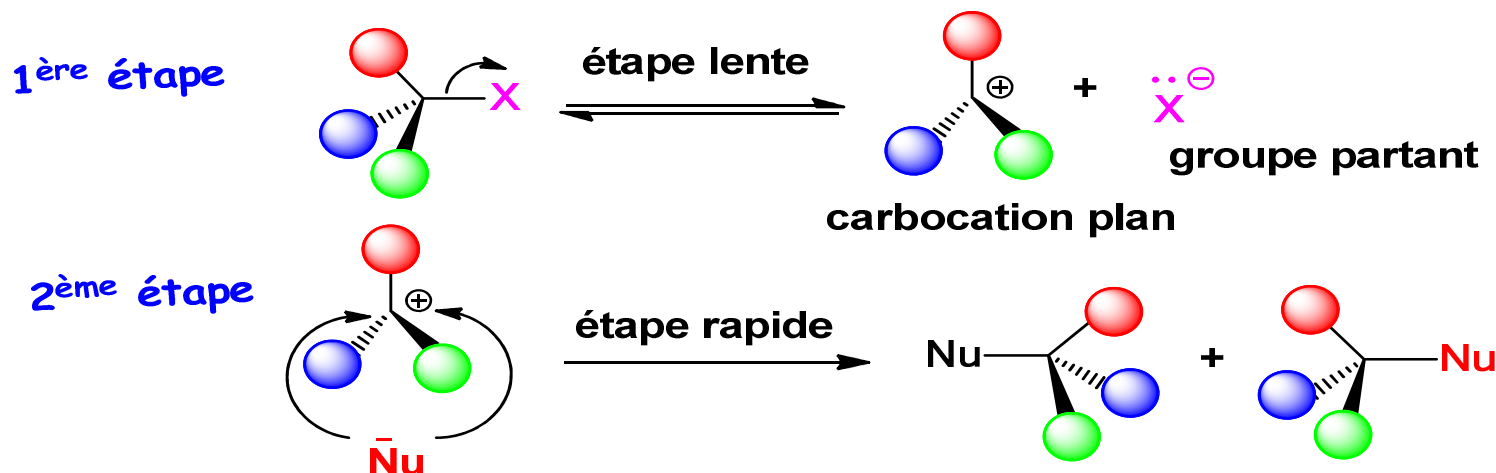


III-1-Les composés halogénés:

b) Substitution nucléophile monomoléculaire SN_1 :

➤ Mécanisme d'une substitution nucléophile d'ordre 1 SN_1

❖ Le mécanisme SN_1 est constitué de deux étapes distinctes, contrairement au mécanisme SN_2 , qui s'effectue en une seule étape.



❖ La première étape implique la rupture hétérolytique de la liaison C-Y qui conduit à un carbocation comme intermédiaire réactionnel.

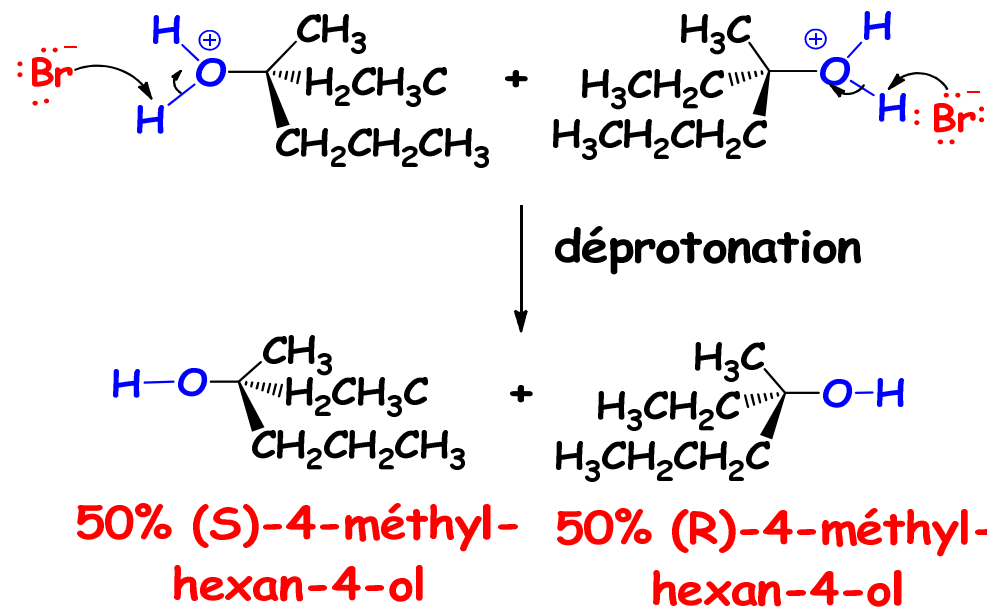
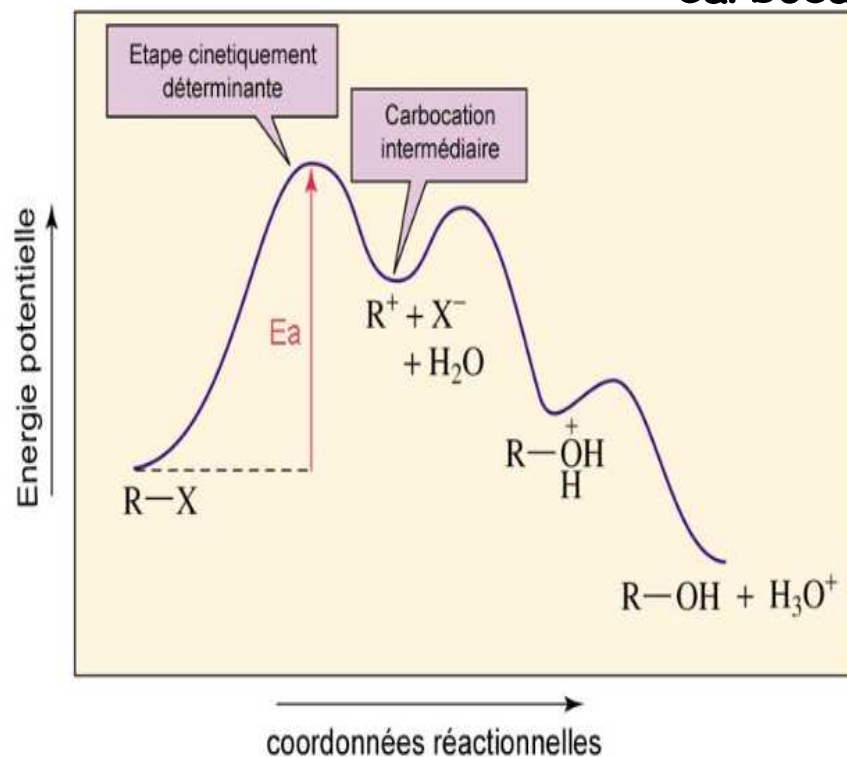
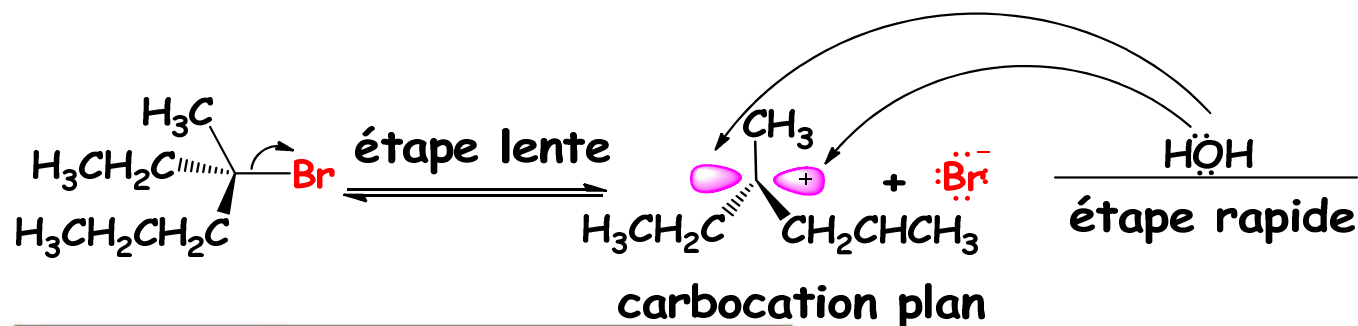
❖ La deuxième étape consiste en l'attaque du nucléophile sur le carbocation sur les deux faces, menant aux deux produits.

❖ La vitesse d'une réaction SN_1 ne dépend que de la concentration du substrat, on dit que la réaction SN_1 est monomoléculaire, d'où $v = k[R-X]^1$

III-1-Les composés halogénés:

b) Substitution nucléophile monomoléculaire SN_1 :

➤ Mécanisme d'une substitution nucléophile d'ordre 1: SN_1



III-1-Les composés halogénés:

b) Substitution nucléophile monomoléculaire SN_1 :

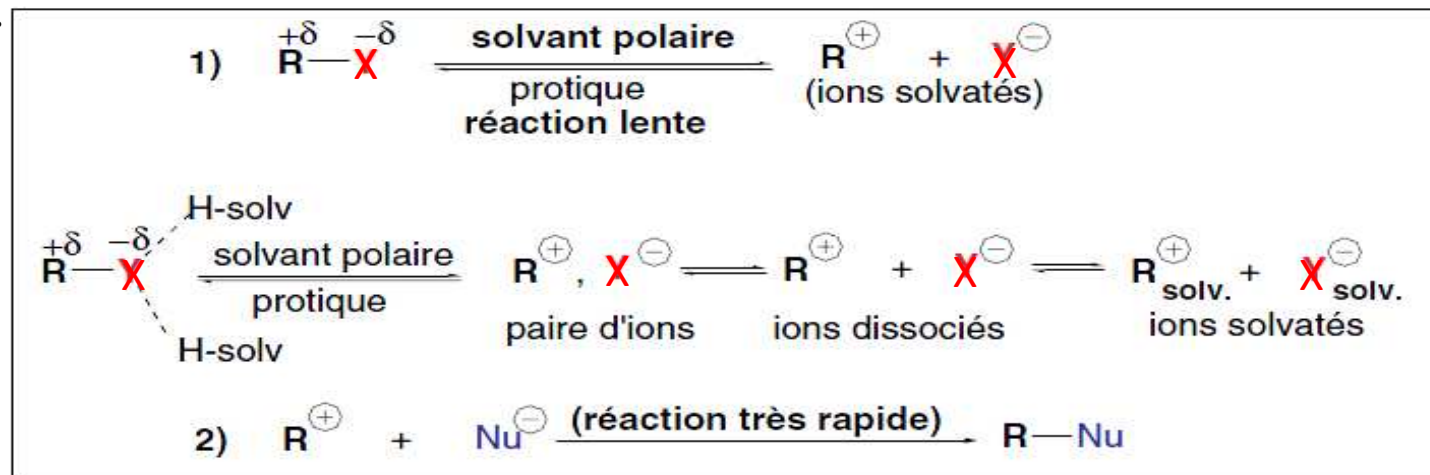
➤ Mécanisme d'une substitution nucléophile d'ordre 1 SN_1

a. Effet de solvant:

❖ La première étape c'est l'ionisation de la liaison C-X, elle est lente et équilibrée. La liaison C-X est déjà fortement polarisée en raison de la nature de Y, groupe partant électroattracteur -I, *est ionisée sous l'effet solvantant d'un solvant polaire.*

❖ Il est préférable que le solvant soit **protique** car, les charges δ^+ portées par les hydrogènes permettent des interactions avec X chargé négativement avec formation de liaisons « hydrogènes », facilitant l'ionisation.

❖ Les solvants utilisés sont le plus souvent le méthanol, l'éthanol, l'acide acétique.....



III-1-Les composés halogénés:

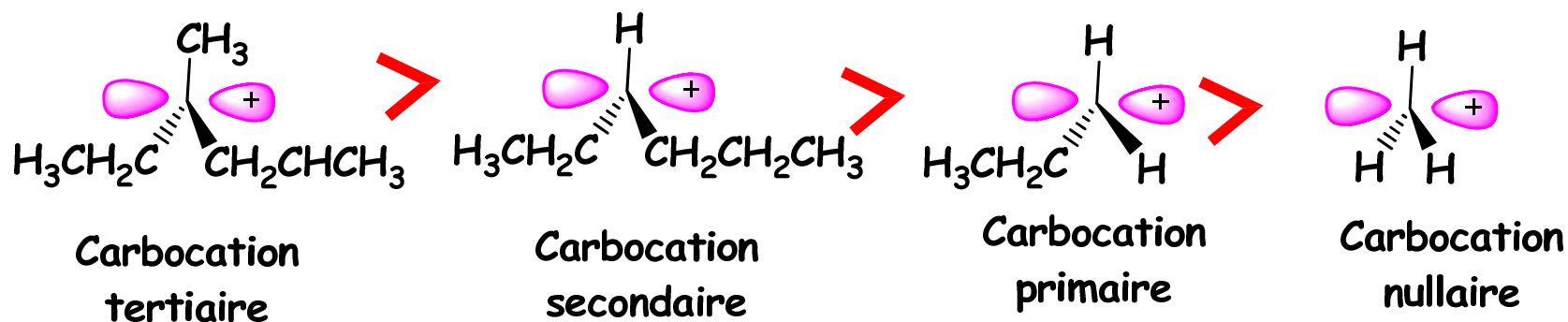
b) Substitution nucléophile monomoléculaire SN_1 :

➤ Mécanisme d'une substitution nucléophile d'ordre 1 SN_1

b. Effet stérique:

❖ La formation du carbocation est favorisée lorsque le carbone a trois substituants, qu'il est tertiaire, car les carbocations tertiaires sont plus stables que les carbocations secondaires et primaires, ce qui favorise leur formation en nécessitant moins d'énergie.

❖ Le mécanisme SN_1 est donc favorisé dans l'ordre décroissant.



III-1-Les composés halogénés:

c- Comparaison entre les mécanismes SN_1 et SN_2

	SN_1	SN_2
Mécanisme	En deux étapes	En une seule étape
Cinétique	$v = k[R-X]^1$	$v = k[R-X]^1[B]^1$
Stéréochimie	Réaction non stéréosélective car il y a équiprobabilité de l'attaque à cause du carbocation.	Réaction stéréospécifique: inversion de Walden.
Influence du substrat	$CI > CII > CIII$ Car le carbocation formé est d'autant plus substitué qu'il est substitué (attention aux effets mésomères).	$CI > CII > CIII$ Car le nucléophile est très sensible à l'encombrement du substrat
Influence du solvant	La vitesse augmente avec la polarité du solvant. Les solvants protiques favorisent la première étape en stabilisant X^- libéré	La vitesse est peu sensible à la polarité du solvant. Les solvants protiques en solvatant Nu diminuent son pouvoir nucléophile et donc la vitesse.
Influence du nucléophile	Aucune influence	La vitesse augmente avec la nucléophilie et sa concentration.
Influence du nucléofuge	La vitesse augmente avec le pouvoir nucléofuge de X	

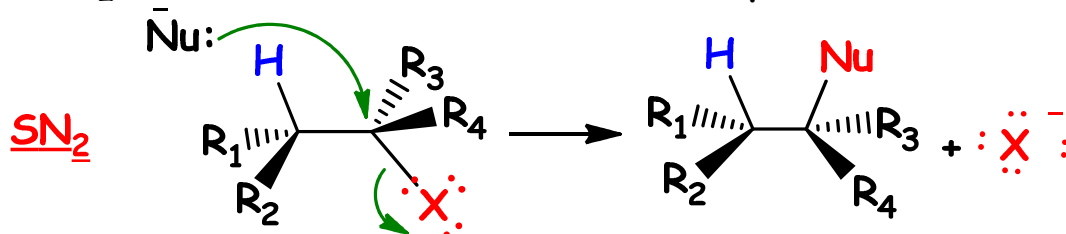
III-1-Les composés halogénés:

III-1-3-2- Réactions d'élimination E:

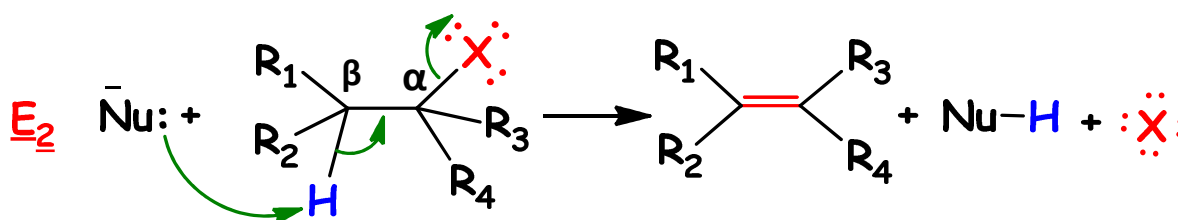
a) Les réactions d'élimination E_2 :

➤ Mécanisme bimoléculaire E_2 :

- La réaction d'élimination d'ordre 2 (E_2), tout comme les réactions de type SN_2 , se déroule en une seule étape:



Le nucléophile remplace l'halogène(X).



Le nucléophile agit comme une base et arrache le proton du carbone β et le départ de l'halogène (X)

- La vitesse de la réaction d'élimination d'ordre 2 dépend à la fois des concentrations du composé halogéné et de la base, la loi de vitesse de type E_2 est $v = k[R-X]^1[Nu]^1$ où Nu représente la base.
- La direction de la liaison C-H et C-X doit être en position *anti-périplanaire*.

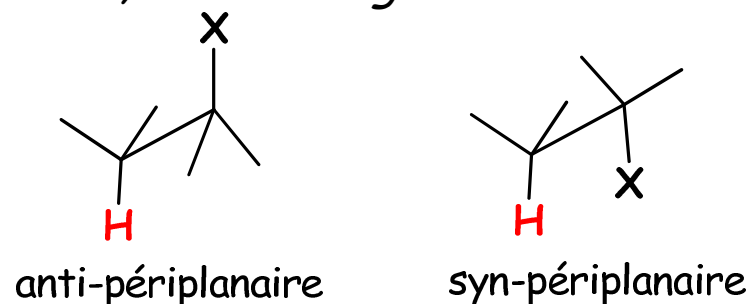
III-1-Les composés halogénés:

III-1-3-2- Réactions d'élimination E:

a) Les réactions d'élimination E₂:

▪ Stéréochimie de l'élimination de E₂ :

- Les deux atomes H et X peuvent être placés en position *trans*, avec un angle entre eux de 180°, ou bien, plus rarement, se trouver du même côté de la liaison C-C, en position *cis*, avec un angle entre eux de 0°.



- La conformation anti-périplanaire est la plus souvent observée car elle nécessite une conformation décalée de la molécule, d'énergie très inférieure à celle de la conformation éclipsée correspondant à l'élimination syn.

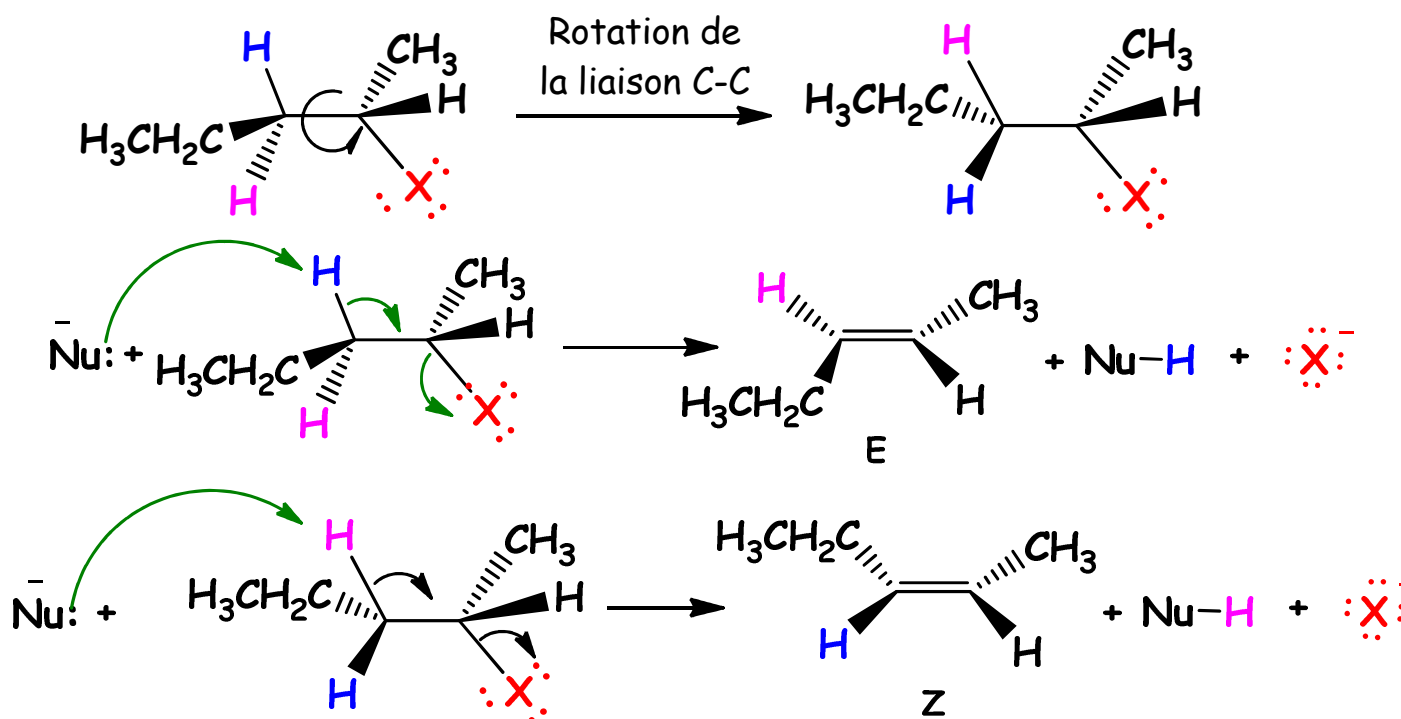
➤ La réaction d'élimination E₂ est donc stéréospécifique.

III-1-Les composés halogénés:

III-1-3-2- Réactions d'élimination E:

a) Les réactions d'élimination E_2 :▪ L'isomérisie de l'élimination de bimoléculaire E_2 :

- On peut obtenir un mélange de deux isomères géométrique (E/Z), si deux hydrogènes se trouvent sur le même carbone β , mais chaque hydrogène doit positionner de manière anti-périplanaire avec l'halogène (X), et cela se fait par une rotation libre autour de la liaison C-C.



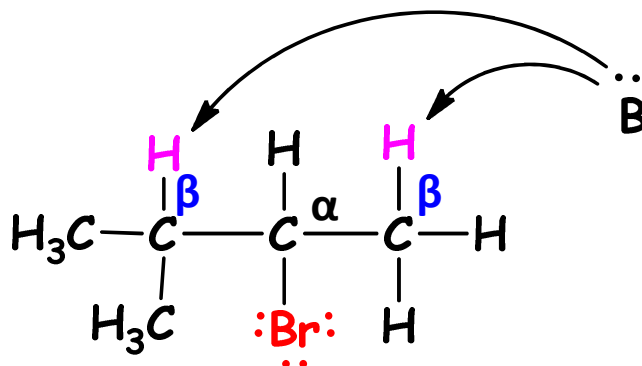
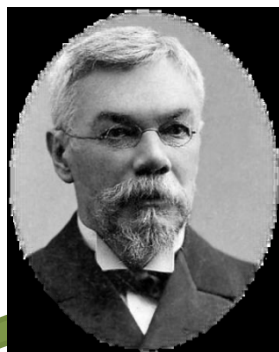
III-1-Les composés halogénés:

III-1-3-2- Réactions d'élimination E:

❖ Règle de Saytzev:

a) Les réactions d'élimination E₂:

❖ Au cours d'une réaction d'élimination, chaque atome d'hydrogène en position β peut être arraché, où deux oléfines peuvent être formées. Celle qui est obtenue majoritairement est la plus substituée des deux dans la mesure où les substituants sont des groupes alkyles (règle de Saytzev).



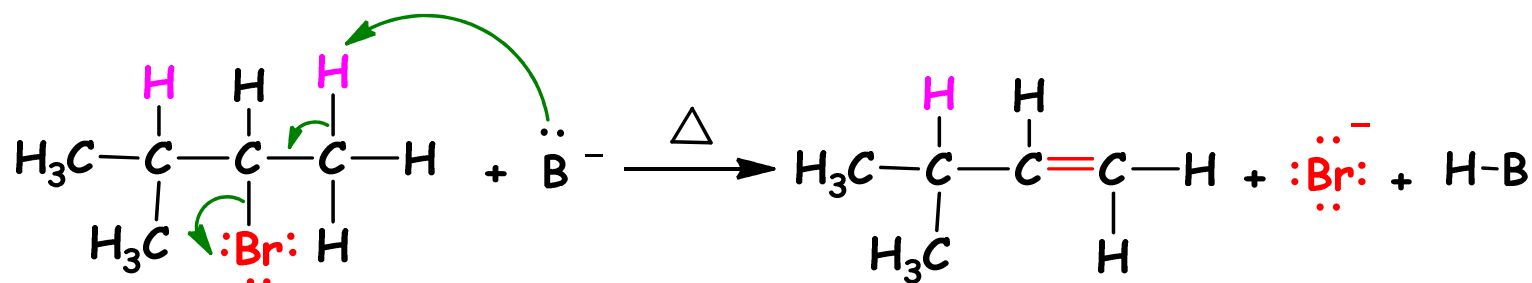
Lors d'une réaction d'élimination, le proton part préférentiellement du carbone le moins hydrogéné pour donner l'alcène le plus substitué (thermodynamiquement le plus stable) : Réaction **régiosélective**.

III-1-Les composés halogénés:

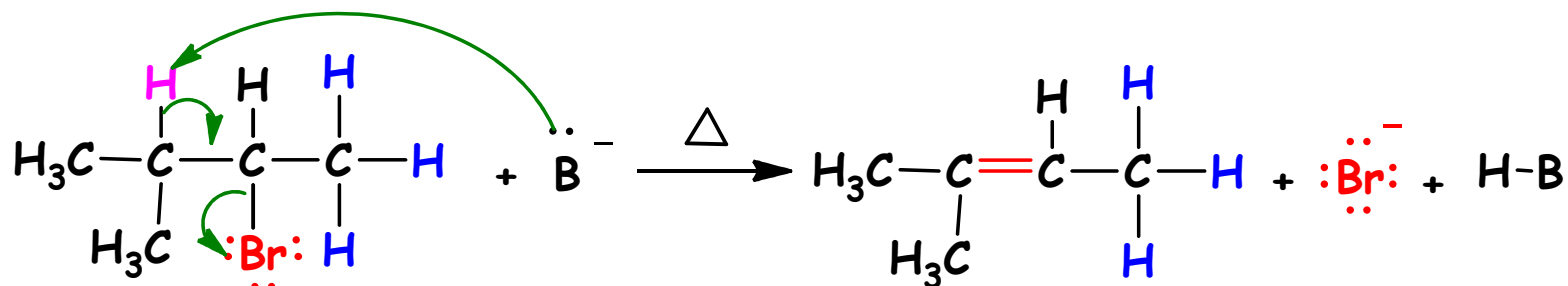
III-1-3-2- Réactions d'élimination E:

a) Les réactions d'élimination E₂:

❖ Règle de Saytzev:



3-méthylbut-1-ène (Produit minoritaire)
(liaison double monosubstituée)



3-méthylbut-2-ène (Produit majoritaire)
(liaison double trisubstituée)

III-1-Les composés halogénés:

III-1-3-2- Réactions d'élimination E:

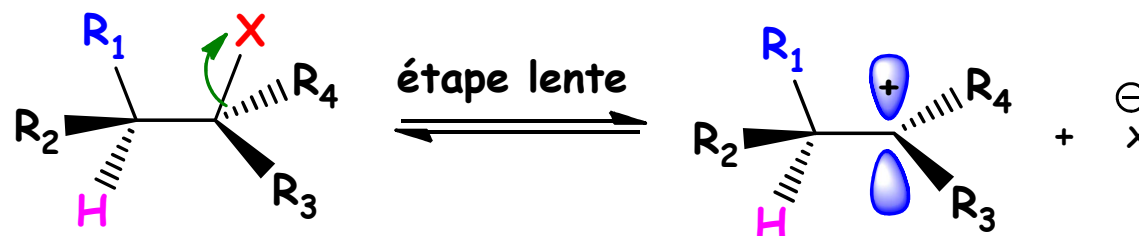
1-3-3-1-Mécanisme monomoléculaire E₁:

b. L'isomirisme de l'élimination de monomoléculaire E₁:

❖ L'élimination monomoléculaire E₁ a un mécanisme proche de celui de SN₁. Il est aussi constitué de deux étapes, la loi de sa vitesse est: $v=k[R-X]$

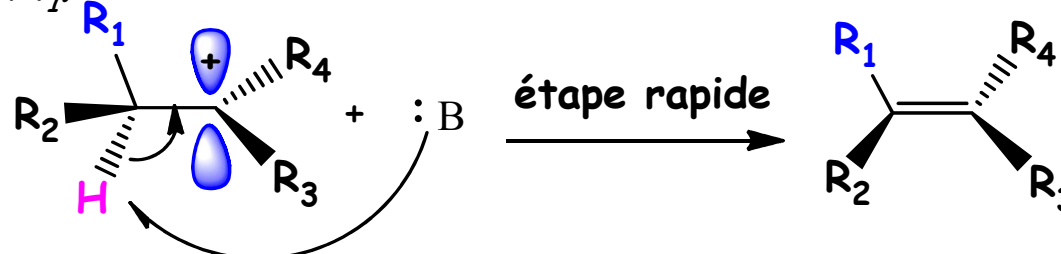
❖ La première est lente et consiste en formation d'un carbocation comme intermédiaire. Cette étape est identique à la première étape de SN₁.

1^{ère} étape:



❖ La seconde étape, très rapide, est le retrait d'un proton porté par CβH sous l'action de la base présente pour former une double liaison: c'est la différence avec SN₁.

2^{ème} étape:



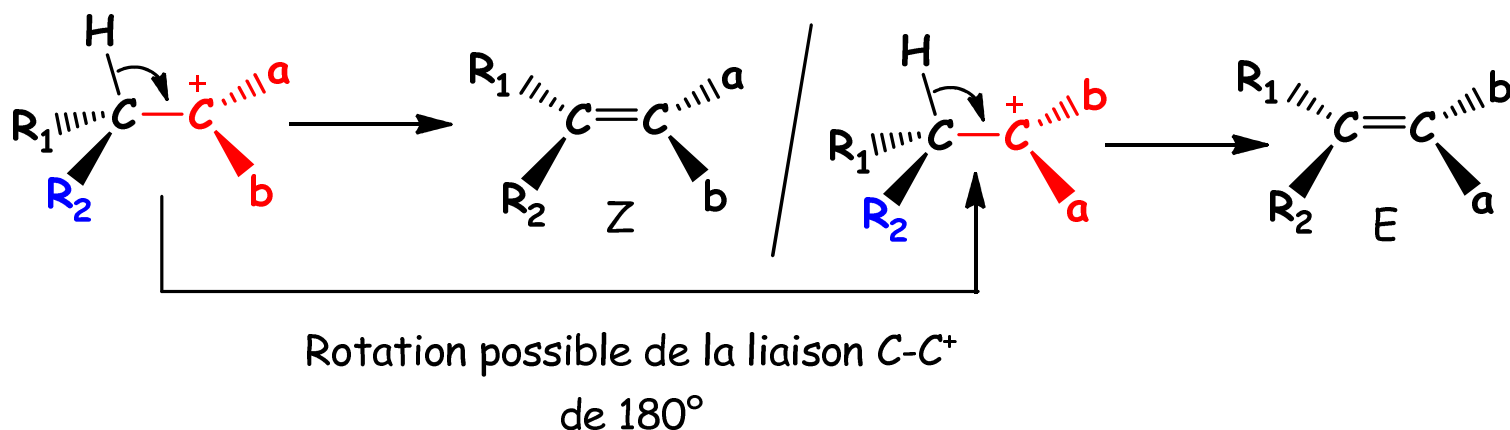
III-1-3-2- Réactions d'élimination E:

1-3-3-1-Mécanisme monomoléculaire E_1 :

b. L'isomérie de l'élimination de monomoléculaire E_1 :

a. Aspect stéréochimique:

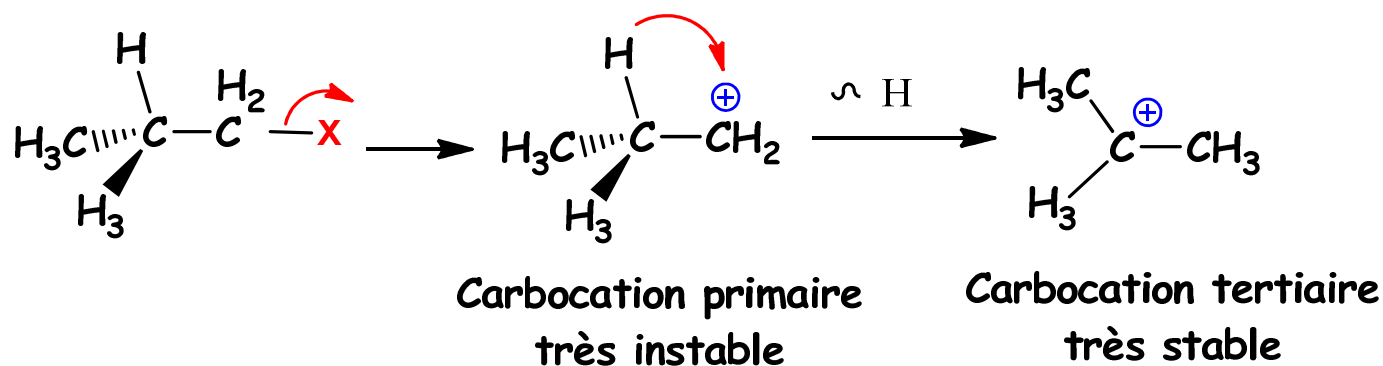
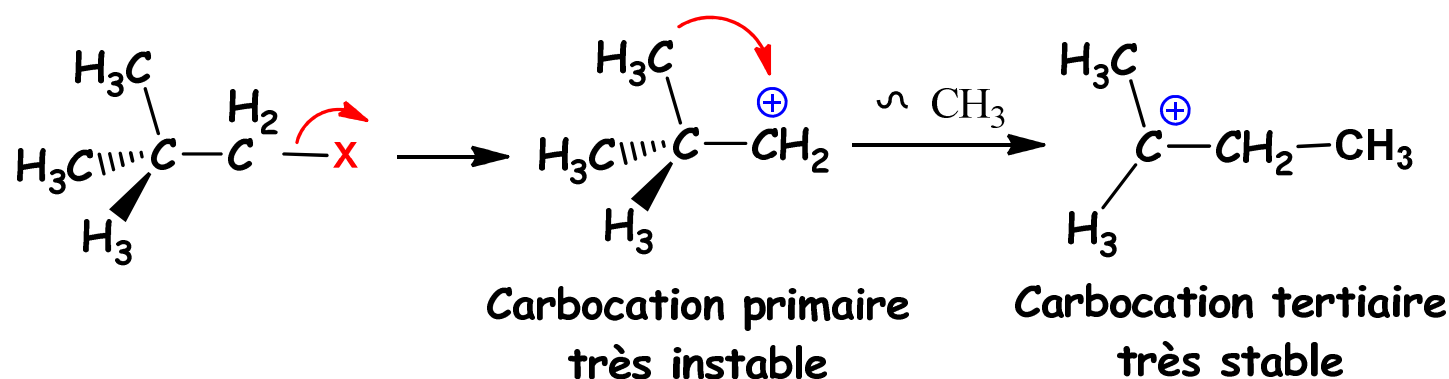
- La réaction E_1 n'est pas stéréospécifique en raison de la possibilité de rotation interne qui existe dans le carbocation.
- Si l'alcène formé peut exister sous deux formes stéréoisomères Z et E, on obtient un mélange dans lequel la forme E, est majoritaire en raison de sa grande stabilité.



1-3-3- Les réactions d'élimination E:

❖ Réarrangement de Wagner-Meerwein:

❖ Ce type de réarrangement permet d'accéder à un carbocation le plus stable.



1-3-3- Les réactions d'élimination E:

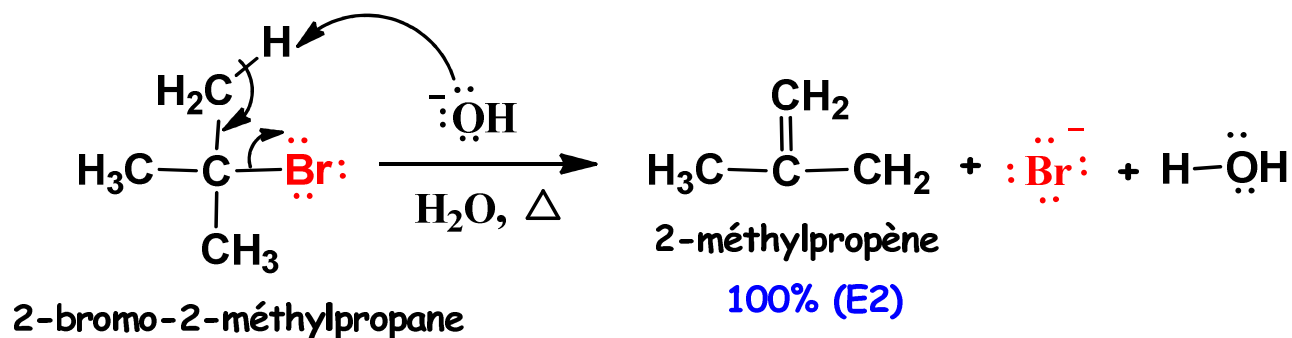
1-3-2-3- Comparaison entre les mécanismes E_1 et E_2

	E_1	E_2
Mécanisme	En deux étapes	En une seule étape
cinétique	$v = k[R-X]^1$	$v = k[R-X]^1[B]^1$
Stéréochimie	Réaction non stéréosélective, mais l'obtention préférentielle de l'alcène le plus stable (E)	Réaction diastéréospécifique: élimination Anti à 100%
Régiochimie	Régéosélectivité partielle, d'après la règle de Saytzev, on obtient majoritairement l'isomère le plus stable, le plus substitué.	
Influence du substrat	$CI_{III} > CII > CI$ L'alcène le plus substitué est le plus stable, attention toutefois aux effets mésomères.	
Influence du solvant	La vitesse augmente avec la polarité du solvant. Les solvants protiques favorisent la première étape en stabilisant X^- libéré	La vitesse diminue un peu avec la polarité du solvant mais pas de manière significative.
Influence de la base	Aucune influence	La vitesse augmente avec la basicité de base et sa concentration.
Influence du nucléofuge	La vitesse augmente avec le pouvoir nucléofuge de X	

1-3-2-4- Compétition entre les réaction de substitution et élimination:

❖ Un halogène tertiaire:

- Le composé halogéné tertiaire peut réagir selon trois mécanisme; SN_1 , E_1 ou E_2 . La réaction SN_2 est impossible à cause de l'encombrement stérique.
- Si le nucléophile est une base forte et la température élevée, la réaction E_2 est favorisée.



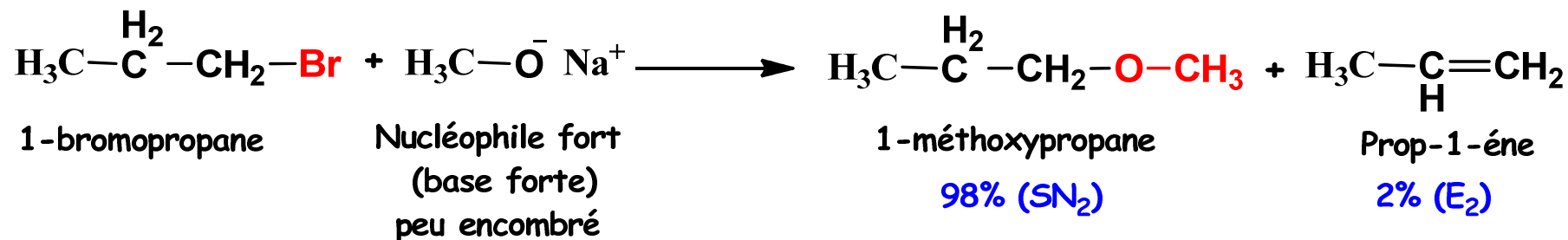
- Si un solvant polaire protique (l'eau par exemple) et un nucléophile faible sont utilisés, une compétition aura lieu entre SN_1 et E_1 . En contrôlant la température du milieu, si elle est élevée, elle favorise la réaction E_1 .

1-3-2-4- Compétition entre les réaction de substitution et élimination:

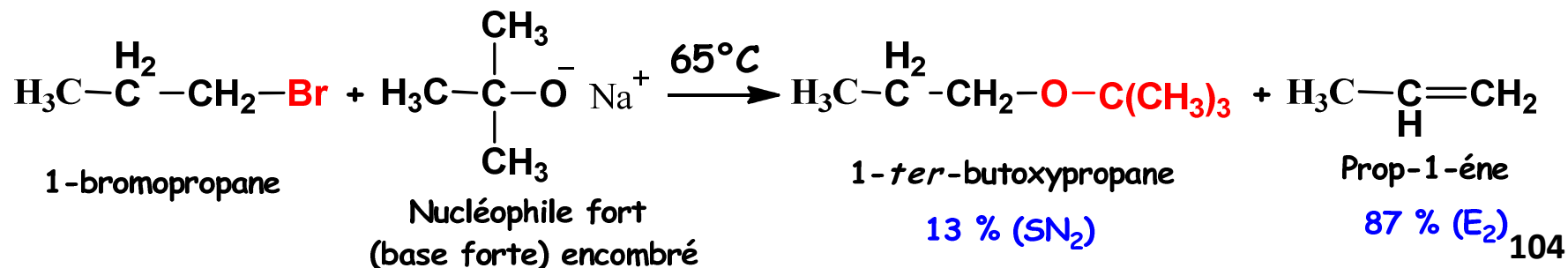
❖ Un halogène primaire:

➤ Avec les composés les moins encombrés (exp. un halogène primaire), seulement les réactions S_N2 et E_2 sont possibles. Ce type de composé ne permet pas la formation d'un carbocation primaire qui sont très instables qui est nécessaire pour les réactions S_N1 et E_1 , *à l'exception de certains stabilisés par résonance.*

➤ Un nucléophile fort et peu encombré permet d'avoir un S_N2 .



➤ Un nucléophile fort et très encombré ayant un fort caractère basique avec une température élevée favorise la réaction d'élimination E_2 .



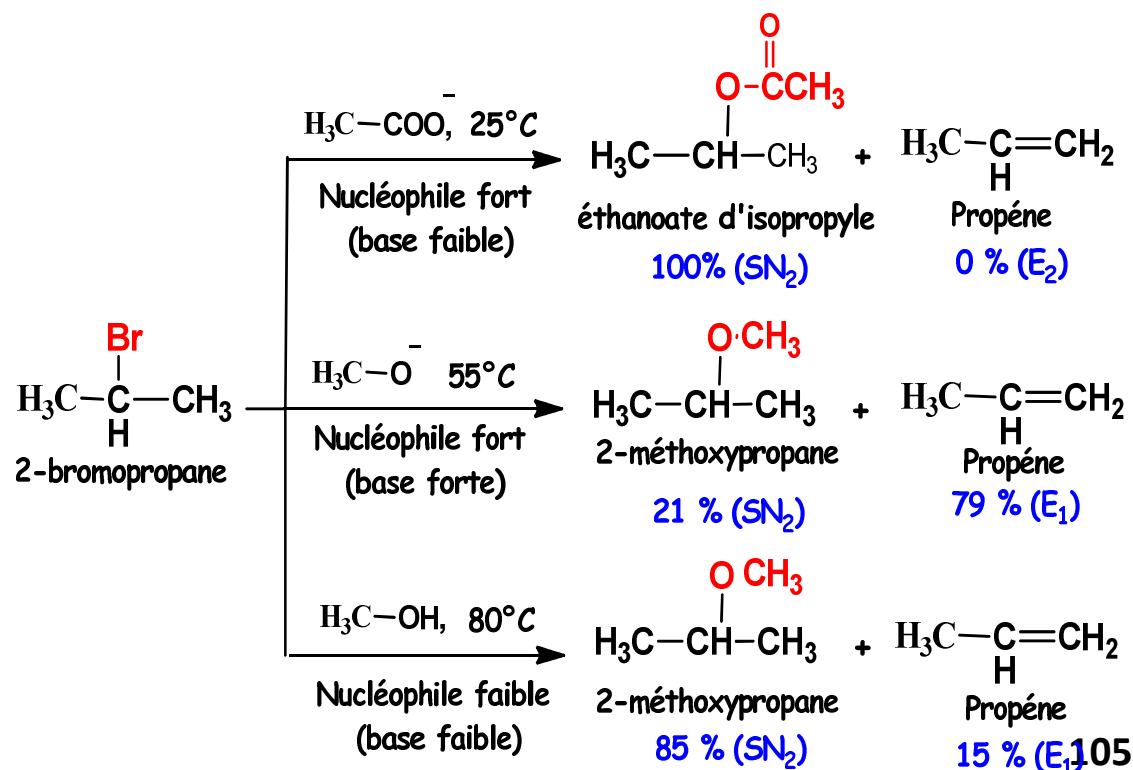
1-3-2-4- Compétition entre les réaction de substitution et élimination:

Un halogène secondaire:

- ❖ Pour un halogène secondaire, les quatre mécanismes SN_2 , E_2 , SN_1 et E_1 sont possibles.
- ❖ En présence d'un solvant polaire protique et d'un nucléophile faible les mécanisme SN_1 et E_1 sont en compétition. L'élimination E_1 soit favorisé à température élevée et en présence d'une base.
- ❖ En utilisant d'un solvant aprotique et un nucléophile fort, les mécanismes SN_2 et E_2 sont en compétition:

✓ E_2 est favorisé en augmentant la température et en utilisant d'un nucléophile dont le caractère basique est très fort.

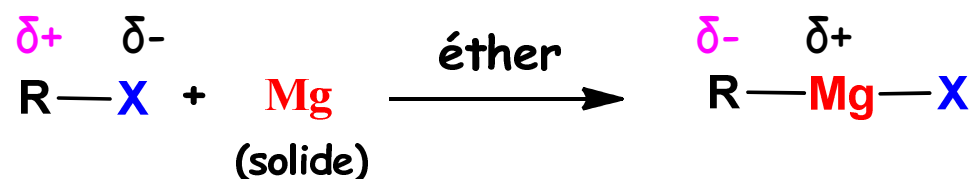
✓ SN_2 est favorisée en utilisant un puissant nucléophile dont la basicité est faible et peu encombré.



III-2-Composés organométalliques:

III-2-1-Généralités:

- ❖ Les composés organométalliques sont des composés organiques dans lesquels un métal se trouve directement lié à un atome du carbone. exp: $R-C\equiv C-Na$
- ❖ Les **organomagnésiens** sont les premiers organométalliques synthétisés dans les premières années du 20^{ème} siècle, **Victore Grignard** (1871-1935) découvrit que les dérivés halogénés $R-X$ (R c'est un alkyl) dans un solvant aprotique, réagissaient sur un métal, en l'occurrence du **magnésium**, on obtient un réactif $R-Mg-X$, dont il est appelé *réactif de Grignard*.
- ❖ Le carbone est lié à un atome plus électronégatif que lui, par contre dans une liaison $C-Mg$, c'est le magnésium qui est le plus électropositif, et de ce fait le carbone est polarisé δ^- .
- ❖ A ce propos, on a une **inversion des polarités** du carbone, qui devient un pôle nucléophile potentiel.



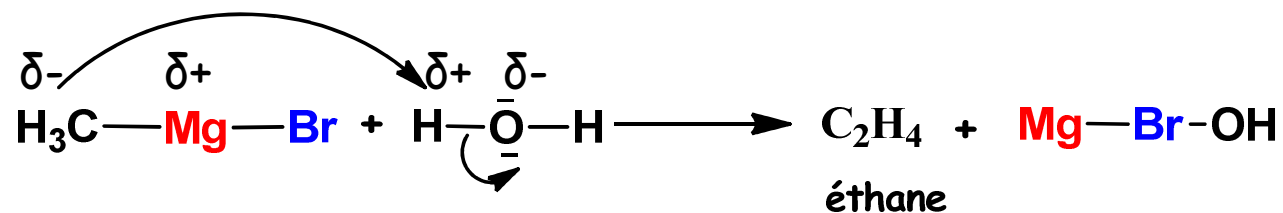
III-2-Composés organométalliques:

III-2-1-Généralités:

❑ Pourquoi on doit utilisé un solvant aprotique dans les réactions organomagnésiens?

➤ La liaison carbone-métal est une liaison à caractère ionique partielle, si on utilise un solvant protique (l'eau par exemple), toute trace de protons mobiles à caractère acide **détruit** le réactif de Grignard. Pour cela, la réaction est généralement réalisée dans un éther-oxyde comme le diéthyléther Et-O-Et ou le tétrahydrofurane (THF) anhydres.

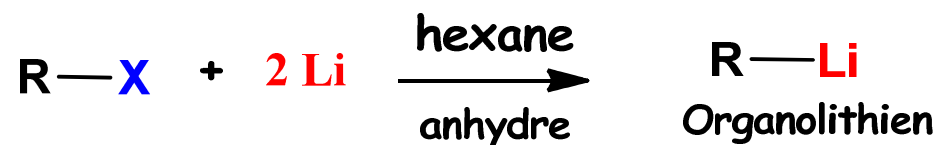
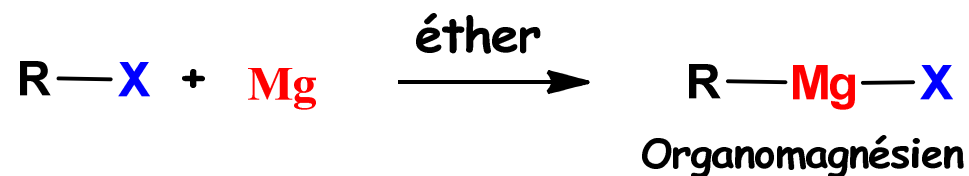
- Cette réaction parasite, sans aucun intérêt au plan synthétique, conduit à un alcane:



III-2-Composés organométalliques:

III-2-1-Généralités:

❖ Les **organolithiens** sont préparés de manière similaire à celle des réactifs de Grignard, le lithium remplace l'halogène dans le composé de départ. En revanche, dans le réactif de Grignard, le magnésium vient s'intercaler dans la liaison carbone-halogène.

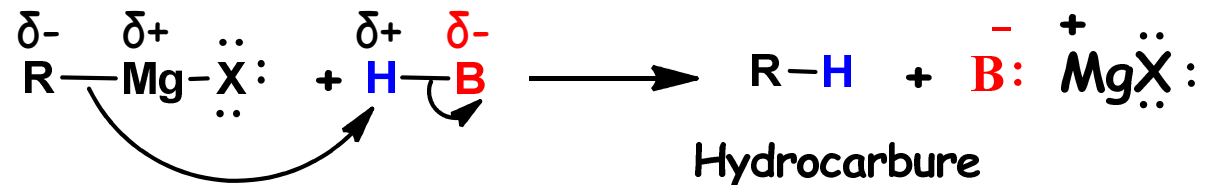


III-2-Composés organométalliques:

III-2-2-Réactions des réactifs de Grignard avec différents groupements fonctionnels:

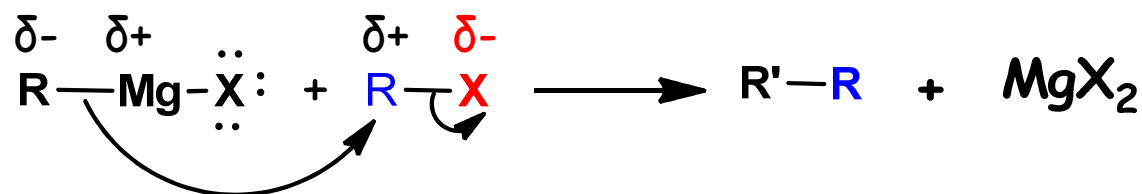
1) Réaction acido-basique:

Sur des composés ayant un hydrogène acide H-B, soit: H-OH; H-OR; H-SR, H-NH₂; H-NHR; H-NR₃; H-C≡C-R; H-C≡N; H-X; H-OOC-R



2) Réaction de substitution nucléophile:

Sur des composés halogénés R'-X

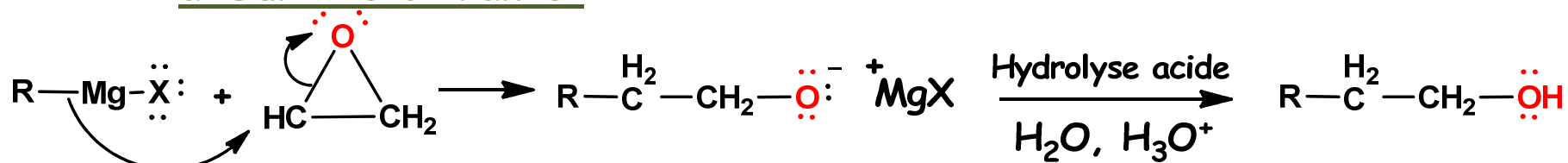


III-2-Composés organométalliques:

III-2-2-Réactions des réactifs de Grignard avec différents groupements fonctionnels:

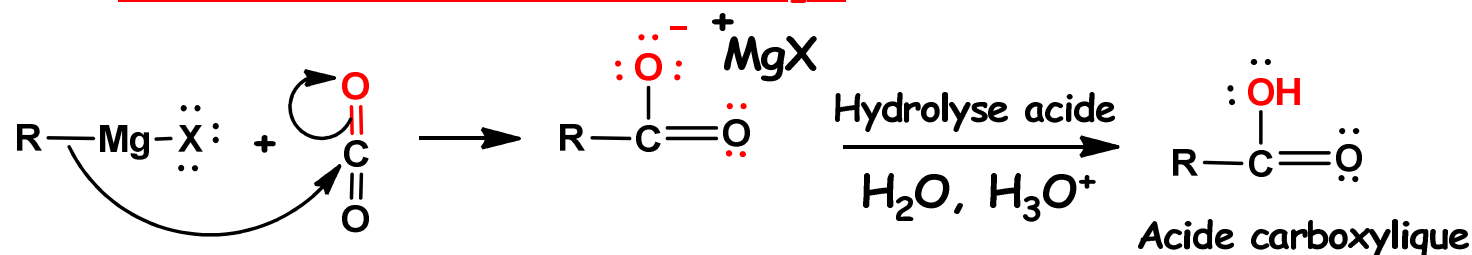
3) Réaction d'addition nucléophile:

a-Sur des oxiranes:

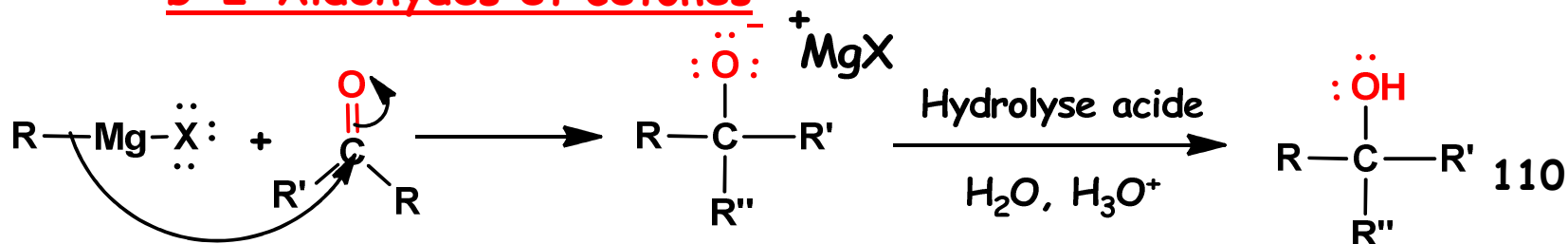


b-Sur des groupements carbonyles

b-1-Dioxyde de carbone (CO_2):



b-2-Aldéhydes et cétones

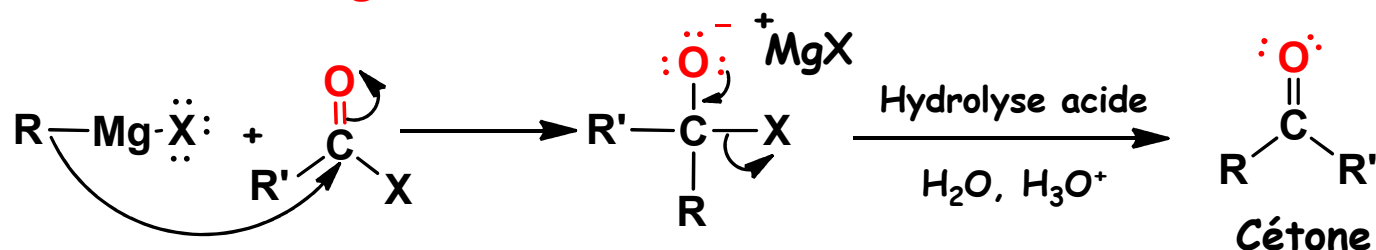


III-2-Composés organométalliques:

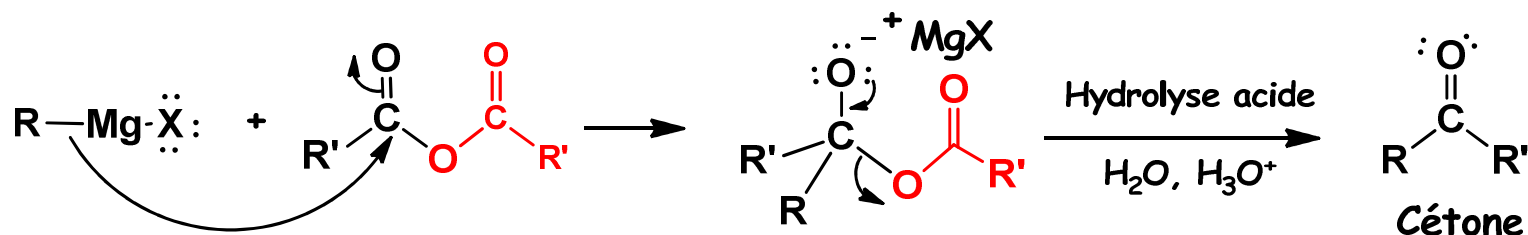
Réactions des réactifs de Grignard avec différents groupements fonctionnels:

C-Sur des groupements carbonyles

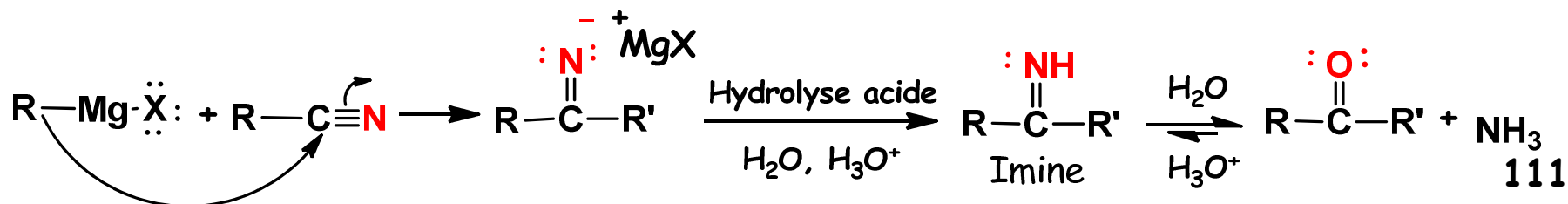
C-1-Halogénures d'acide:



C-2-Anhydrides:

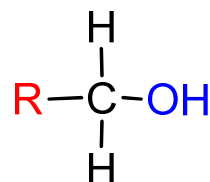


d-Sur nitriles

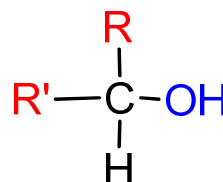


IV-1-Définition des alcools et des éthers:

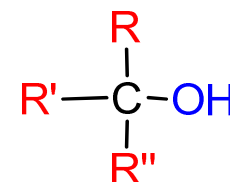
❖ Les alcools comportent un groupement OH placé sur un carbone SP^3 . On distingue les alcools primaires, secondaires et tertiaires.



Alcool primaire

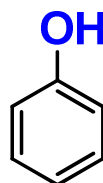


Alcool secondaire



Alcool tertiaire

❖ Si la fonction OH est fixé sur un aryl, la formule générale sera du type ArOH ; c'est le phénol.



Phénol

IV-2-Caractéristiques des alcools et des phénols:

IV-2-1-Caractères physiques:

- ❖ Les alcools acycliques sont liquides jusqu'en C₁₂, solide au-delà.
- ❖ Plus la chaîne carbonée de l'alcool est longue plus la solubilité dans l'eau diminue.
- ❖ Les points d'ébullition des alcools sont beaucoup plus élevés que ceux des hydrocarbures correspondants et d'autres composés fonctionnels possédant le même nombre de carbones.

❖ Exemple:

Quelques composés en C₂: CH₃-CH₃ CH₃-CH₂-Br CH₃-O-CH₃ CH₃-CH₂-OH

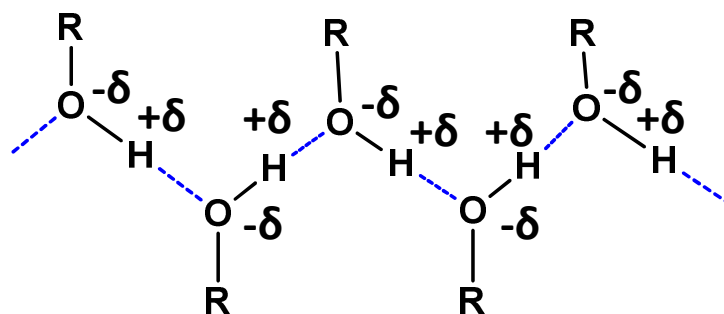
Points d'ébullition en °C: -88 38 -24,0 78,3

- ❖ La valeur élevée des points d'ébullition des alcools est due à l'existence de liaisons intermoléculaires, appelées *liaisons hydrogène*.

IV-2-Caractéristiques des alcools et des phénols:

a- Liaisons hydrogène:

❖ La forte polarisation de la liaison O-H entraîne la présence de charges partielles importantes sur O et sur H, et cela permet aux alcools et de phénol de réaliser de fortes attractions intermoléculaires de type ponts hydrogène.

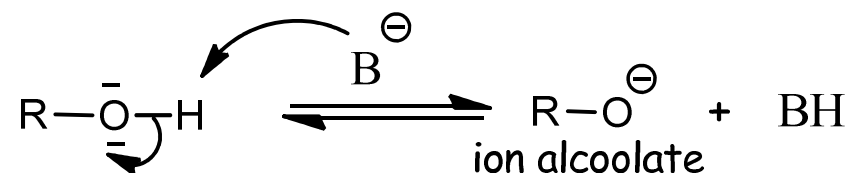


❖ La liaison hydrogène est plus forte qu'une liaison covalente normale, pour libérer une molécule et faire rupture de la liaison hydrogène dans la phase liquide et la faire passer dans la phase gazeuse, ça nécessite une grande énergie.

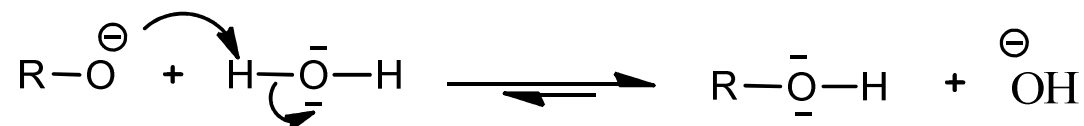
IV-2-Caractéristiques des alcools et des phénols:

b- Acidité des alcools et des phénols

❖ L'arrachement du proton mobile par une base conduit à l'équilibre suivant:



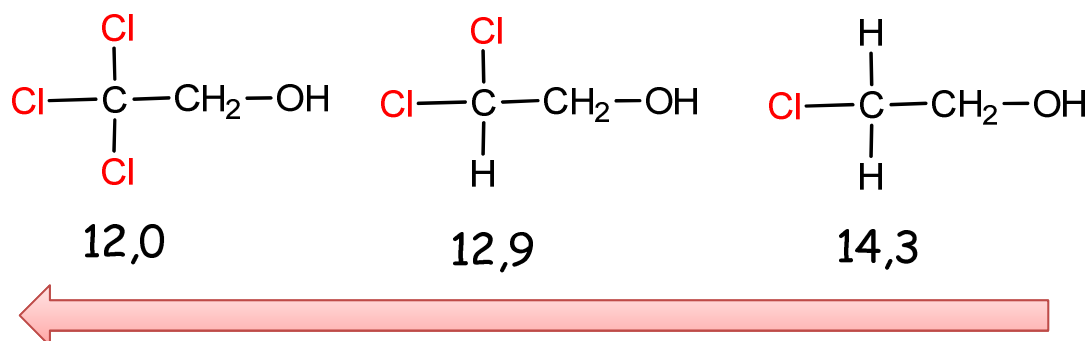
❖ Les alcools possèdent un très faible caractère acide ($\text{pK}_a=16$) comparé avec l'eau ($\text{pK}_a=14$). L'ion alcoolate qui est une base forte ne peut pas exister dans l'eau, il capte facilement le proton de l'eau et l'équilibre acido-basique étant systématiquement déplacé vers la droite:



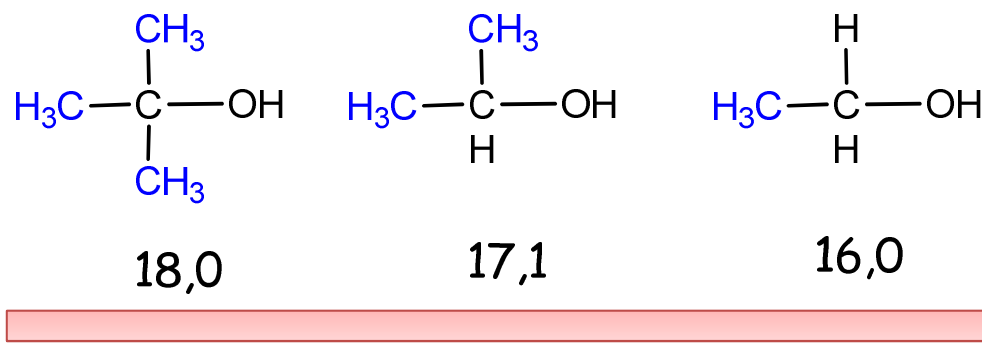
IV-2-Caractéristiques des alcools et des phénols:

b- Acidité des alcools et des phénols

- L'acidité des alcools est liée à l'effet inductif attracteur qui appauvrit la densité électronique de la liaison O-H; ce qui favorise la rupture de cette liaison.



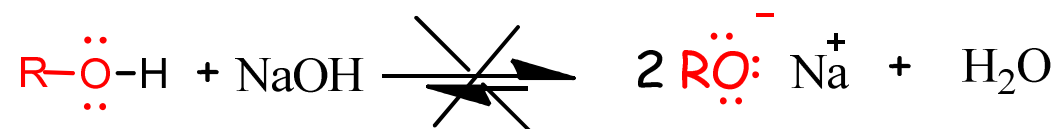
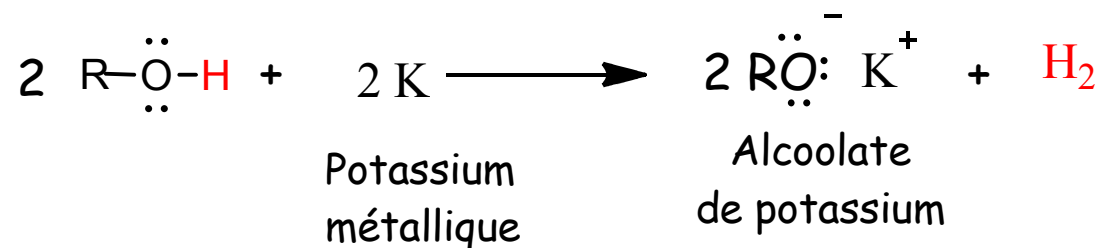
- L'effet inductif donneur des groupements alkyles enrichit la densité électronique de la liaison O-H; ce qui défavorise la création de l'ion alcoolate



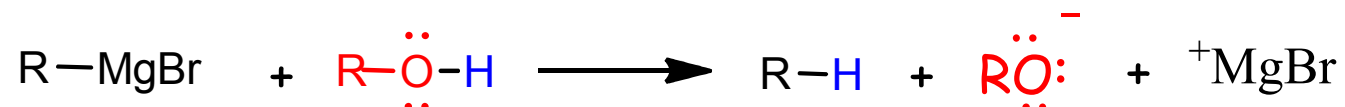
IV-2-Caractéristiques des alcools et des phénols:

b- Acidité des alcools et des phénols

❖ Les ions alcoolate (RO^-) sont en générale obtenus en faisant réagir un métal alcalin, sodium ou potassium, ce dernier s'enflamme spontanément à l'air avec l'alcool pur.



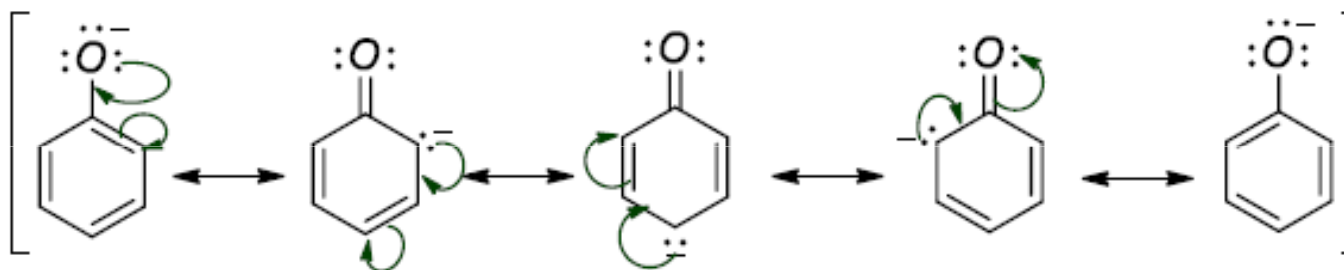
❖ Lors d'une réaction avec un organomagnésien, l'hydrogène de la fonction alcool peut être également arraché, ce qui mène à la formation d'un hydrocarbure et d'un sel.



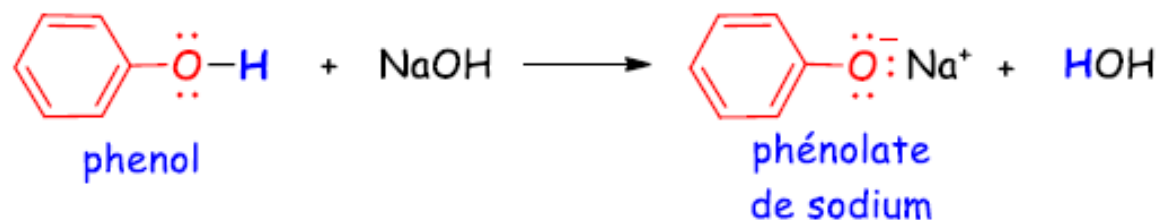
IV-2-Caractéristiques des alcools et des phénols:

b. Acidité des alcools et des phénols:

❖ Les phénols sont beaucoup plus acides que les alcools parce que l'anion phénolate est stabilisé par résonance, grâce à la présence d'un noyau aromatique.



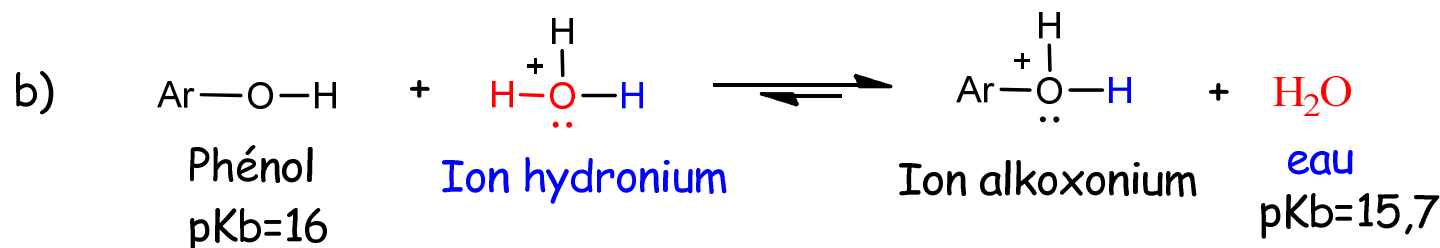
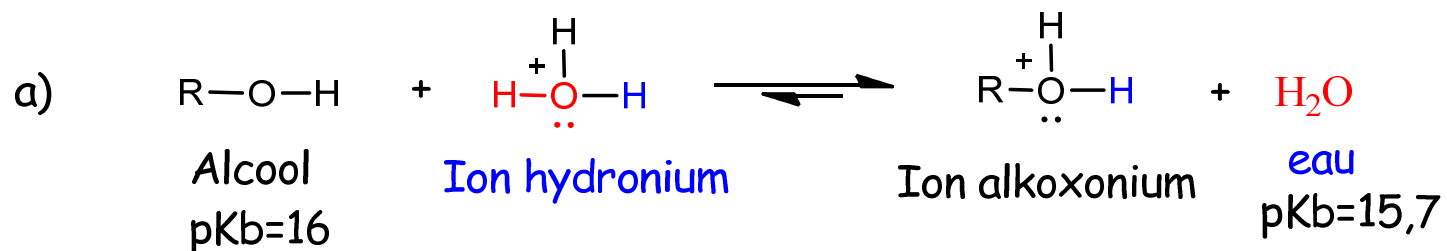
❖ Les phénols sont solubles dans des solutions aqueuses diluées de soude NaOH alors que les alcools ne le sont pas.



IV-2-Caractéristiques des alcools et des phénols:

b. Basicité des alcools et des phénols:

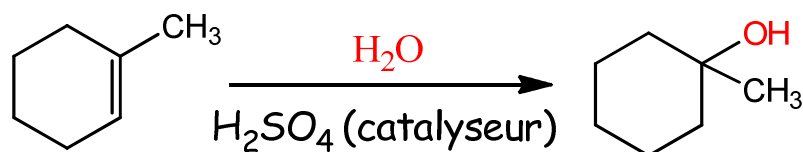
- ❖ Tout comme l'eau, les alcools et les phénols sont des *ampholytes* (c'est-à-dire qu'ils peuvent réagir à titre d'acide (faibles), mais également à titre de bases (faibles)).
- ❖ En raison des doublets libres de l'atome d'oxygène, ces composés ont un caractère basique, particulièrement ce sont des bases de Lewis,
- ❖ En réagissant avec des acides, les alcool peuvent capter les protons H^+ et se transforme en ions alkyloxonium.



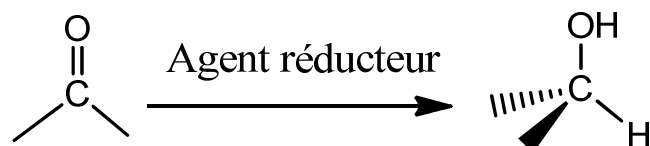
IV-3-Synthèse des alcools:

❖ Les alcools occupent une position centrale en chimie organique, ils peuvent être préparés à partir de beaucoup d'autres composés. On cite quelques réactions:

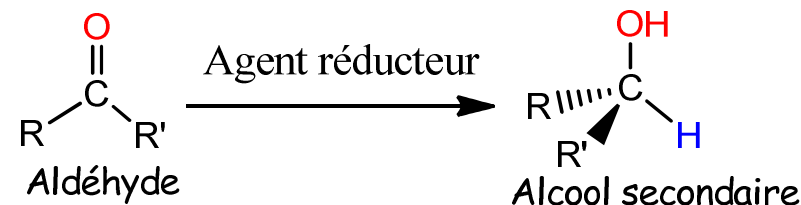
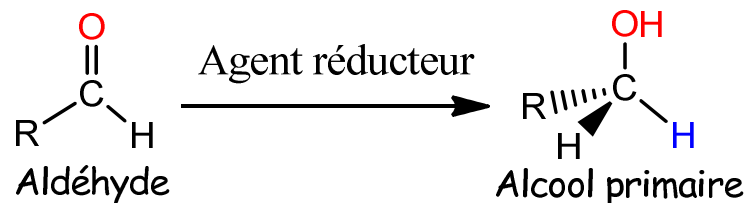
✓ Par hydratation des alcènes:



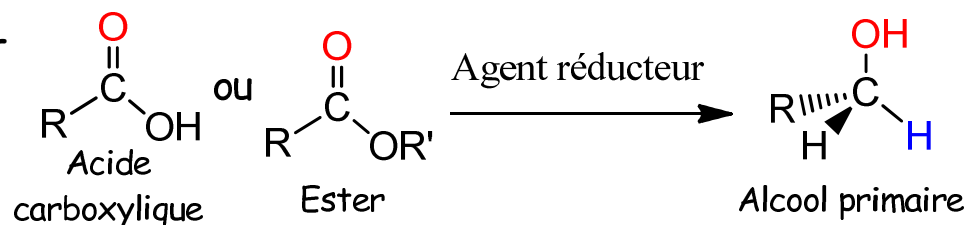
✓ Par réduction des alcools:



✓ Par réduction des aldéhydes et des cétones:



✓ Par réduction des esters et des acides carboxylique:



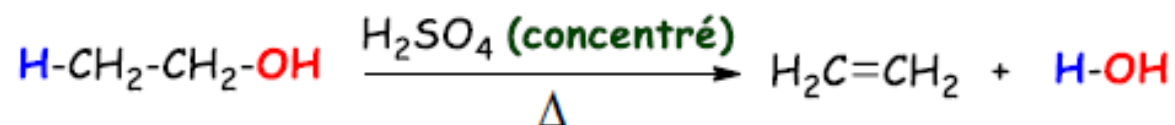
IV-3-1-Réactivité des alcools:

❖ Deux caractéristiques du groupement fonctionnel des alcools déterminent leur réactivité: la polarisation des liaisons O-H et C-O (la liaison O-H ($\Delta E_n=1,24$) et la liaison C-O ($\Delta E_n=0,89$)), due à la forte électronégativité de l'oxygène, et la présence sur ce dernier de deux doublets libres:



IV-3-1-1-Déshydratation d'alcools:

❖ L'alcool en milieu acide, l'acide sulfurique (H_2SO_4) par exemple à température élevée, permet de provoquer la déshydratation. La perte de la molécule d'eau conduit à la formation d'un alcène.

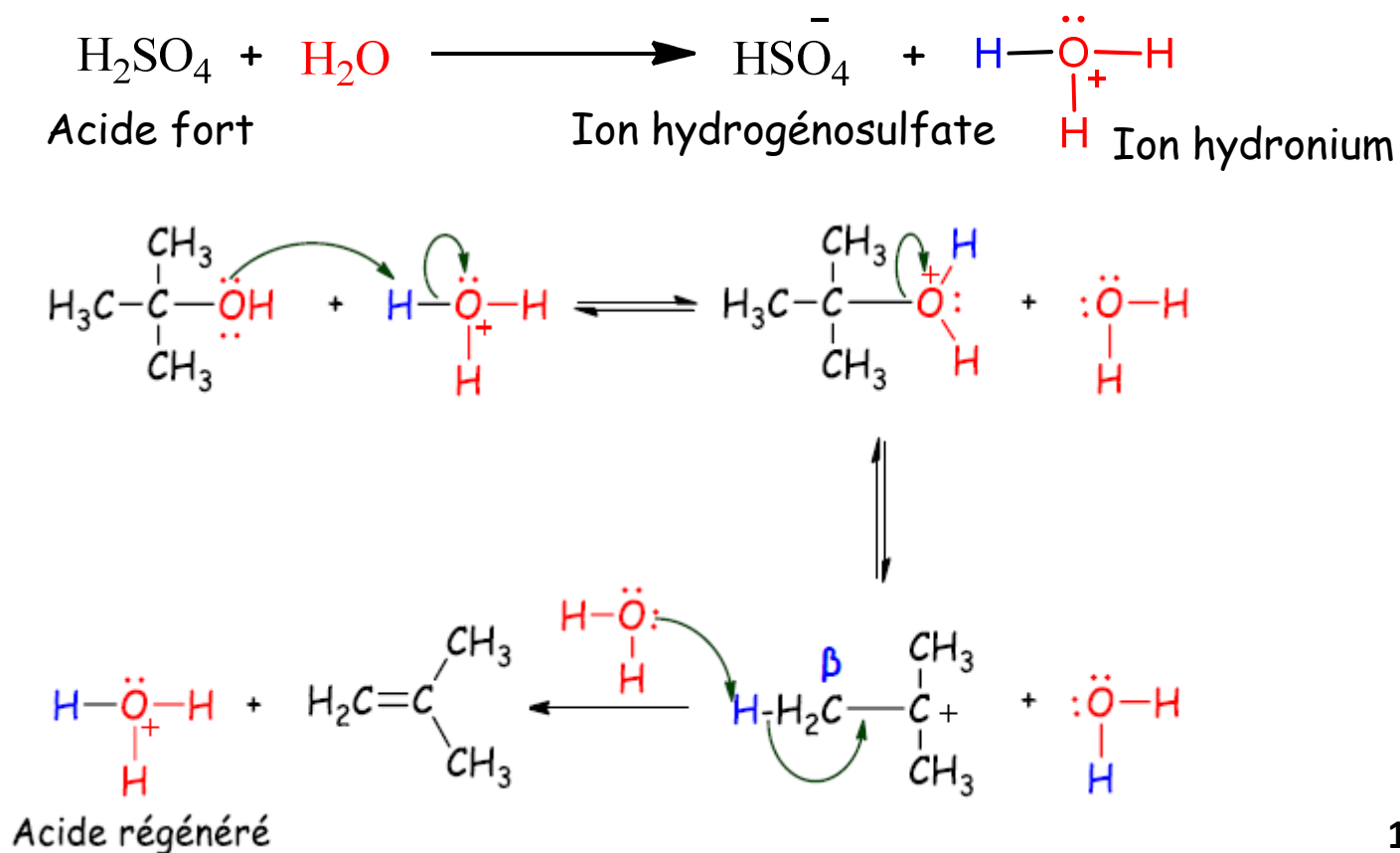


➤ Selon la nature de l'alcool (primaire secondaire ou tertiaire), la déshydratation qui est une réaction d'élimination (E_1 ou E_2), elle ne s'effectue pas dans les mêmes conditions.

IV-3-1-Réactivité des alcools:

a. Déshydratation d'alcools *tertiaires*::

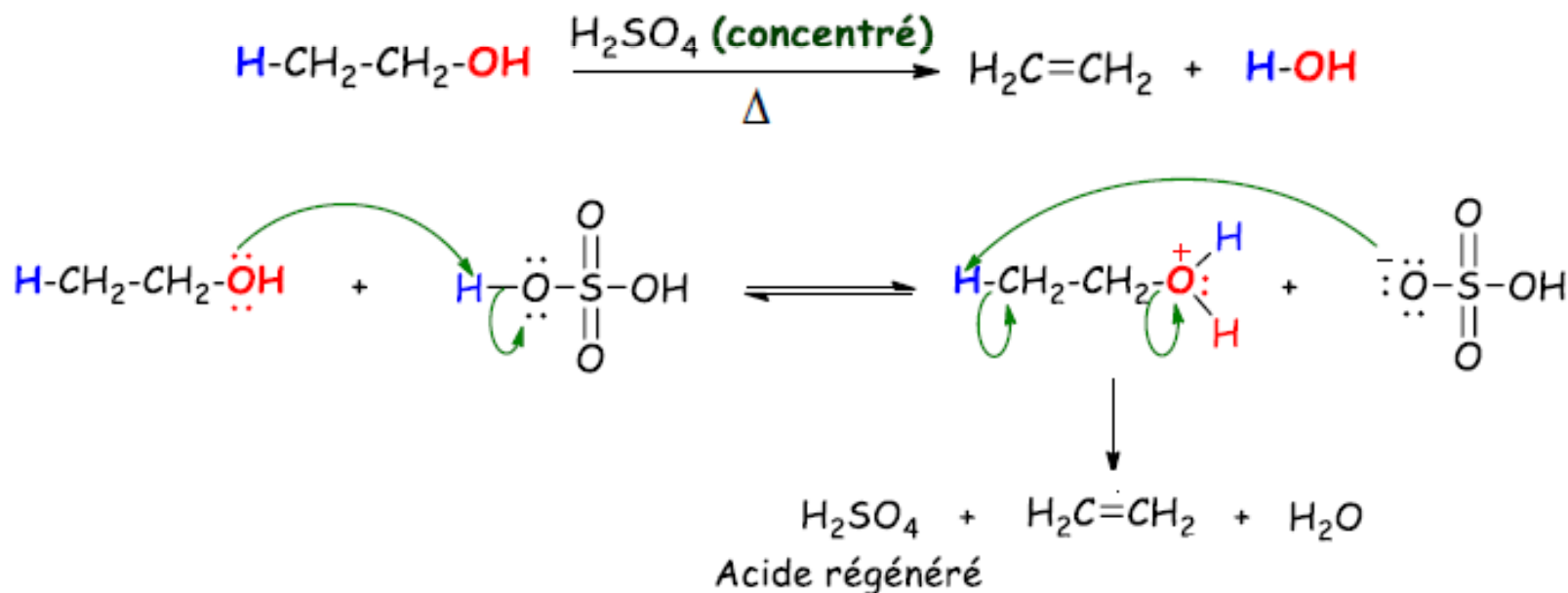
Les alcools tertiaires et secondaires sont déshydratés selon un mécanisme E_1 ,



IV-3-1-Réactivité des alcools:

b. Déshydratation d'alcools *secondaires*::

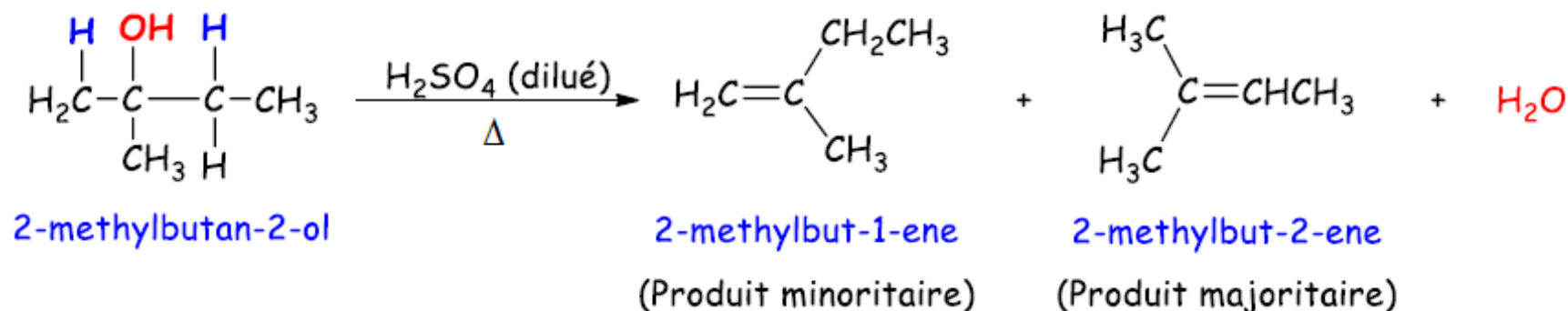
❖ Les alcools primaires sont déshydratés selon un mécanisme de type E₂, en employant des conditions réactionnelles plus vigoureuses que les alcools tertiaires (l'acide sulfurique utilisé est concentré, la température est élevée).



IV-3-1-Réactivité des alcools:

□ Important:

- La vitesse de réaction de la déshydratation des alcools suit cet ordre: alcool tertiaire > alcool secondaire > alcool primaire. Cet ordre correspond à la stabilité des carbocations.
- La déshydratation d'un alcool peut parfois mener à la formation d'un mélange d'alcènes, dans ce cas on applique la règle de *Zaitsev* pour d'*terminer l'alcène majoritaire (l'alcène le plus substitué)*.



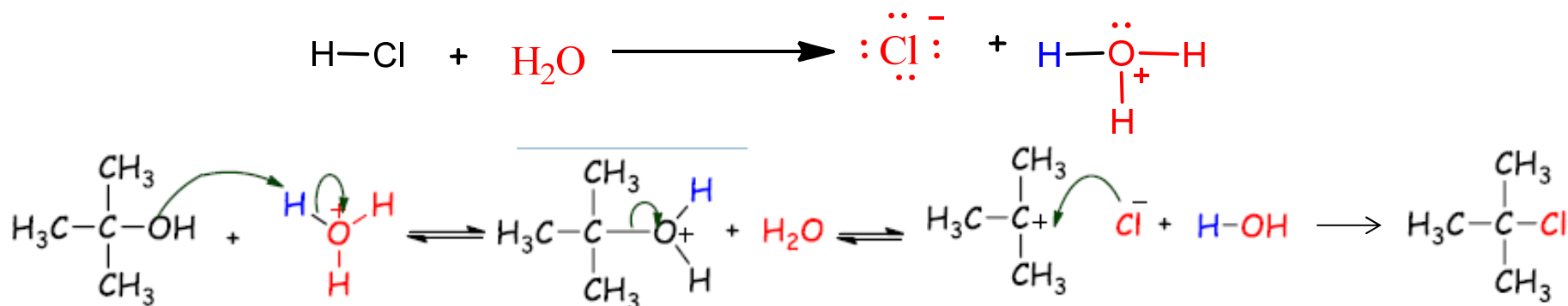
IV-3-1-Réactivité des alcools:

IV-3-1-2-Formation des composés halogénés à partir des alcools:

- ❖ Les alcools peuvent réagir avec des acides halogénés (H-X en solution aqueuse) pour former des composés halogénés grâce à des réactions de substitution nucléophile.
- ❖ Les réactions de substitution nucléophile peuvent se réaliser selon un mécanisme de type SN_1 ou SN_2 , selon la nature de l'alcool (primaire, secondaire ou tertiaire).

a-Avec les alcools tertiaires:

- ❖ Les alcools tertiaires réagissent selon un mécanisme de substitution nucléophile SN_1 , car ils favorisent la formation d'un carbocation tertiaire plus stable.

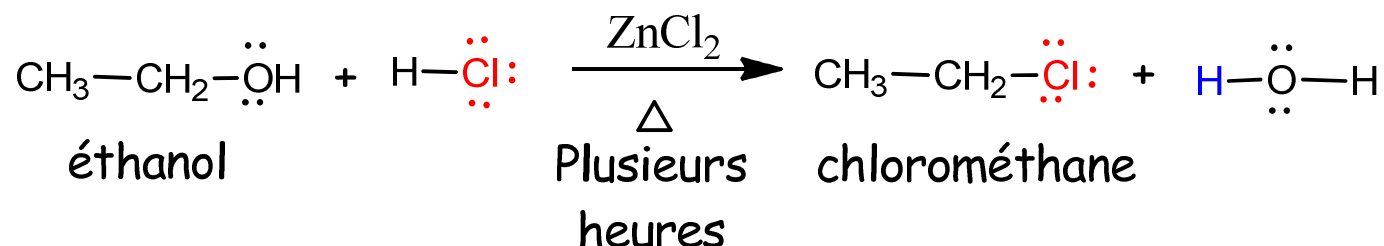


IV-3-1-Réactivité des alcools:

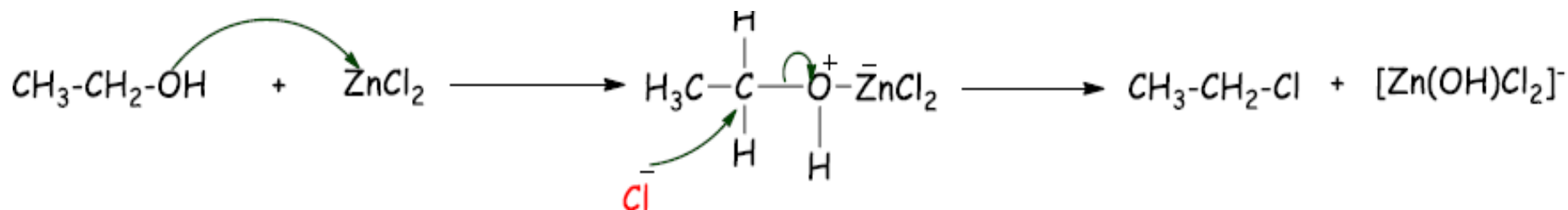
IV-3-1-2-Formation des composés halogénés à partir des alcools:

b-Avec les alcools primaires:

❖ Les alcools primaires réagissent lentement sous des conditions rigoureuses telles que; utilisation d'un chauffage, un long temps réactionnel, la présence d'un mélange d'acide chlorhydrique concentrée et d'un catalyseur comme le chlorure de zinc (ZnCl_2). La réaction se fait selon un mécanisme $\text{S}_\text{N}2$.



Mécanisme:



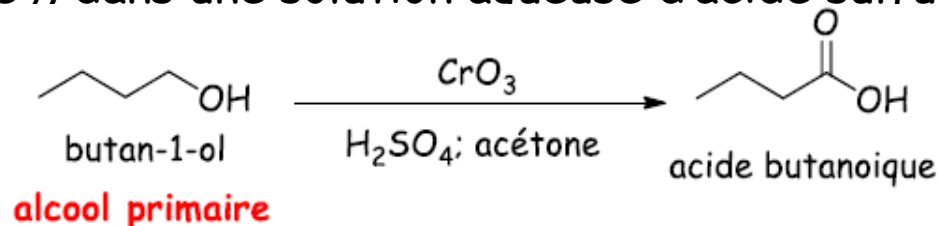
➤ La présence d'un acide de Lewis tel que ZnX_2 , n'est pas nécessaire dans le cas des alcools secondaires ou tertiaires, puisque la rupture doit s'effectuer d'elle-même, engendrant un carbocation relativement stable.

IV-3-1-Réactivité des alcools:

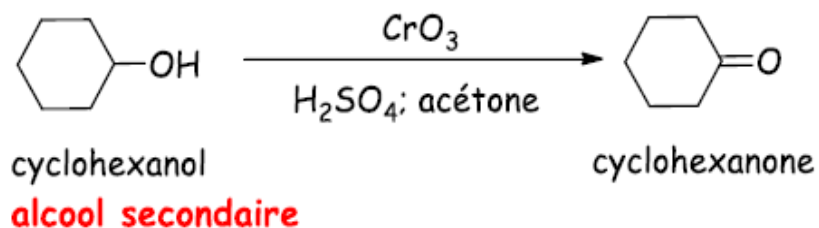
IV-3-1- 3-Oxydation des alcools en aldéhydes, cétones et acides carboxyliques:

❖ L'oxydation des alcools permet de synthétiser des composés renfermant un groupement carbonyle (C=O).

✓ Les **alcools primaires** peuvent s'oxyder tout d'abord en **aldéhydes** en utilisant d'oxydants faibles, et en **acides carboxyliques** en utilisant d'oxydants forts, tel que le réactifs de Jones (CrO_3 dissous dans une solution aqueuse d'acide sulfurique) ou le KMnO_4 concentré à chaud ou des sels de chrome ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ou NaCr_2O_7) dans une solution aqueuse d'acide sulfurique.



✓ Les **alcools secondaires** s'oxydent en cétone, peu importe la nature de l'oxydant.

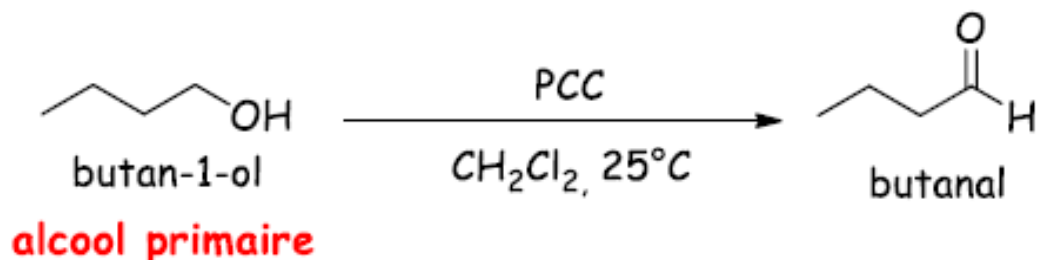


✓ Les **alcools tertiaires** ne peuvent s'oxyder, car le carbone porteur de la fonction OH ne possède pas un hydrogène.

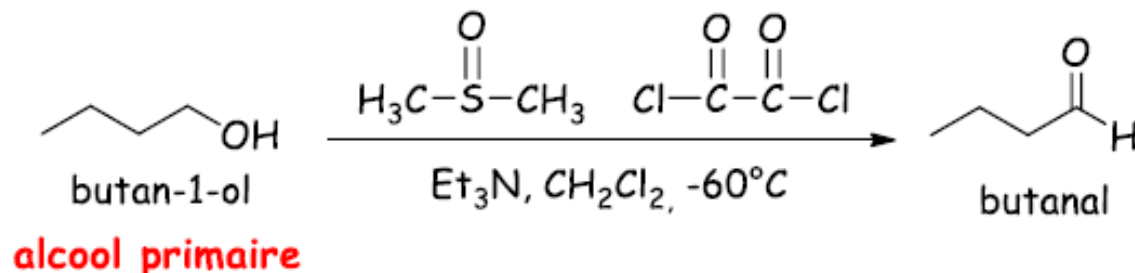
IV-3-1-Réactivité des alcools:

IV-3-1- 3-Oxydation des alcools en aldéhydes, cétones et acides carboxyliques:

❖ Pour effectuer une oxydation douce des alcools primaires en aldéhydes, un oxydant plus faible, le **chlorochromate de pyridinium (PCC)** est utilisé.



❖ Il existe une autre condition d'oxydation plus moderne, permettant une oxydation douce, c'est l'oxydation de Swern, qui emploie le **diméthylsulfoxyde (DMSO)** et le **chlorure d'oxalyle ($\text{C}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$)** à basse température.



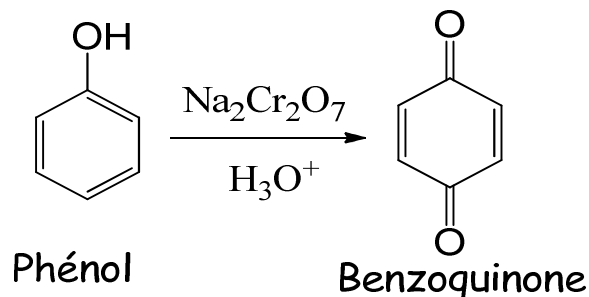
IV-4-Réactivité des phénols:

IV-4-1-Substitution électrophile aromatique des phénols:

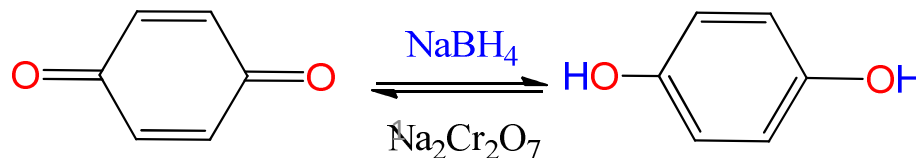
❖ Puisque les phénols sont dotés un groupement hydroxyle-OH, un activant fort par effet mésomère, ces composés peuvent réagir selon des réactions de substitutions électrophile aromatique.

α -Oxydation des phénols:

❖ Le traitement d'un phénol avec un agent d'oxydation puissant comme le dichromate de sodium ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), conduit à une cyclo-hexadiènedione ou quinone.

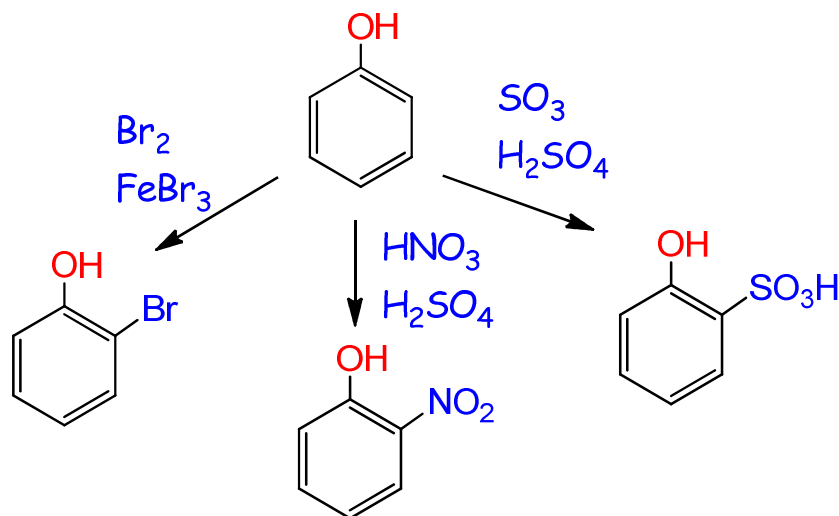


❖ Les quinones peuvent être facilement réduites en hydroquinones (*p*-dihydroxybenzènes), formées par réaction avec NaBH_4 ou SnCl_2 . Les hydroquinone peuvent aisément être oxydées par $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ pour redonner les quinones.



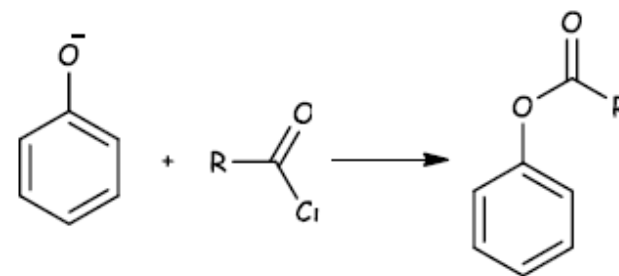
IV-4-Réactivité des phénols:

❖ Le groupement -OH active et oriente en ortho/para dans les réactions de substitutions électrophile aromatique. Les phénols sont des substrats réactifs pour l'halogénéation électrophile, la nitration et la substitution.



b- Estérification:

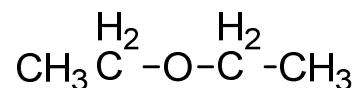
❖ Le phénol peut réagir avec un acide carboxylique, Cette réaction est réversible, donnant un faible proportion d'esters. Pour contourner ce problème, on fait réagir le phénolate avec un chlorure d'acide. Cette réaction est irréversible et donne de bon rendement.



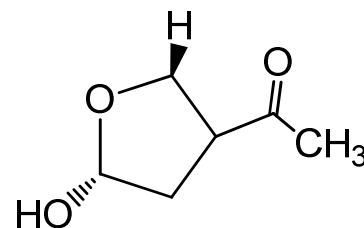
IV-5-Définition des éthers:

❖ Les éthers sont des composés possédant deux groupements alkyles (-R) ou aryles (-Ar) reliés par un atome d'oxygène (R-O-R'). Les éthers peuvent être cycliques ou acycliques.

-Exemple:



Ether acyclique



Ether cyclique

IV-5-1-Propriétés physico-chimiques des éthers:

❖ Les éthers sont des substances incolores dotées d'une forte odeur caractéristique. Ils possèdent de faibles points d'ébullition, similaires à ceux des alcanes et inférieur à celles des alcools correspondant.

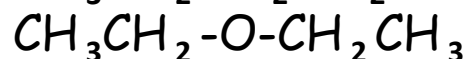
-Exemple:

Butan-1-ol



Pb°: 118

Éthoxyéthane



Pb°: 33,5

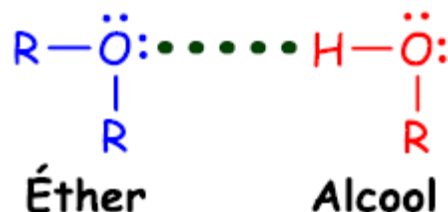
Pentane



Pb°:36

IV-5-1-Propriétés physico-chimiques des éthers:

❖ Les éthers sont incapables de réaliser des ponts hydrogène entre eux, ils peuvent toutefois établir cette attraction intermoléculaire avec les alcools.



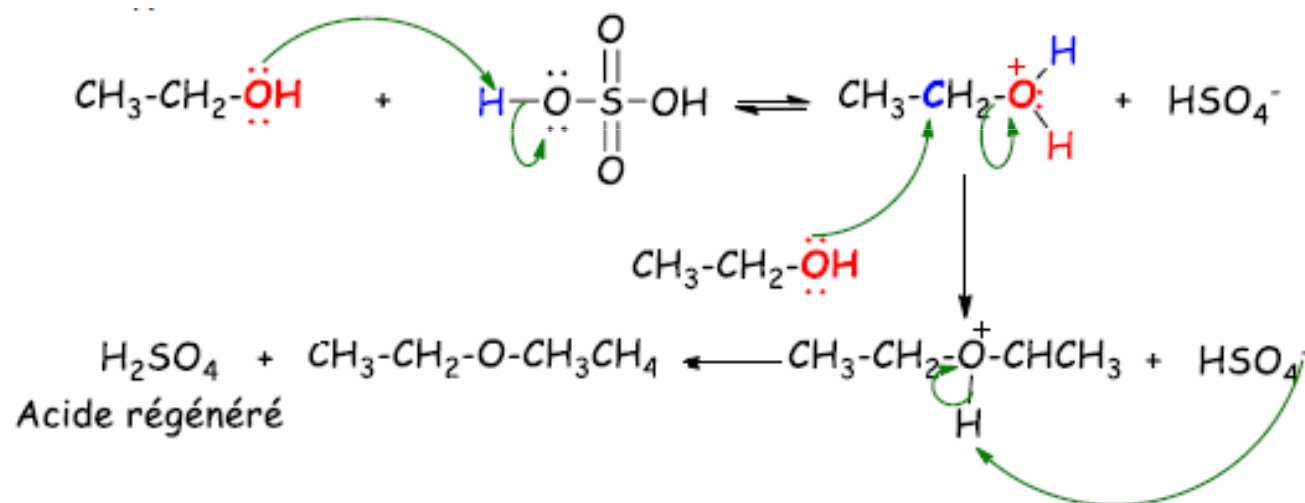
❖ Les éthers ne sont pas solubles dans l'eau car les atomes d'oxygène des éthers sont encombrés par les groupes alkyles en rotation libre de part et d'autre, ce qui ne facilite pas la création des ponts hydrogène avec les molécules d'eau.

❖ Les éthers sont moins denses que l'eau. Cela explique que, lors d'une extraction, la phase organique éthérée se retrouve au-dessus de la phase aqueuse.

IV-5-2-Préparation des éthers:

a. Préparation des éthers symétriques:

- ❖ La technique la plus simple pour préparer un éther symétrique consiste à faire réagir un alcool en présence d'acide sulfurique et de chaleur.
- ❖ Ce type de réaction ne peut être efficace qu'avec les **alcools primaires** selon un mécanisme **SN₂**.



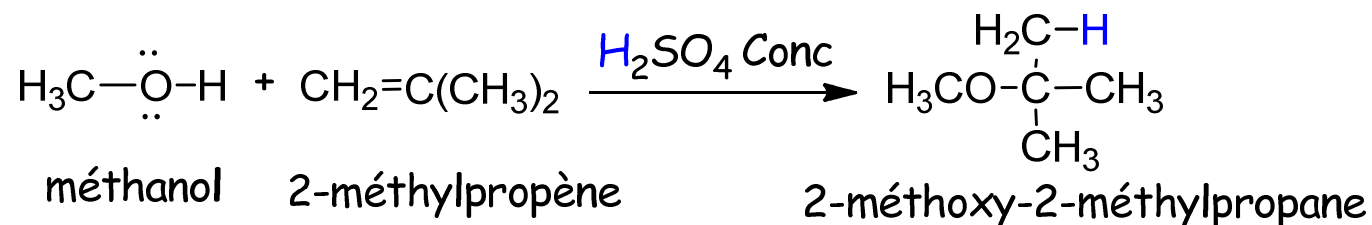
- ❖ Si cette réaction s'effectue à partir d'un **alcool secondaire**, le produit finale est aussi éther, mais celui-ci obtenu selon un mécanisme **SN₁**.
- ❖ Toutefois, l'encombrement stérique rend la réaction plus difficile d'exécution et nettement moins efficace. Avec les **alcools tertiaires**, le produit majoritaire est le produit **d'élimination**.

IV-5-2-Préparation des éthers:

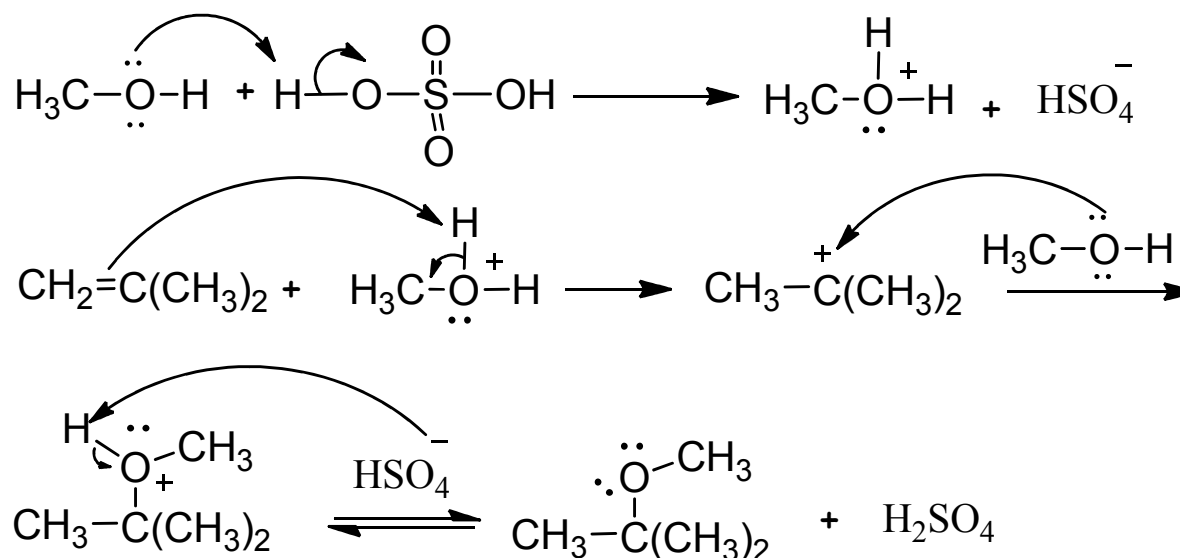
b. Préparation des éthers asymétriques:

➤ Préparation des éthers asymétriques en milieu acide:

❖ La préparation d'éthers asymétriques peut s'effectuer en faisant réagir un alcool et un alcène par catalyse acide.



▪ Mécanisme:

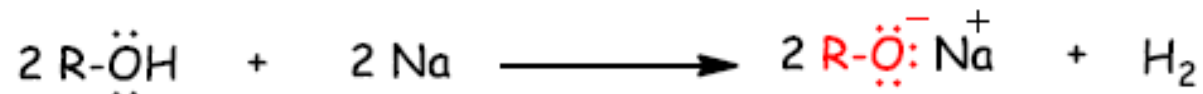


IV-5-2-Préparation des éthers:

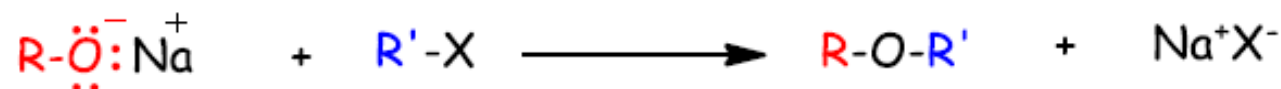
➤ Préparation des éthers asymétriques par la synthèse de Williamson:

- ❖ La synthèse de *William* permet de préparer des éthers asymétriques par des réactions de substitutions nucléophiles, selon un mécanisme de type S_N2 .
- ❖ Cette méthode comporte deux étapes;

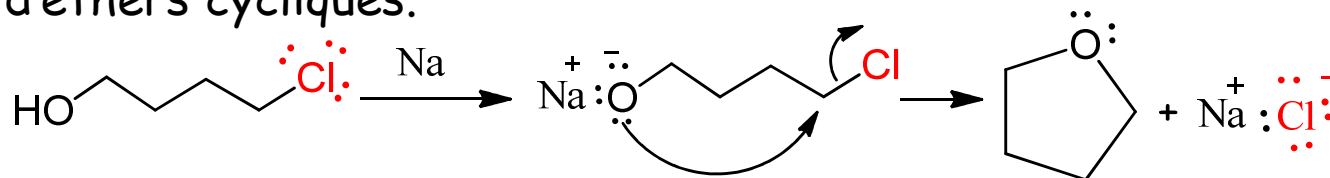
✓ Dans de la première étape, un alcool est converti en son ion alcoolate par un traitement avec un métal



✓ Ensuite, une réaction de substitution nucléophile a lieu entre l'ion alcoolate et un composé halogéné.



❖ La synthèse de *William* son peut aussi se réaliser de manière intramoléculaire, soit à l'intérieur d'une même molécule, ce qui entraîne la formation d'éthers cycliques.



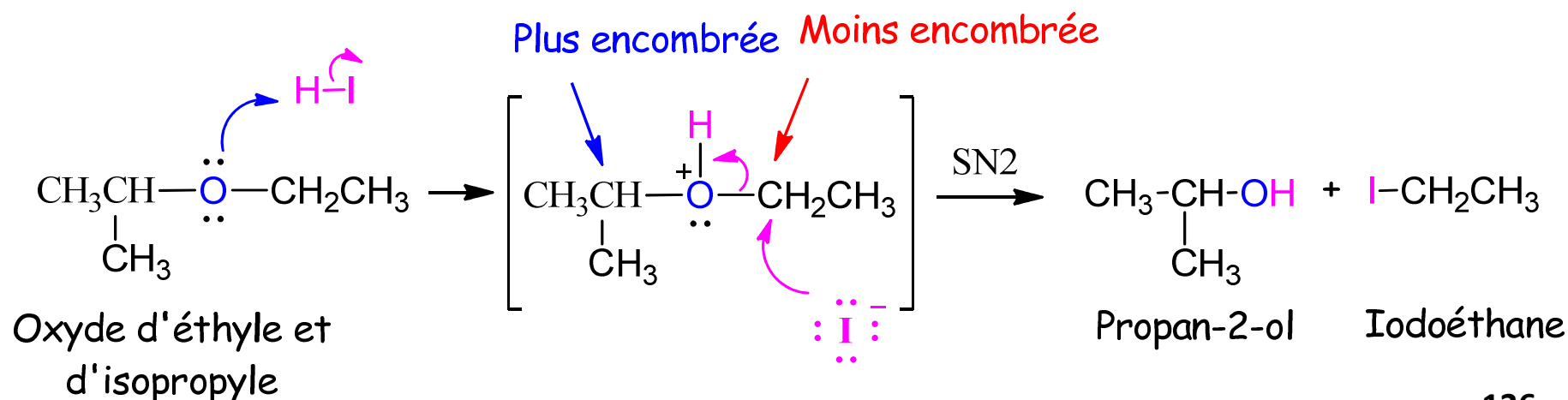
Oxolane
(tétrahydrofurane, THF)

IV-5-3-Réactivité des éthers:

❖ L'éther oxydes est un composé inerte, utilisé notamment comme solvant de réaction. Les halogènes, les acides faibles, les bases et les nucléophiles n'ont aucun effet sur la plupart des éthers oxydes.

❖ En effet, la seule réaction des éthers oxydes est le clivage (la coupure) par ces derniers, par des acides forts tels que HI ou HBr aqueux, qui a lieu soit par voie de type SN_2 , soit de type SN_1 , selon la nature de l'éther-oxyde.

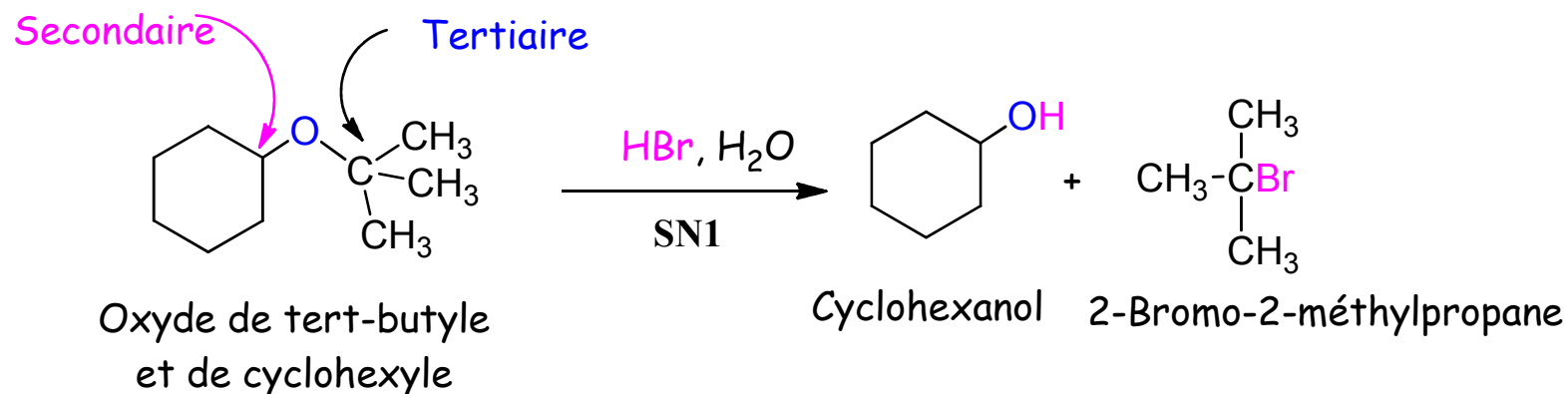
➤ Ethers aliphatiques primaires ou secondaire réagissent selon une réaction SN_2 , en présence d'ion halogénure nucléophile attaque l'éther protoné sur le site le moins substitué.



IV-5-3-Réactivité des éthers:

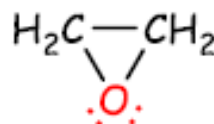
α -Synthèse d'alcools à partir d'éthers:

❖ Les éthers tertiaires se clivent selon un mécanisme de type SN_1 , puisqu'ils peuvent produire des intermédiaires carbocationiques stables.



IV-5-4-Les époxydes:

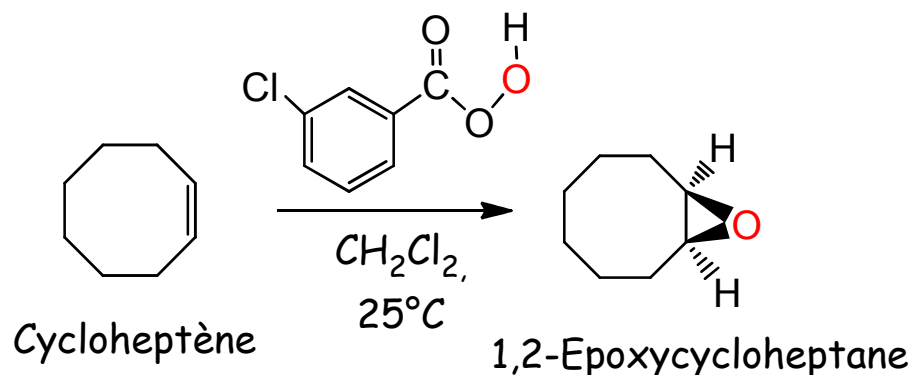
❖ Les **époxydes** ou **oxiranes** sont des éthers cycliques à trois atomes dont l'un est un oxygène,



Oxirane

IV-5-4-1-Préparation des époxydes:

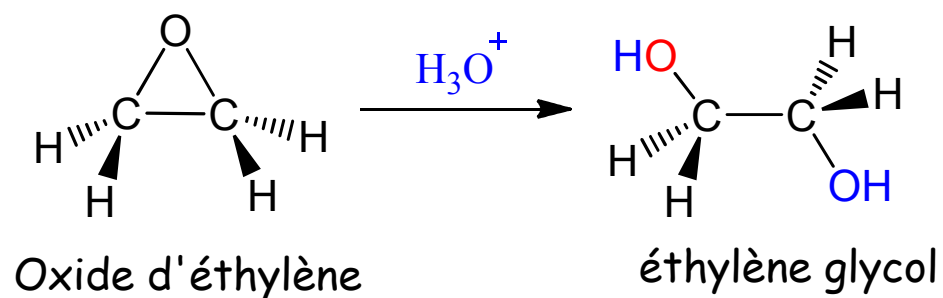
❖ Les époxydes sont préparés par réaction d'un alcène avec un acide peroxycarboxylique (ou peracide) RCO_3H . L'acide m-chloro-perbenzoïque est souvent le plus utilisé.



IV-5-4-2-Réactivité des époxydes:

α -Ouverture des époxydes en milieu acide:

- ❖ Les cycles des époxydes peuvent être clivés en milieu acide. En raison de la tension du cycle les époxydes sont beaucoup plus réactifs que les éthers acycliques.
- ❖ Dans le cas des époxydes symétriques, le nucléophile attaque l'un ou l'autre des carbones.

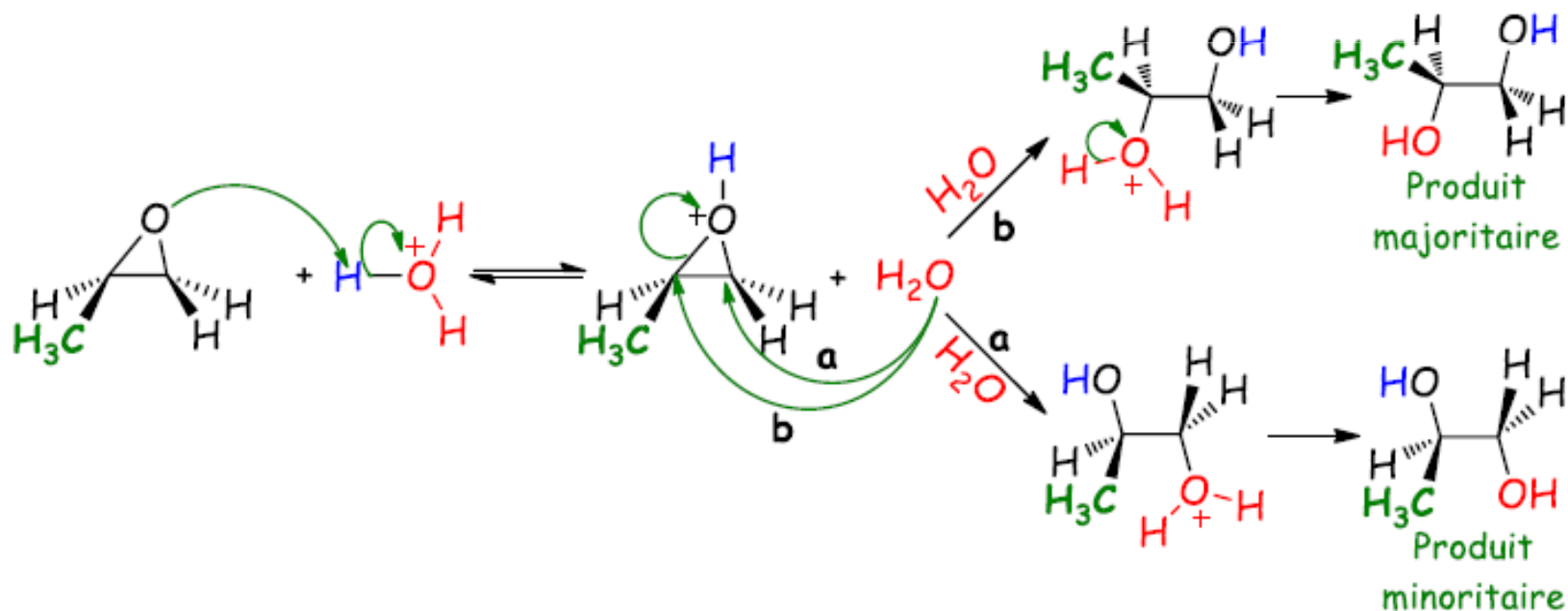


- ❖ Le clivage des époxydes catalysés par les acides se fait par attaque de type $\text{S}_\text{N}2$ de H_2O sur l'époxyde protoné.

IV-5-4-2-Réactivité des époxydes:

α -Ouverture des époxydes en milieu acide:

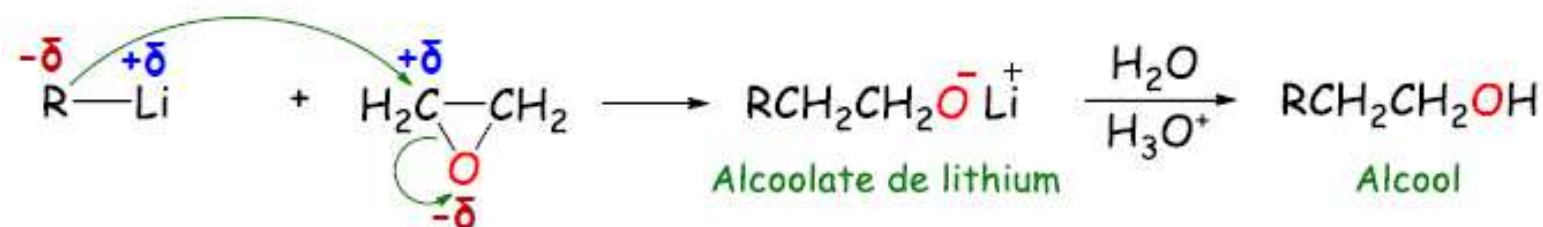
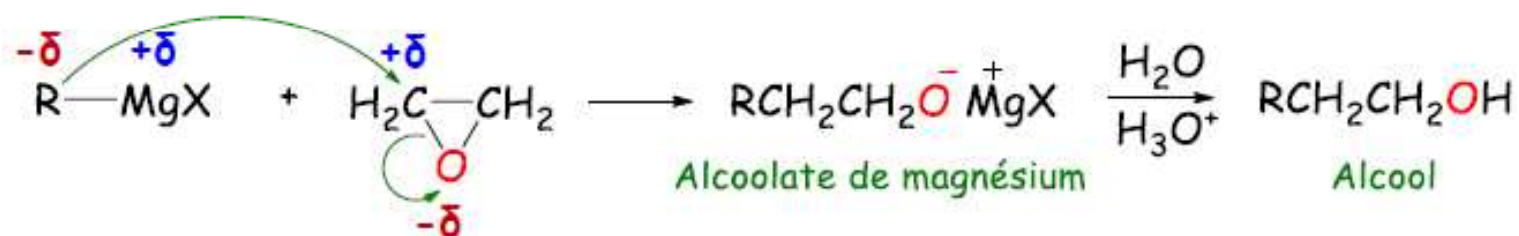
❖ Dans le cas d'époxydes asymétriques portant deux substituants différents, l'attaque du nucléophile sur l'époxyde en milieu acide est effectuée sur le carbone le plus substitué. Car la liaison entre l'oxygène de l'époxyde et le carbone le plus substitué est moins forte.



IV-5-4-2-Réactivité des époxides:

b-Ouverture des époxydes en milieu basique:

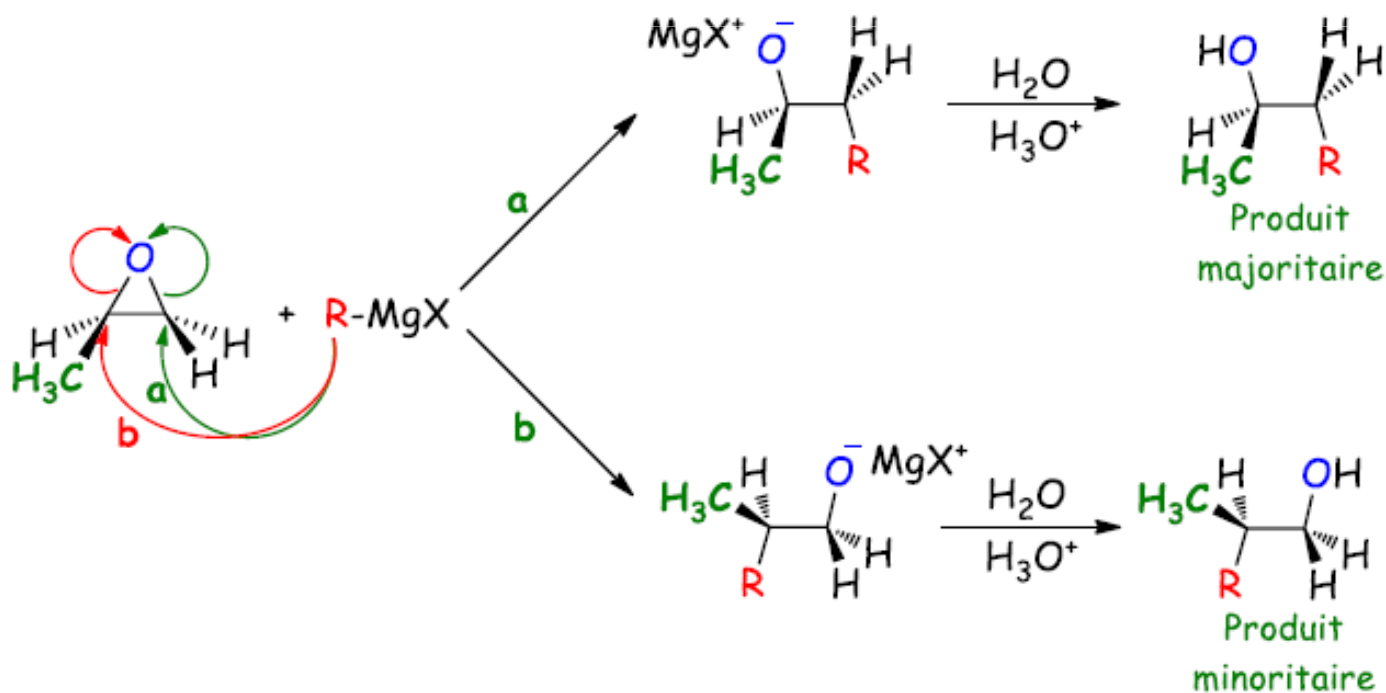
❖ Les composés organométalliques tels que les réactifs de Grignard ($R-MgX$), les organolithiens ($R-Li$) et les sels d'alcynes ($R-C\equiv C-Na^+$) sont de puissants nucléophiles capables d'ouvrir le cycle de l'oxirane en milieu basique sans protonation préliminaire.



IV-5-4-2-Réactivité des époxydes:

b-Ouverture des époxydes en milieu basique:

❖ Dans le cas d'époxydes asymétriques portant deux substituants différents, l'attaque du nucléophile sur l'époxyde en milieu basique est effectuée sur le carbone le moins substitué. Car en présence d'un puissant nucléophile l'attaque doit nécessairement avoir lieu sur le carbone offrant le plus faible encombrement stérique.

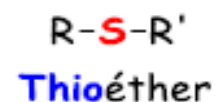
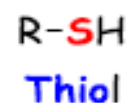
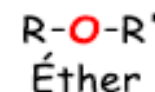
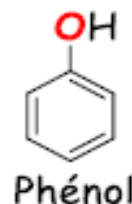
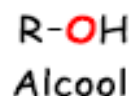


IV-6-Thiols, thiophénols et thioether

IV-6-1-Généralités:

- ❖ Dans le tableau périodique, le soufre se trouve sous l'oxygène dans la même famille; On aura donc des fonctions thiols (SH) dont la réactivité est semblable à celle des fonctions hydroxyles (-OH). Le groupe (-SH) appelé groupe sulfhydrile est le groupe fonctionnel des thiols.
- ❖ Les thiols sont parfois appelés mercaptans, un nom qui renvoie à leur réaction avec l'ion mercure Hg^{+2} qui produit des sels de mercures, les mercaptides.

-Exemple:

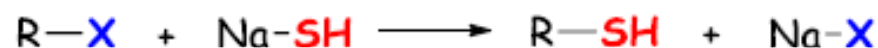


- ❖ En générale, les composés soufrés sont plus réactifs que les composés oxygénés car dans le cas du soufre, il existe des orbitales **d** libres dans les quelles les électrons peuvent aller, ce qui n'est pas le cas pour l'oxygène (${}_8O:1s^2 2s^2 2p^4$; ${}_{16}S:1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 3d^0$)

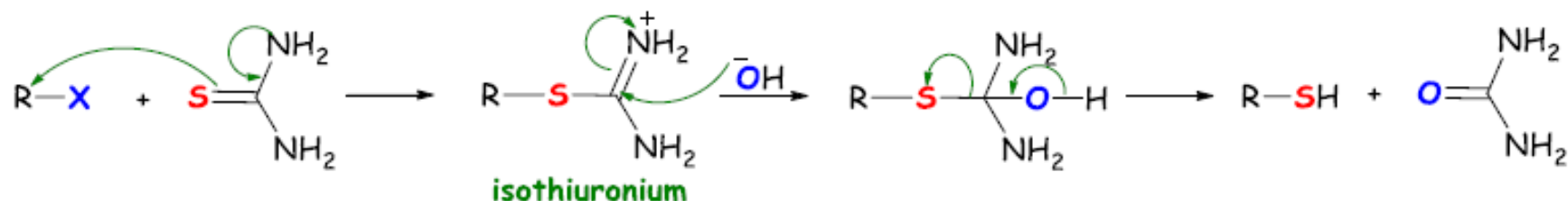
IV-6-Thiols, thiophénols et thioethers

IV-6-2-Préparation :

❖ Les thiols d'alkyle sont synthétisés à partir des composés halogénés par une substitution nucléophile avec l'ion sulfhydryle. Ces réactions peuvent avoir lieu préférentiellement selon un mécanisme SN_1 si le composé halogéné est tertiaire ou selon un mécanisme SN_2 si le composé halogéné est primaire.



❖ Une autre voie de préparation consiste à utiliser la thiourée, on passe alors par un ion isothiuronium qui peut ensuite, en milieu basique, être transformée en thiol.



IV-6-Thiols, thiophénols et thioether

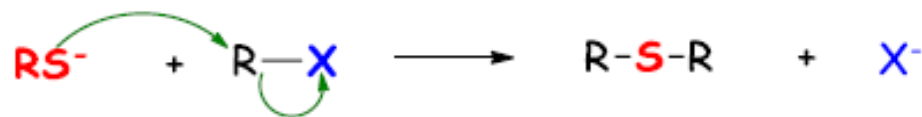
IV-6-3-Réactivité :

❖ Les thiols sont plus acides que les alcools. Ainsi, le pKa de l'éthanethiol est de 10,6 tandis que celui de l'éthanol est de 15,9. Pour cette raison, les thiols, contrairement aux alcools, réagissent avec les bases telles que l'hydroxyde de sodium (NaOH) en solution aqueuse pour générer des ions thiolate.



α -Ethérification:

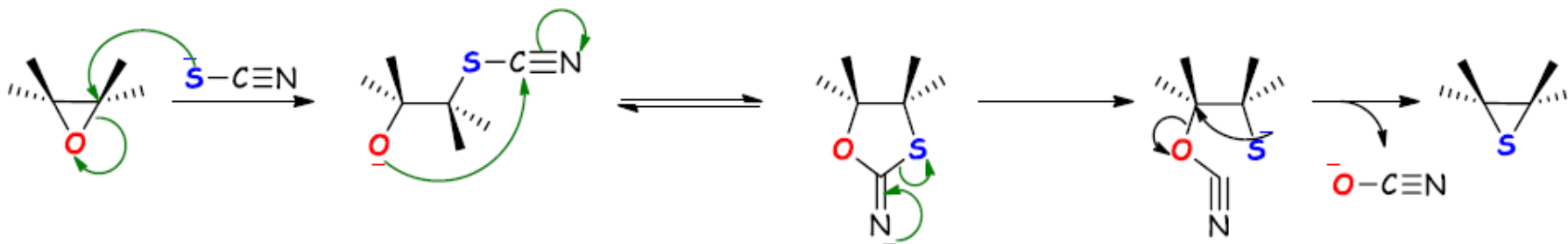
❖ A partir d'un ion thiolate, que l'on fait réagir sur un dérivé halogéné, il est possible de former un thioéther.



IV-6-Thiols, thiophénols et thioether

IV-6-3-Réactivité :

❖ On remarque que l'ion thiolate peut agir tant que nucléophile. Ainsi, il est possible avec un composé soufré (l'ion thiocyanate) de faire des ouvertures nucléophile d'époxydes. Il sera alors possible de former des analogues d'époxydes, dans lesquels l'atome d'oxygène est remplacé par un atome de soufre.

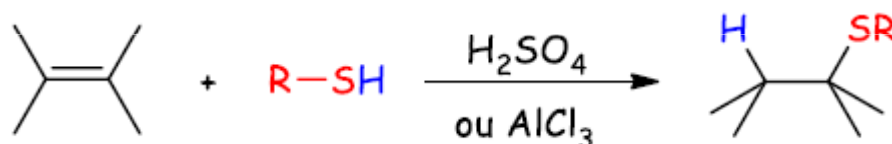


IV-6-Thiols, thiophénols et thioether

IV-6-3-Réactivité :

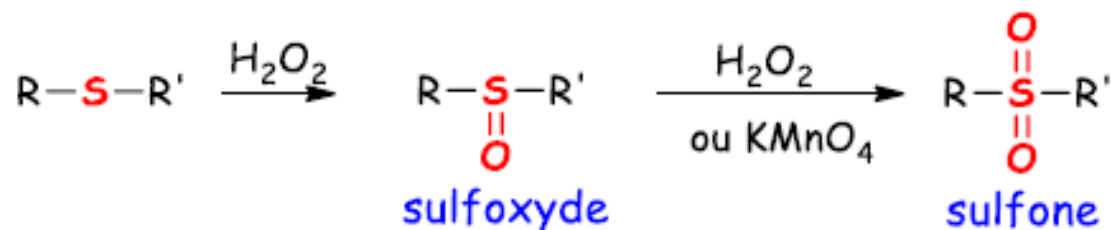
b-Addition électrophile sur les alcènes:

❖ L'addition des thiols sur un alcène respecte les mêmes règles que celle des alcools sur une double liaison. Pour ce type de réaction, il est nécessaire d'appliquer des conditions sévères telles que l'ajout d'acide sulfurique concentré ou d'un acide de Lewis tel que AlCl_3 .

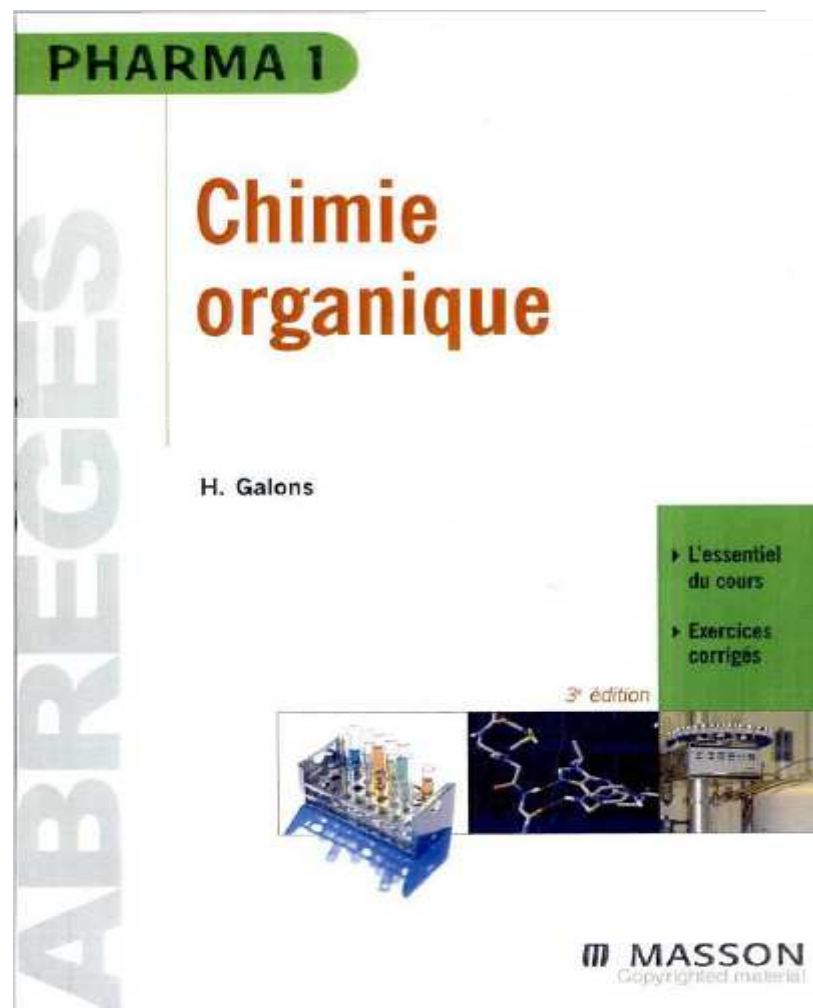
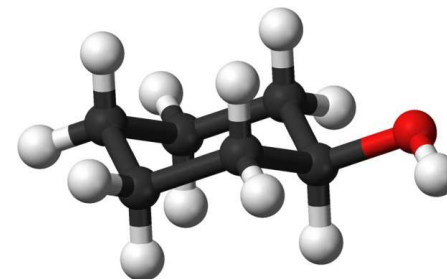


c-Oxydation des thioéthers :

❖ Ces oxydations se font en deux étapes. Lors de la première étape, on passe du thioéther au sulfoxyde. La deuxième étape oxyde le sulfoxyde en sulfone. On note que la seconde oxydation est plus lente que la première. Il existe de nombreux agents d'oxydation, l'eau oxygénée et le KMnO_4 .

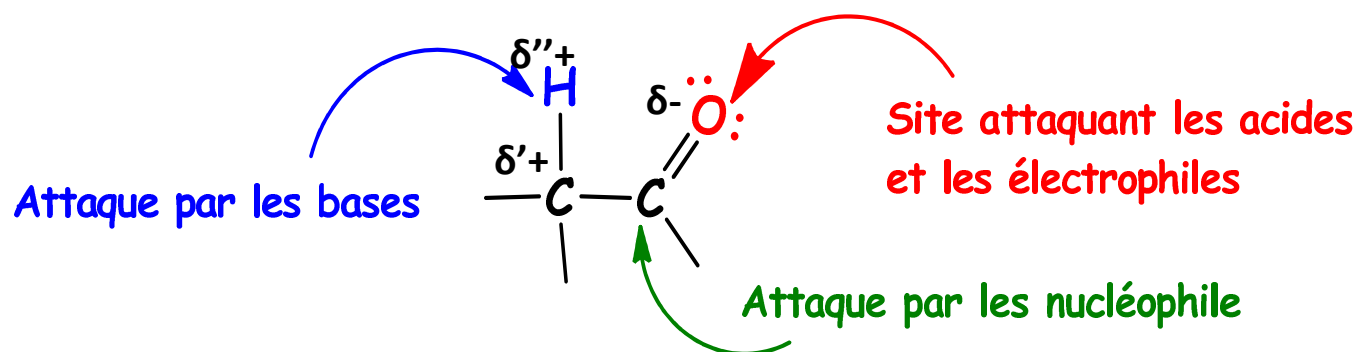


Références:



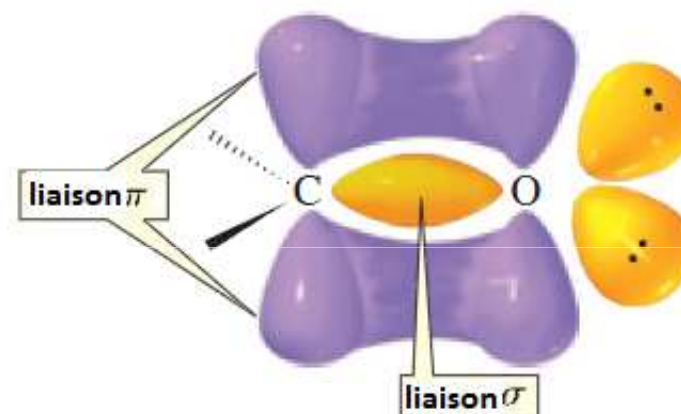
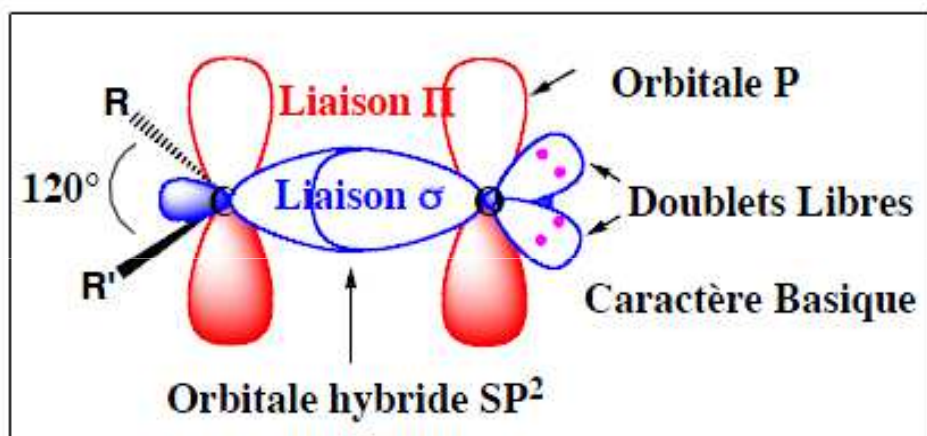
V-1-Généralités-Caractéristiques de la fonction carbonyle:

- ❖ Les composés carbonylés sont des molécules qui possèdent la fonction $C=O$.
- ❖ La caractéristique principale de la fonction carbonyle est liée à la forte polarisation de la liaison $C=O$ due à l'électronégativité importante de l'atome d'oxygène.
- ❖ La réactivité des aldéhydes et des cétones due alors à:
 - ✓ L'existence d'une liaison π entre le carbone et l'oxygène
 - ✓ La présence de deux doublets libres sur l'oxygène
 - ✓ La différence d'électronégativité entre le carbone et l'hydrogène entraînant la polarisation de la double liaison et un effet inductif-inductif sur les liaisons voisines.



V-1-Généralités-Caractéristiques de la fonction carbonyle:

❖ Description orbitale d'un carbonyle:

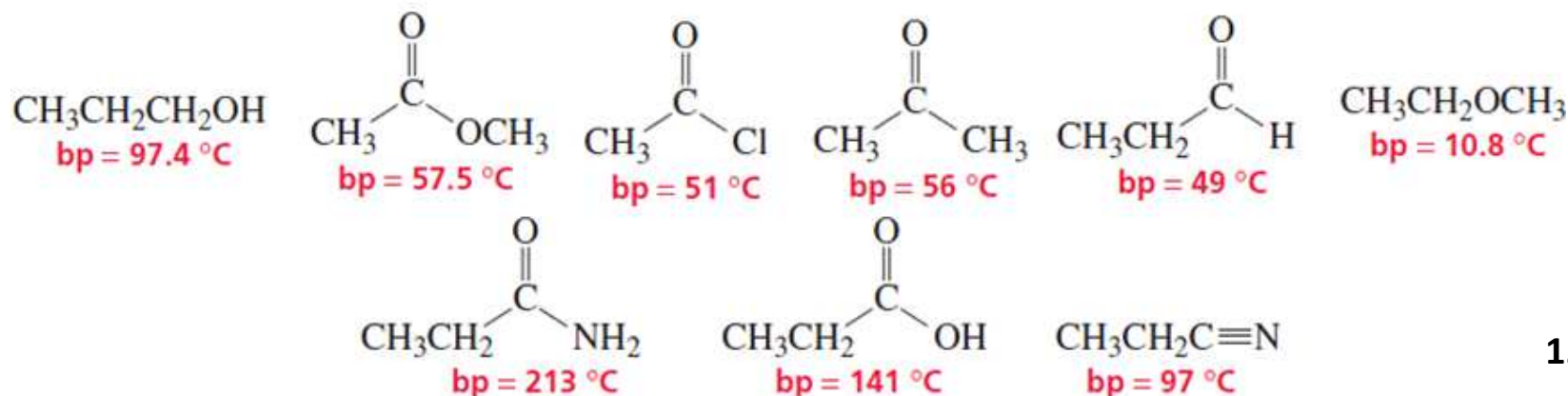


Fonction carbonyle **Plane**

	C=O	C-O	C=C
Energie (K/mol)	720	355	610
Liaison (pm)	121	143	132

V-1-Généralités-Caractéristiques de la fonction carbonyle:

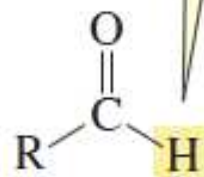
- ❖ Les composés carbonylés ont les points d'ébullition relatifs suivants:
- ✓ La solubilité des aldéhydes et des cétones diminue lorsque la masse moléculaire augmente (elle est pratiquement nulle à partir de cinq carbones).
- ✓ Les points d'ébullition de l'ester, du chlorure d'acyle, de la cétone et de l'aldéhyde sont inférieurs au point d'ébullition de l'alcool avec un poids moléculaire comparable car les molécules de ces composés carbonylés sont incapables de former des liaisons hydrogène avec d'autre composé.
- ✓ Les points d'ébullition des composés carbonylés sont plus élevés que le point d'ébullition de l'éther en raison du groupe carbonyle polaire.



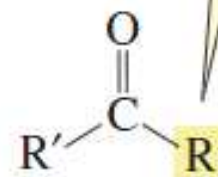
V-1-Généralités-Caractéristiques de la fonction carbonyle:

❖ Composés avec des groupes ne pouvant pas être remplacés par un nucléophile:

ils ne peuvent pas remplacer par un nucléophile

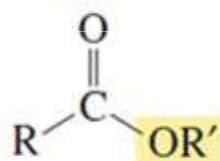


Un aldéhyde

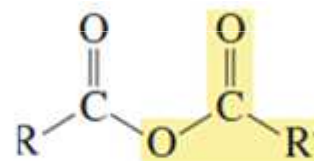


Une cétone

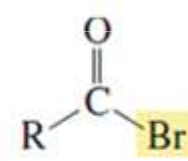
❖ Composés avec des groupes pouvant être remplacés par un nucléophile:



un ester

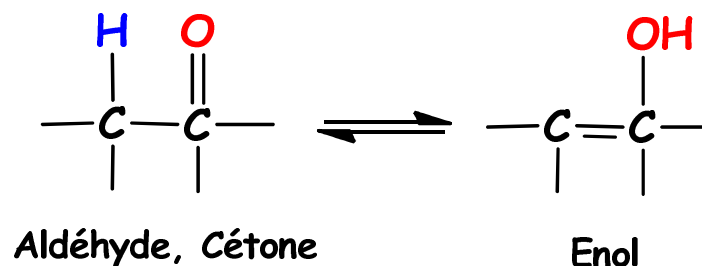


anhydride d'acide



un halide acyle

❖ Par ailleurs, les aldéhydes et les cétones qui possèdent au moins un hydrogène en position du carbonyle, donnent lieu à l'équilibre ceto-énolique entre deux formes tautomères.

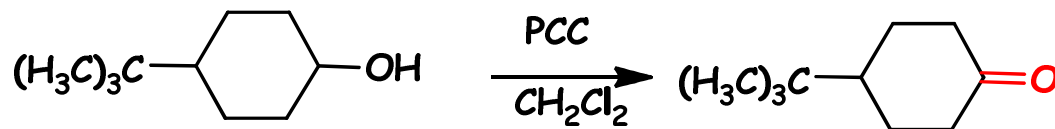
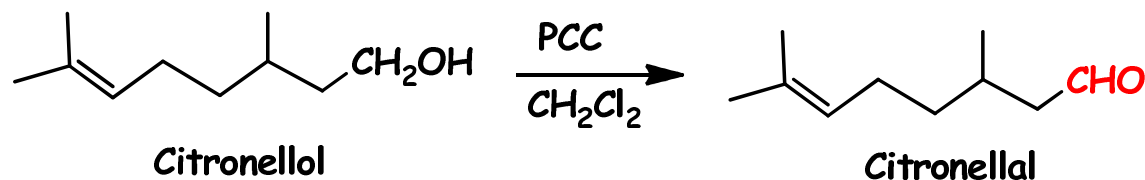


V-2- Synthèse des aldéhydes et des cétones:

❖ Plusieurs types réactionnel peuvent être préparés des aldéhydes et des cétones.

V-2-1-Oxydation des alcools primaires et secondaires:

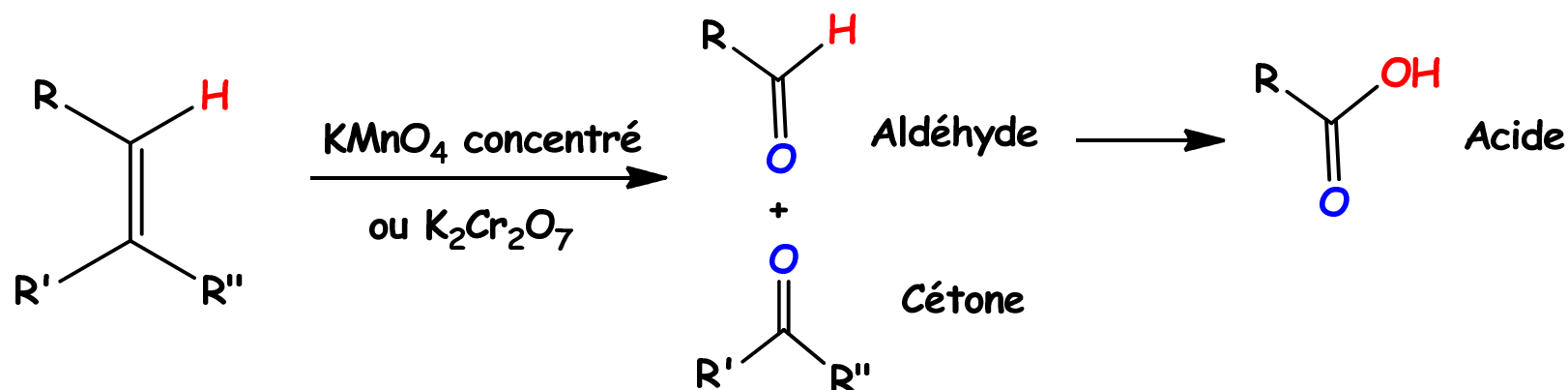
- L'une des meilleures méthodes de préparation des aldéhydes et des cétones est celle de l'oxydation des alcools.
- Les alcools primaires sont oxydés pour conduire aux aldéhydes, et l'oxydation des alcools secondaires conduit aux cétones.
- Le chlorochromate de pyridinium (PCC) dans le dichlorométhane comme solvant est généralement utilisé pour préparer les aldéhydes, alors que le PCC, CrO_3 (réactif de Jones) ou $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ sont efficaces pour l'obtention des cétones.



V-2- Synthèse des aldéhydes et des cétones:

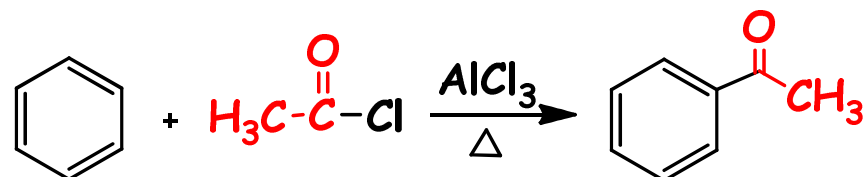
V-2-2-Oxydation des alcènes:

❖ L'oxydation des alcènes en présence de permanganate de potassium (KMnO_4) concentré à chaud ou le bichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ mènent à la formation des carbonyles.



V-2-3-Acylation de Friedel-Crafts:

❖ Acylation de *Friedel-Crafts* d'un noyau aromatique c'est une réaction de substitution aromatique électrophile conduisant aux cétones aromatiques

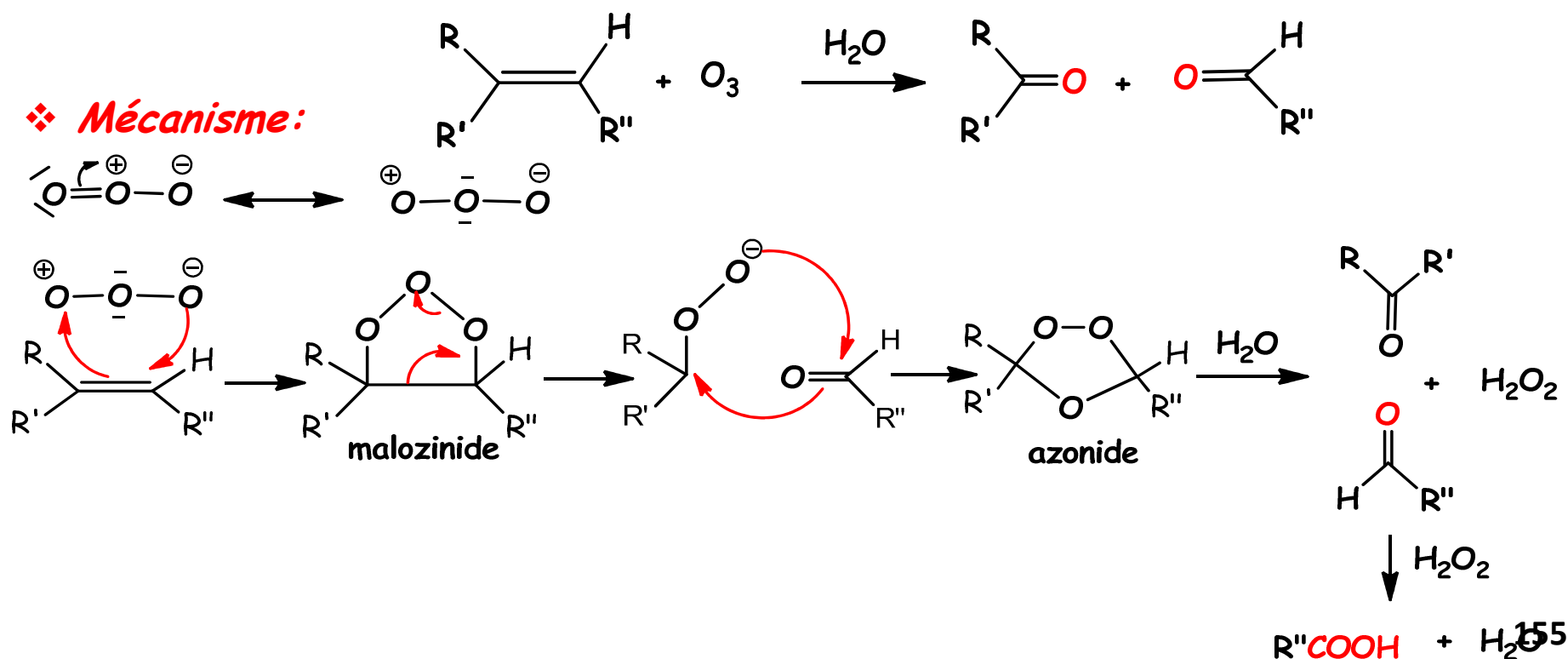


V-2- Synthèse des aldéhydes et des cétones:

V-2-4-Ozonolyses réductrice et oxydante des alcènes :

▪ L'addition d'ozone sur un alcène se forme d'abord un ozonide. Son hydrolyse conduit à deux composés carbonylés : deux cétones si l'alcène est substitué par quatre groupes alkyles, une cétone et un aldéhyde si l'alcène est substitué par seulement trois groupes alkyles.

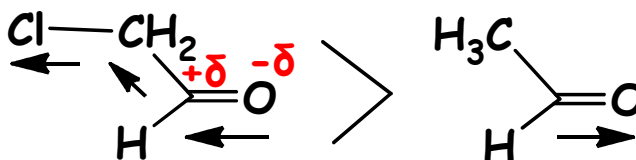
❖ Mécanisme:



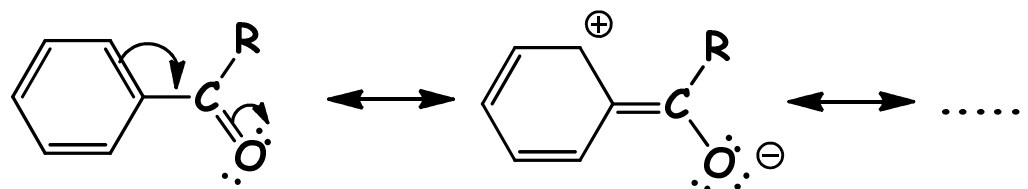
V-3- Réactivité des aldéhydes et des cétones :

❖ Facteurs influencent sur l'addition d'un carbonyles:

❖ La présence de substituant à effets électro-attracteur $-I$ comme le CH_2Cl par exemple, *augmente* la vitesse de la réaction, et inversement pour les groupes à effets électro-donneurs $+I$.



❖ Les cétones et aldéhydes aromatiques sont moins réactifs que leurs équivalents aliphatiques, en raison de la délocalisation sur le cycle de la charge positive, conséquence de la résonance.



❖ Le volume des substituants a aussi une importance sur la vitesse de la réaction d'addition. Les substituants volumineux gênent l'approche du réactif nucléophile et diminuent la vitesse de la réaction.

V-3- Réactivité des aldéhydes et des cétones :

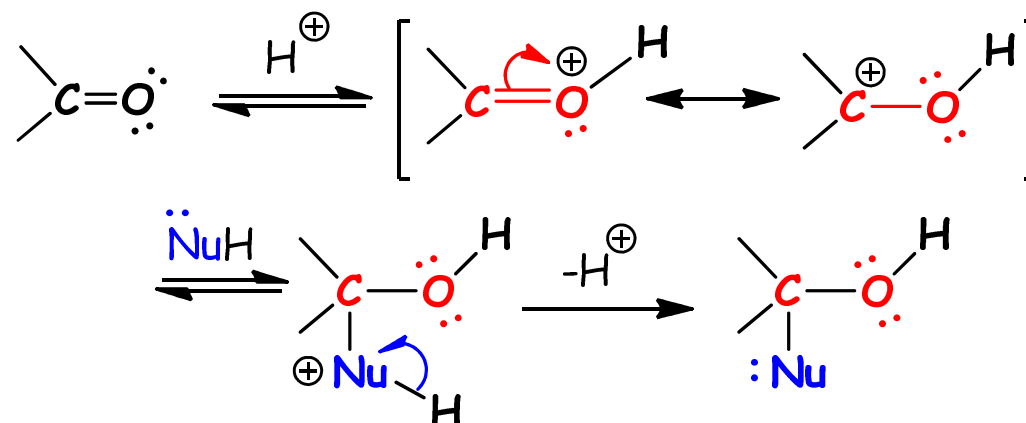
V-3-1-Addition nucléophile sur le groupe carbonyle:

❖ L'addition sur un carbonyle est initiée par l'attaque nucléophile sur le carbone, c'est l'étape la plus lente de l'addition.

a) Addition sur un carbonyle en utilisant un catalyse acide:

❖ L'activation de l'oxygène par un acide fort ou un acide de *Lewis* augmente le caractère positif du carbone avec formation d'un ion carbanium (étape rapide), ce qui facilite l'attaque du nucléophile, ce qui augmente la vitesse de la réaction.

❖ En milieu acide:



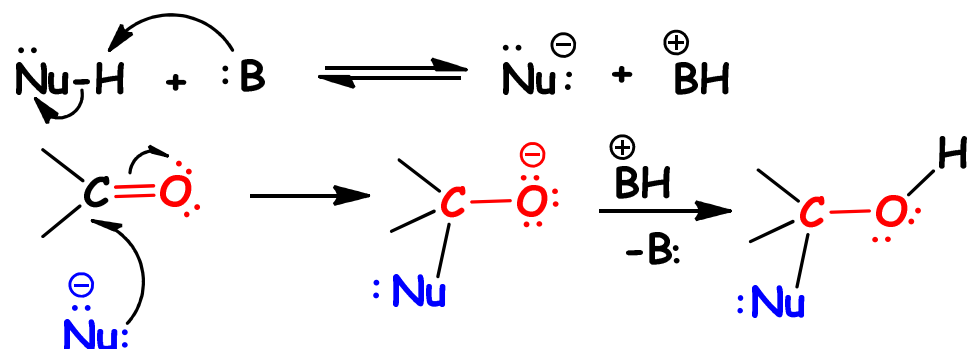
V-3- Réactivité des aldéhydes et des cétones:

V-3-1-Addition nucléophile sur le groupe carbonyle:

b) Addition sur un carbonyle en utilisant un catalyse basique:

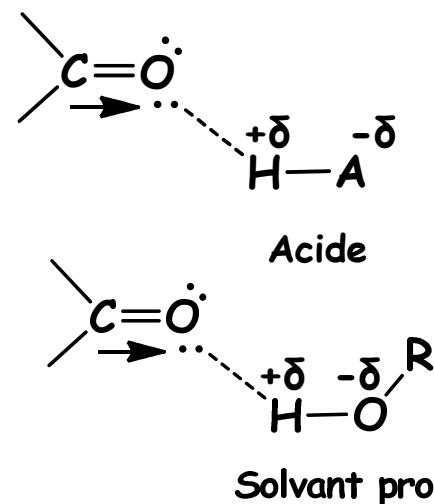
❖ La catalyse basique permet d'augmenter la réactivité d'un nucléophile Nu-H en le déprotonant en Nu⁻, ce qui le rend plus actif (exemple : H-CN et CN⁻).

❖ En milieu acide:



c) Par une liaison hydrogène:

❖ Des liaisons hydrogènes peuvent activer l'attaque du nucléophile. Le groupe carbonyle peut former avec un acide ou un solvant protique une liaison hydrogène qui permet une augmentation de la charge partielle positive du carbone de C=O.



V-3- Réactivité des aldéhydes et des cétones :



❖ *Important:*

❖ Les cétones réagissent moins aux nucléophiles que les aldéhydes, et cela due à:

1- Le carbonyle $C=O$ est plus encombré dans les cétones que dans les aldéhydes pendant une addition nucléophile, les groupes R et R' se rapprochent les uns des autres, car l'atome de carbone de la liaison $C=O$ passe d'une hybridation sp^2 à sp^3 et l'angle de liaison diminue de 120 à 109, 5. L'effet stérique est donc moins important dans les aldéhydes que dans les cétones.

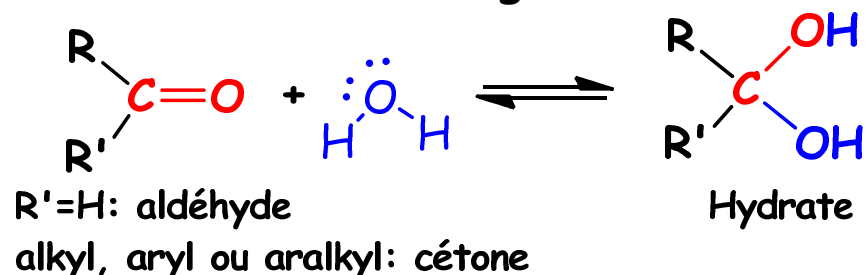
2- Le carbone de la liaison $C=O$ des cétones est stabilisé par l'effet électro-donneur des groupes R et R', ce qui diminue sa réactivité vis à vis des nucléophiles par contre, le carbone de la liaison $C=O$ des aldéhydes possède un seul R

V-3- Réactivité des aldéhydes et des cétones :

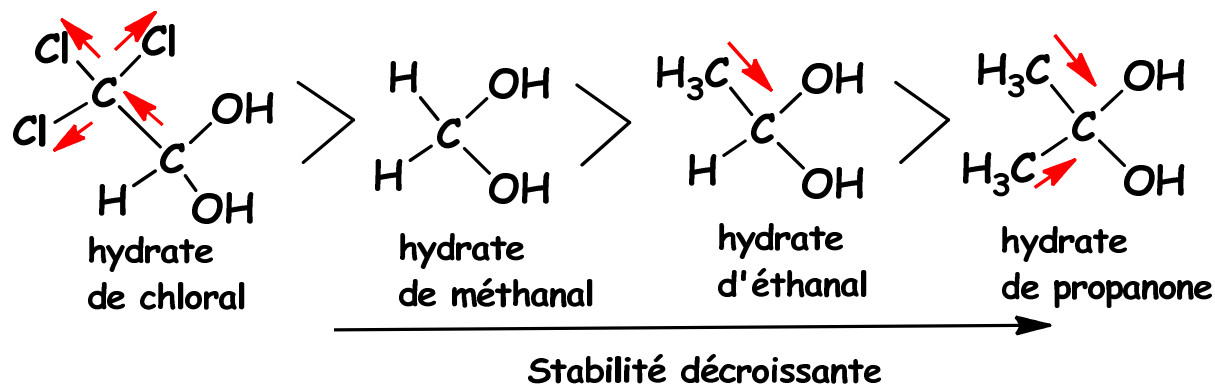
V-3-1-Addition nucléophile sur le groupe carbonyle:

c) Addition nucléophile d'eau: hydratation:

❖ L'hydratation des aldéhydes et des cétones est catalysée soit par un acide soit par une base; la quantité formée de cet hydrate est généralement très faible. Cette réaction conduit à un **diol géminé**.



▪ La présence de groupes électro-attracteurs au voisinage du groupe carbonyle facilite l'addition du nucléophile et augmente la stabilité de l'hydrate résultant comme pour le chloral, $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CHO}$.

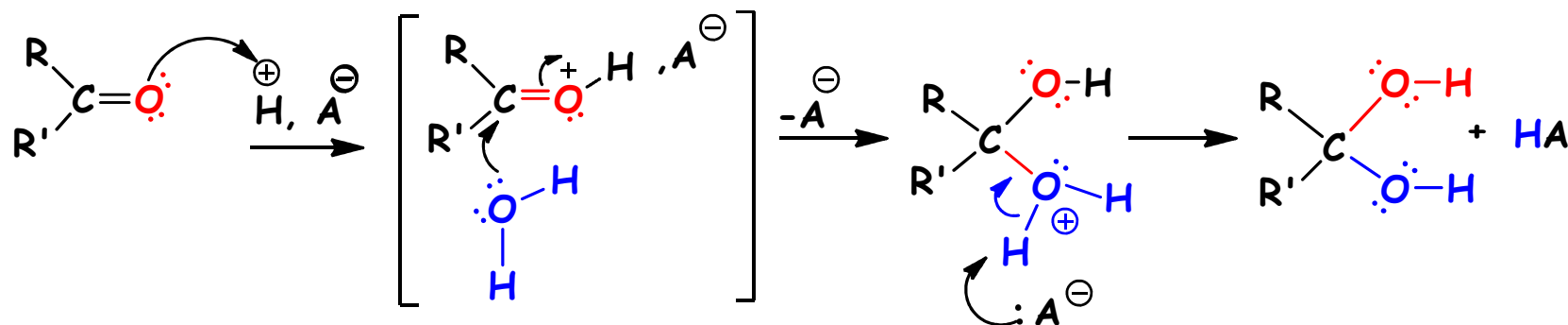


V-3- Réactivité des aldéhydes et des cétones :

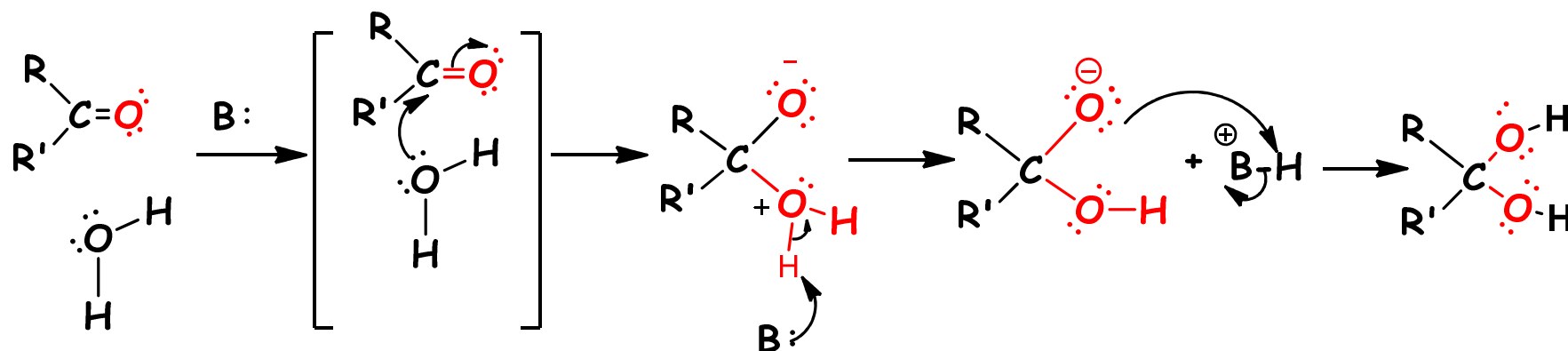
V-3-1-Addition nucléophile sur le groupe carbonyle:

c) Addition nucléophile d'eau: hydratation:

❖ En milieu acide:



❖ En milieu basique:

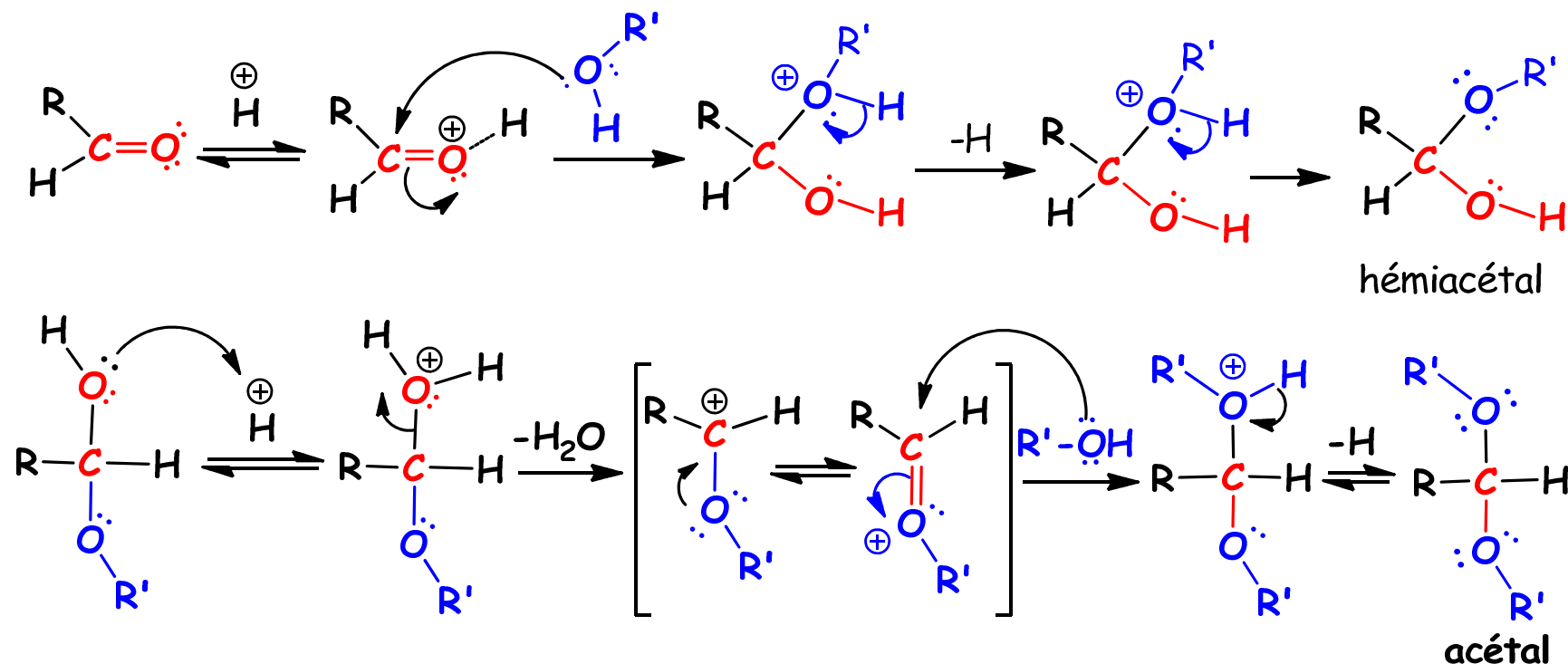


V-3- Réactivité des aldéhydes et des cétones :

V-3-1-Addition nucléophile sur le groupe carbonyle:

d) Addition des alcools. Formation d'acétals:

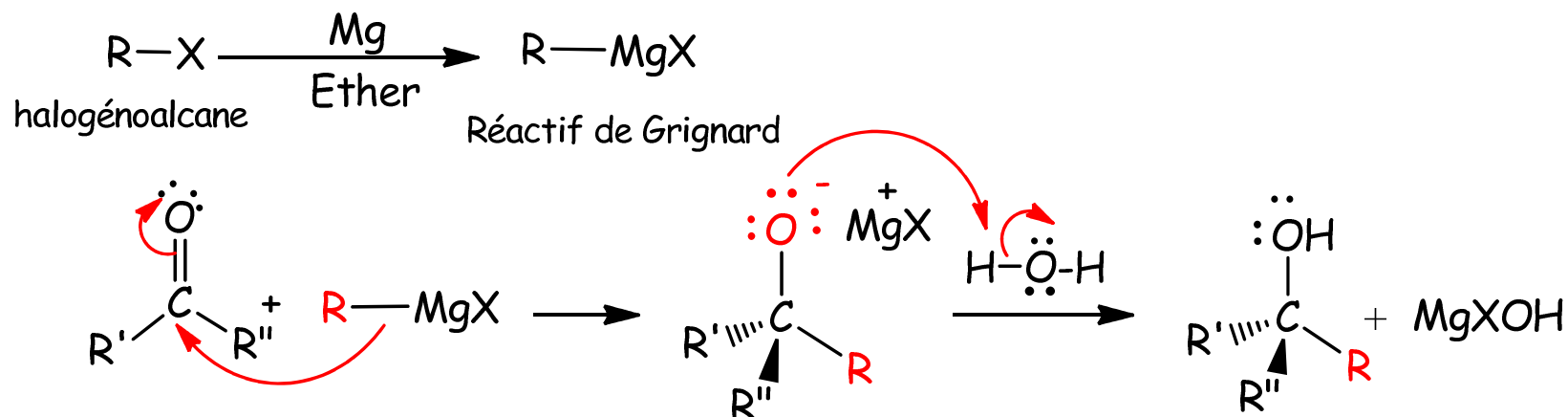
- Par chauffage avec un alcool et en présence de HCl anhydre, les aldéhyde et les cétones se transforment en **hémiacétals**, puis en **acétals**, cette réactivité est possible grâce à la formation d'un ion oxonium:



V-3- Réactivité des aldéhydes et des cétones :

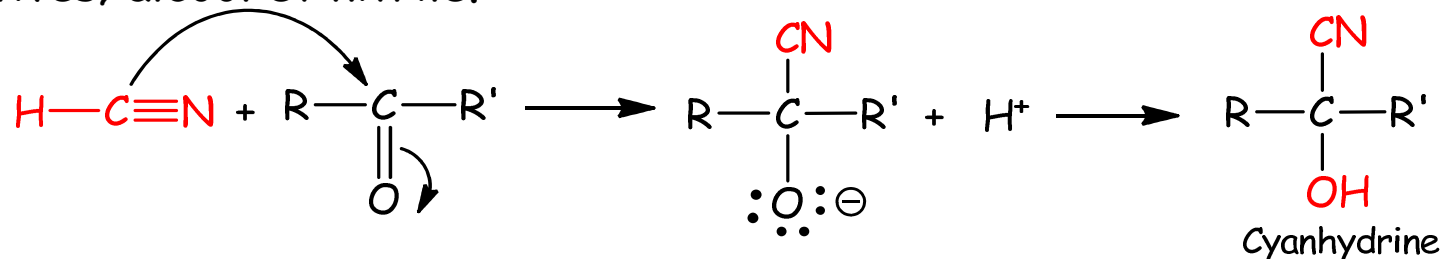
V-3-1-Addition nucléophile sur le groupe carbonyle:

e) Addition organomagnésiens:



f) Addition de Cyanure d'hydrogène:

- L'addition de cyanure d'hydrogène $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ sur un groupe carbonyle permet d'obtenir une cyanhydrine, tel que ce dernier possède deux fonctions très réactives; alcool et nitrile.



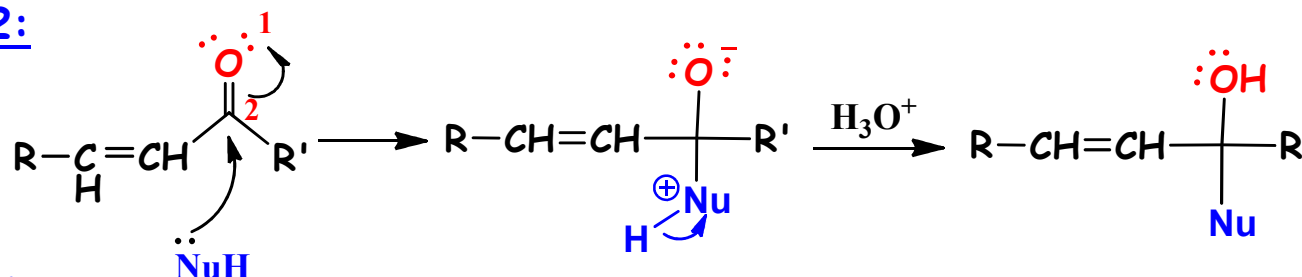
V-3- Réactivité des aldéhydes et des cétones :

V-3-1-Addition nucléophile sur le groupe carbonyle:

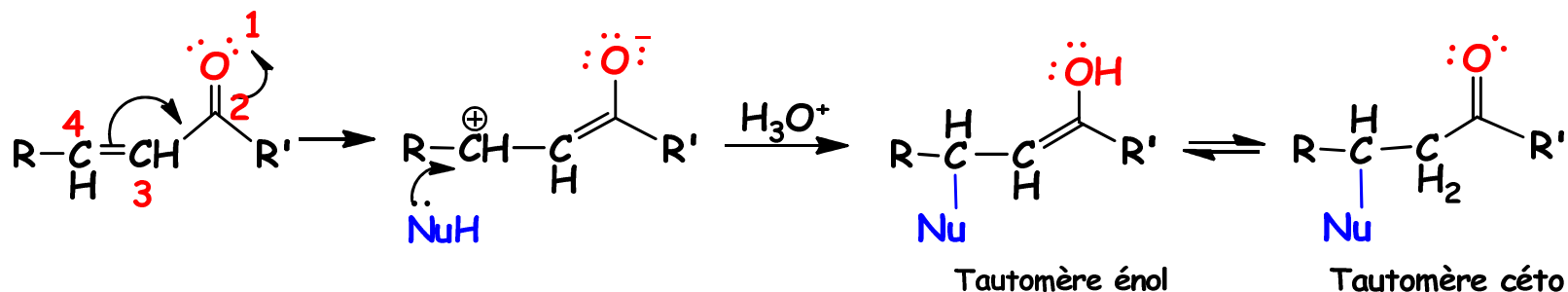
g) Addition nucléophile sur des composés carbonylés α, β insaturés:

- Dans les composés α, β insaturés, les liaisons $C=C$ et $C=O$ sont conjuguées.
- Les formes limites de résonances pour un composé carbonylé α, β -insaturé montrent que la molécule contient deux sites électrophiles: addition 1,2 et addition 1,4.

❖ Addition 1-2:



❖ Addition 1-4:



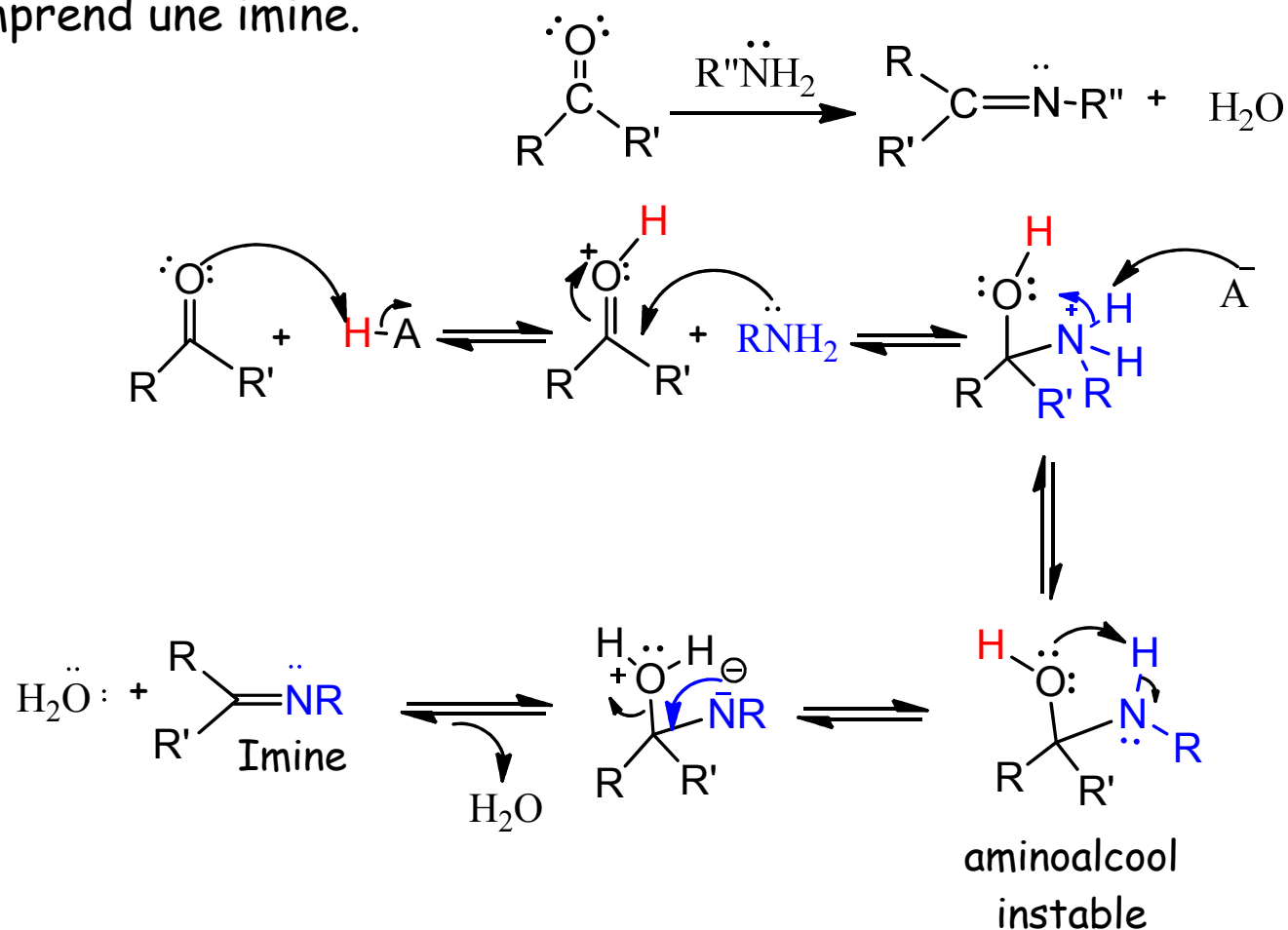
✓ *Tautomère céto est plus stable que tautomère éno1.*

V-3- Réactivité des aldéhydes et des cétones :

V-3-1-Addition nucléophile sur le groupe carbonyle:

h) Addition d'une amine primaire:

- Lorsque un aldéhyde ou une cétone réagit avec amine primaire, le produit obtenu comprend une imine.

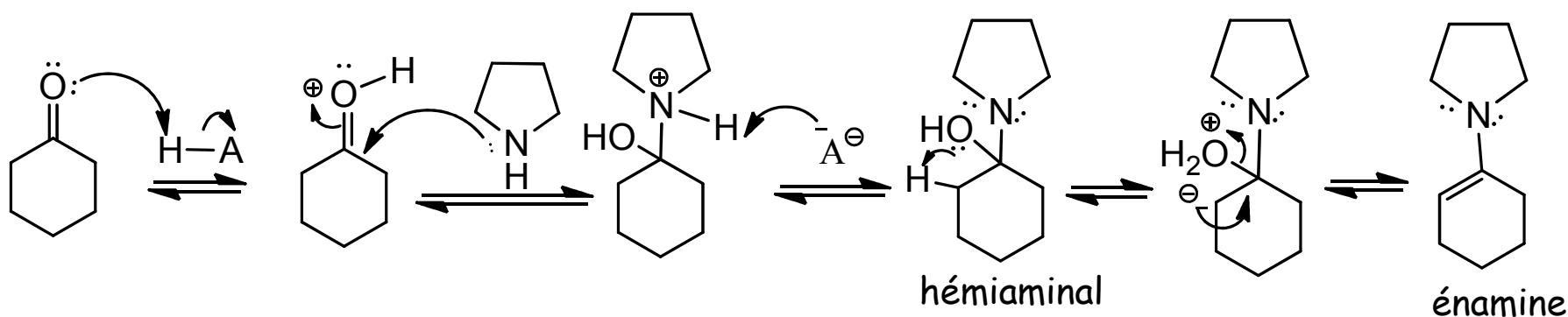


V-3- Réactivité des aldéhydes et des cétones :

V-3-1-Addition nucléophile sur le groupe carbonyle:

h) Addition d'une amine secondaire:

❖ Les réactions des amines secondaires avec les aldéhydes (ou cétones) fournissent des hémiaminals *N, N-disubstitués suffisamment stables*. Si un hydrogène est présent en position α de cette fonction, l'élimination d'une molécule d'eau conduit à une **énamine**.



V-3- Réactivité des aldéhydes et des cétones :

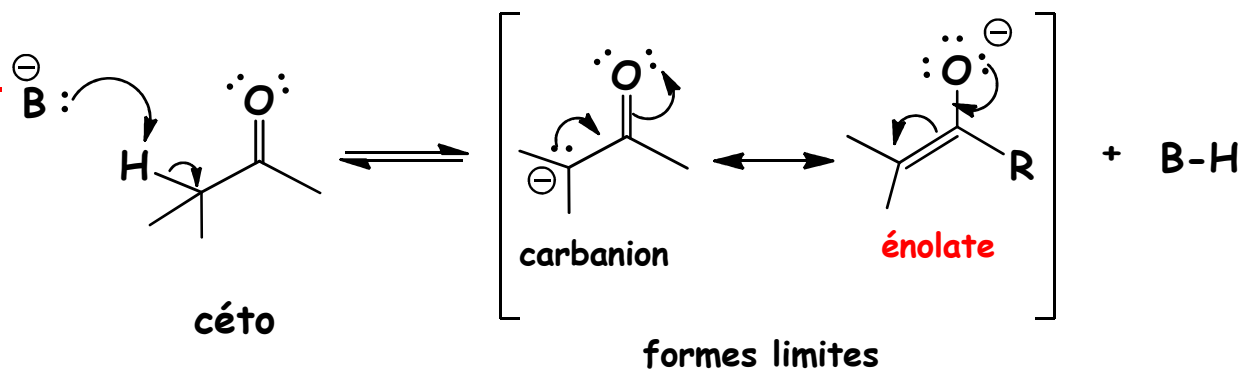
V-3-1-Addition nucléophile sur le groupe carbonyle:

i) La tautomérisation céto-énolique:

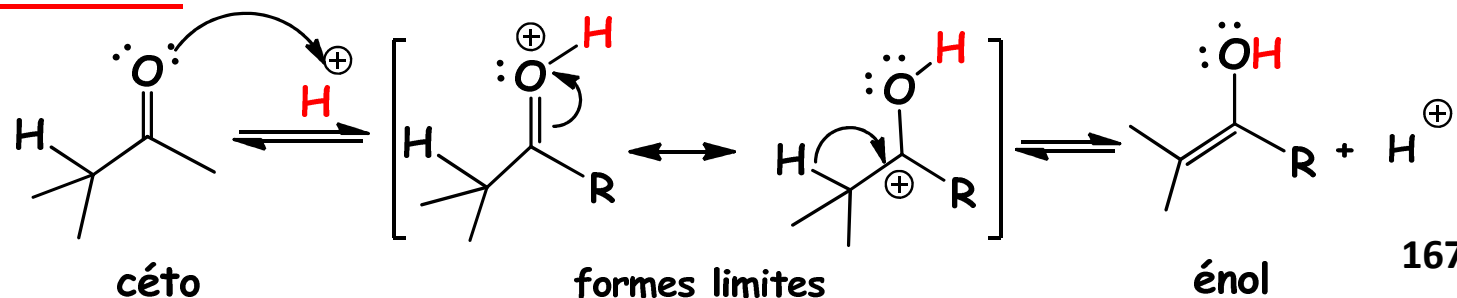
❖ Si un hydrogène situé sur le carbone en position α d'un aldéhyde ou cétone, le milieu aqueux, **acide ou basique** joue en faveur de la mobilité de ces protons. En solution la forme céto d'un composé est en équilibre avec sa forme énol.

❖ Cet équilibre est généralement déplacé en faveur de la forme céto.

❖ En solution basique:



❖ En solution acide:



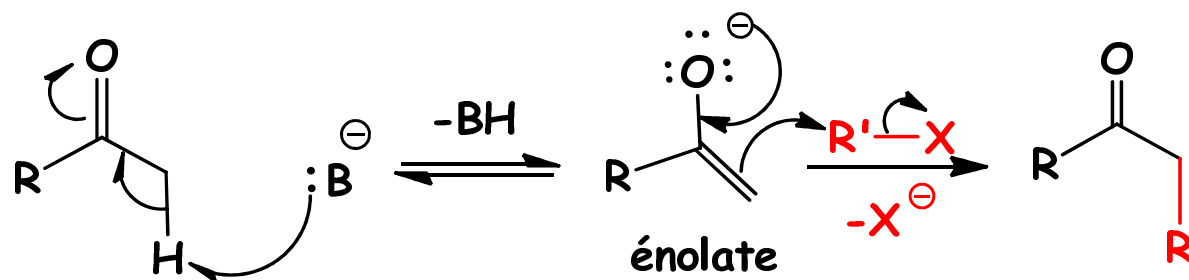
V-3- Réactivité des aldéhydes et des cétones :

V-3-1-Addition nucléophile sur le groupe carbonyle:

j) Alkylation :

❖ L'utilisation d'un aldéhyde ou une cétone énolisable (porteur d'un hydrogène en position alpha du carbonyle), en milieu basique, conduit à la formation d'un ion énolate. Ces derniers peuvent réagir en tant que nucléophiles, en particulier par substitution nucléophile sur des dérivés halogénés.

- Cette réaction se déroule en deux étapes:
 - Formation de l'ion énolate par action d'une base.
 - Réaction avec un halogénure d'alkyle électrophile.

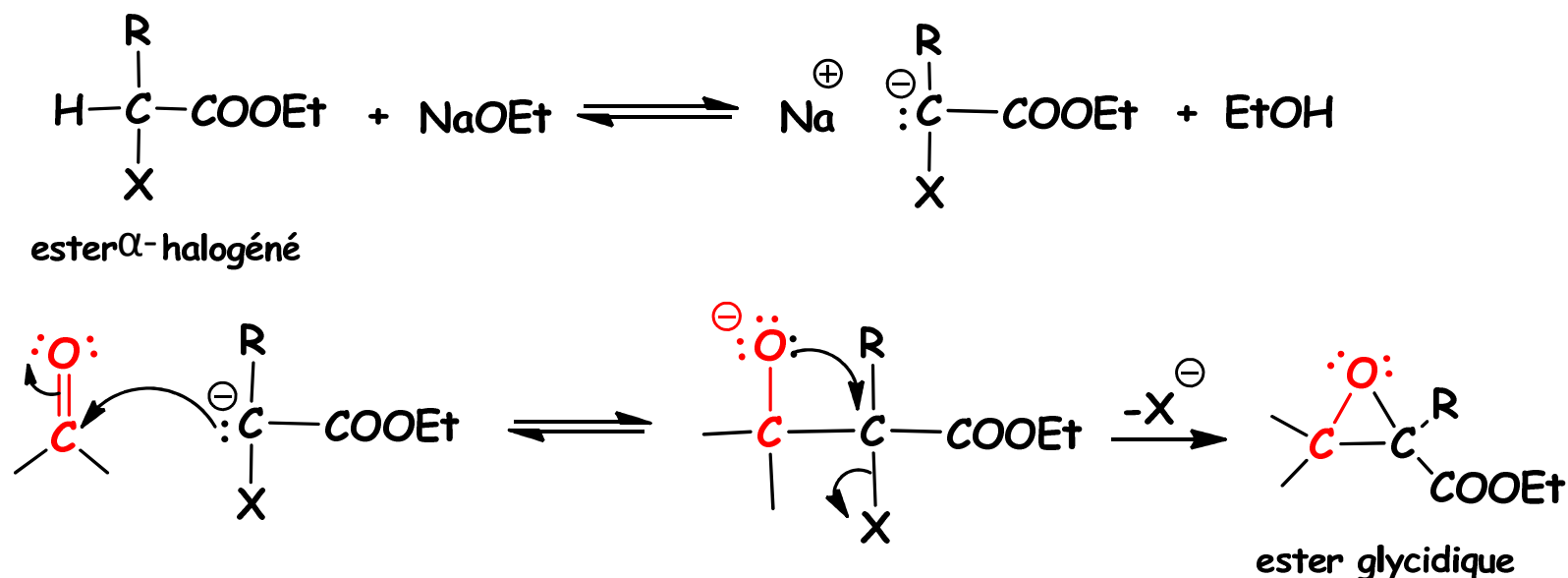


V-3- Réactivité des aldéhydes et des cétones :

V-3-1-Addition nucléophile sur le groupe carbonyle:

k) Condensation de *Darzens* (1904) (ester glycidique):

❖ En présence d'une base les esters halogénés se condensent avec aldéhydes ou cétones en formant des esters glycidiques (ou,-époxyesters) dérivés de l'oxirane.

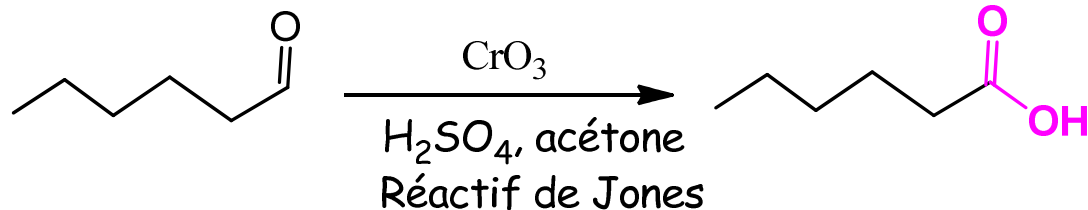


V-3- Réactivité des aldéhydes et des cétones :

V-3-2-Oxydation des aldéhydes et des cétones:

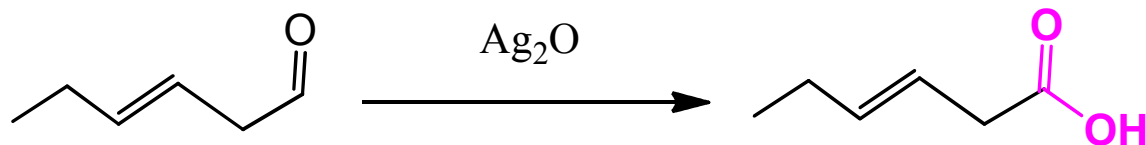
❖ Beaucoup d'agents oxydants sont utilisés pour oxyder les aldéhydes et les transformer en acides carboxyliques, tels que: KMnO_4 , le CrO_3 , l' Ag_2O et les peracides (RCO_3H). Les aldéhydes s'oxydent plus facilement que les cétones.

Exemple:



❖ Le Ag_2O est un agent d'oxydation sélective qui permet d'oxyder sélectivement les aldéhydes en acides carboxyliques en présence d'alcènes.

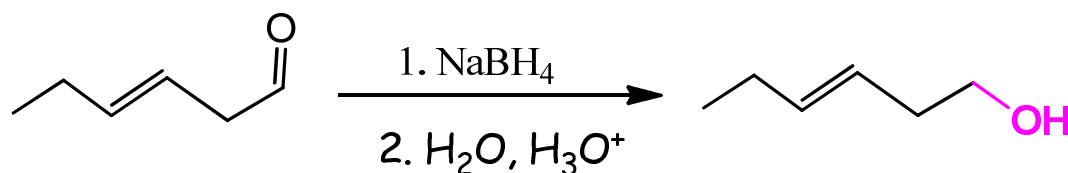
Exemple:



V-3- Réactivité des aldéhydes et des cétones :

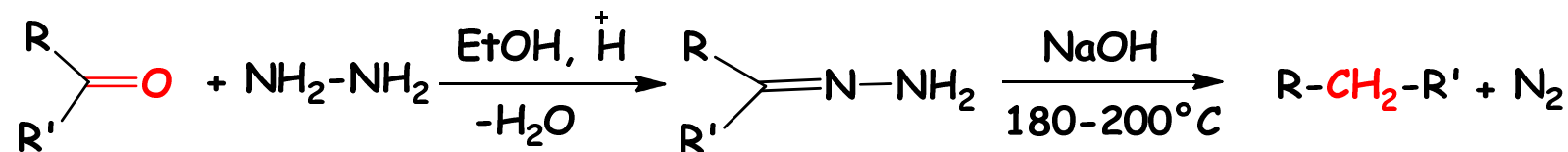
V-3- 3-Réduction des aldéhydes et des cétones: a) Réduction par les hydrures :

❖ Les réducteurs les plus utilisés sont l'hydrure d'aluminium de lithium (LiAlH_4) ou le borohydrure de sodium (NaBH_4). Ce dernier est moins réactif et sera donc beaucoup plus sélectif.



b) Réaction de *Wolf-Kishner* (réduction en hydrazone):

▪ Cette méthode se traduit par la réduction des aldéhydes (ou des cétones) par le $\text{NH}_2\text{-NH}_2$, en chauffage.

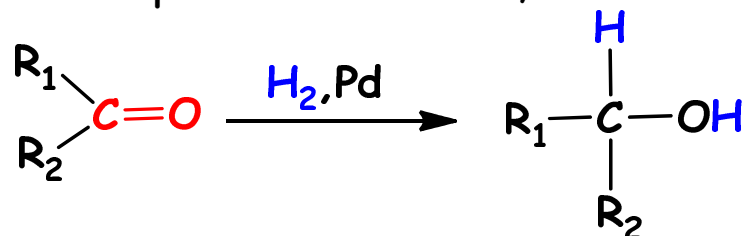


V-3- Réactivité des aldéhydes et des cétones :

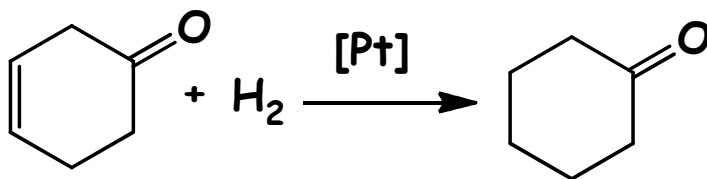
V-3- 3-Réduction des aldéhydes et des cétones:

c) Réduction par dihydrogène:

- La réduction des aldéhydes et cétones simples peut être effectuée une hydrogénation catalytique par l'hydrogène en présence d'un catalyseur (nickel, platine, palladium ou ruthénium). Les alcools correspondants, primaires pour les aldéhydes, et secondaires pour les cétones, sont obtenus.



❖ **Remarque:** l'hydrogénation de la liaison C=O est plus difficile que celle de la liaison éthylénique C=C et nécessite des conditions dures: chauffage vers 80-100°C, pression et de dihydrogène de quelque atmosphères. Avec un hydrogène tel que le platine, il est possible d'hydrogéner sélectivement la liaison éthylénique.



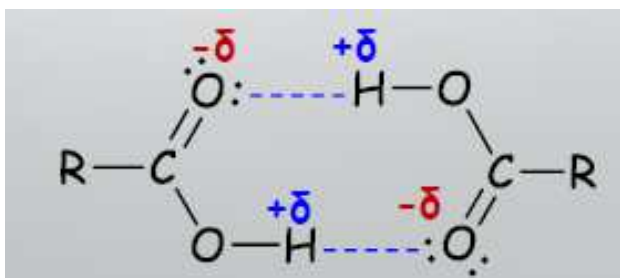
V-4- Acides carboxyliques et ses dérivés

❖ Les acides carboxyliques sont des composés organiques ont pour formule générale:

$$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OH}$$

V-4-1-Caractéristiques physico-chimiques:

- ❖ Les acides acyclique linéaires sont des liquides, ou des solides dont le point de fusion ne dépasse pas 100°C .
- ❖ les acides ont les points d'ébullition supérieurs à ceux des alcools car les acides sont associés par une liaison hydrogène plus fortement que les alcools.



- ❖ La solubilité dans l'eau, totale jusqu'à en C₄, diminue ensuite et devient nulle à partir de C₉.

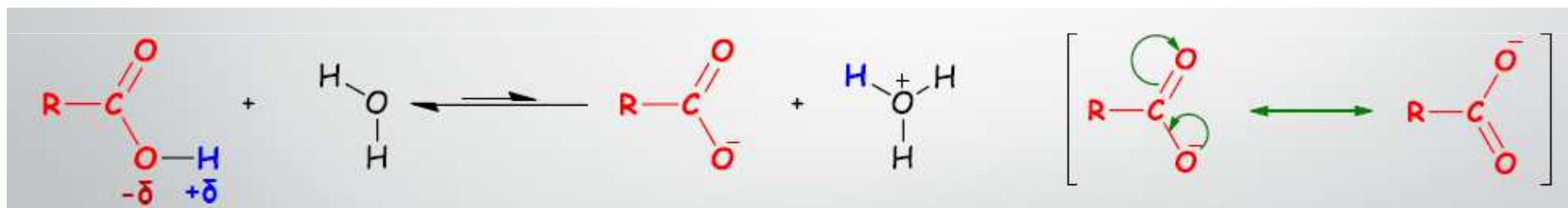
V-4- Acides carboxyliques et ses dérivés

V-4-1- Caractéristiques physico-chimiques:

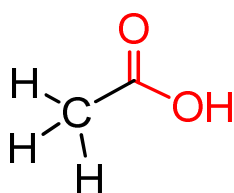
➤ Acidité:

❖ Dans l'eau, les acides carboxyliques donnent un anion carboxylate et un ion hydronium. Leur caractère acide s'explique par :

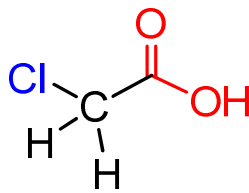
1. La grande polarisation de la liaison O-H de la fonction acide carboxylique.
2. La résonance existant dans la base conjuguée (ion carboxylate).



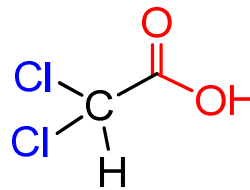
❖ L'anion carboxylate sera d'autant plus stable que le groupement R sera attracteur. Ainsi, l'acide chloracétique $ClCH_2COOH$ sera plus acide ($pK_a = 2,81$) que l'acide acétique ($pK_a = 4,74$).



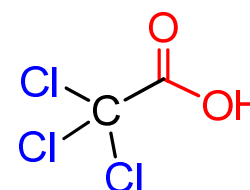
$pK_a = 4,75$



$pK_a = 2,85$



$pK_a = 1,48$



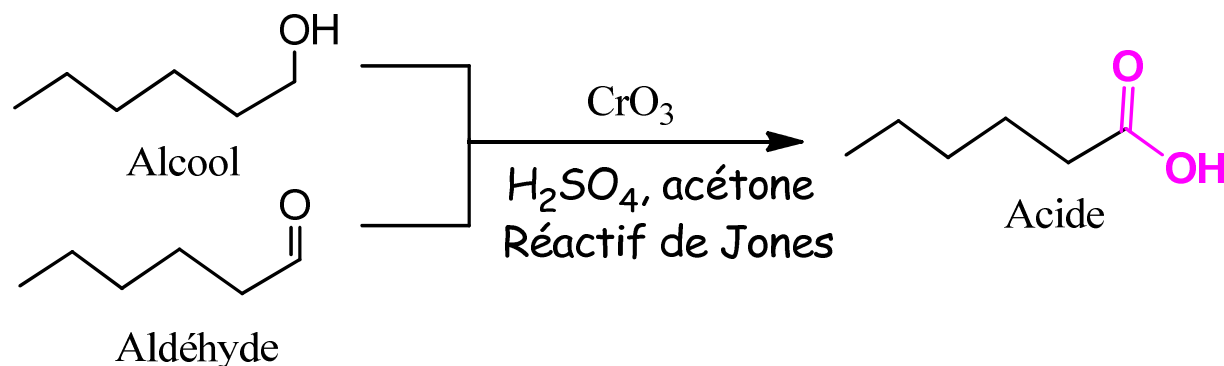
$pK_a = 0,64$

V-4- Acides carboxyliques et ses dérivés

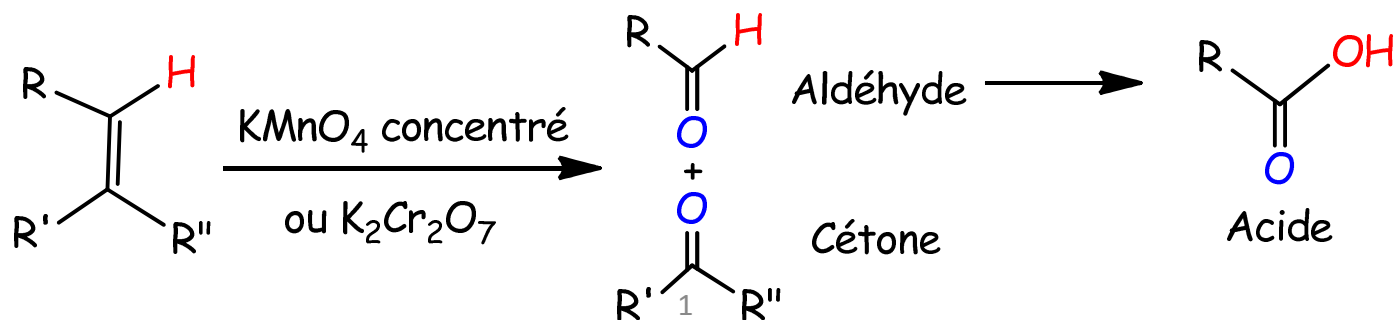
V-4-2-Préparation des acides carboxyliques:

❖ Les acides carboxyliques peuvent préparer par de nombreuses méthodes.

a) Oxydation des alcools et des aldéhydes :



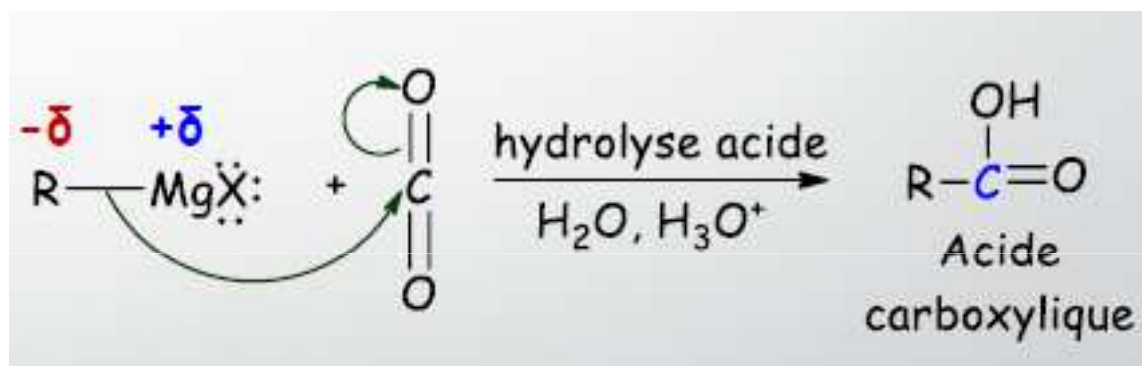
b) Oxydation forte des alcènes:



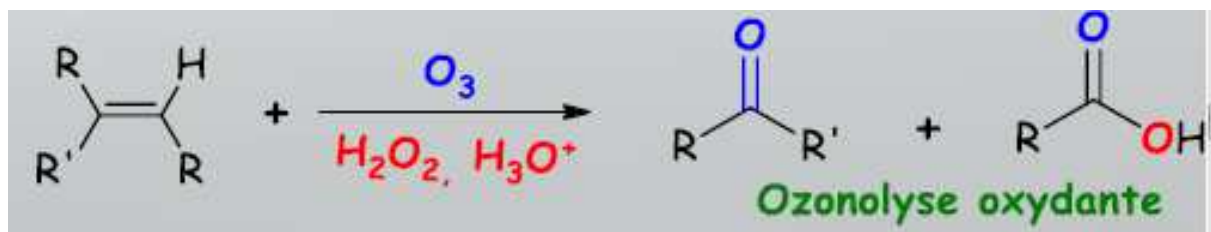
V-4- Acides carboxyliques et ses dérivés

V-4-2-Préparation des acides carboxyliques:

c) Réaction avec les organomagnésien :



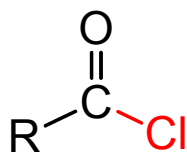
d) Ozonolyse oxydante des alcènes:



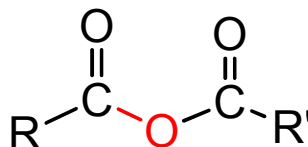
V-4- Acides carboxyliques et ses dérivés

V-4-3-Dérivés des acides carboxyliques:

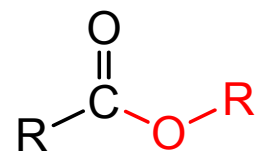
❖ D'une façon générale, les dérivés d'acides carboxyliques sont des molécules dont la partie hydroxyle (-OH) est remplacée par un autre atome fortement électronégatif et porteur d'au moins un doublet libre lié au groupe carbonyle.



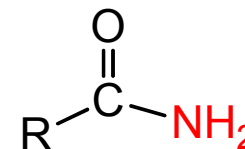
Chlorure d'acide



Anhydride d'acide

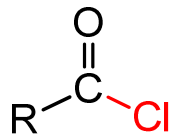


Ester

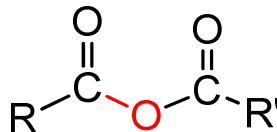


Amide

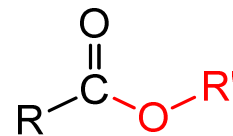
❖ En comparant les réactivité des différents dérivés acylés, le carbone du groupement C=O est pauvre électroniquement, plus le composé réagira rapidement avec les nucléophiles.



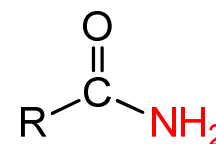
Chlorure d'acide



Anhydride d'acide



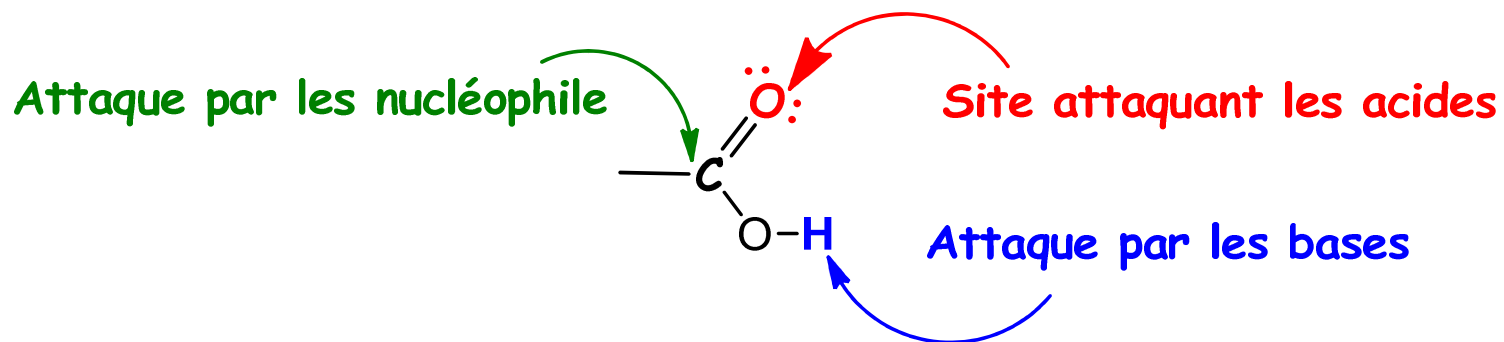
Ester



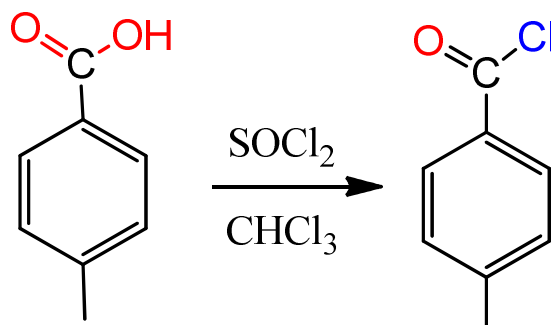
Amide

V-4- Acides carboxyliques et ses dérivés

V-4-4-Réactivité des acides carboxyliques et ses dérivés:



a) Acylation, transformation en chlorures d'acyle:

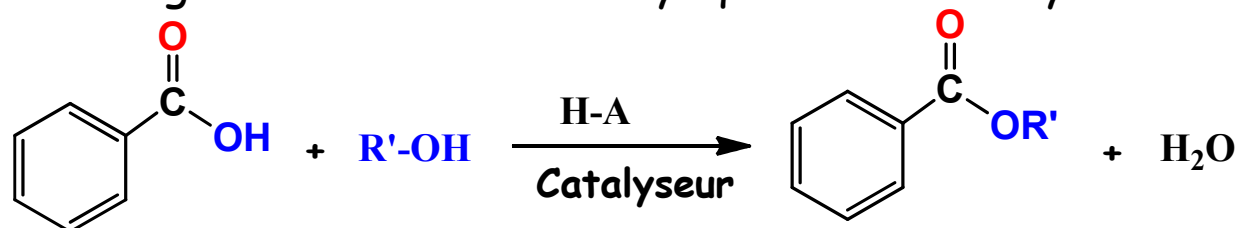


V-4- Acides carboxyliques et ses dérivés

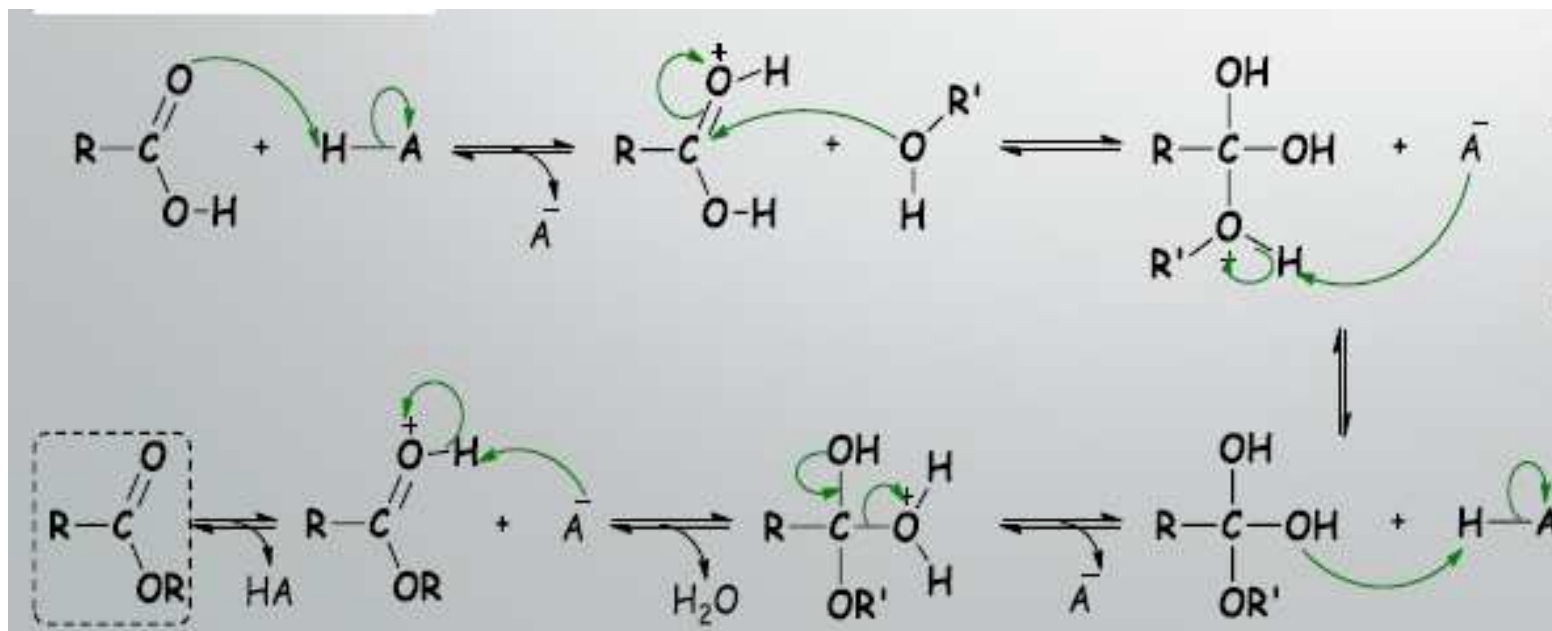
V-4-4-Réactivité des acides carboxyliques et ses dérivés:

b) Transformation en ester

❖ Les esters peuvent être préparés à partir d'un acide carboxylique et d'un alcool. Cette réaction appelée réaction d'estérification de Fischer, fait intervenir le chauffage d'un acide carboxylique avec catalyseur acide dans l'alcool.



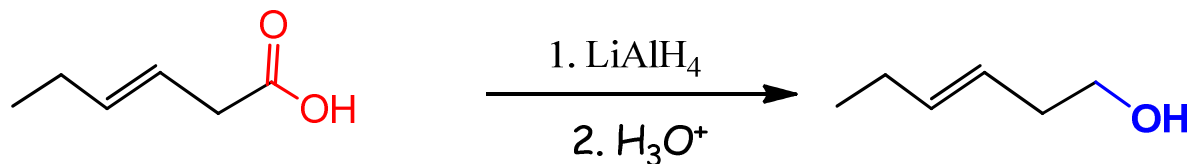
Mécanisme:



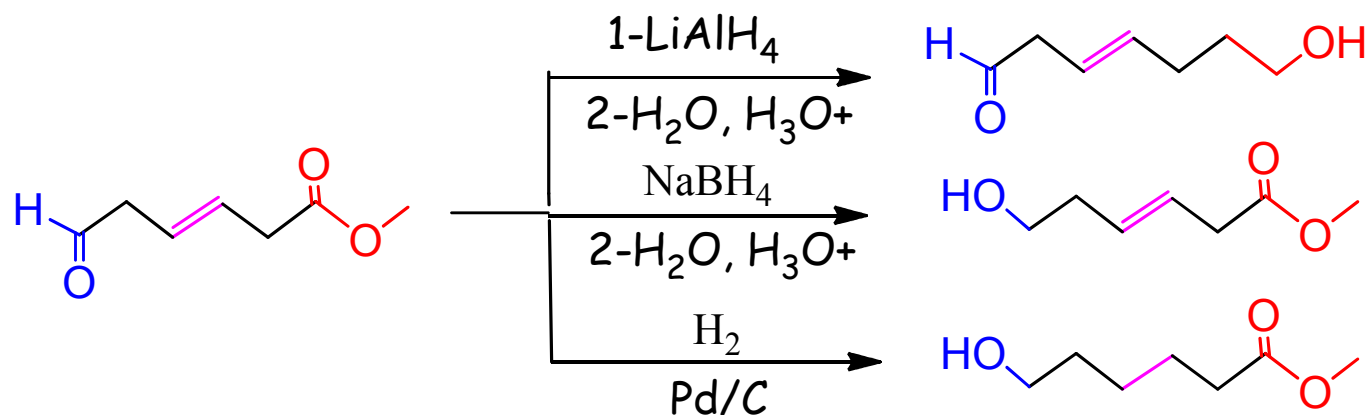
V-4- Acides carboxyliques et ses dérivés

V-4-4-Réactivité des acides carboxyliques et ses dérivés:

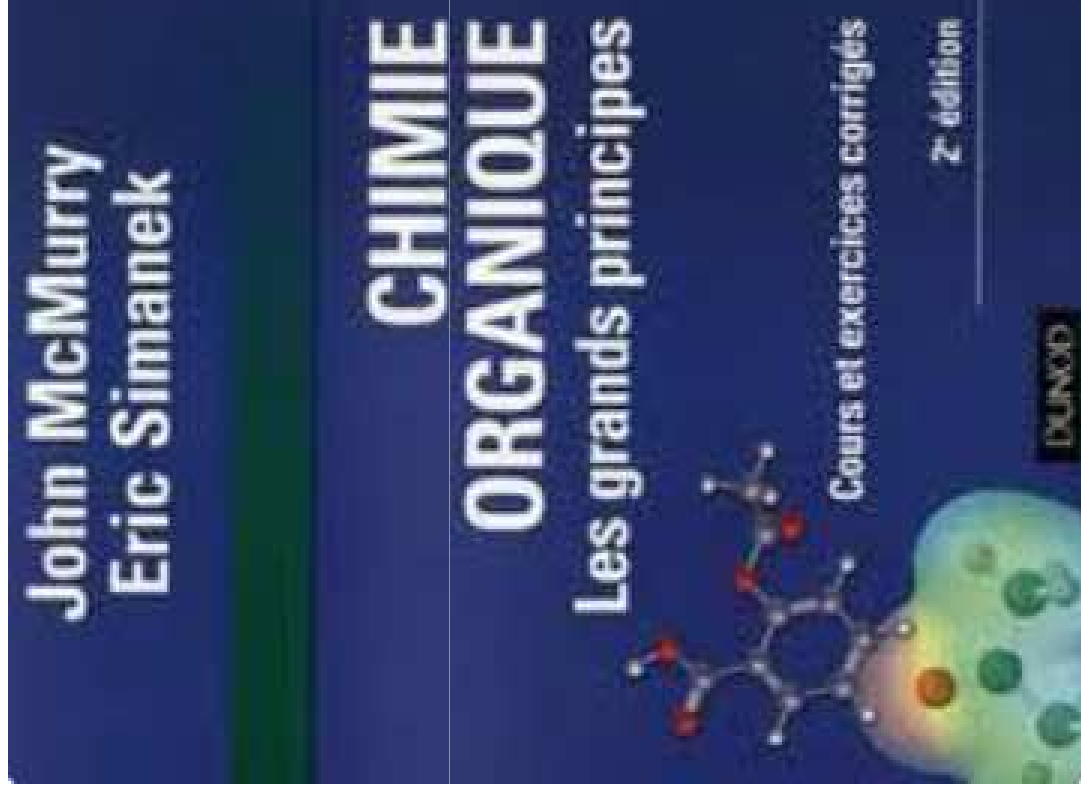
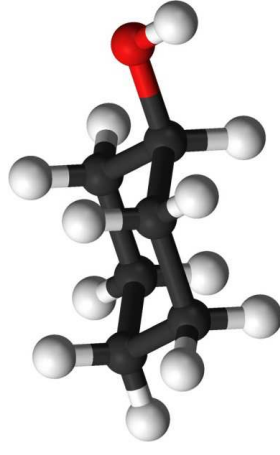
c) Réduction; transformation des acides carboxyliques en alcools:



❖ Il est possible de réduire sélectivement certains groupement fonctionnels parmi les aldéhydes, les cétones, les alcènes, les alcynes et les esters



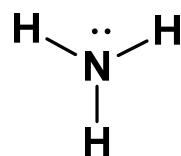
Références:



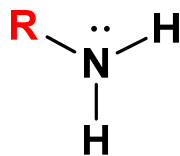
VI-1- définition des amines:

❖ Les amines peuvent être considérées et définies comme des dérivés de l'ammoniac NH_3 , résultant de la substitution progressive des trois atomes d'hydrogène par groupes hydrocarbonés.

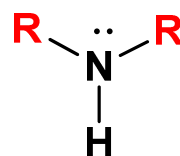
- Il existe trois classes d'amines:



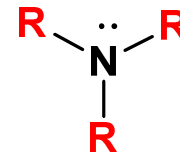
Ammoniac



Amine primaire



Amine secondaire



Amine tertiaire

❖ Si l'un des R est un groupe aryle, il s'agit d'une aromatique

VI-2- Caractères physiques:

- Les amines légères ($\text{R}=\text{Me}$, Et) sont gazeuses à 20°C , les autres ($\text{R}=\text{Pr}$, Bu , ...) sont des liquides ou solides selon leur masse moléculaire.

- La liaison N-H est beaucoup plus faible que la liaison O-H car l'azote est moins électronégatif que l'oxygène.

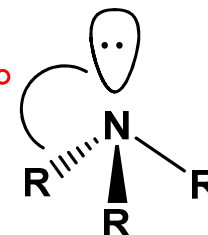
- Les points d'ébullition des amines sont plus élevés que des hydrocarbures et moins élevés que ceux des alcools correspondants ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$: 78°C ; $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{NH}_2$: $16,6^\circ\text{C}$);

- les amines aromatiques sont des liquides visqueux, ou des solides insolubles dans l'eau et d'odeur désagréable.

VI- 3- Caractères chimiques:

❖ Puisque l'azote est plus électronégatif que le carbone et l'hydrogène d'un part et son doublet libre qui le porte d'un autre part, les deux liaisons C-N et N-H de l'enchaînement C-N-H sont polarisées.

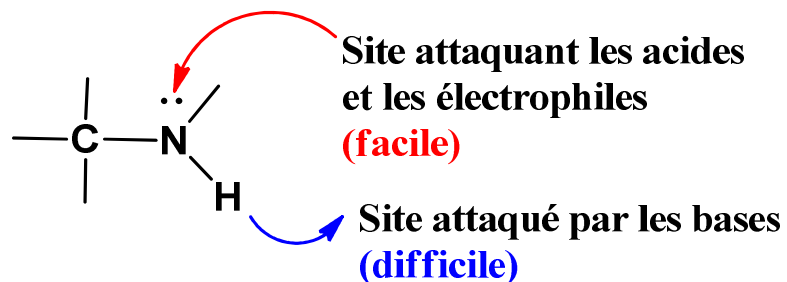
❖ L'atome d'azote d'amine est hybridé sp^3 , elle porte trois substituants qui occupent les trois sommets d'un tétraèdre régulier une paire libre d'électrons.



❖ La disponibilité du doublet libre est beaucoup plus grande et les amines sont beaucoup plus basique que les alcools, et aussi sont plus nucléophiles et réagissent facilement avec les électrophile.

❖ La rupture de liaison N-H est plus difficile que celle des liaisons C-O et O-H, les amines sont donc beaucoup moins acides que les alcools.

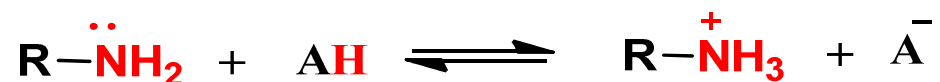
❖ la réactivité des amines différencie beaucoup leurs trois classes (amines primaire, secondaire et tertiaire), la présence ou l'absence d'hydrogène sur l'azote est fréquemment à l'origine de ces différences.



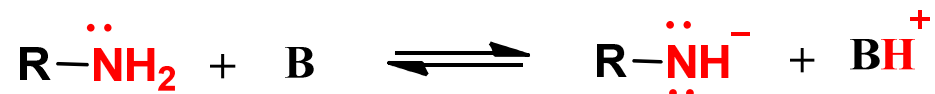
VI-3-1- propriétés acidobasiques:

❖ Les amines peuvent *a priori* avoir tout à la fois un caractère basique (accepteur de proton) grâce à leur doublet libre, et un caractère acide (donneur de proton) si elles possèdent au moins un hydrogène lié à l'azote.

▪ *Comportement basique(en présence d'un acide):*



▪ *Comportement acide(en présence d'une base):*

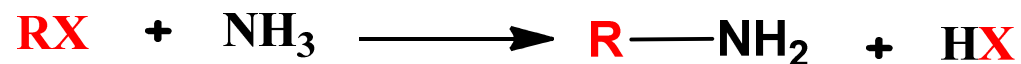


❖ Les amines aromatiques (Ar-NH₂) sont beaucoup moins basiques que les amines saturées, et cela, réside dans la participation du doublet libre de l'azote au système conjugué (doublet libre est délocalisé avec les doublets π du cycle).

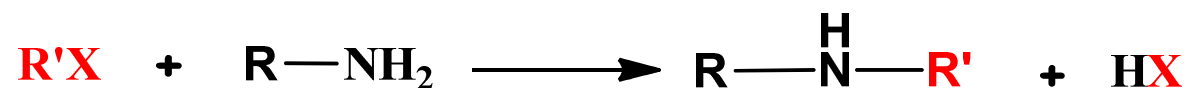
VI-4- Préparation des amines:

❖ Les amines peuvent être préparées par plusieurs approches:

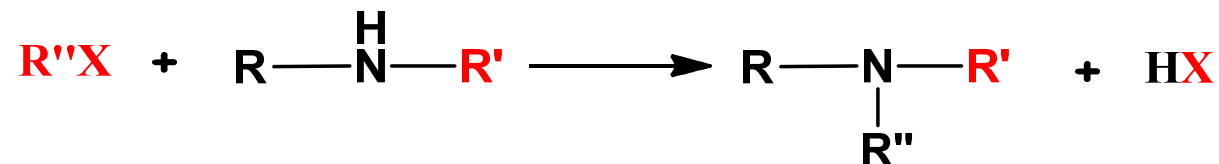
- L'ammoniac pour obtenir une amine primaire:



- Une amine primaire pour obtenir une amine secondaire

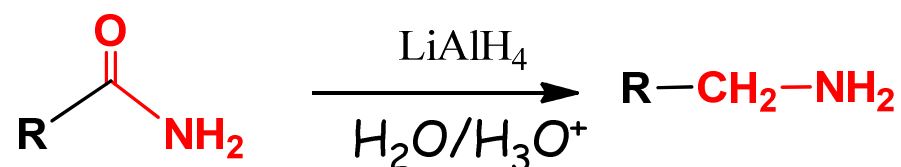


- Une amine secondaire pour obtenir une amine tertiaire:

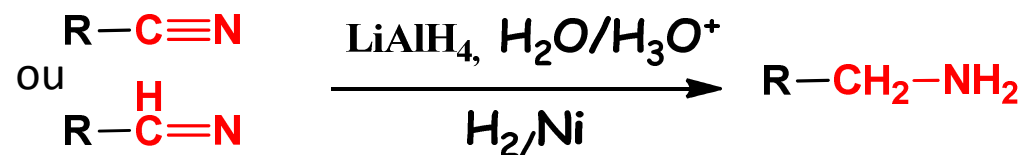


VI-4- Préparation des amines:

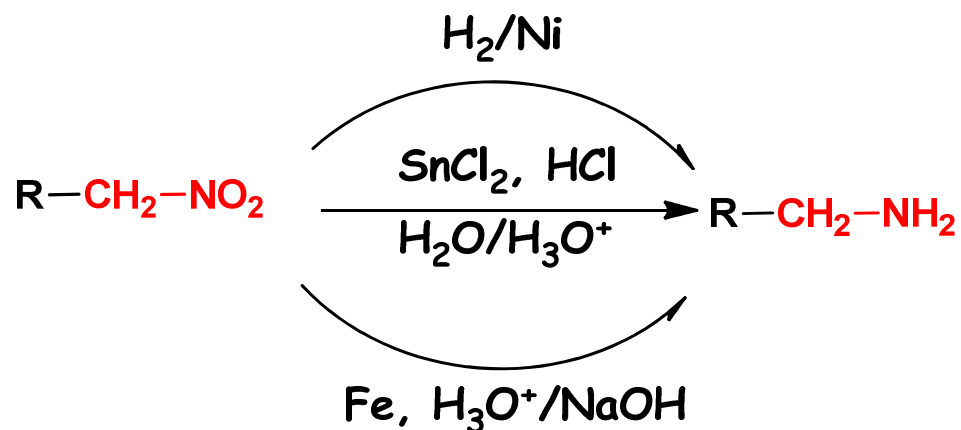
- Par réduction d'amide:



- Par réduction de la double ou triple liaison:



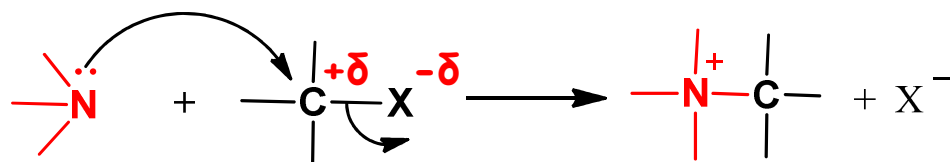
- Par réduction du groupement nitro (NO_2):



VI-5- Réactivité:

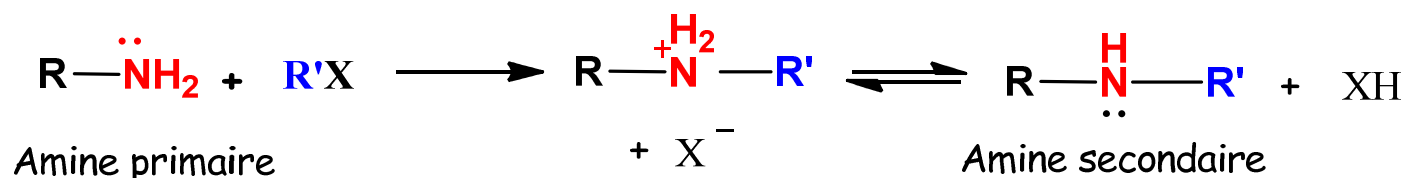
VI-5-1-Alkylation:

❖ En présence du doublet libre sur l'azote, les amines peuvent construire des réactions de substitution nucléophile dans des molécules comportant un site déficitaire et électrophile.

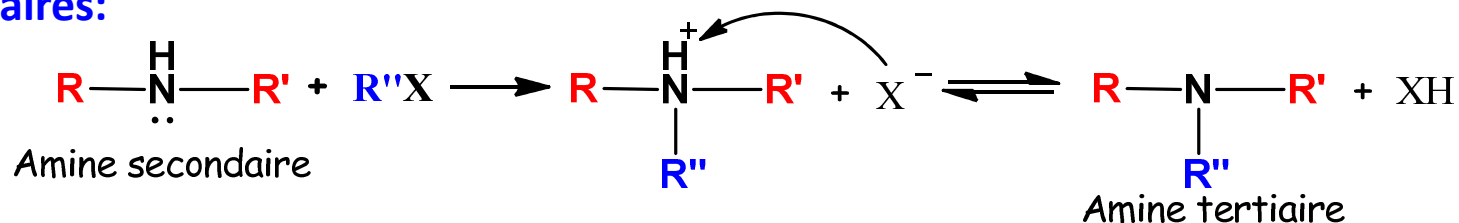


➤ Le résultat final dépend de la classe de l'amine:

a) Amines primaires:

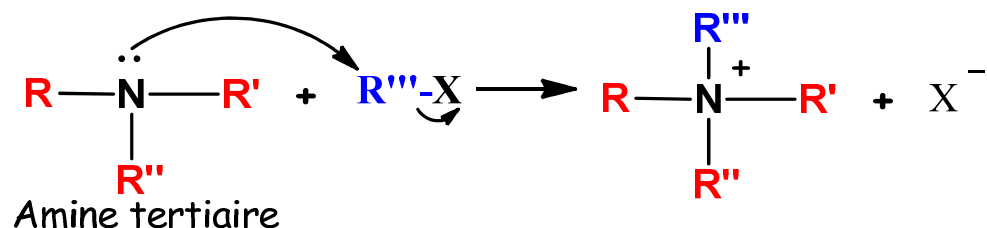


b) Amines secondaires:



c) Amines tertiaires:

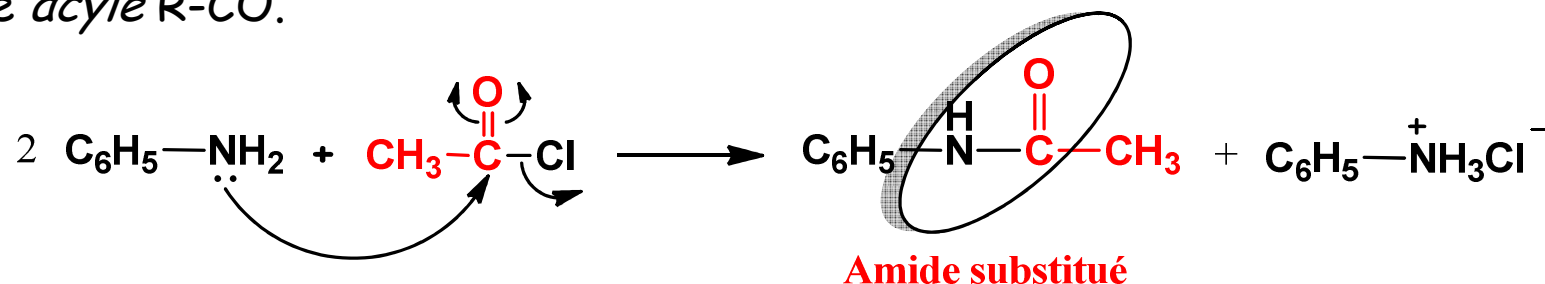
L'absence d'hydrogène sur l'azote l'ion tétraalkylammonium qui se forme.



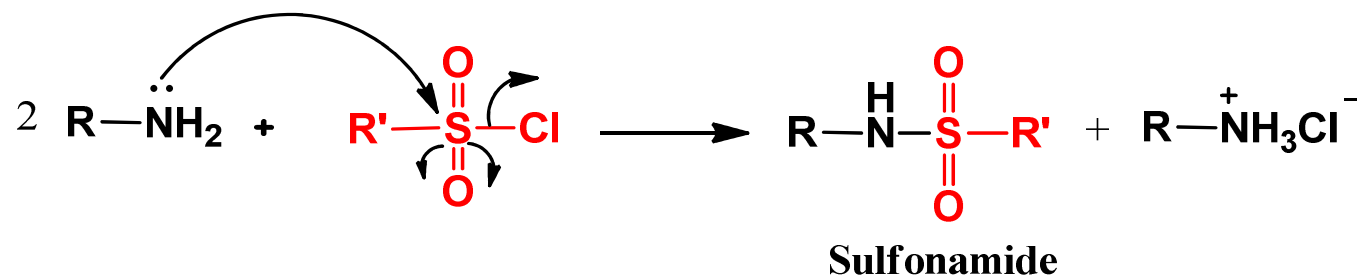
VI-5- Réactivité:

VI-5-2-Acylation:

❖ Les amines primaires et secondaires réagissent avec les chlorures d'acides $R\text{-COCl}$ ou avec les anhydrides d'acides (RCOOCOR) pour donner des **amides**. La réaction dont le bilan comporte le remplacement sur l'azote d'un H par un groupe *acyle* $R\text{-CO}$.



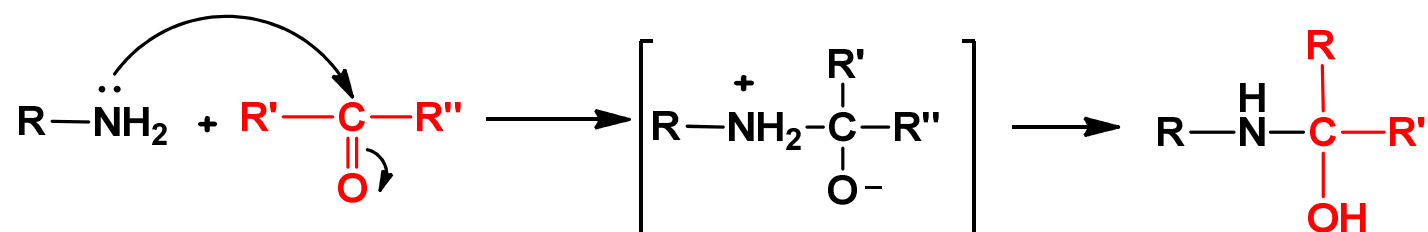
❖ La même transformation peut être réalisée avec les chlorures dérivés d'acides soufrés pour donner des sulfamides.



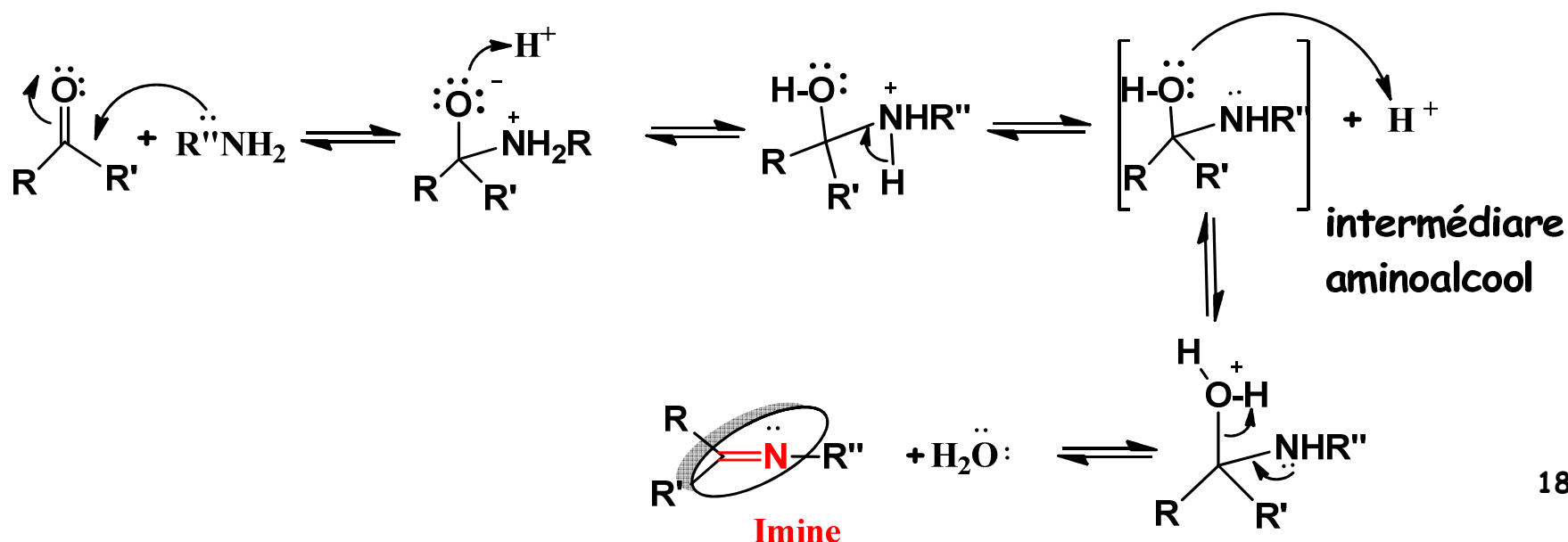
VI-5- Réactivité:

VI-5-3-Réaction avec les aldéhydes et les cétones:

❖ Les amines primaires et secondaires peuvent s'additionner sur le carbonyle de l'aldéhyde et des cétones pour former un aminoalcool:



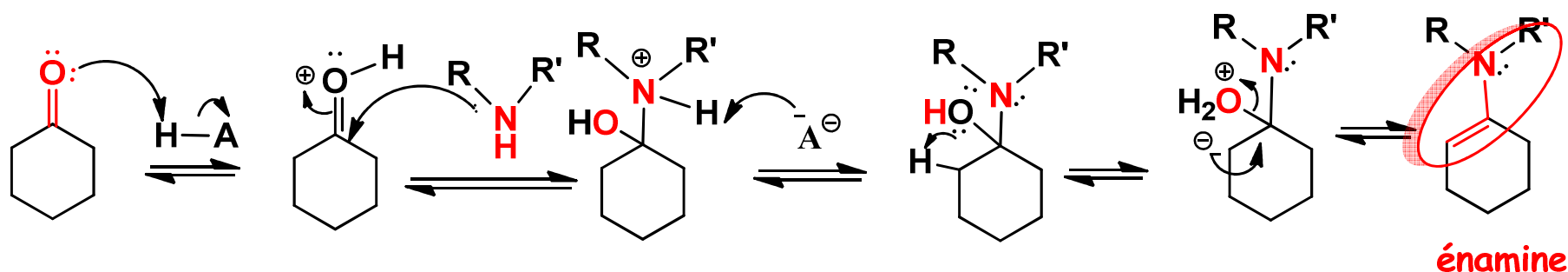
❖ Si l'amine est **primaire**, l'aminoolcool se déshydrate spontanément et il se forme une **imine**, que l'on rappelle aussi « *base de Schiff* »



VI-5- Réactivité:

VI-5- 3-Réaction avec les aldéhydes et les cétones:

❖ Si l'amine **est secondaire**, cette déshydratation est impossible, mais comme il existe de l'hydrogène dans des groupes α de l'alcool, la déshydratation peut avoir lieu et donne une **énamine**



Références:

