

Cours
de Chimie Organique
Licence 2

Année académique 2024-2025

Responsable du cours : Prof. Mamyrbékova Janat épouse Békro

Enseignants des TD: Drs: N’GAMAN Kohué C.C. (MC); KABRAN G.R.M (MC); BAGUIA F.D.M. (MA); ATSAIN M.R. (MA); KOUASSI K.C. (MA)

Enseignants des TP: Drs N’Guessan A.P. (A); Konan D.J. (A); Konan K.P. A. (AR); Voli Lou A. (AR); KOUAO T.A. (AR)

Programme sommaire

I) **HYDROCARBURES ALIPHATIQUES**

Chapitre 1 : **ALCANES**

Chapitre 2: **ALCENES**

Chapitre 3 : **ALCYNES**

II) **HYDROCARBURES AROMATIQUES**

Chapitre 4 : **(BENZENE ET DERIVES)**

III) **COMPOSES MONOFONCTIONNELS MONOVALENTS**

Chapitre 5 : **DERIVES HALOGENES**

Chapitre 6 : **ALCOOLS**

IV) **COMPOSES MONOFONCTIONNELS DIVALENTS**

Chapitre 7 : **COMPOSES CARBONYLES**

V) **NOMENCLATURE FONCTIONNELLE**

 www.lablcbosn.com

 **Cours de Chimie Organique avec
Cours, QCM, & applications : Paul
Arnaud**

 **Chimie organique : Potapov &
Tatarintchik**

 **Chimie organique avec exercices &
tests : Loppinet**

 **Sites Web**

<https://www.academia.edu/28862353/>

CHIMIE_ORGANIQUE_pdf

RENÉ MILCENT

Chimie Organique

Stéréochimie, entités réactives et réactions

La **chimie organique** est une branche de chimie qui étudie les composés organiques, et représente la partie la plus importante de la chimie du **carbone**.

La **chimie organique** est la chimie des **hydrocarbures** (HC) et de leurs dérivés. HC sont des composés organiques constitués uniquement de carbone (C) et d'hydrogène (H).

Hydrocarbures (C_xH_y ou R-H) : alcanes, cycloalcanes (C_nH_{2n+2}), alcènes (C_nH_{2n}), alcynes C_nH_{2n-2} , allènes C_nH_{2n-2} , composés benzeniques $C_6H_5-H(R)$

Dérivés de HC: les alcools, les aldéhydes, les cétones, les acides carboxyliques et bien d'autres.

Les **dérivés d'HC** sont des substances obtenues à partir d'HC en remplaçant un ou plusieurs atomes d'H par d'autres atomes ou groupes d'atomes (appelés **groupes fonctionnels**).



Principales classes des Composés Organiques

- Hydrocarbures $R - H$
- Alcools: $R - OH$
- Dérivés halogénés : $R - X$
- Composés carbonylés: $R - C(O) - H$; $R - C(O) - R$
- Acides carboxyliques: $R - COOH$

HYDROCARBURES (HC) ALIPHATIQUES

Les **HC** sont les principaux constituants des **pétroles** et des **gaz naturels**. Comme leur nom l'indique, ils ne comportent que du **C** et de l'**H**.

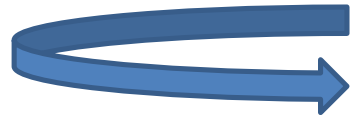
On distingue 3 catégories principales selon le type de liaison C-C de leurs molécules :

- les HC **saturés** : Ils ne comportent que des liaisons **simples**.
- les HC **non saturés** (ou insaturés) : Ils comportent **au moins une liaison multiple, double ou triple**.
- les HC **aromatiques** : Ils constituent une catégorie particulière de composés non saturés cycliques dont la structure est apparentée à celle du **benzène**.

CHAPITRE I.
HYDROCARBURES SATURES
(ALCANES / PARAFFINES)

Généralités

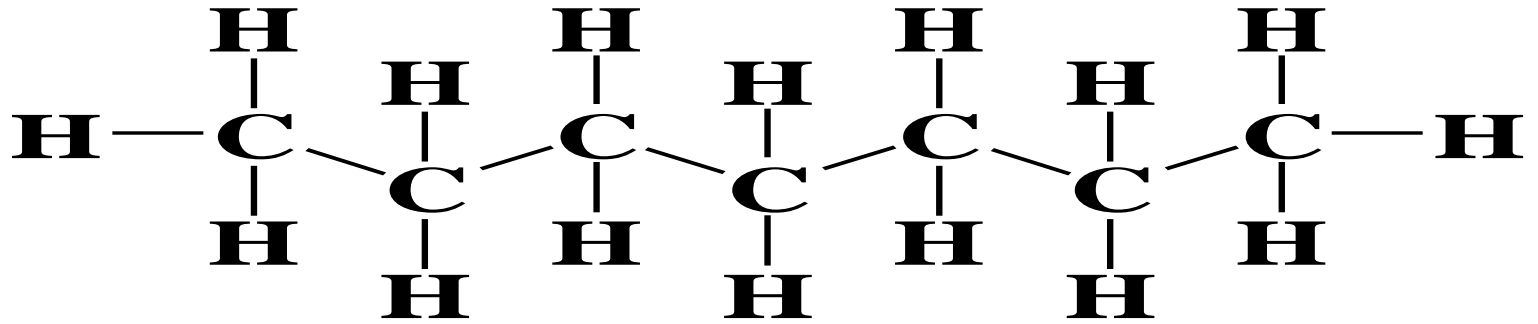
- Hydrocarbures saturés, composés de C et H

 Alcanes

- Paraffines (latin *parum affinis* = faible affinité/
caractérise la faible réactivité)
- Hydrocarbures de la série grasse.
- Saturés → riches en H.
- Formules génériques
- $C_n H_{2n+2}$; $n \in N^*$ (entier naturel $\neq 0$)
- $R-H$ où $R = C_n H_{2n+1}-$ (radical alkyle)

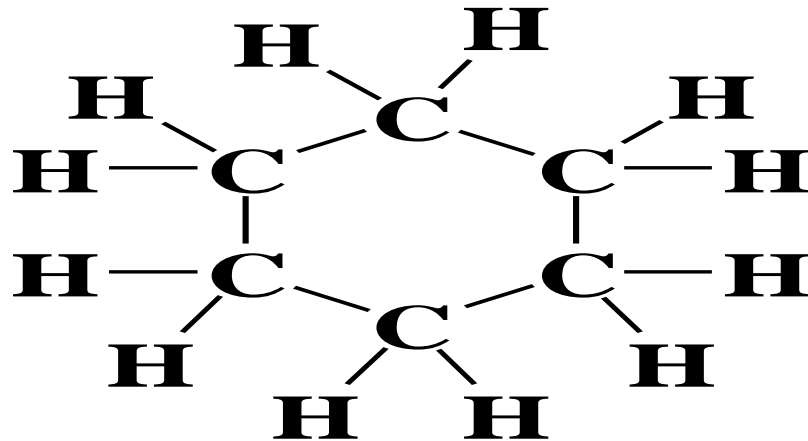
✓ Alcanes acycliques

Squelette hydrocarboné acyclique C_nH_{2n+2}



✓ Alcanes monocycliques (cyclanes ou cycloalcanes)

Squelette hydrocarboné cyclique C_nH_{2n}



- Dans les alcanes, C et H sont liés par des **liaisons covalentes** simples ou liaisons **sigma** (σ).



- Liaisons σ solides $E(\text{C-C})=355\text{kJ/mol}$

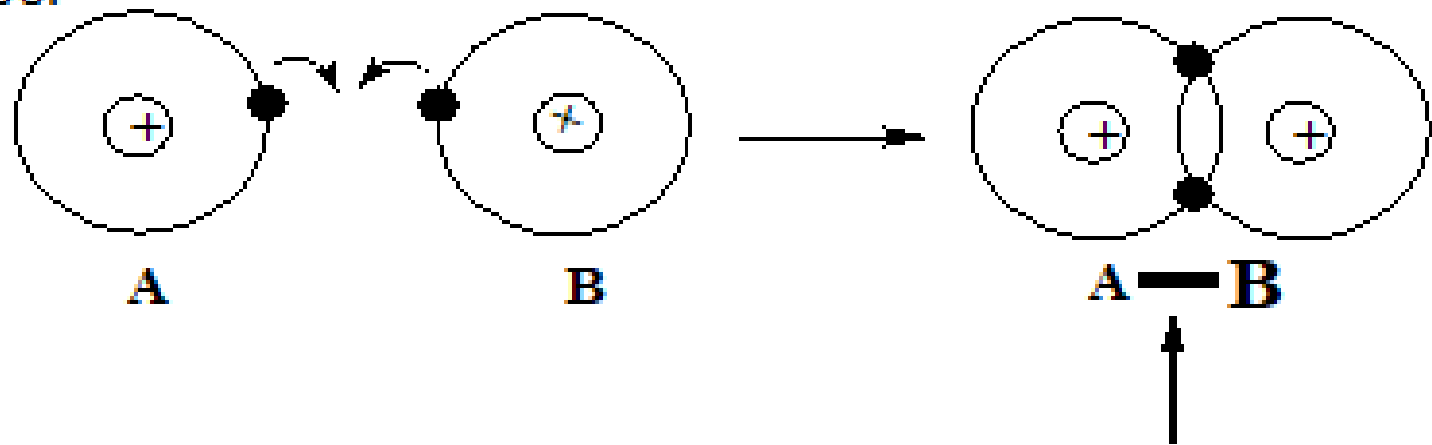


En raison de leur **recouvrement axial**. Les 2 **OA** se chevauchent directement le long de l'axe qui relie les 2 noyaux atomiques.

Les **liaisons sigma** nécessitent plus d'énergie pour être rompues, ce qui contribue à leur solidité.

Liaison covalente

Liaison covalente = liaison chimique dans laquelle deux atomes partagent deux électrons ($1e^-$ chacun ou $2e^-$ venant du même atome) d'une de leurs couches externes afin de former un doublet d' e^- liant les 2 atomes.



Liaison covalente simple

Liaison covalente simple (liaison σ) = recouvrement électronique d'orbitales atomiques (OA) le long de la ligne qui lie 2 atomes. Plus est le recouvrement des OA est important, plus la liaison σ est forte.

Les **caractéristiques** d'une liaison covalente - direction, saturation, polarité, polarisabilité - déterminent les propriétés chimiques et physiques des composés organiques.

La ***direction*** de la liaison détermine la structure moléculaire des substances organiques et la forme géométrique de leurs molécules. Les angles entre deux liaisons sont appelés **angles de liaisons**.

La ***saturation*** est la capacité des atomes à former un nombre limité de liaisons covalentes. Le nombre de liaisons formées par un atome est limité par le nombre de ses orbitales atomiques externes.

La **polarité** de la liaison est due à la répartition inégale de la densité électronique due aux différences d'**électronégativité** (ΔEN) des atomes. Sur cette base, les liaisons covalentes sont divisées en **apolaires** et **polaires**.

La **polarisabilité** d'une liaison s'exprime par le déplacement des électrons de la liaison sous l'influence d'un champ électrique externe, y compris celui d'une autre particule réagissant.

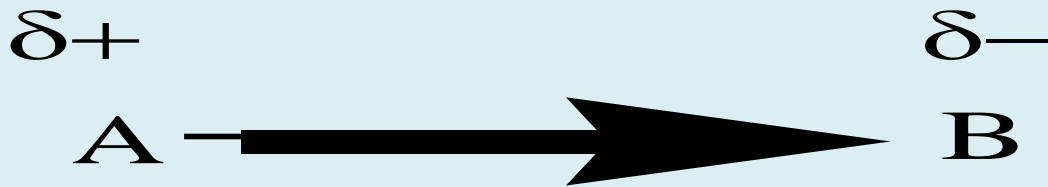
La polarisabilité est déterminée par la mobilité des électrons. Les électrons sont d'autant plus mobiles qu'ils sont éloignés des noyaux.

La polarité et la polarisabilité des liaisons covalentes déterminent la **réactivité** des molécules vis-à-vis des réactifs polaires.

ΔEN entre 2 atomes détermine la nature de la liaison covalente:

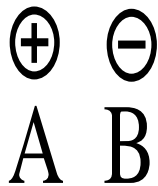
Si $\Delta EN < 0,5 \rightarrow$ liaison covalente **apolaire**

• Si ΔEN est entre 0,5 et 1,7 \rightarrow liaison covalente **polaire**



A moins électronégatif que B

• Si $\Delta EN > 1,7 \rightarrow$ liaison **ionique**



NB: Liaisons **C–H** sont très faiblement polarisées (apolaires) parce que l'**électronégativité (EN)** de C et H sont proches:

EN_C = 2,55

EN_H = 2,20

On considère **une liaison polarisée** si ΔEN entre deux atomes est supérieure de **0,5**

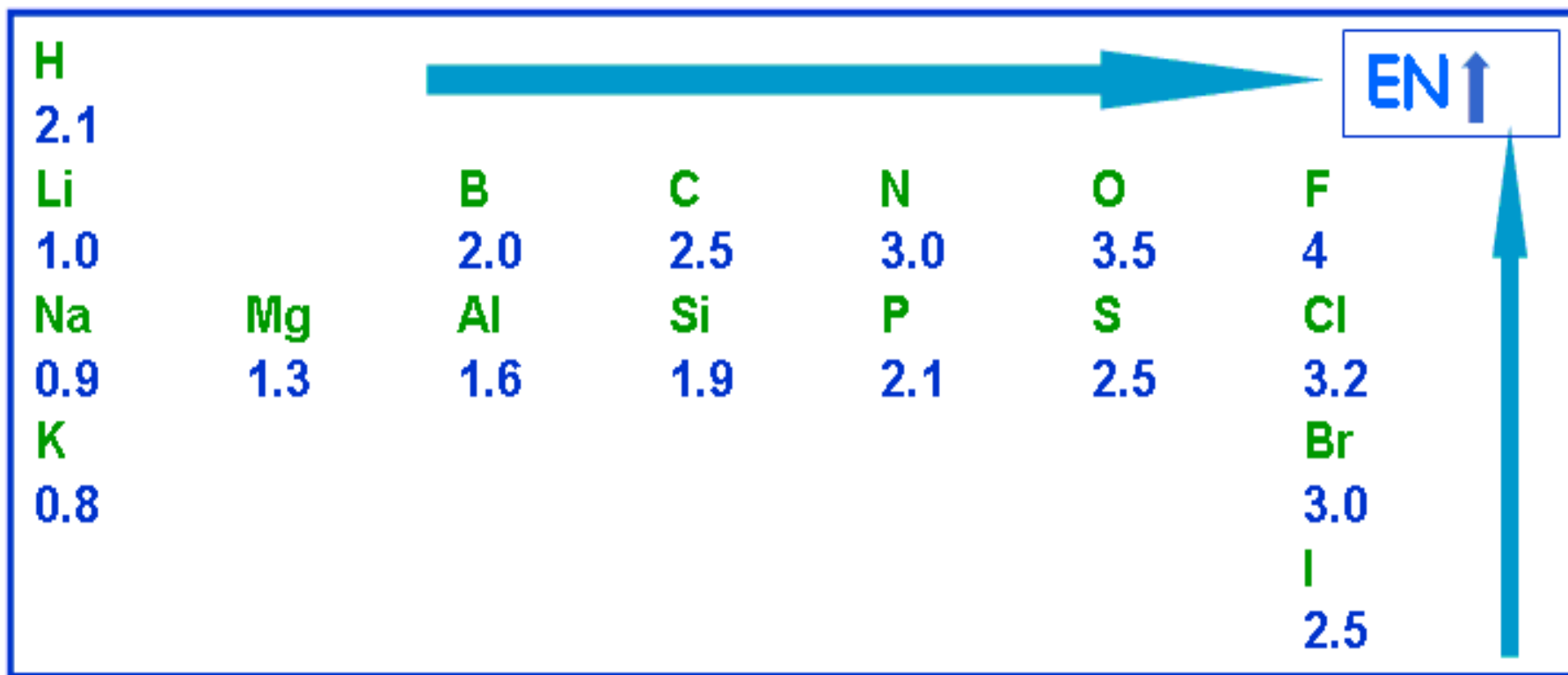
Comment expliquer l'EN ?

EN d'un atome = grandeur sans unité déterminant sa capacité à attirer les e⁻ / ou la force avec laquelle les e⁻ sont attirés par le noyau dudit atome dans une liaison covalente.

EN est caractéristique d'un élément chimique

L'**EN** augmente de la gauche vers la droite sur une même période, et du bas vers le haut sur une même colonne

Electronégativités relatives selon Pauling



H									
2.1									
Li		B	C	N	O	F			
1.0		2.0	2.5	3.0	3.5	4			
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl			
0.9	1.3	1.6	1.9	2.1	2.5	3.2			
K						Br			
0.8						3.0			
						I			
						2.5			

L'électronégativité :

- décroît dans une famille (verticale), quand **Z** augmente,
- décroît dans une période (horizontale), quand **Z** diminue.

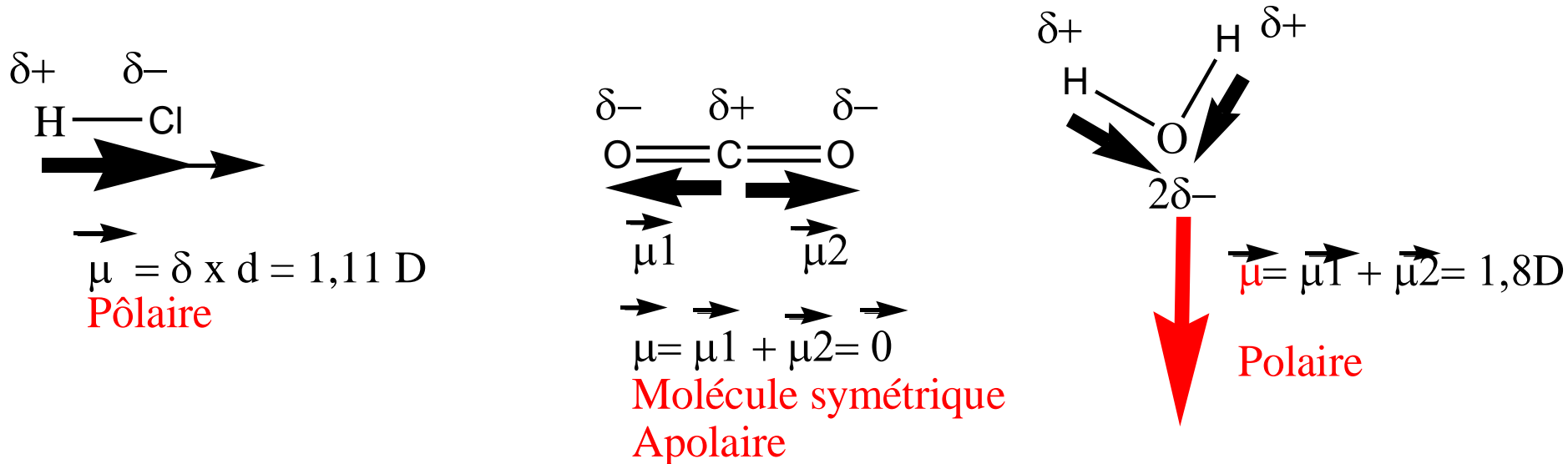
Remarque :

- on ne peut que comparer l'EN de 2 atomes d'une même période ou d'un même groupe.
- EN peut être exprimée sur différente échelle.

EN sont également utilisées pour déterminer la **polarité** d'une molécule

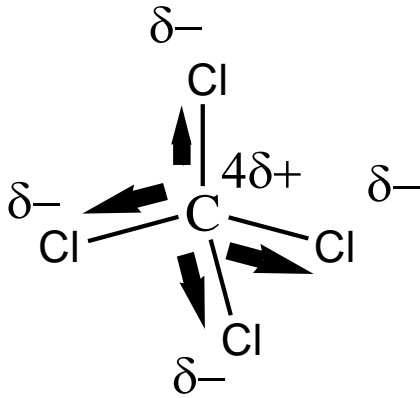
Quelques exemples

Pour prouver la polarité d'une molécule, il faut tenir compte non seulement de l'EN, mais aussi de sa structure spatiale (*angles de liaisons*)



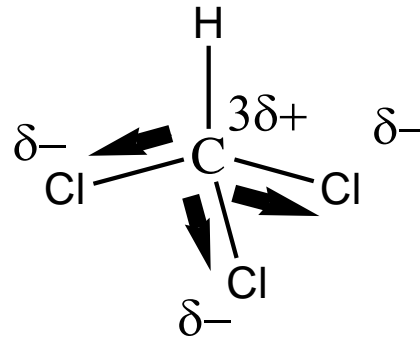
Moment dipolaire : La somme vectorielle des moments dipolaires individuels des liaisons détermine le moment dipolaire global ($\vec{\mu}$) de la molécule. Une molécule avec un moment dipolaire net est polaire

Exemples des composés du C



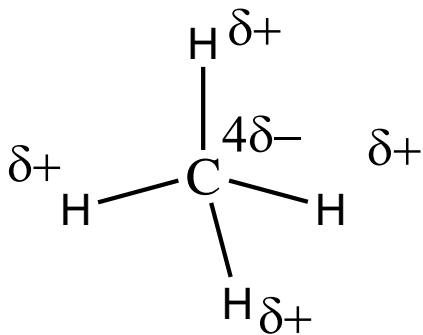
$$\vec{\mu} = 0$$

Molécule symétrique
Apolaire



$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 + \vec{\mu}_3 + 0 = 1,11\text{D}$$

Molécule asymétrique
Polaire



$$\vec{\mu} = 0$$

Molécule symétrique
Apolaire

Remarque:

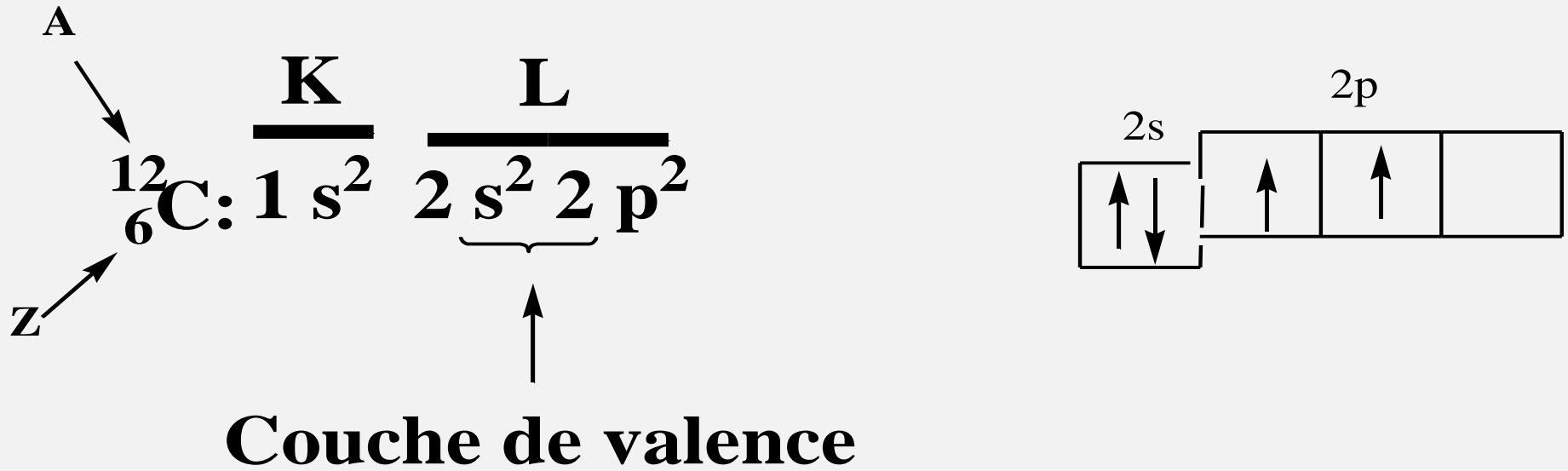
Le C dans tous les Composés
Organiques est tétravalent

Structure de l'atome de C

Familles	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
périodes ↓								
1	1,008 1 H							4 2 He
2	6,94 3 Li	9,01 4 Be	10,81 5 B	12,01 6 C	14,01 7 N	16 8 O	19 9 F	20,18 10 Ne
3	22,99 11 Na	24,31 12 Mg	26,98 13 Al	28,09 14 Si	30,97 15 P	32,06 16 S	35,45 17 Cl	39,95 18 Ar

Dans la classification de Mendeleïev, le C se trouve sur la 2^{ème} ligne (période), appartient à la 4^{ème} famille, et porte le numéro atomique $Z = 6$. Donc, le C possède 6 protons et 6 électrons qui se répartissent, dans l'EF, sur les 2 premières couches suivant la formule électronique:

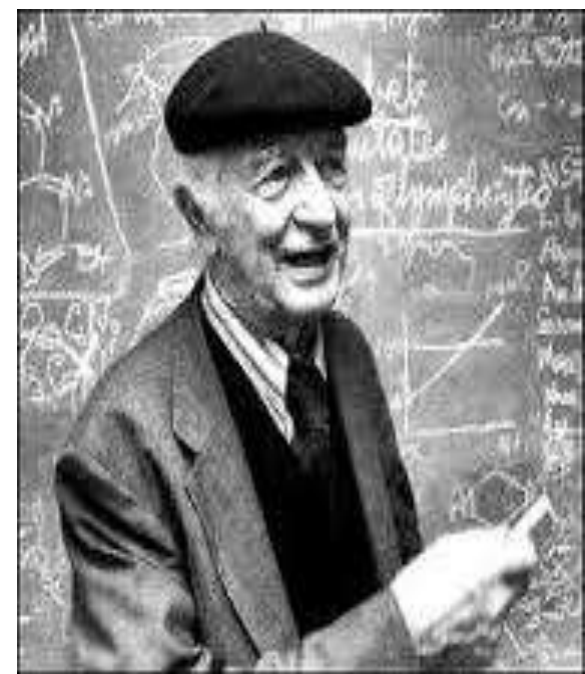
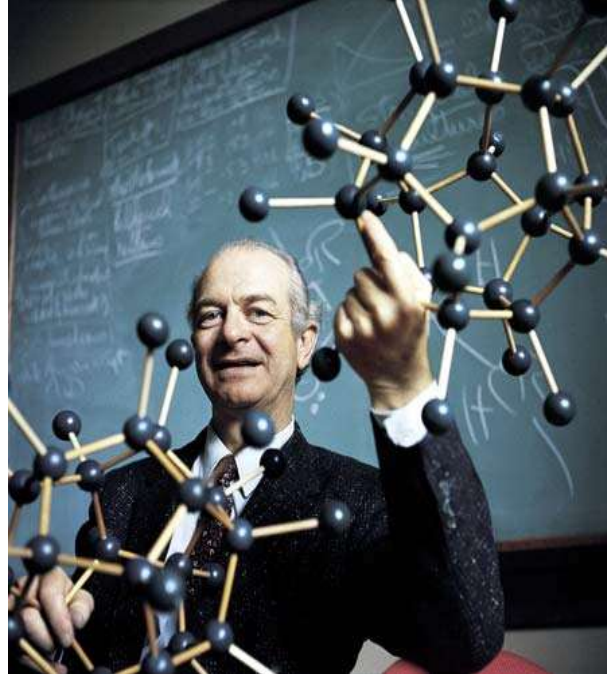
A l'état fondamental, le C est bivalent:



Cependant, en réalité le **C** est **tétravalent**. Pour faire concorder la théorie aux résultats expérimentaux, une notion mathématique fondée sur la théorie des orbitales pour expliquer la géométrie des molécules a été introduite par Linus PAULING (1901).

Théorie de l'hybridation

Hybridation est l'interaction d'orbitales atomiques (OA) avec des valeurs d'énergie proches (même couche électronique), accompagnée de la formation de nouvelles orbitales "hybrides« (OM), identiques en *forme* et en *énergie*.



Linus Carl PAULING (1901-1994)

Chimiste-Physicien et humaniste Américain

Prix Nobel de chimie (1954)/ PN de la Paix (1962)

THEORIE DE LA LIAISON CHIMIQUE/ ECHELLE DE L'EN

***Rappel:* Les nombres quantiques en CHO**

En CHO, les OA s et p jouent un rôle fondamental dans la formation des liaisons.

Chaque OA est caractérisée par 3 nombres quantiques (nq):

n (nq principal) = 1, 2, 3, 4,.....

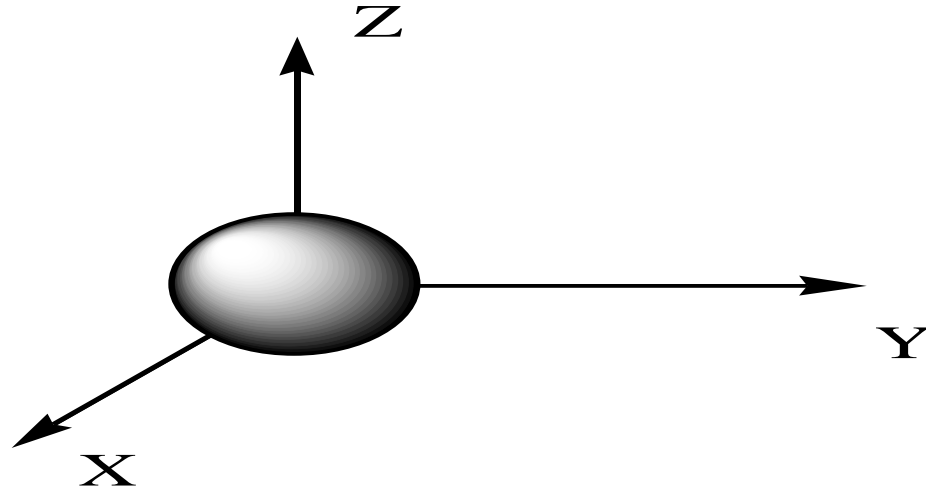
- désigne la couche de l'OA
- caractérise sa taille et son niveau énergétique

$0 \leq l$ (nq azimutal/ orbital/ secondaire) $\leq n-1$

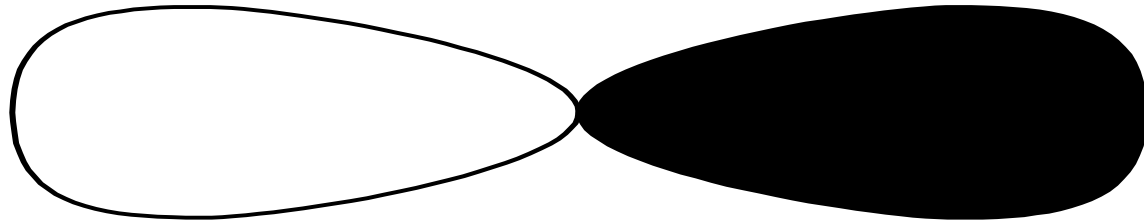
- désigne la sous-couche de l'AO
- caractérise sa forme

Exemple

- Si $l=0$ → OA s (sphère)



- Si $l=1$ → OA p (plan nodal)

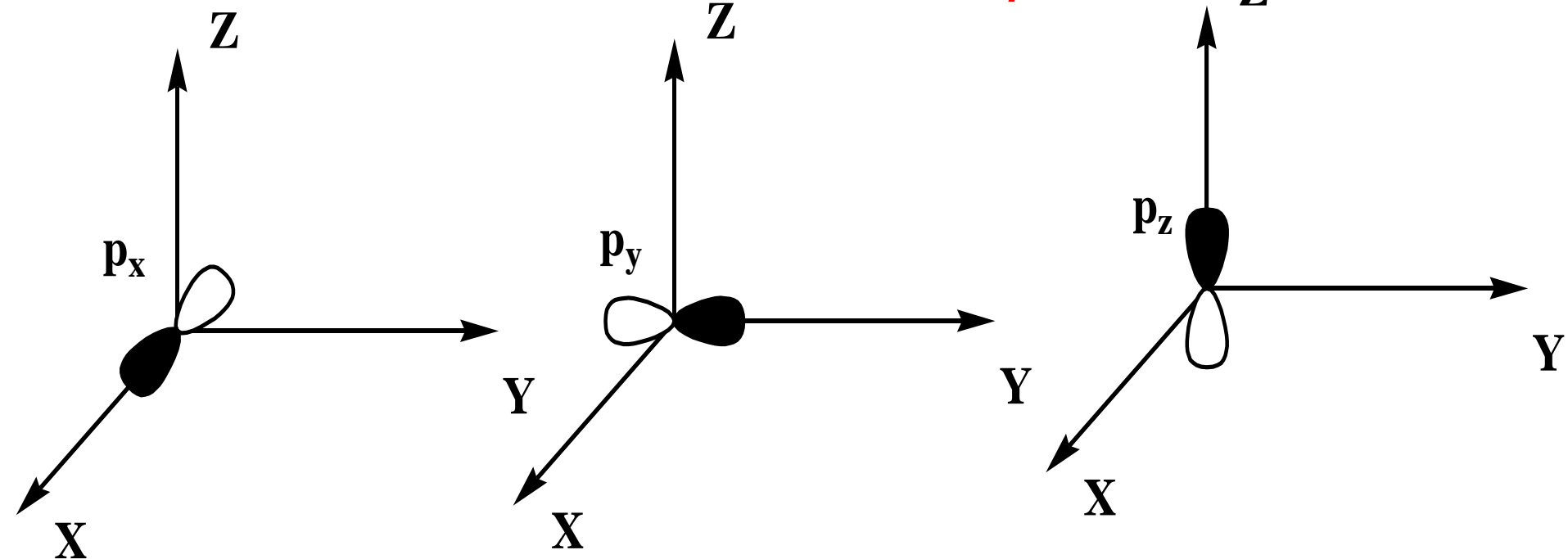


Surface nodale

- (nq magnétique/ tertiaire) $-l \leq m_l \leq +l$
- caractérise l'orientation dans l'espace
- admet $(2l + 1)$ valeurs possibles.

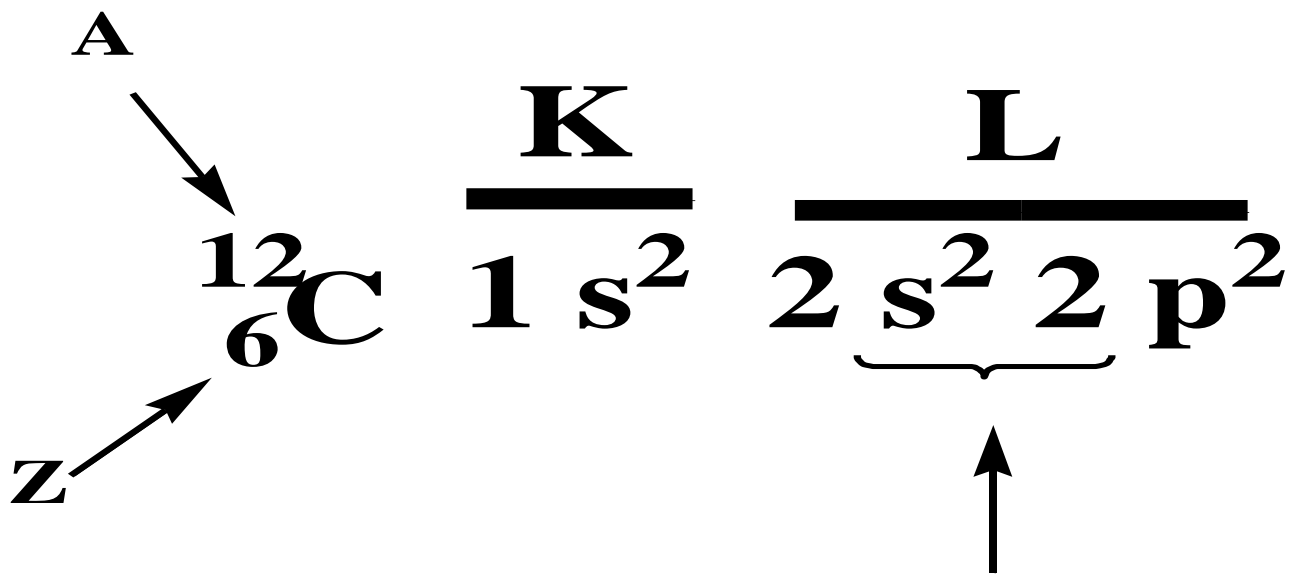
□ Si $l = 0, m_l = 0 \rightarrow$ OA s centrée

□ Si $l = 1, m_l = -1, 0, +1 \rightarrow$ OA p (p_x, p_y, p_z)



Hybridation de l'atome de C dans les alcanes

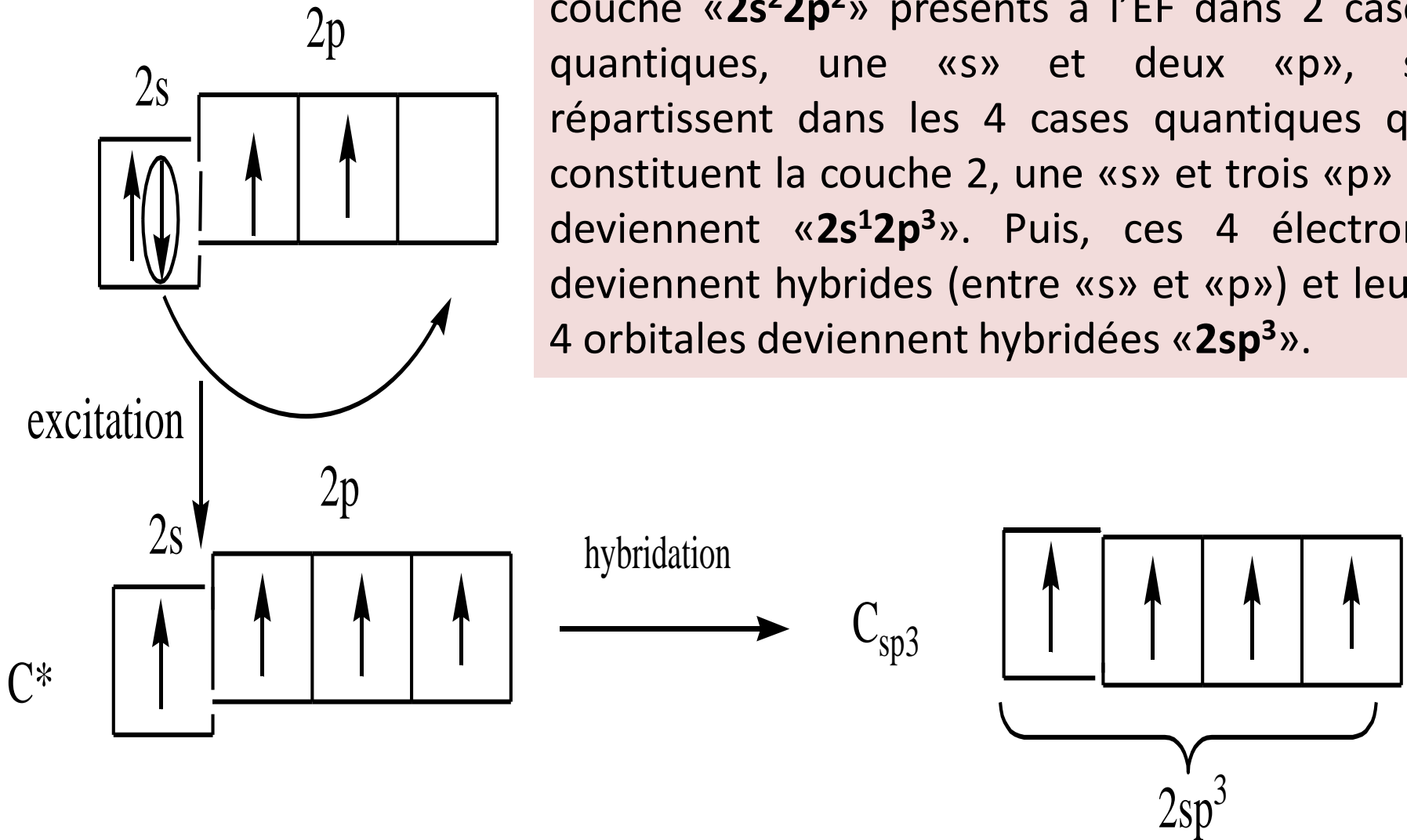
Hybridation sp^3 (tétraédrique/ tétragonale)



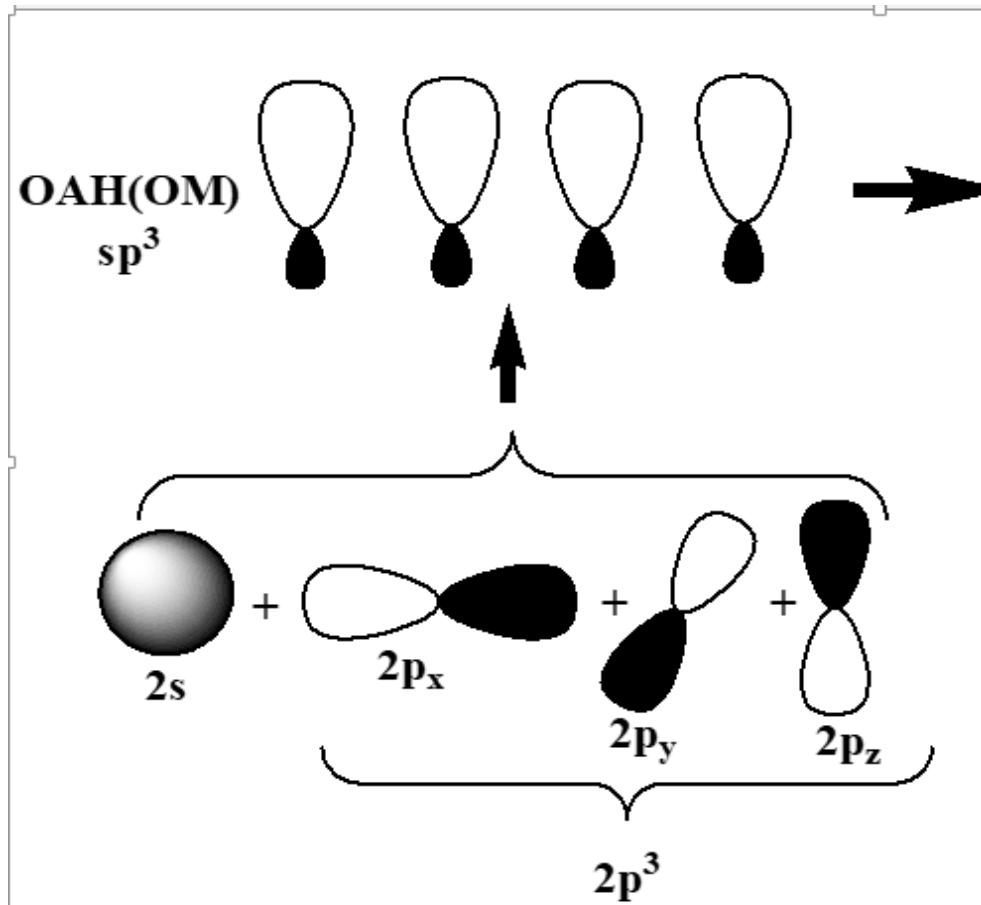
Couche de valence

Etat fondamental

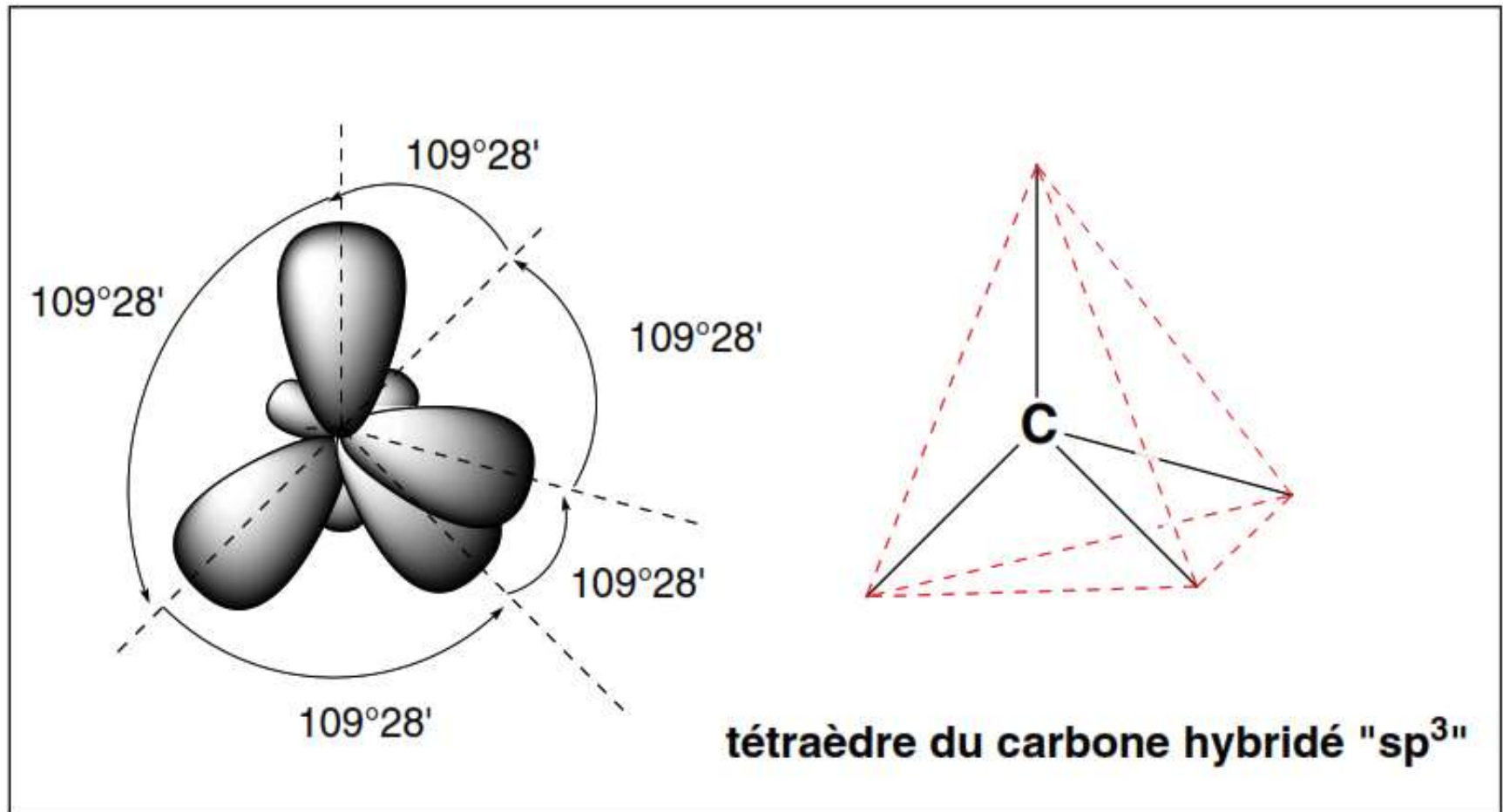
Lorsque **C** forme des liaisons covalentes avec d'autres atomes, les électrons de la seconde couche «**2s²2p²**» présents à l'EF dans 2 cases quantiques, une «s» et deux «p», se répartissent dans les 4 cases quantiques qui constituent la couche 2, une «s» et trois «p» et deviennent «**2s¹2p³**». Puis, ces 4 électrons deviennent hybrides (entre «s» et «p») et leurs 4 orbitales deviennent hybridées «**2sp³**».



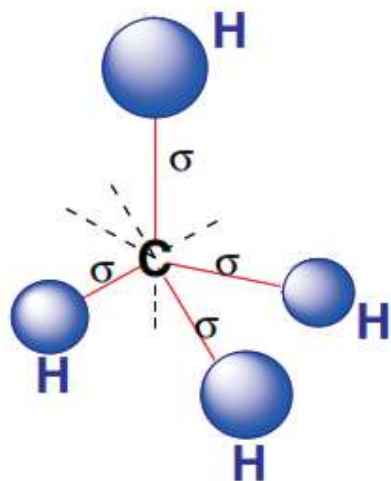
Hybridation sp^3 = on admet que les OA s et p ne restent pas distinctes mais se réorganisent de façon à obtenir 4 orbitales identiques.



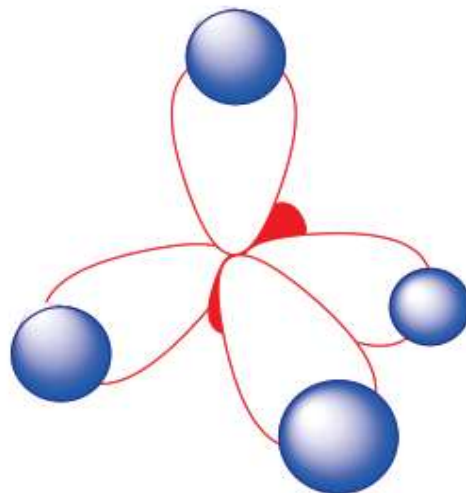
Ces OA hybridées sont orientées au sein d'un tétraèdre régulier et faisant entre elles un angle de $109^{\circ}28'$



Les C hybridés sp^3 ont une géométrie **tétragonale (ou tétraédrique)**.



≡

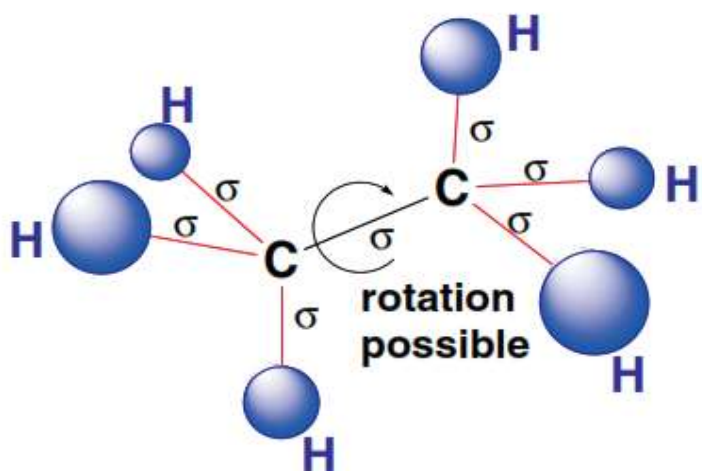


orbitales 1 "s"
de l'hydrogène



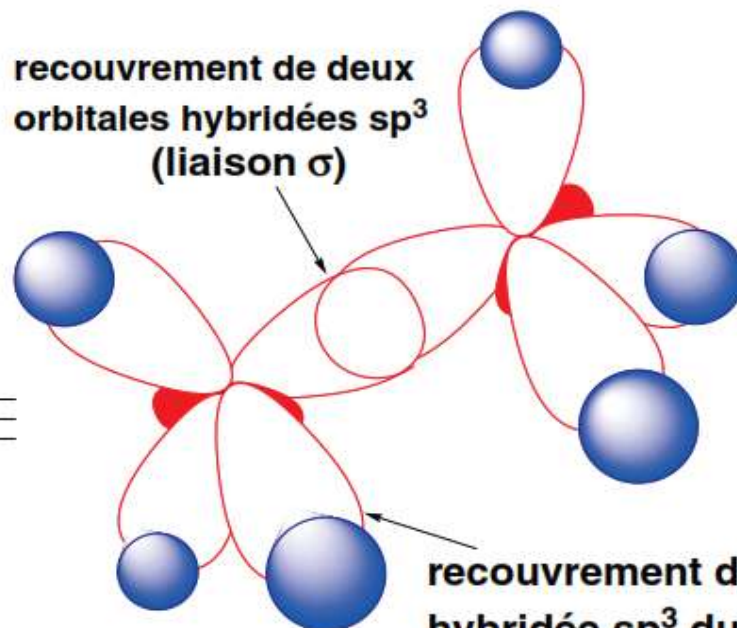
orbitales hybridées "sp³"
du carbone

molécule de méthane CH₄



molécule d'éthane CH₃-CH₃

≡



recouvrement de deux
orbitales hybridées sp³
(liaison σ)

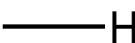
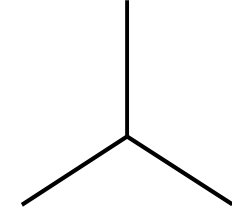
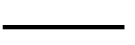
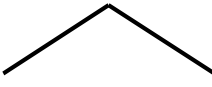
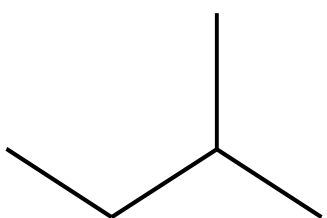

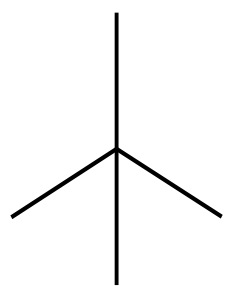
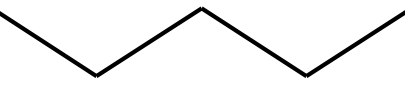
recouvrement d'une orbitale
hybridée sp³ du carbone
et d'une orbitale pure "s" de
l'hydrogène (liaison σ)

Propriétés physiques

Dans Les CNPT

- **gaz** : du méthane (C_1) au butane (C_4)
 - **liquides** : du pentane (C_5) à l'hexadécane (C_{16})
 - **solides** : de C_{17} et au-delà
- Insolubles dans l'eau, Solubles dans les solvants organiques.
- densité des alcanes ($\approx 0,7$) est inférieure à celle de l'eau (=1)
- En général, dans la série homologue, les T_{eb}^0 et T_f^0 augmentent, ainsi que la densité relative.
 - Pour les composés de même masse, la T_{eb}^0 des hydrocarbures ramifiés est moins élevée que celle des hydrocarbures non ramifiés.
 - Entre 2 alcanes de même formule brute celui qui possède plus de ramifications, a les paramètres physiques les plus faibles.

Exemple : comparaison des températures de changement d'état

	T ^{°fus} °C	T ^{°eb} °C		T ^{°fus} °C	T ^{°eb} °C
	-184	-164		-145	-10
	-172	-88,5			
	-190	-44,5		-159	28
	-135	0,6		-17	10
	-131	36,2			

Miscibilité

- La **miscibilité** désigne la **capacité** de deux liquides à **se mélanger** pour former un mélange **homogène**. Si ils ne se mélangent pas, ils **forment** un mélange **hétérogène**
- Les molécules des **hydrocarbures (HC)** ne sont pas polaires, ils sont généralement apolaires, et ne peuvent interagir avec les molécules d'eau pour s'y disperser: les **HC** sont **insolubles** dans l'**eau**, et car leur densité ($d < 1$) est plus faible que celle d'eau, ils se forment **2 phases**: HC est au-dessus et l'eau est au-dessous.

• **Isomérisation**

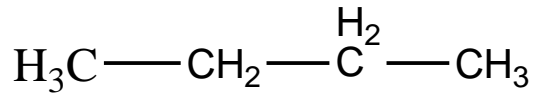
Deux corps purs sont dits **isomères** lorsqu'ils ont la **même formule brute**, mais des structures différentes (formules développées différentes). **Cette particularité entraîne une différenciation des propriétés physiques et chimiques.** Il existe trois grands types d'isomérisation : **isomérisation structurales**, **isomérisation géométriques planes** et **isomérisation stériques (stéréoisomérisation)**.

Les **alcanes** présentent la plus simple isomérisation **structurale** (*plane/ de constitution*), c'est celle du **squelette carboné**

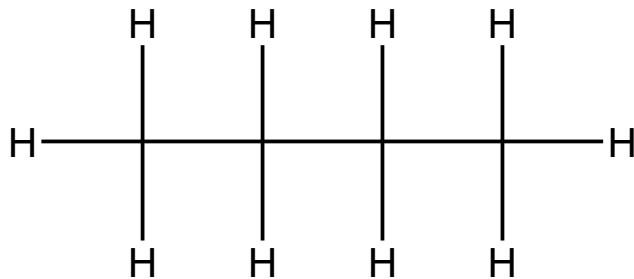
C'est un enchaînement différent des atomes :
hydrocarbures *normaux* – composés à chaîne linéaire et
hydrocarbures *ramifiés*.

Formule brute C_4H_{10} (2 isomères)

n-Butane



semi-développée



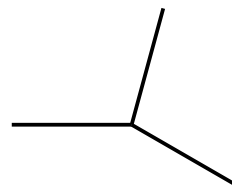
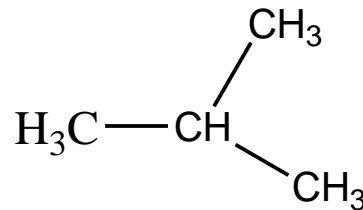
développée



stylisée



2-méthylpropane (squelette ramifié)



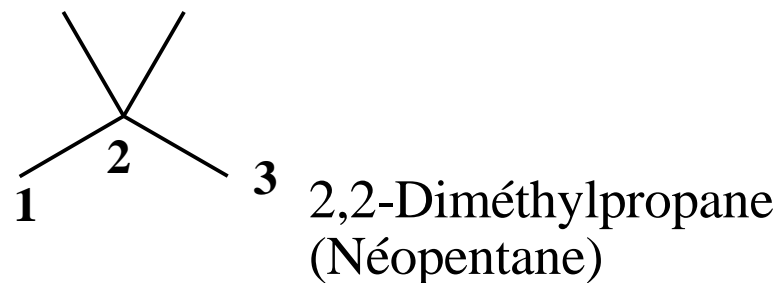
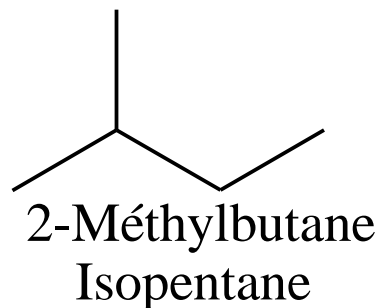
stylisée



compacte

Types de
représentations
sont dits
**représentations
planes des
molécules**

Pentanes (C_5H_{12}) \rightarrow 3 isomères



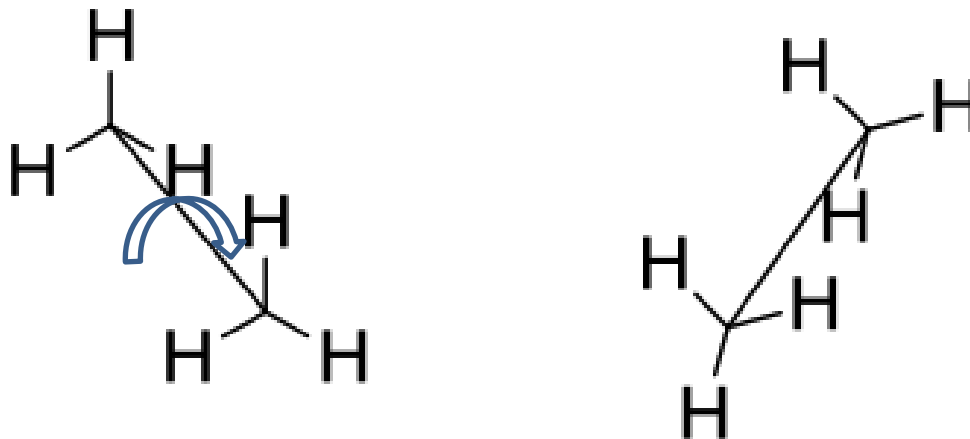
Remarque : Le nombre d'isomères croît avec le nombre d'atomes de C

Alcane	Nombre théorique d'isomères
Hexane	5
Heptane	9
Octane	18
Nonane	35
Pentadécane ($C_{15}H_{32}$)	4347
Triacontane ($C_{30}H_{62}$)	4.000.000 au moins

□ Stéréoisomérisie de conformation ou Rotamérie

- L'isomérisie diffère aussi par disposition des atomes dans l'espace → *stéréoisomérisie*. Elle peut être de **configuration** ou de **conformation** (rotamérie).

Une rotation relativement libre autour de la liaison C - C conduit à l'existence d'isomères de rotation (conformères).



Conformères de l'éthane

La **stéréoisomérie de conformation** est une relation existante entre 2 structures se déduisant l'une de l'autre par rotation des liaisons σ (simples).

Les conformations sont différentes positions des atomes d'une molécule dans l'espace, qui peuvent se transformer mutuellement en tournant autour de simples liaisons σ carbone-carbone, et ils ne sont pas séparables.

Pour représenter les conformations (conformères), il est pratique d'utiliser des différentes formules spatiales (projections).

FORMES SPATIALES DES MOLECULES

1. Représentation de CRAM (coin volant)

Donald James CRAM (1919-2001)

Chimiste Américain

Nombreuses distinctions:

- Co lauréat du Prix Nobel de Chimie (1987)

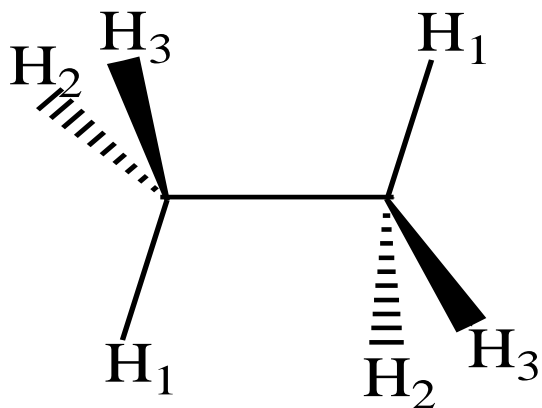
Impression de représentation d'une molécule en 3D (dimensions) dans l'espace.

———— Liaison σ dans le plan de projection

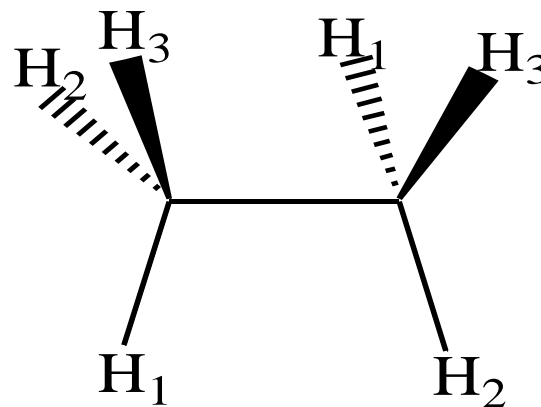
▴ Liaison σ en avant du plan de projection

▬ Liaison σ en arrière du plan de projection

Exemple : projection de Cram de la molécule de l'éthane

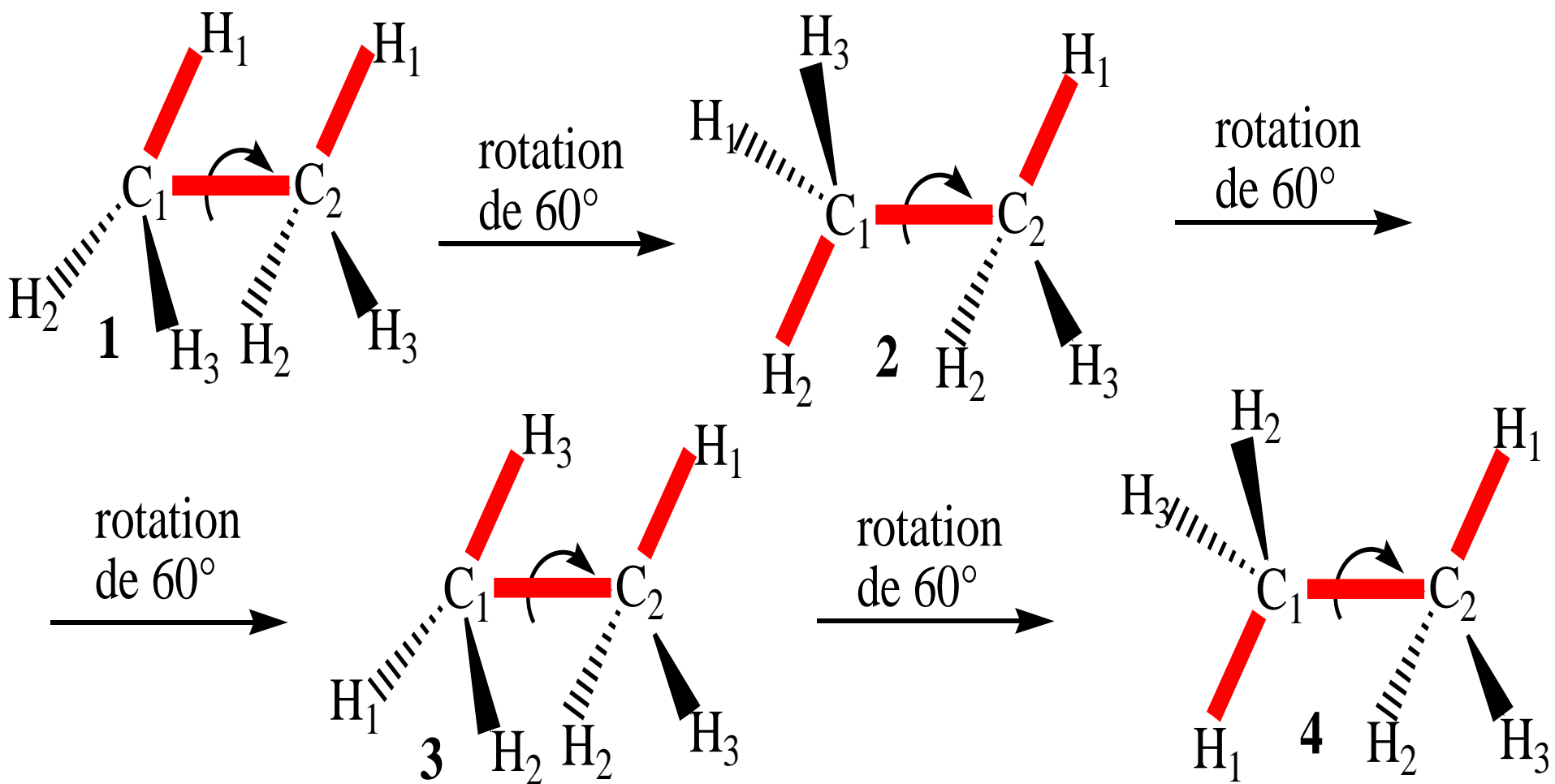


Maquette "décalée"



Maquette "éclipsée"

Conformères (rotamères) de l'éthane (C_2H_6) dans la représentation de CRAM



2. Représentation de NEWMAN

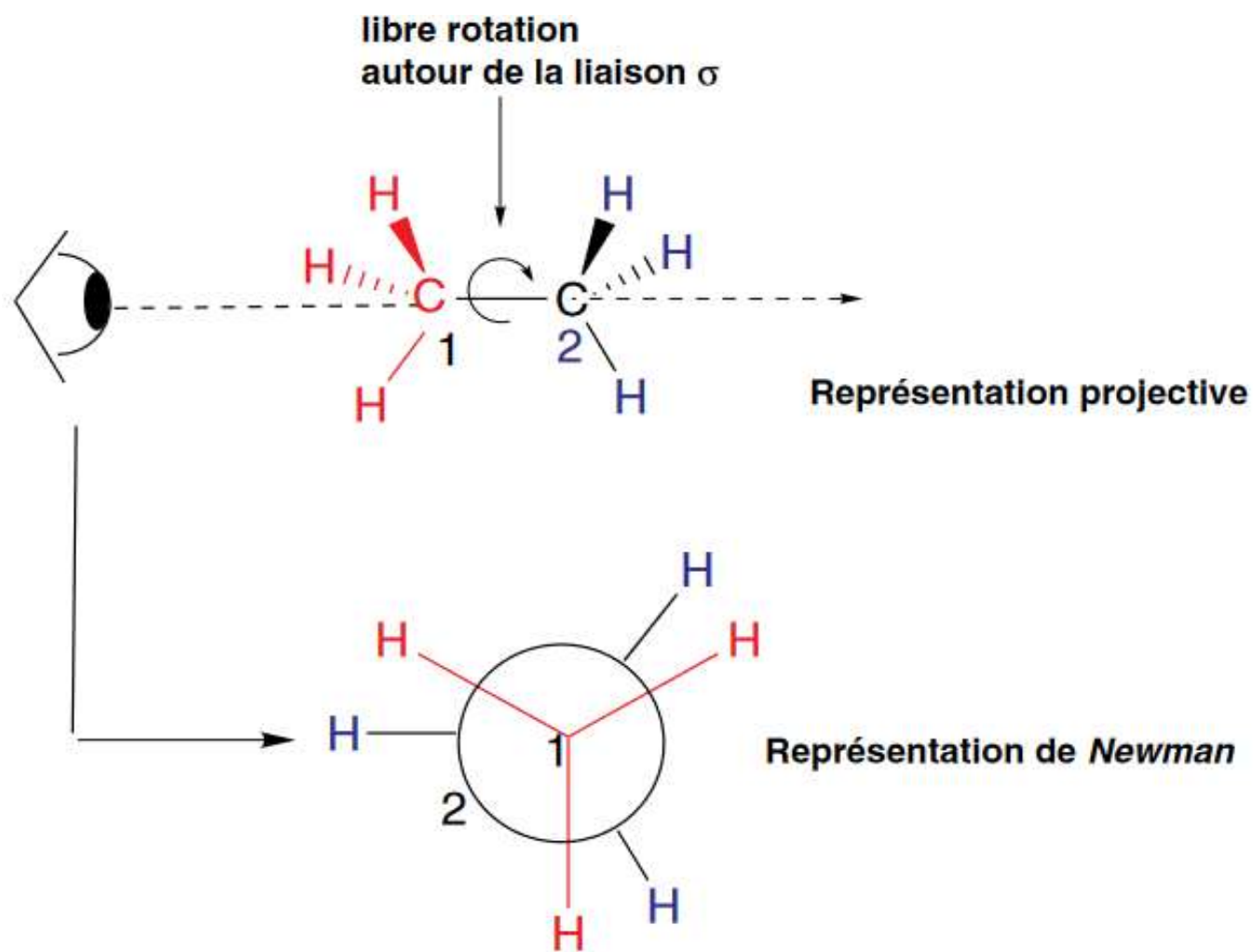
Melvin Spencer NEWMAN (1908-1993)

Chimiste Américain

- *Connu pour avoir inventé cette représentation beaucoup utilisée en chimie pour déterminer la stabilité des conformères d'une molécule.*

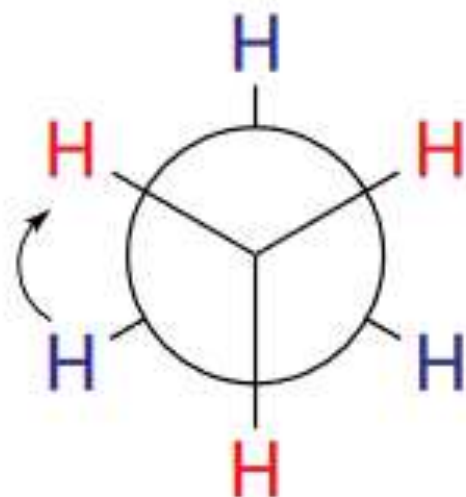
Représentation sur un plan perpendiculaire à la liaison reliant 2 atomes selon le sens du regard d'un observateur

La représentation de Newman consiste à dessiner ce qui est vu par un observateur lorsqu'il dispose la molécule devant lui selon l'axe de la liaison C-1-C-2.



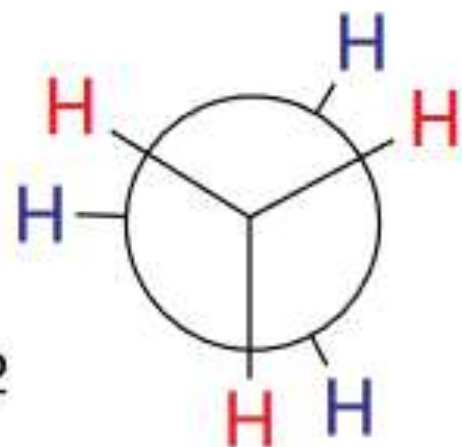
Il voit alors trois liaisons à 120° pour les 3 substituants de C-1, et de même pour C-2, ce second carbone étant symbolisé dans cette représentation par un cercle. Lorsque des liaisons de C-2 sont cachées par celles de C-1 (**conformations éclipsées**), on décale légèrement les traits pour faciliter le dessin.

conformères de l'éthane



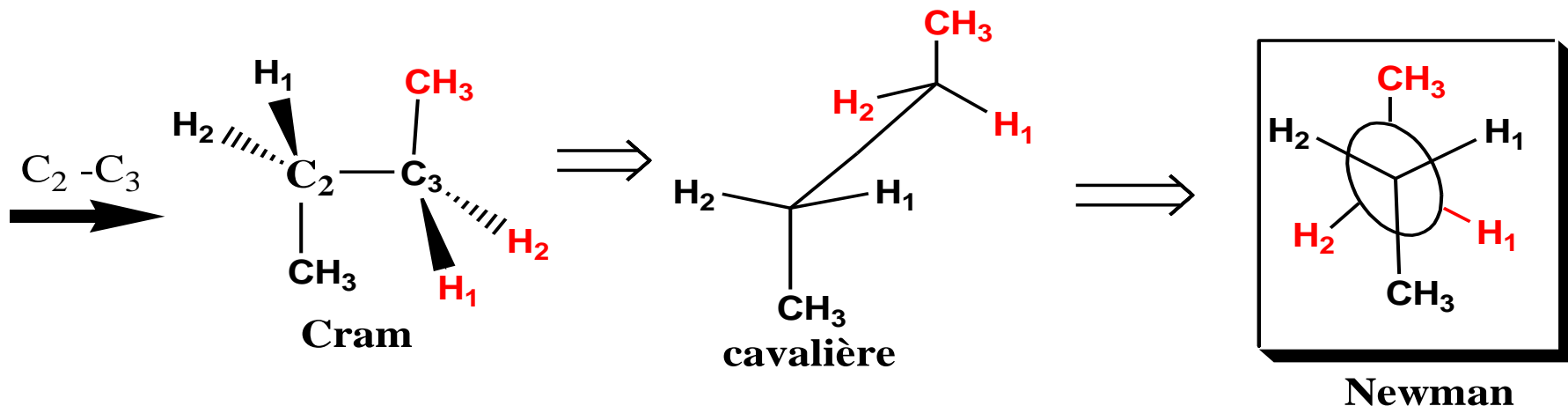
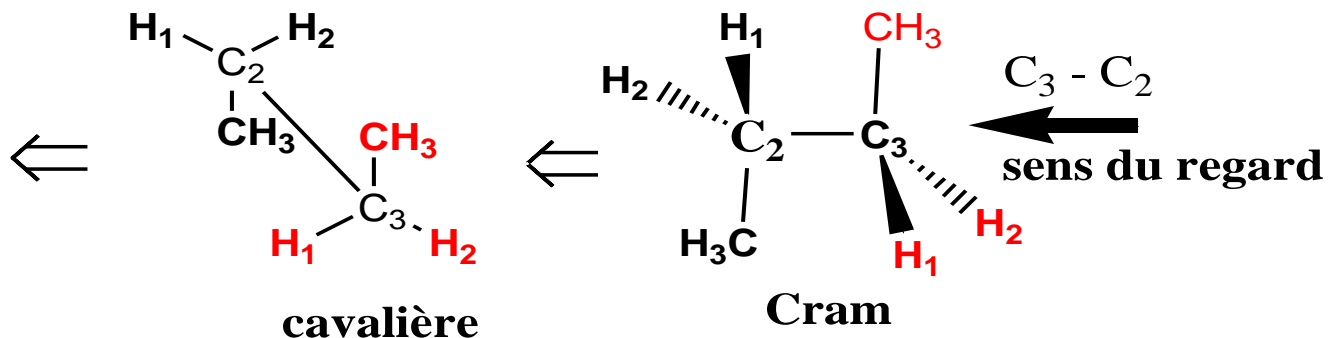
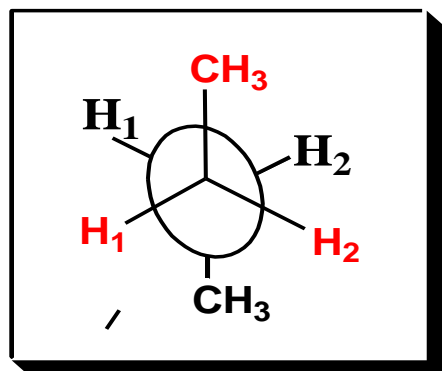
conformation décalée

rotation
de 60° autour
de la liaison C1-C2

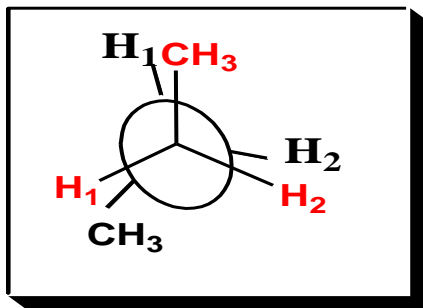


conformation éclipée

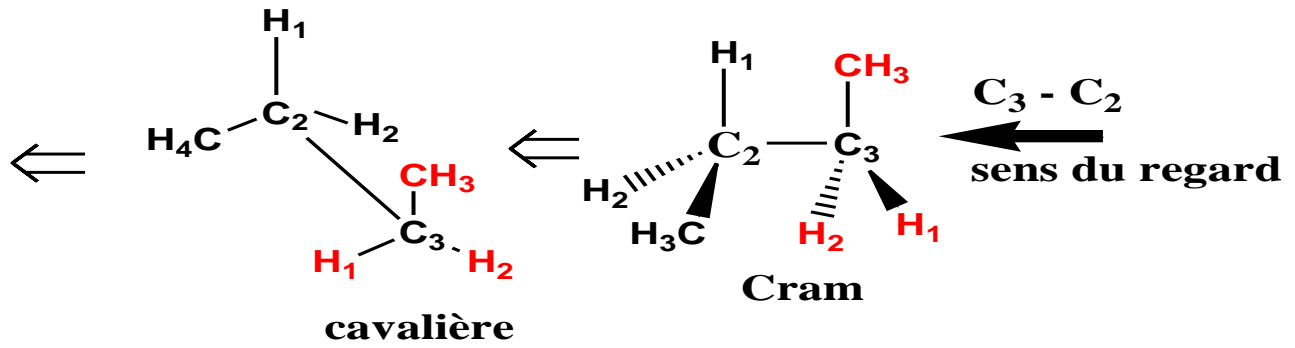
Conformères du butane (C_4H_{10}) dans la représentation de NEWMAN. Comment passer de CRAM en NEWMAN?



Conformères décalés

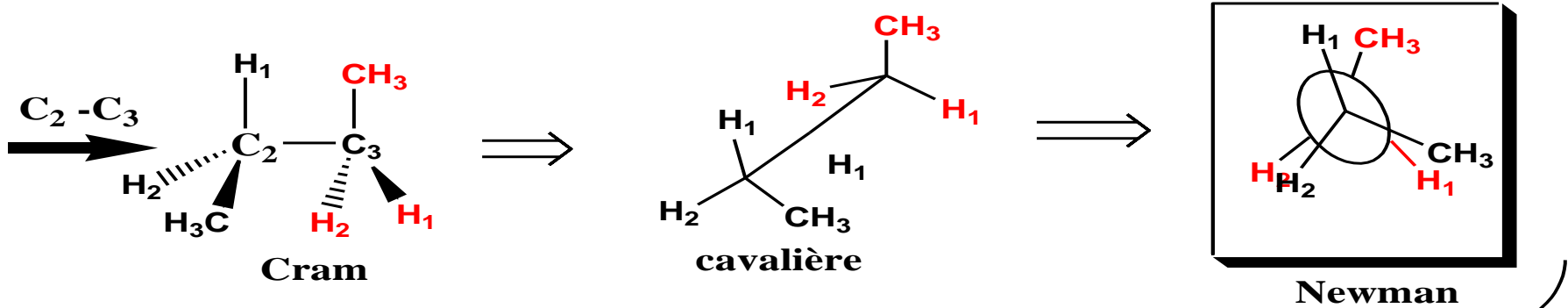


Newman



cavalière

Cram



Cram

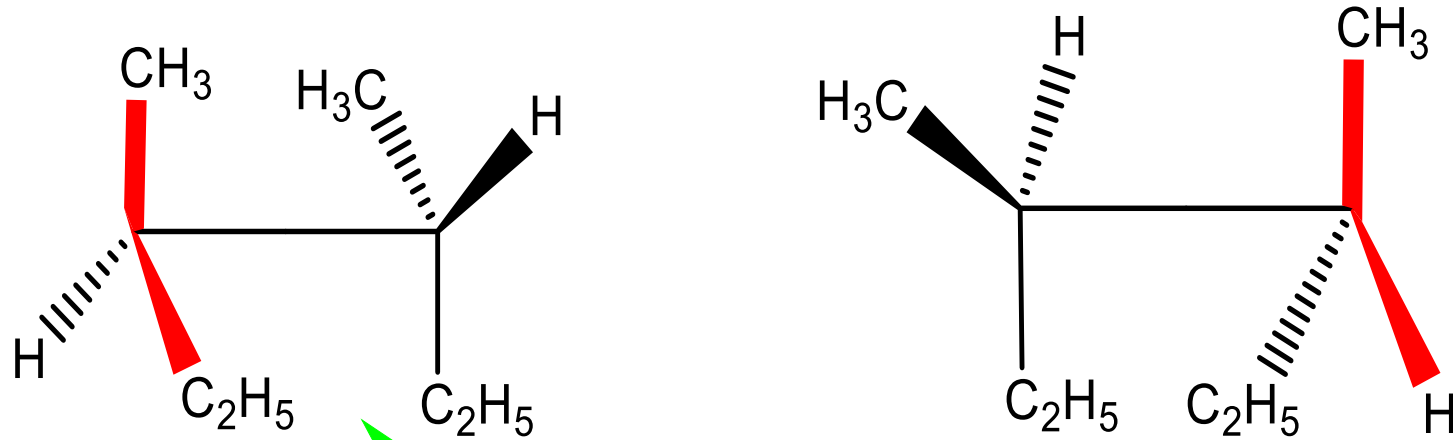
cavalière

Newman

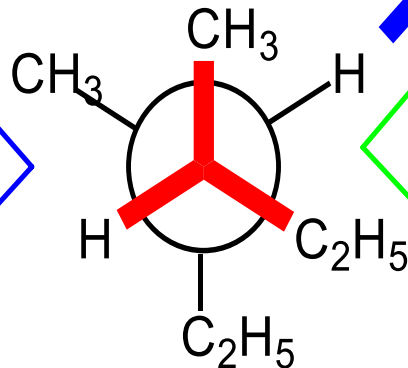
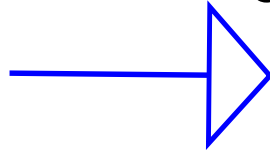
Conformères éclipsés

Les conformations décalées et éclipsées n'ont pas la même énergie potentielle, en raison de l'existence de répulsions. Plus les atomes sont éloignés, plus la structure est stable. **La conformation décalée est donc plus stable que la conformation éclipsée.**

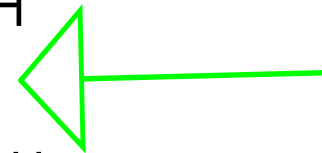
Comment passer de NEWMAN en CRAM ?



Sens du regard

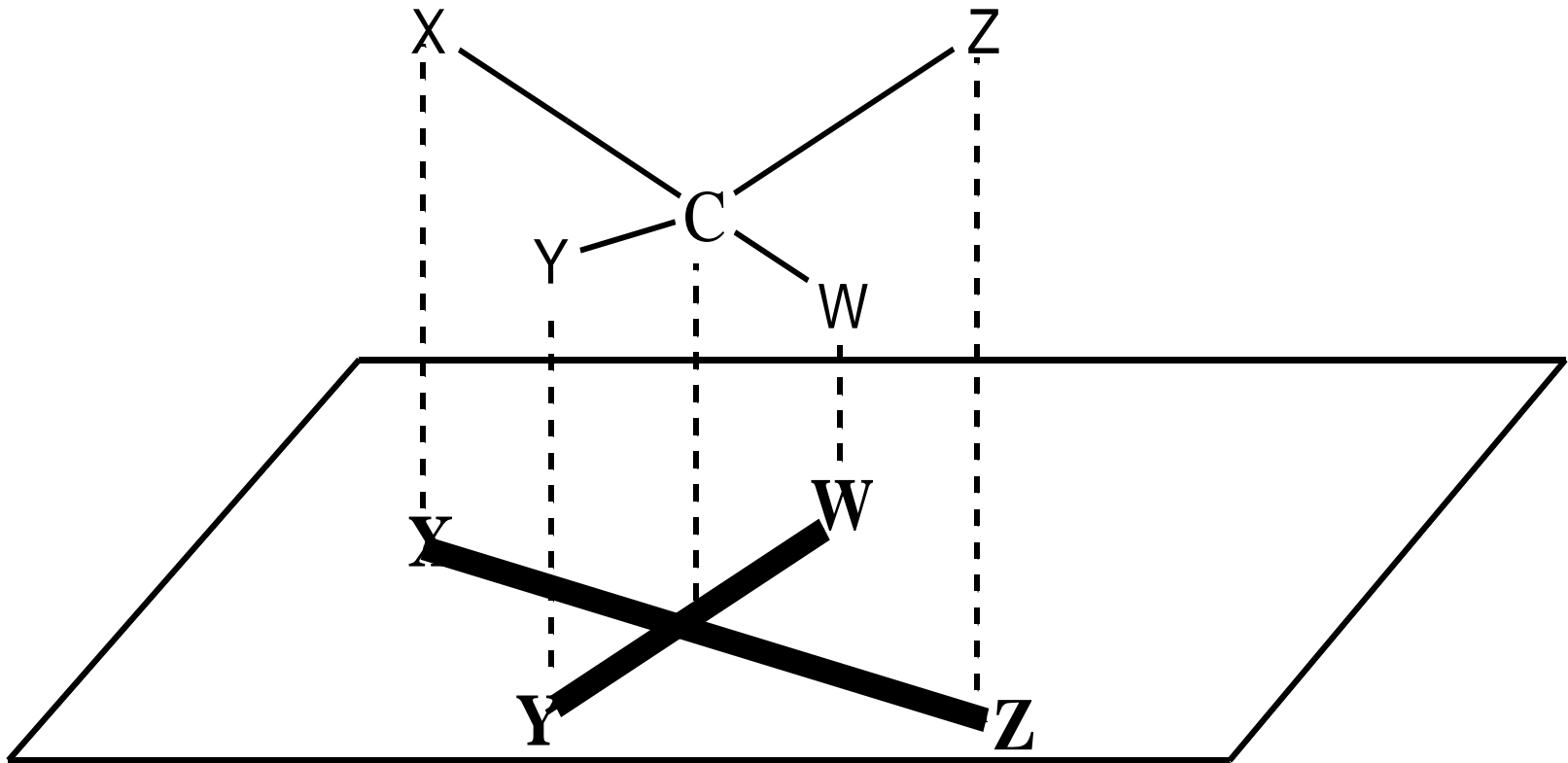


Sens du regard



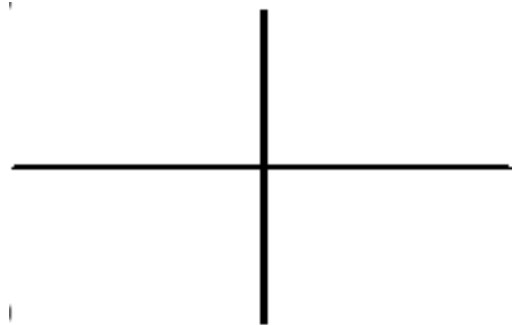
3. Représentation (projection) de FISCHER

La projection de Fischer (ou projection en croix) est une représentation plane tridimensionnelle d'une molécule organique.

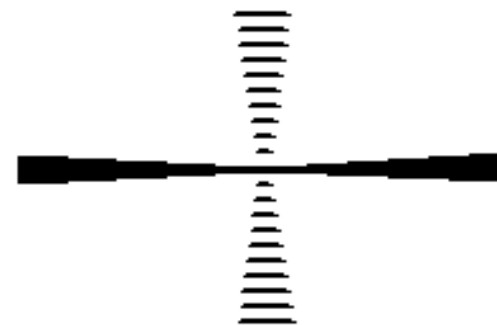
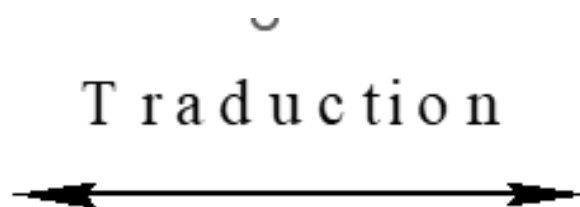


Par convention: La projection de Fischer est une **conformation éclipée**

- la chaîne carbonée la plus longue est projetée **verticalement** avec en haut l'atome de C d'indice le plus petit (selon la nomenclature officielle)
- les liaisons **verticales** pointent en **arrière** du plan de projection
- les liaisons **horizontales** sont en **avant** du plan de projection.

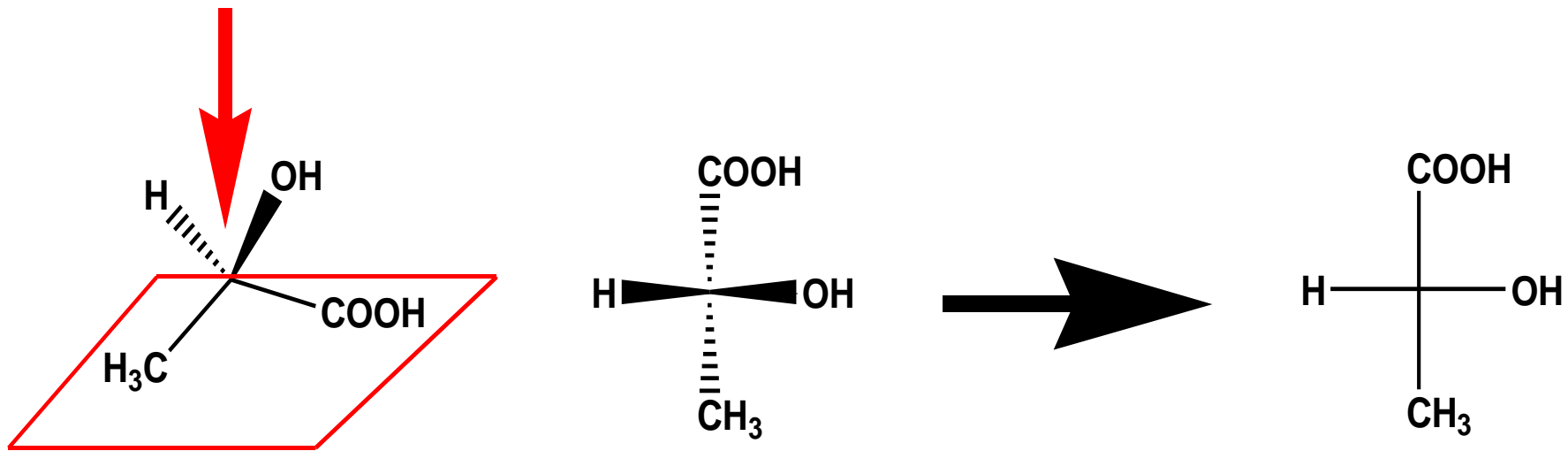
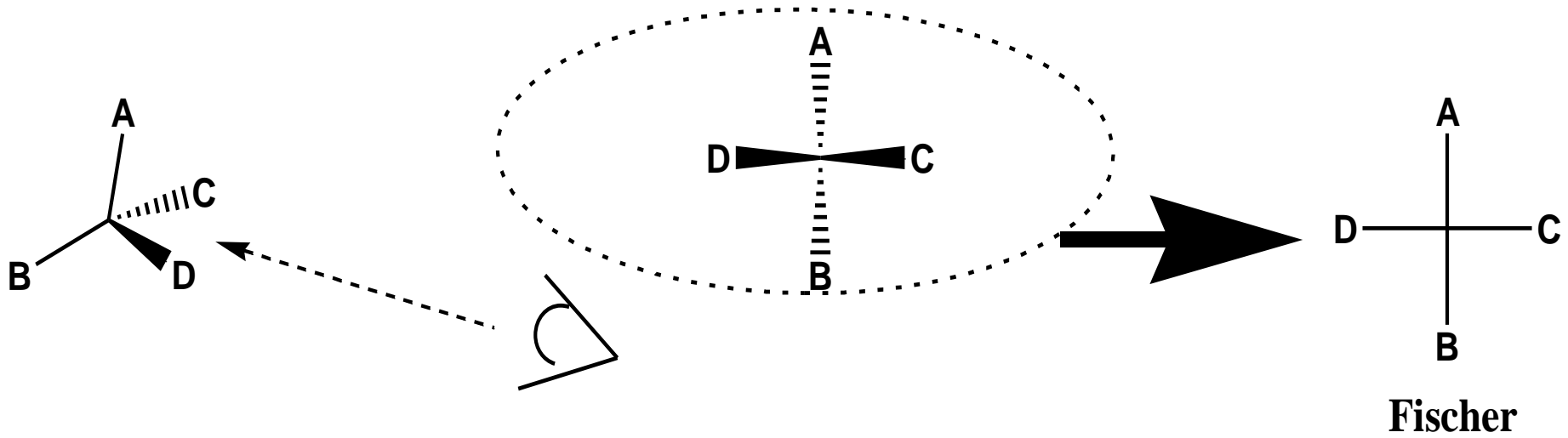


F i s c h e r



I n g o l d

Exemple :



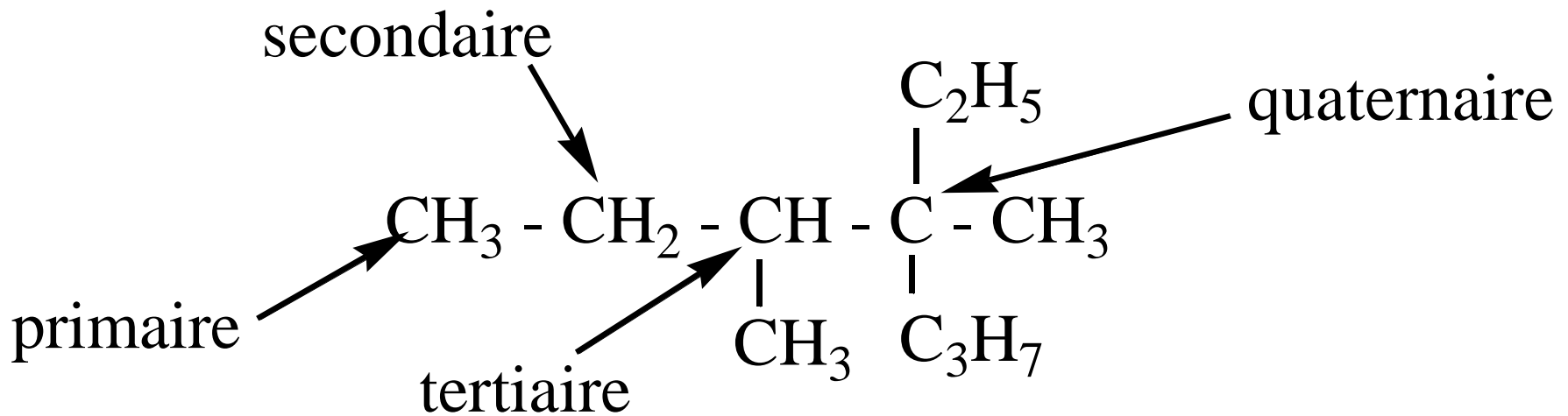
Types d'atomes de carbone

Chaque atome de **C** dans une molécule d'alcane est généralement classé en fonction du nombre d'autres atomes de **C** qui lui sont associés. Donc, la nature d'un **C** dans un hydrocarbure dépend de son voisinage carboné.

Il existe 4 types d'atomes de **C** :

- l'atome de **C primaire** est lié à **un** seul autre atome de **C** ;
- l'atome de **C secondaire** est lié à **2** autres atomes de **C** ;
- l'atome de **C tertiaire** est lié à **3** autres atomes de **C** ;
- l'atome de **C quaternaire** est lié à **4** atomes de **C**.

Considérons cela en utilisant l'exemple du 4-éthyl-3,4-diméthylheptane :



Nomenclature

La nomenclature est une attribution de noms aux composés. Il existe plusieurs nomenclatures des composés organiques :

□ Une nomenclature de **noms triviaux** qui concerne des composés dont les noms ont été consacrés par l'usage.

Exemple : **Acétone** (CH_3COCH_3)

□ Une nomenclature **fonctionnelle spécifique** qui concerne les noms de composés appartenant à une même famille fonctionnelle.

Exemple : **Diméthylcétone** (CH_3COCH_3)

Une nomenclature **systematique (officielle)** qui permet de nommer sans ambiguïté tout composé organique. Elle obéit à des règles précises établies par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) / UICPA (Union Internationale de Chimie pure et Appliquée (**créée en 1919- siège Zürich**))

❑ Les 4 premiers alcanes ont un nom consacré par usage:

CH₄ (Méthane);

CH₃-CH₃ (Ethane);

CH₃-CH₂-CH₃ (Propane);

CH₃-CH₂-CH₂-CH₃ (Butane).

On peut retenir !!!!!

❑ Pour les autres à chaîne linéaire, on utilise un **préfixe** grec indiquant le nombre d'atomes de C que l'on fait suivre du suffixe **-ane**.

Un alcane dépourvu d'un H devient un résidu monovalent appelé **radical alkyle**. Les noms des radicaux alkyles dérivent des noms des hydrocarbures correspondants en remplaçant le suffixe **-ane** par **-yle**

Nombre de C	Alcane	Formule de H.C.	Nom radical alkyle	Formule d'alkyle
5	Pentane	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	Pentyle	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}_2$
6	Hexane	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$	Hexyle	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH}_2$
7	Heptane	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$	Heptyle	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH}_2$
8	Octane	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$	Octyle	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CH}_2$
9	Nonane	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$	Nonyle	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH}_2$
10	Décane	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_3$	Décanyle	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CH}_2$
11	Undécane	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}_3$	Undécanyle	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_9 \cdot \text{CH}_2$
12	Dodécane	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_3$	Dodécanyle	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{CH}_2$
20	Eicosane	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{CH}_3$	Eicosanyle	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18} \cdot \text{CH}_2$
21	Heneicosane	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{19}-\text{CH}_3$	Heneicosyle	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{19} \cdot \text{CH}_2$
22	Docosane	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}_3$	Docosanyle	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20} \cdot \text{CH}_2$
30	Triacontane	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{28}-\text{CH}_3$	Triacontyle	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{28} \cdot \text{CH}_2$

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$
n-butyle

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} -$
sec-butyle ou
1-methylpropyle

$\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 -$
isobutyle ou
2-methylpropyle

$\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} -$
tert-butyle ou
2,2-diméthyléthyle

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$
n-pentyle

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} -$
sec-pentyle ou
1-méthylbutyle

$\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$
isopentyle ou
3-méthylbutyle

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} -$
tert-pentyle ou
2,2-diméthylpropyle

$\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{CH}_2 -$
néo-pentyle ou
2,2-diméthylpropyle

Pour nommer les alcanes ramifiés, il faut indiquer la position et la nature des groupes alkyles:

- ❑ repérer la chaîne carbonée la plus longue (chaîne principale)
- ❑ désigner la chaîne latérale (ramification) par le nom du groupe alkyle approprié qui précède celui de la chaîne principale.
- ❑ numéroter en chiffres arabes la chaîne principale en attribuant à la ramification, le plus petit indice numérique possible suivi d'un tiret et placé devant le nom de celle-ci.
- ❑ Nommer le composé en suivant l'ordre alphabétique.

chaîne principale

la plus longue 4 3 2 1

butane 1 2 3 4



nom du composé est
2-méthylbutane et non
3-méthylbutane

chaîne latérale
(ramification)

méthyle

Si la chaîne carbonée principale porte plusieurs substituants :

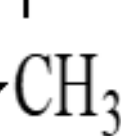
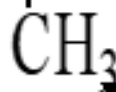
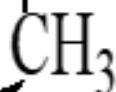
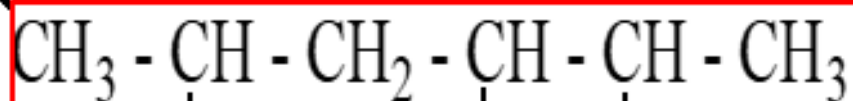
□ de nature identique, on utilise des préfixes grecs **Di- (2)**, **Tri- (3)**, **Tétra- (4)**, **etc.** et autant d'indices numériques séparés par des virgules. Toutefois, ces préfixes n'interviennent pas dans l'ordre alphabétique.

□ Si les substituants identiques sont eux-mêmes ramifiés, on emploie les préfixes **Bis- (2)** ; **Tris- (3)**, **Tétrakis- (4)**, **etc.**

chaîne principale

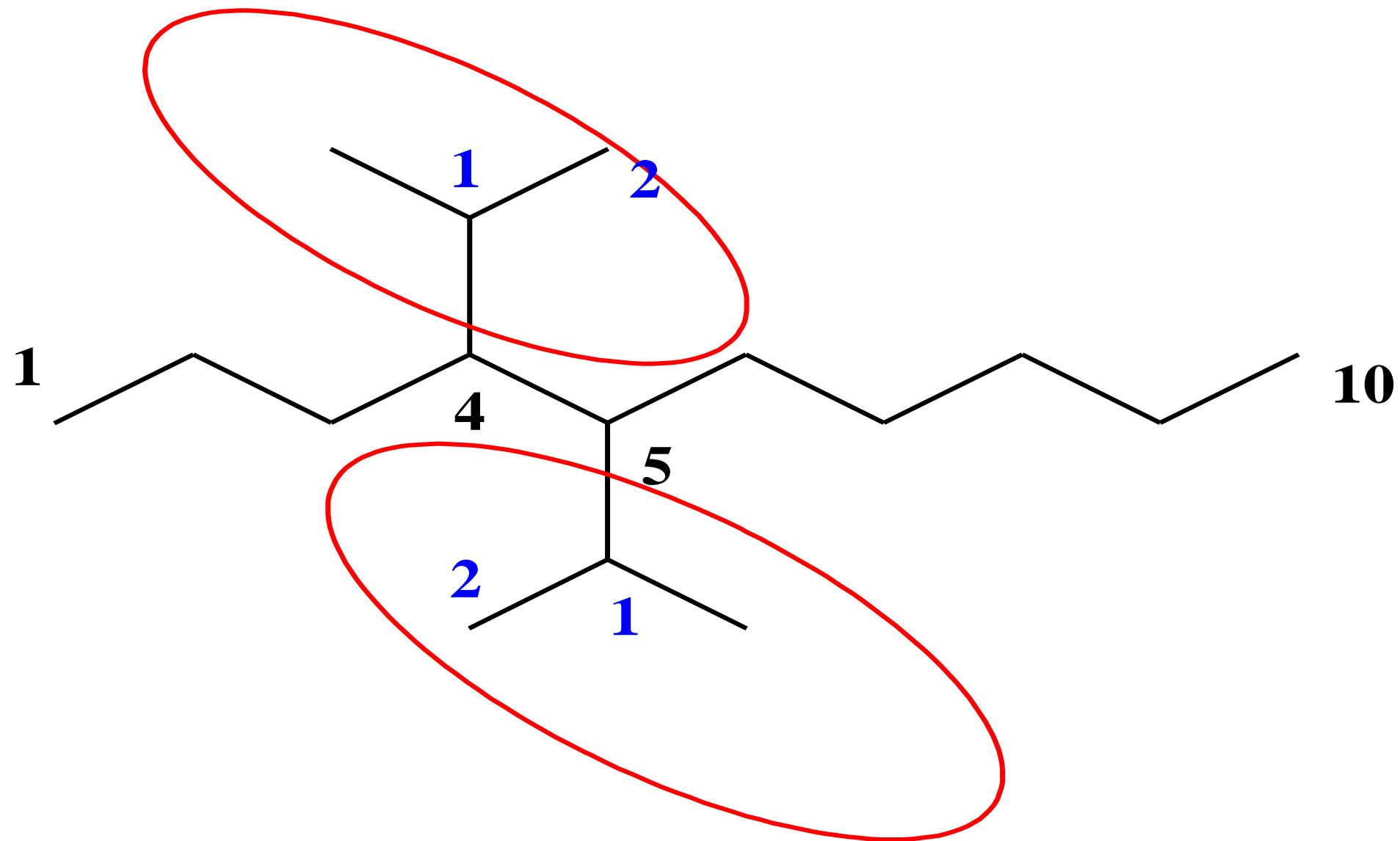
la plus longue 6 5 4 3 2 1

hexane 1 2 3 4 5 6



chaînes latérales
(ramification)
méthyles

nom du composé est
2,3,5-triméthylhexane



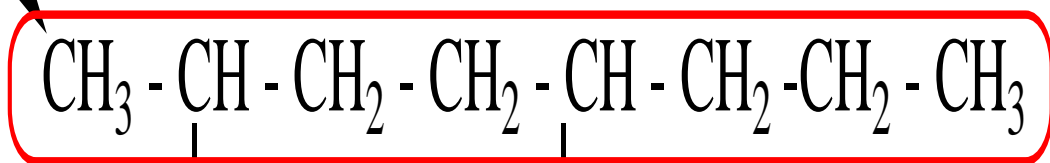
4,5-Diisopropyldécane
ou 4,5-Bis(1-méthyléthyl)décane

□ Si les substituants sont de nature différente, les ramifications sont données dans l'ordre alphabétique.

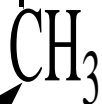
chaîne principale

la plus longue 8 7 6 5 4 3 2 1

octane 1 2 3 4 5 6 7 8



chaînes latérales
(ramification)



nom du composé

2-Méthyl-5-propyloctane

□ Si la chaîne carbonée principale porte une ramification complexe, elle-même ramifiée :

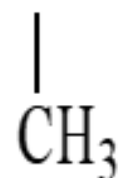
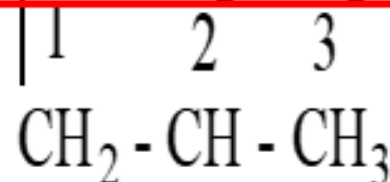
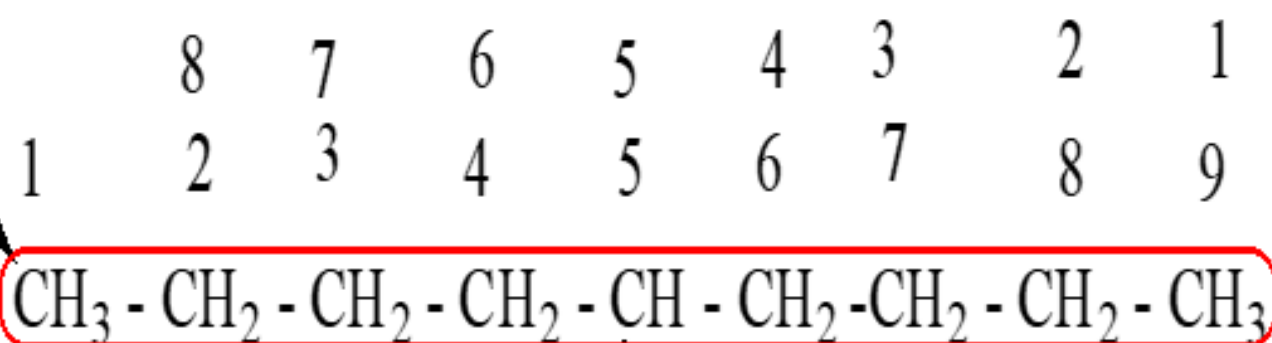
○ Le nom de cette ramification correspond à celui de la chaîne carbonée la plus longue de la ramification, précédé des noms et des indices numériques des substitutions de celle-ci.

○ Le carbone N° 1 de la ramification est celui qui est directement fixé à la chaîne carbonée principale.

chaîne principale

la plus longue

nonane



chaîne latérales
(ramification)

2-méthylpropyle

nom du composé

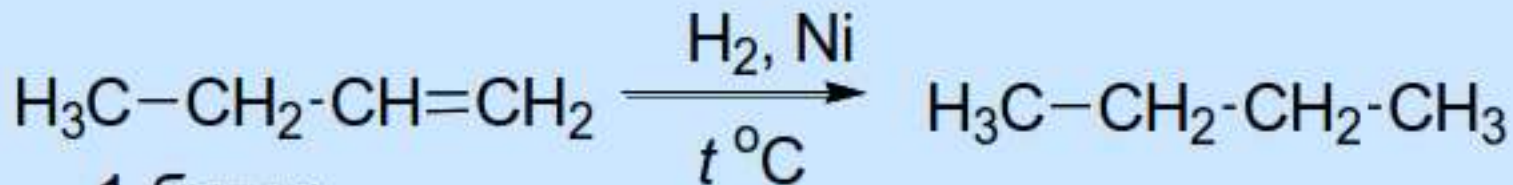
5-(2-Méthylpropyl)nonane

Procédés d'obtention des alcanes

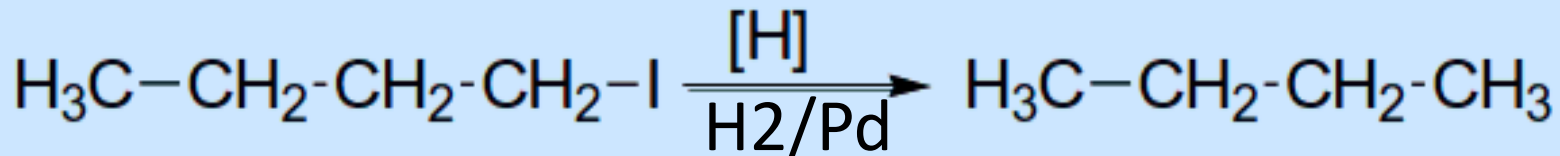
Les différentes méthodes de production d'alcanes peuvent être divisées en trois groupes:

1. Réactions qui ne s'accompagnent pas d'une modification du nombre d'atomes de C

- *Hydrogénation des hydrocarbures insaturés*

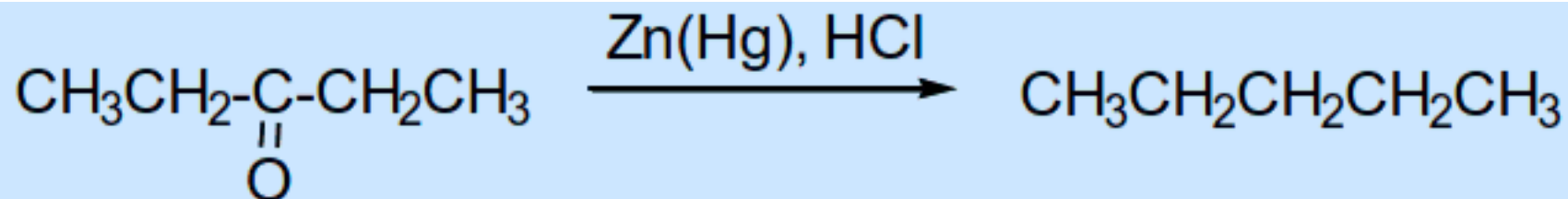


- Réduction des halogénures d'alkyle



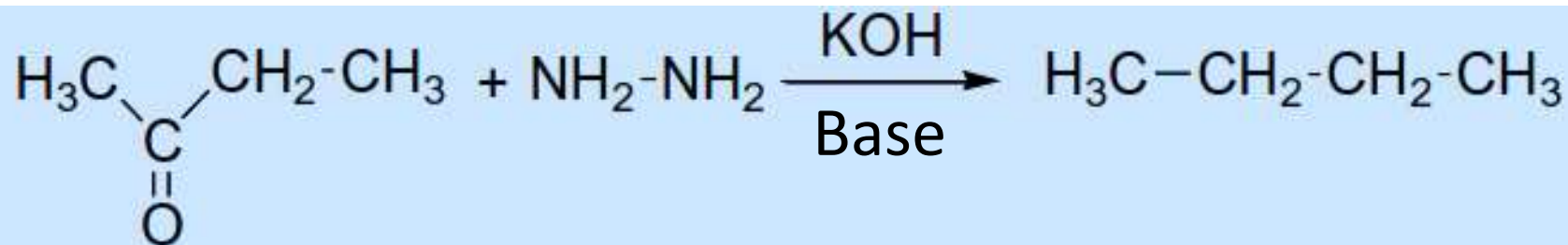
- Réduction de dérivés carbonylés

a) Réaction de **CLEMMENSEN**



Réaction employée pour la synthèse d'alcane à nombre impair de C. Moins utilisée: **toxicité du Hg**

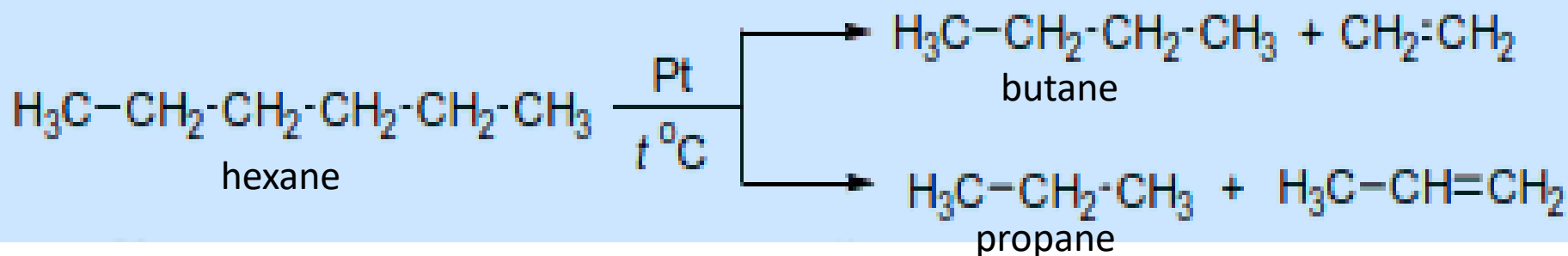
b) Réaction de **WOLFF-KISCHNER** (moins toxique), plus utilisés



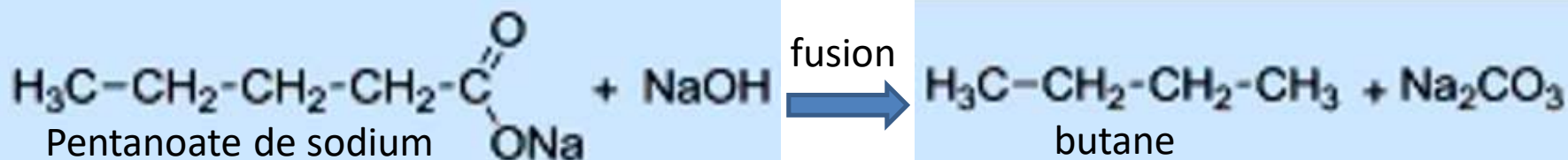
Base = KOH, NaOH, KOH, EtONa (alcoolate de sodium)

2. Réactions accompagnées d'une diminution du nombre d'atomes de C dans une molécule.

- ***Craquage du pétrole (méthode industrielle):***

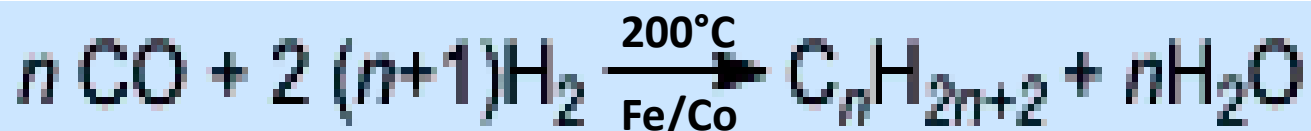


- ***Réaction de Duma. Fusion de sels d'acides carboxyliques avec des alcalis***

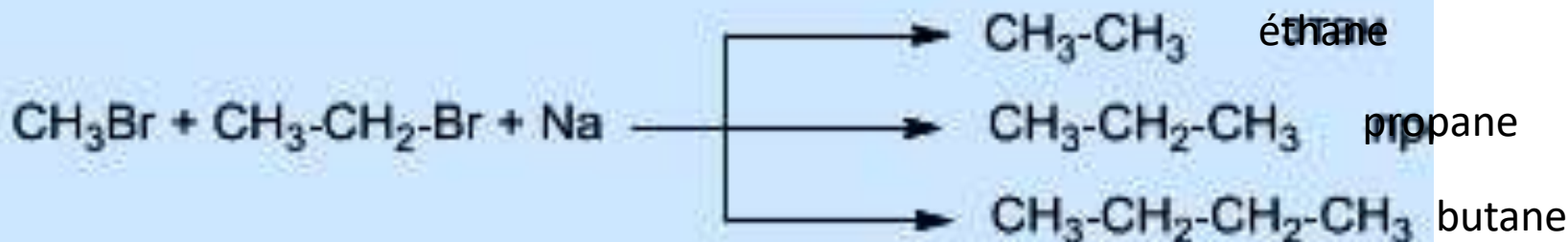
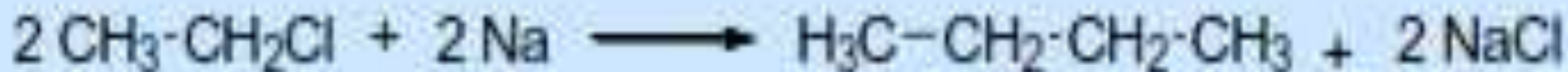


3. Réactions accompagnées d'allongement du squelette carboné

- **Méthode Fischer-Tropsch (1925). Synthèse industrielle à partir de monoxyde de carbone :**

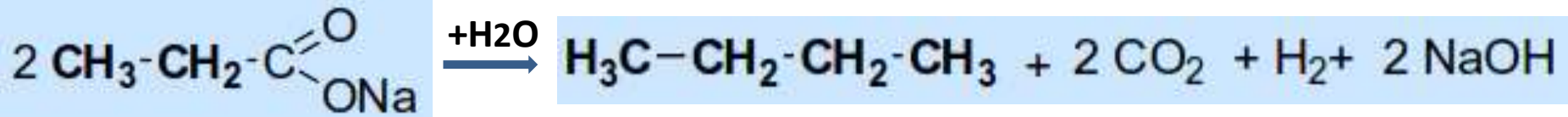


- **Réaction de Wurtz (réduction-dimérisation).
Action du sodium sur les halogénures d'alkyle :**



- **Électrolyse de sels d'acides carboxyliques (synthèse de Kolbe, 1849)**

Lors de l'électrolyse de solutions aqueuses de sels de Na/K d'acides carboxyliques, CO₂ est libéré à l'anode et des alcanes se forment. De l'H₂ et NaOH/KOH correspondant se forment à la cathode :

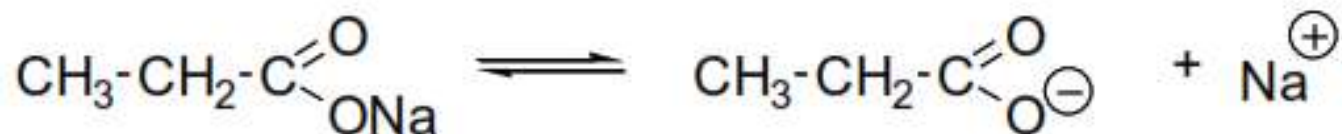


Propanoate de Na

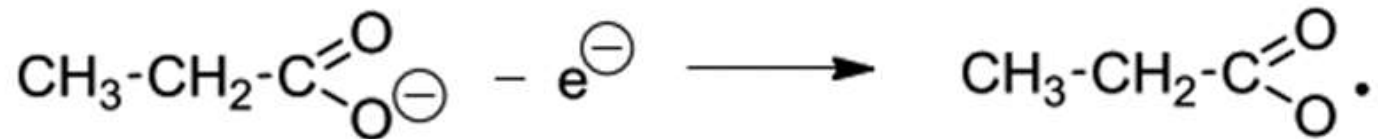
butane

Mécanisme:

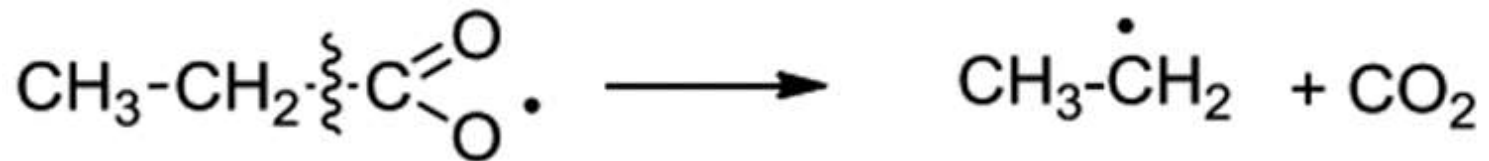
Le sel en solution aqueuse se dissocie :



A l'anode, les anions sont d'abord oxydés en radicaux acétyle :



Les radicaux se décomposent ensuite au niveau de la liaison-β, formant des radicaux alkyle et du dioxyde de C :



Les radicaux alkyle se combinent pour former un alcane :



RÉACTIVITÉ

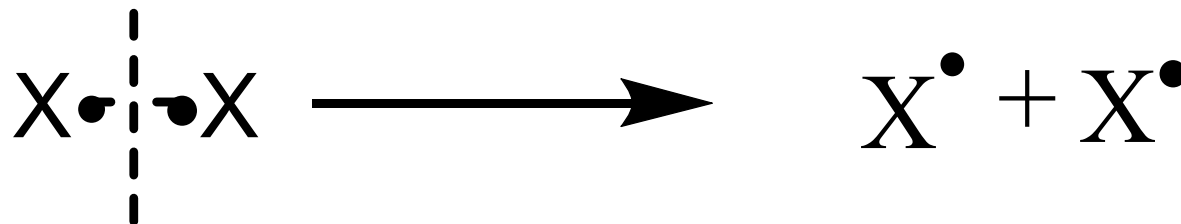
Les alcanes sont des composés très stables et très peu réactifs pour 2 raisons :

- liaisons σ solides
- liaisons σ apolaires

Substitution radicalaire (S_R)

Mécanisme en chaîne à 3 étapes:

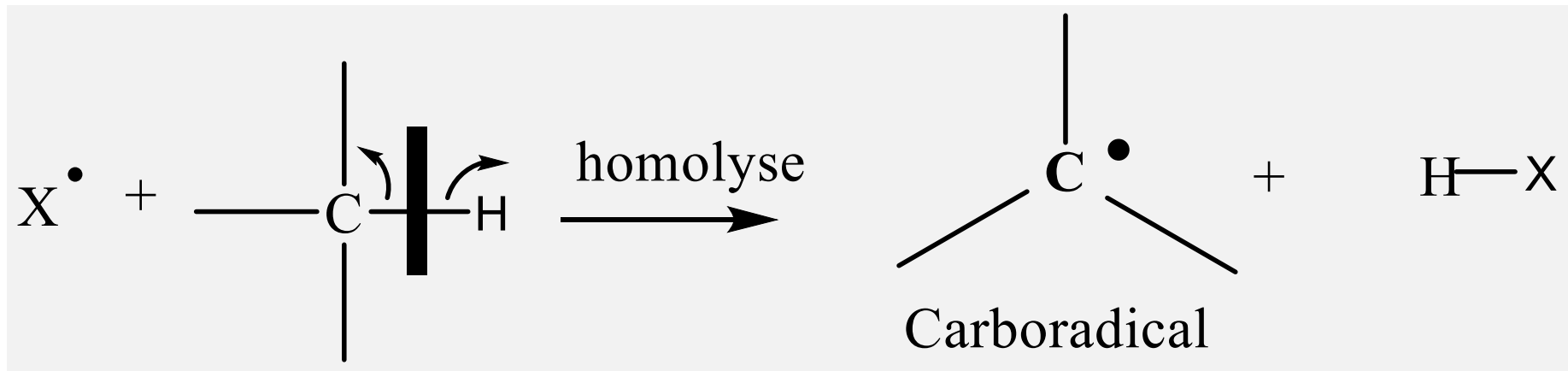
1) Initiation: formation du X^\bullet par rupture *homolytique* du substrat



La formation de X^\bullet se fait de 3 manières :

- initiation **thermo** induite (chauffage)
- initiation **chimique** (usage de peroxydes ROOR ou hydroperoxydes ROOH)
- initiation **photo** induite (irradiations par $h\nu$ ou par lumière UV).

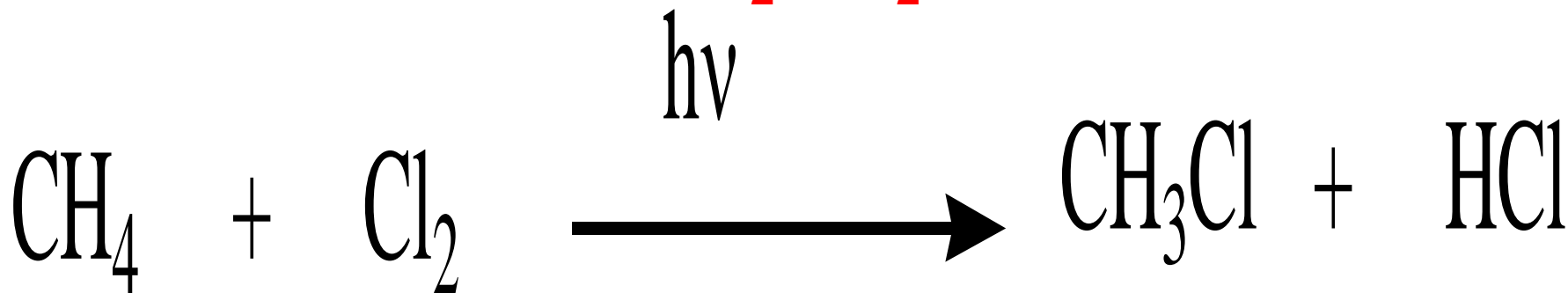
2) Propagation : X^\bullet réagit avec le substrat pour former le carboradical stabilisé:



3) Terminaison: recombinaison de radicaux

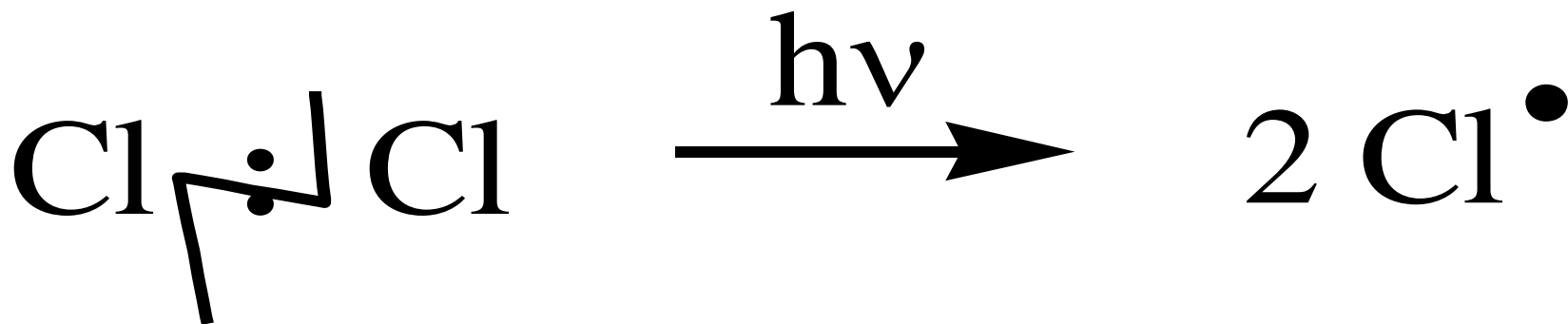
Exemples de S_R :

□ Halogénéation par $\text{Cl}_2 / \text{Br}_2$



Mécanisme:

1) Initiation



2) Propagation



3) Terminaison



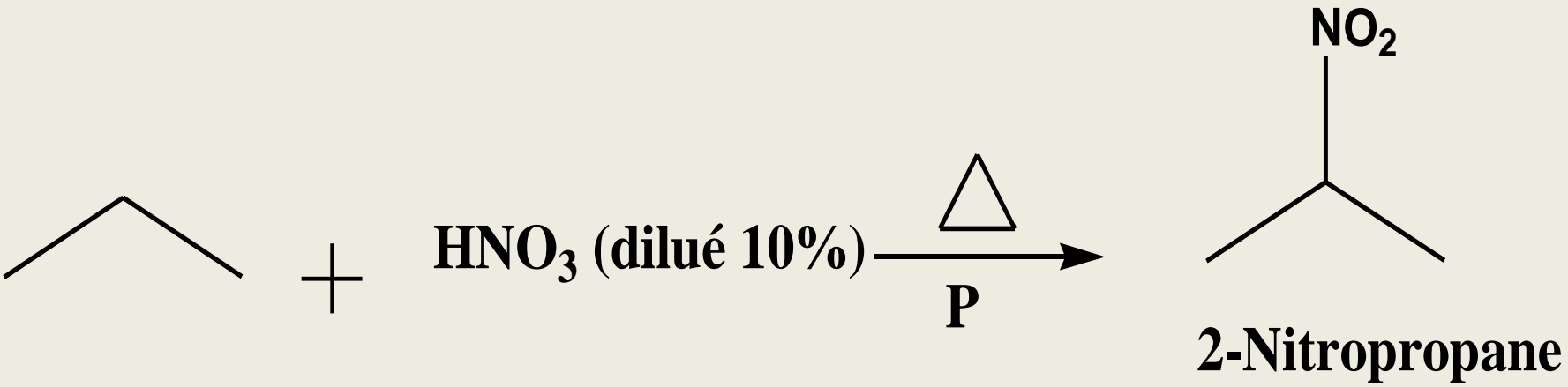
Remarque : réaction impossible avec F_2 et I_2



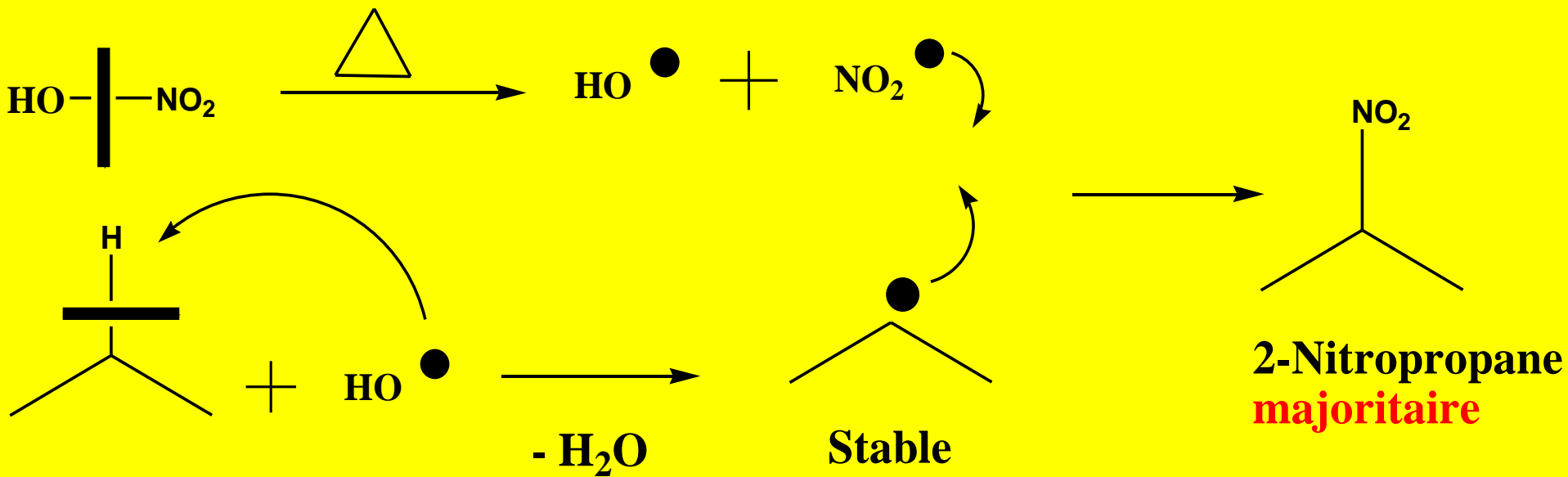
Destruction suivie d'explosion

Nitration : Réaction de KONNOVALOV (1888)

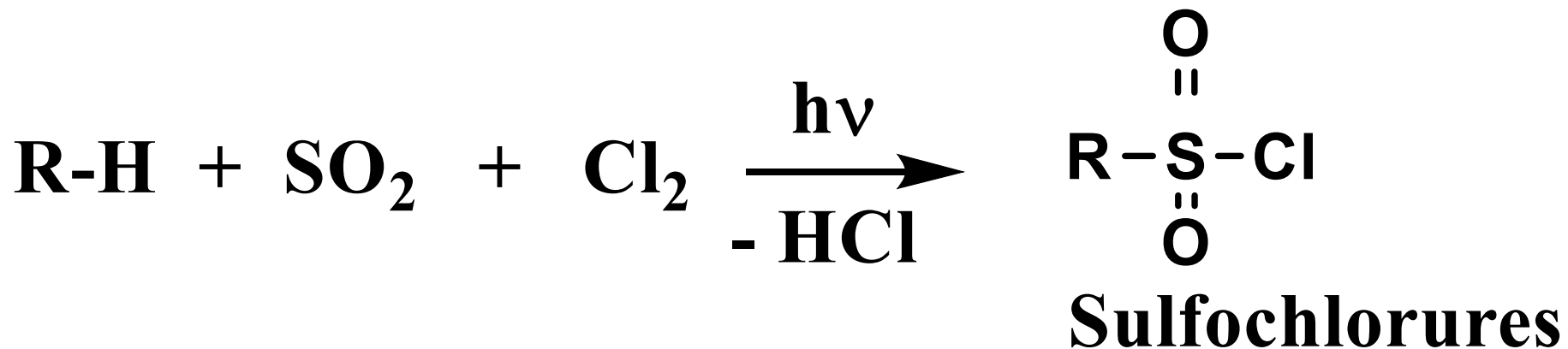
Alcanes + HNO_3 (conc) $\xrightarrow{\hspace{1cm}}$ pas de réaction



S_R - pas en chaînes

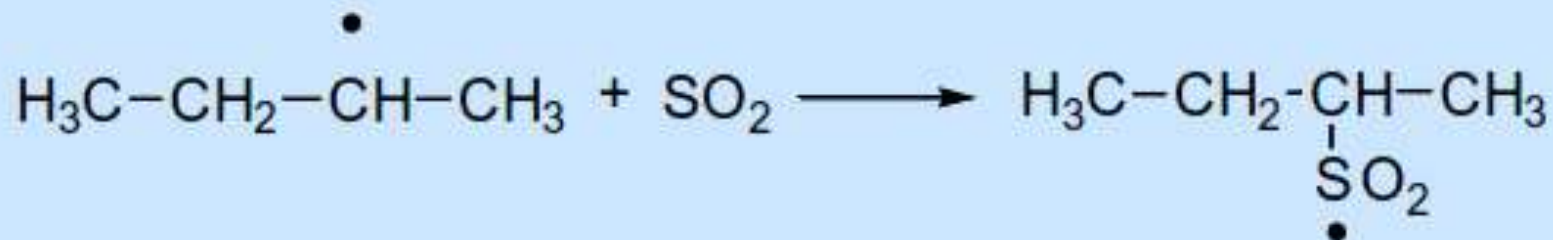
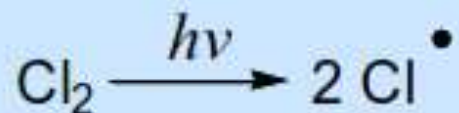


□ **Sulfohalogénéation (SR)** : introduction
d'halogénure de sulfonyle ($\text{SO}_2\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)

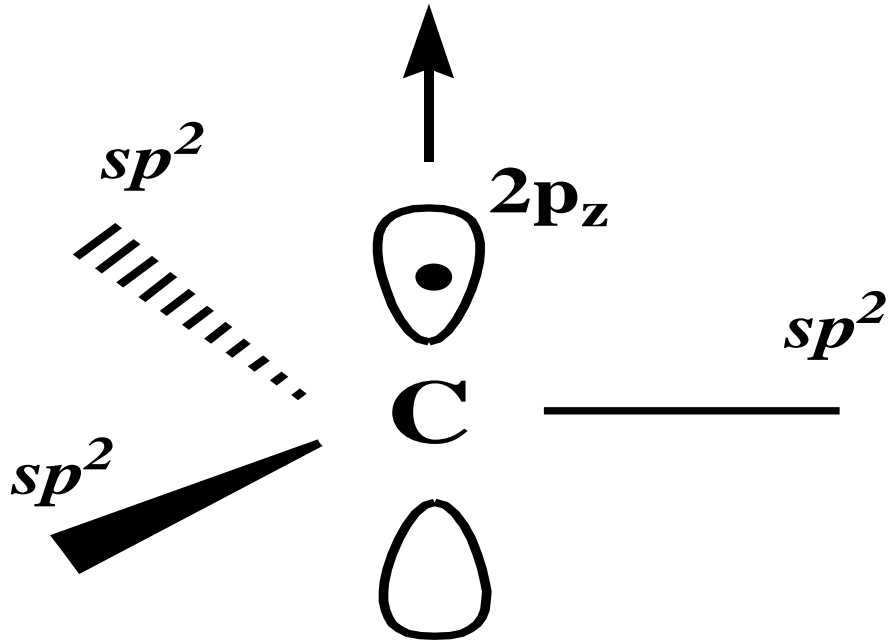


Les sulfochlorures des alcanes sont largement utilisés dans la fabrication de détergents ($\text{R} = \text{C}_{18}\text{H}_{35}$)

Mécanisme (SR):



Structure du radical:



- hybridé sp^2 donc, il est plan
- électrophile neutre
- **(+I, +M)** et l'hyperconjugaison le stabilisent

Effets électroniques dans les molécules organiques

Les effets électroniques sont le **déplacement de la densité électronique** dans une molécule sous l'influence de substituants.

On note 2 types d'effets électroniques:

- effets **inductifs (I)** liés à la **polarisation** d'une liaison σ
- effets **mésomères (M)** dus à la délocalisation des électrons π .

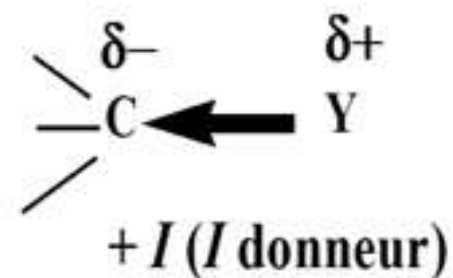
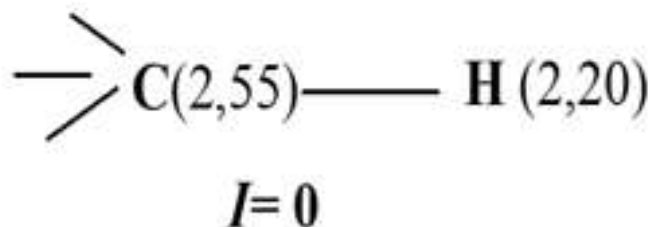
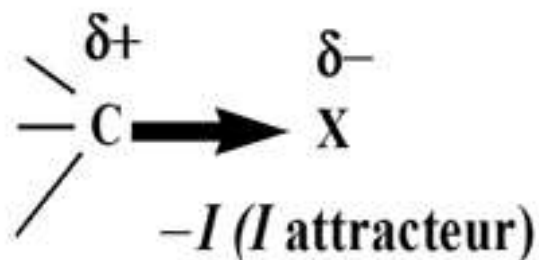
L'effet inductif (I)

L'effet inductif – c'est la **polarisation** de la liaison induit un déplacement d'e- le long de la liaison σ , notée **I**. Ce déplacement est gouverné par l'**EN** des atomes.

On classe les atomes ou les groupements d'atomes qui provoquent la polarisation à distance en 2 catégories :

- Groupements à effet inductif **donneur** ou **positif (+I)**.
- Groupements à effet inductif **attracteur** ou **négatif (-I)**.

L'effet inductif d'un substituant est **attracteur** ou **négatif (-I)** si le substituant réduit la densité électronique sur un atome de **C** donné, induisant une $\delta+$ sur celui-ci.



L'effet inductif d'un substituant est **donneur** ou **positif (+I)** si le substituant augmente la densité électronique sur un atome de **C** donné, induisant une $\delta-$ sur celui-ci.

$\chi : 2,50$



$\chi : 0,93$



ou

δ^-



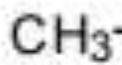
δ^+



effet +I



$\chi : 2,5$

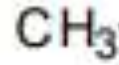


$\chi : 3,0$



ou

δ^+



δ^-



effet -I



Classement des effets inductifs

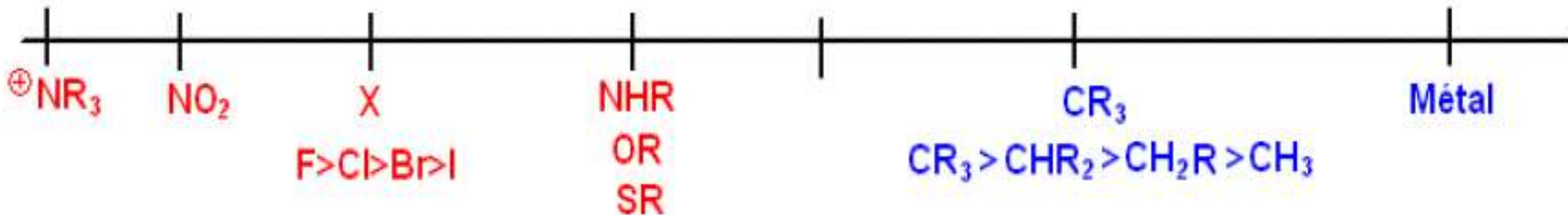
effet -I croissant



effet +I croissant



H



Influence de I sur l'acido-basicité

Rapport entre pKa et l'effet inductif

- Quand le pKa diminue \leftrightarrow l'acidité d'une espèce chimique augmente \leftrightarrow le proton partira plus facilement quand *l'effet inductif attracteur (-I) augmente.*
- Quand le pKa augmente \leftrightarrow l'acidité d'une espèce chimique diminue \leftrightarrow le proton partira plus difficilement quand *l'effet inductif donneur(+I) augmente*

Comparaison de la force des acides :

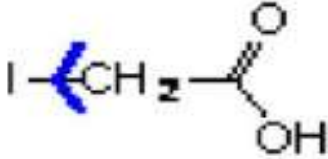
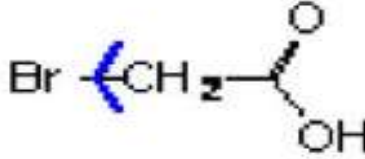
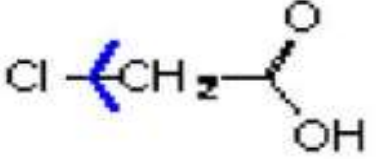
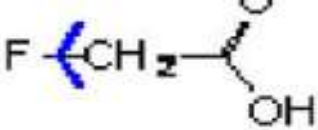
Pour comparer la force des acides, on regarde la force de la base conjuguée, et plus particulièrement, dans notre cas, la **densité électronique** sur l'oxygène. Plus la densité est forte, plus la base est forte, plus l'acide conjugué sera faible, plus le **Pka est Faible**.

Forme acide	Forme basique	pKa
		3.77
		4.76
		4.86

Le groupement alkyle induit un effet (+I) qui diminue l'acidité.

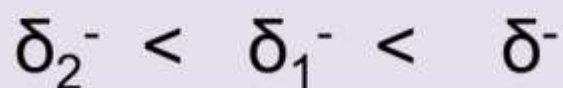
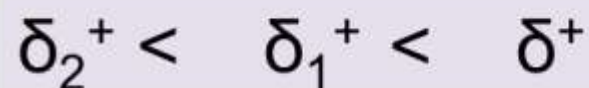
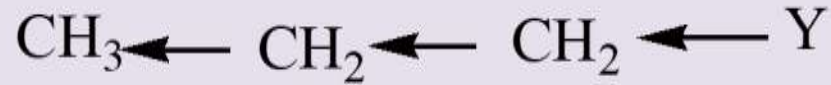
Comparaison de la force des acides :

Pour les groupements **attracteurs** on a : ($\text{NO}_2 > \text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$) ce qui signifie que Br est plus attracteur que I, donc pour les bases conjuguées, la densité électronique sur l'oxygène sera plus importante dans le cas de Iode que dans le cas de Brome, ce qui explique le pKa de leurs acides respectif.

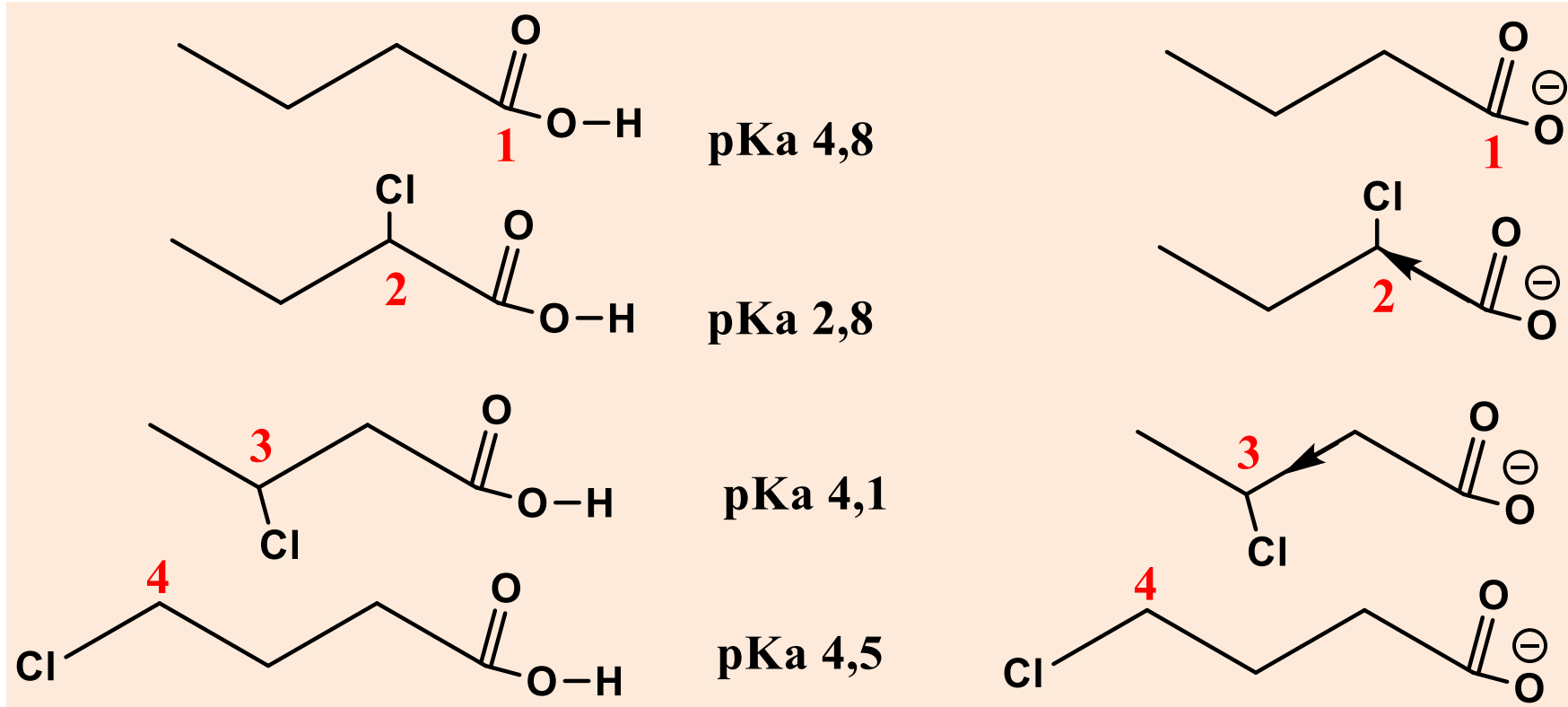
Acide	Electronégativité de X = {I, Br, Cl, F }	pKa
	2.5	3.17
	2.8	2.87
	3.0	2.85
	4.0	2.66

L'effet (-I) induit une augmentation de l'acidité.

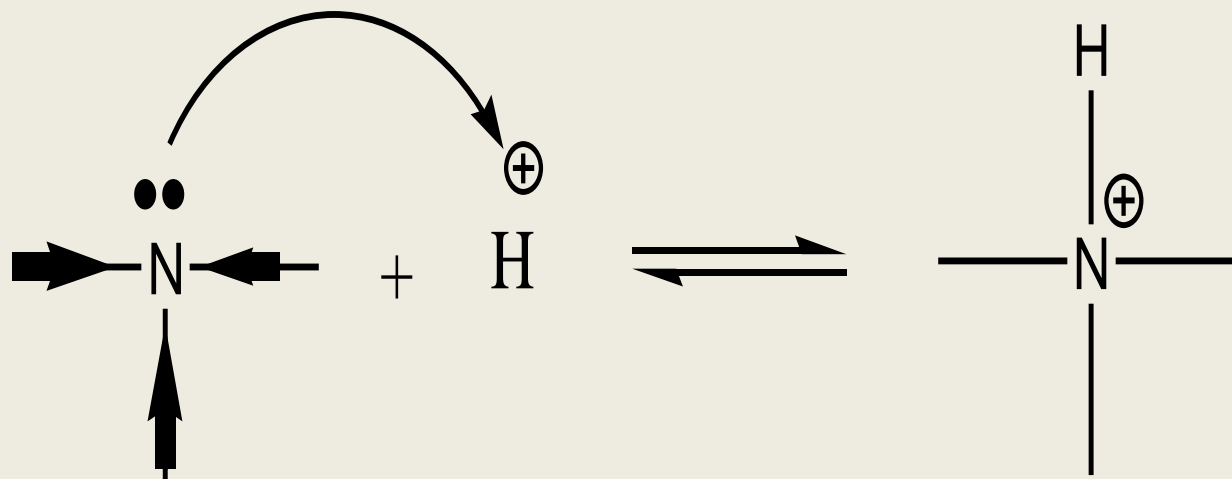
NB: l'effet inductif est additif et s'atténue progressivement pour s'annuler à la 4ème liaison.



Exemple:



○ Force de la basicité



Amine

Cation ammonium est facilement formé que pKa est grand

Amine	CH ₃ NH ₂	(CH ₃) ₂ NH	(CH ₃) ₃ N
pKa	10,66	10,73	9,81

Effet mésomère (M)

C'est le déplacement des doublets d'e- de la **liaison π** ou des doublets non liants (**n**) crée au sein de la molécule des sites riches ou pauvres en électrons.

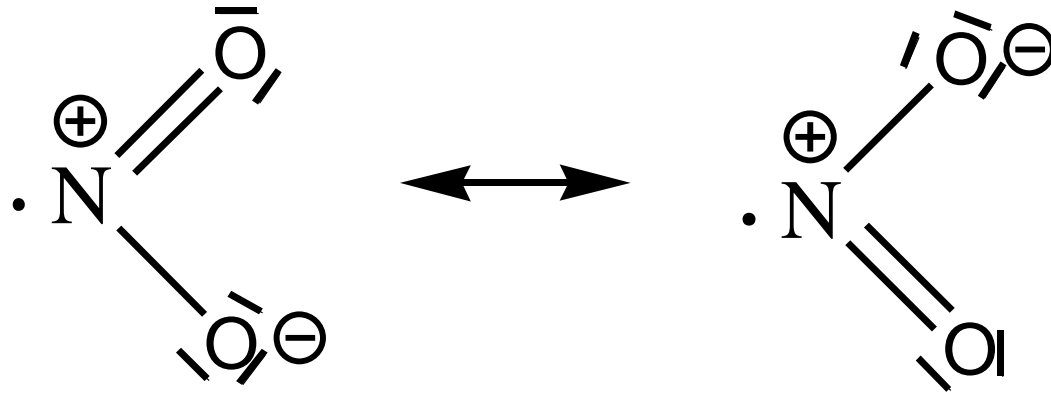
L'effet mésomère concerne :

- o **les électrons π**
- o **les doublets d'électrons libres**
- o **les charges.**

La transmission de **M** est assurée par la **conjugaison**.

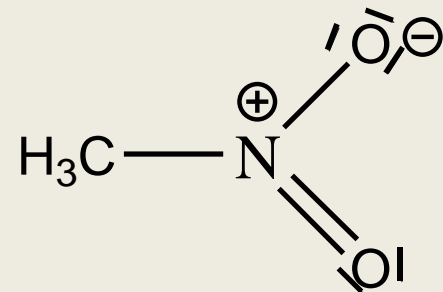
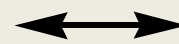
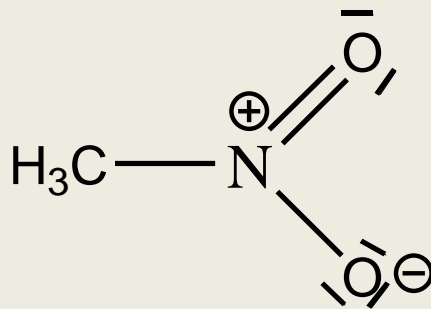
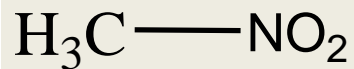
Remarque : Pour une molécule de départ, qui est neutre, toutes les formes mésomères doivent être globalement neutre (autant de charges **(+)** que de charges **(-)**).

Le transfert des e^- π ou π se fait à travers un système conjugué; ce qui entraîne l'écriture de structures appelées « **formes mésomères/limites** »

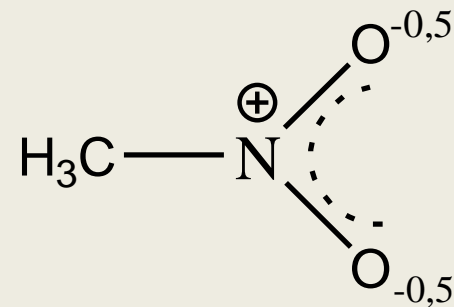


Ces deux structures ne diffèrent que par la localisation des e^- π ou n (doublet libre). On passe d'une forme mésomère à une autre par simple déplacement de ces e^- .

La molécule réelle est appelée **hybride de résonance** : c'est une combinaison, une *hybride* de toutes ces structures, c'est-à-dire que sa structure réelle est une moyenne de toutes ces **formes limites**. Les **formes mésomères** sont imaginaires mais *l'hybride de résonance* est bien **réelle** :



hybride de résonance

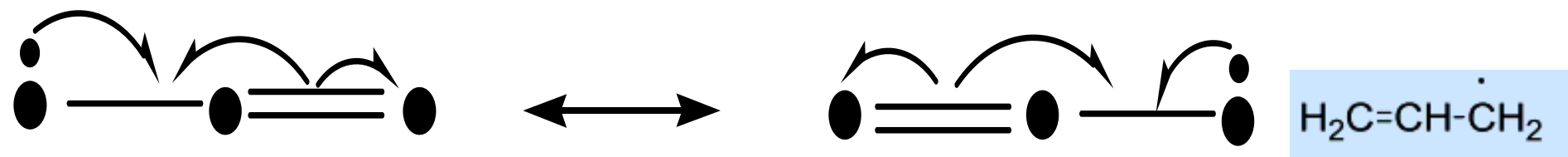
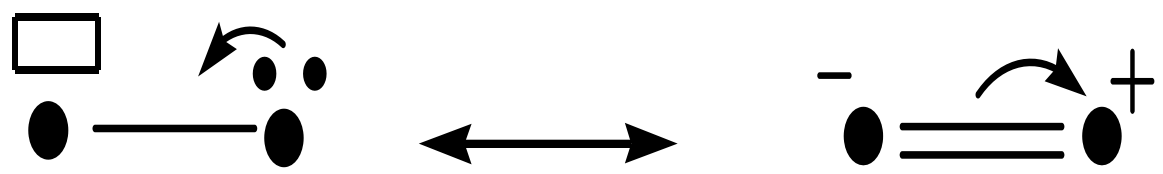
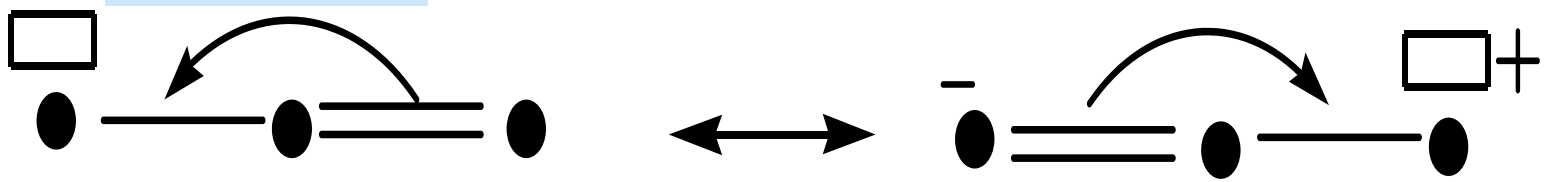
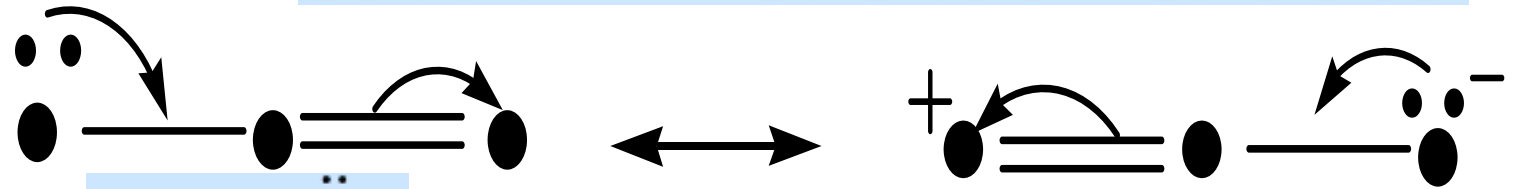
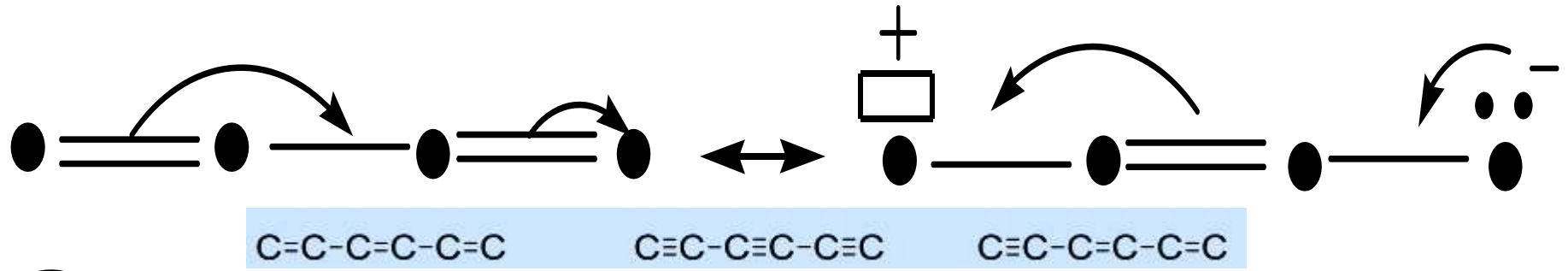


Remarque : Pour un composé donné, plus le nombre de formules mésomères est élevé, plus grande est la stabilité de celui-ci.

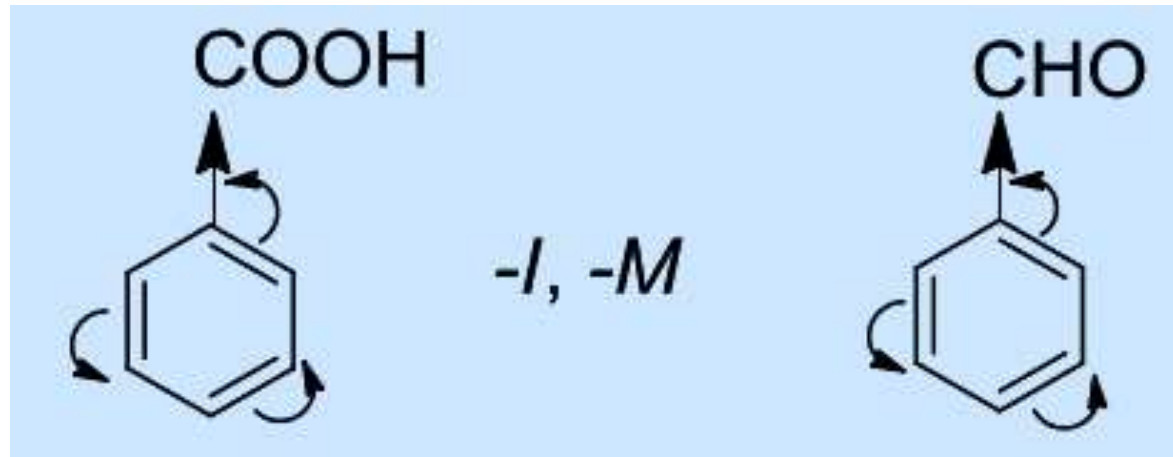
La **mésomérie** permet de décrire la délocalisation des e^- π , des doublets $d'e^-$ libres n et des charges dans les molécules conjuguées.

Remarque : la conjugaison est l'alternance entre double et simple liaison dans les molécules insaturés.

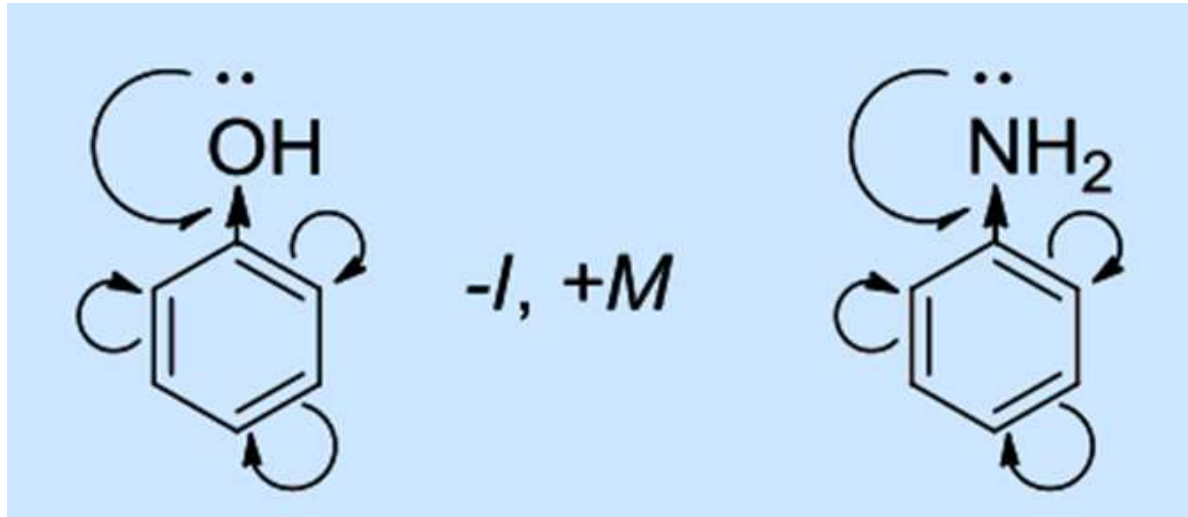
Exemples de systèmes conjugués



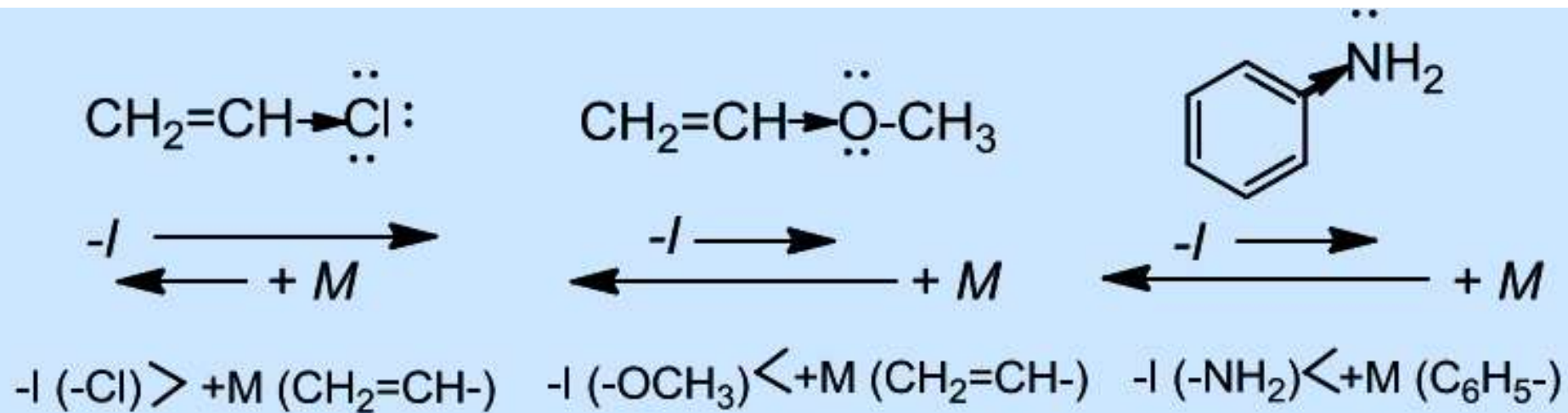
-M est le déplacement d'électrons π dans le système conjugué du centre réactionnel vers le groupe fonctionnel attracteur d'électrons. Dans ce cas, la densité électronique augmente sur le groupe fonctionnel et diminue dans le système conjugué:



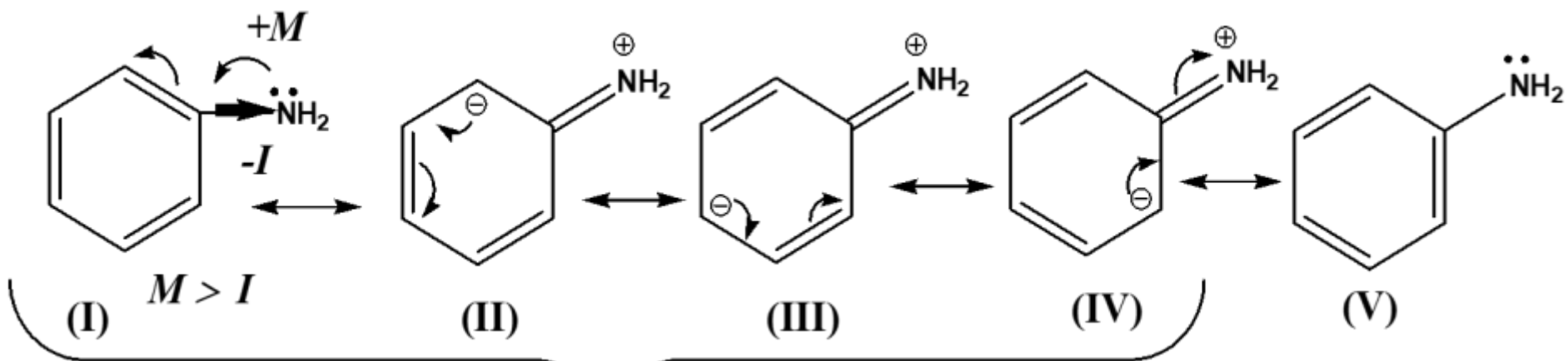
+ **M** est le déplacement de la densité électronique dans les molécules d'un hétéroatome avec une paire d'électrons non partagée le long d'une chaîne avec une conjugaison $p - \pi$ vers le reste de la partie insaturée de la molécule (vers un double ou triple liaison). Dans les systèmes avec $p - \pi$ -conjugaison, l'hétéroatome agit comme un **donneur**.



▪ **Compétition entre I et M:** Les deux effets peuvent exister ensemble dans une même molécule. Dans le cas d'une coexistence de 2 effets I et M de signes opposés, c'est l'effet mésomère qui l'emporte: **M >> I**:

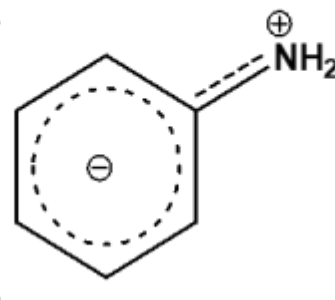


Exemple de l'aniline:



4 formes mésomères limites

Hybride de résonance



Pour rendre compte de la réalité de la structure d'une molécule, l'on utilise la notion de **poids** :

- Une forme mésomère limite a d'autant plus de poids qu'elle est peu chargée.
- Une forme mésomère chargée a d'autant plus de poids que les charges sont éloignées.

Les structures (I) et (V) équivalentes ont plus de poids, donc plus réelles car elles sont neutres (sans charges).

La structure chargée (III) a plus de poids que (II) et (IV) équivalentes car ses charges sont plus éloignées.

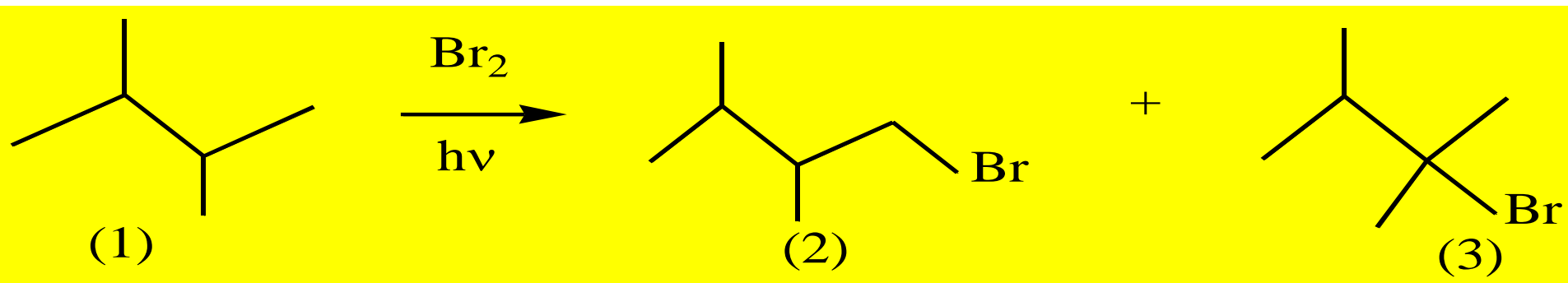
Sélectivité de la S_R

S_R est **régiosélective**. Un **régio-isomère majoritaire formé** parmi plusieurs possibles.

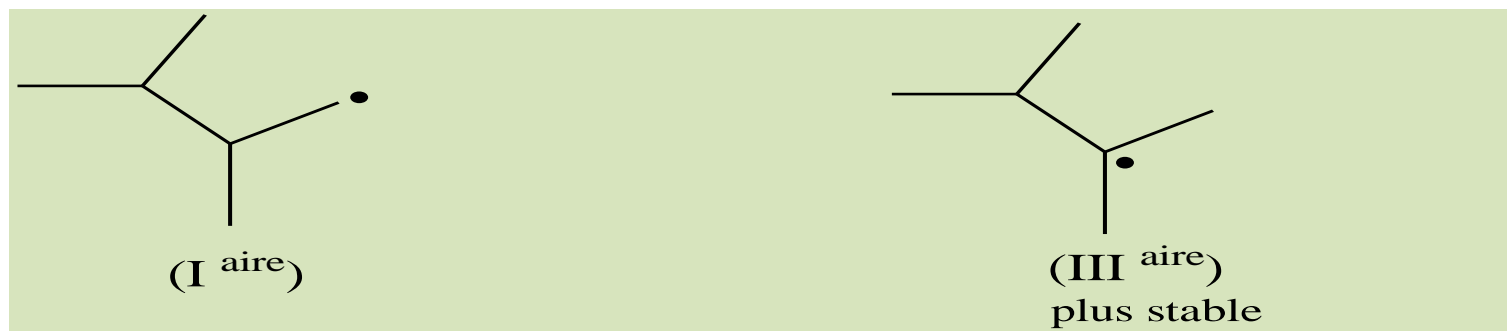
La **régiosélectivité** de S_R est expliquée par la **stabilité des carbocations (C•)**

Exercice:

L'action de Br₂ en présence de lumière sur 2,3-diméthylbutane (1) conduit principalement à **54% de 1-bromo-2,3-diméthylbutane (2)** et **46% de 2-bromo-2,3-diméthylbutane (3)**. Expliquez la régiosélectivité.

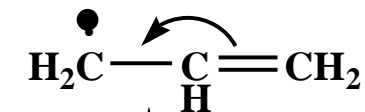
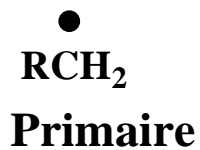
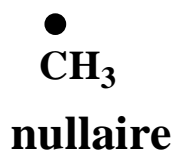


Dans (1), il y a 12 C_{prim} et 2 C_{tert}, chaque C_{prim}-H → (2) à 54/12 = 4,5%. Chaque C_{tert}-H → (3) à 46/2 = 23%

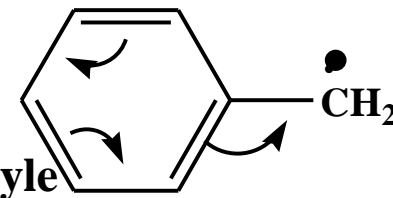


On peut donc déduire qu'un C_(tert)-H réagit 23/4,5 = 5,75 fois plus vite qu'un C_(prim)-H.

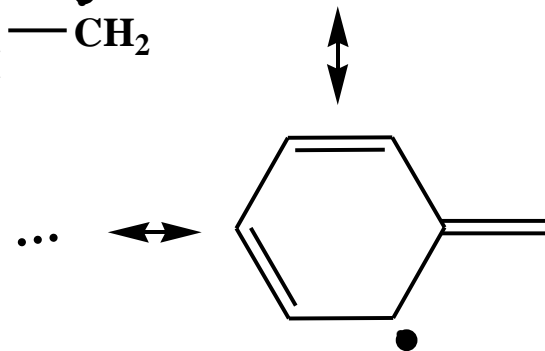
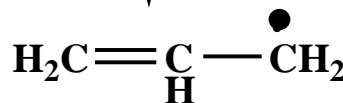
croissance de la stabilité, donc de la réactivité



Radical allyle



Radical benzyle



Oxydation des alcanes

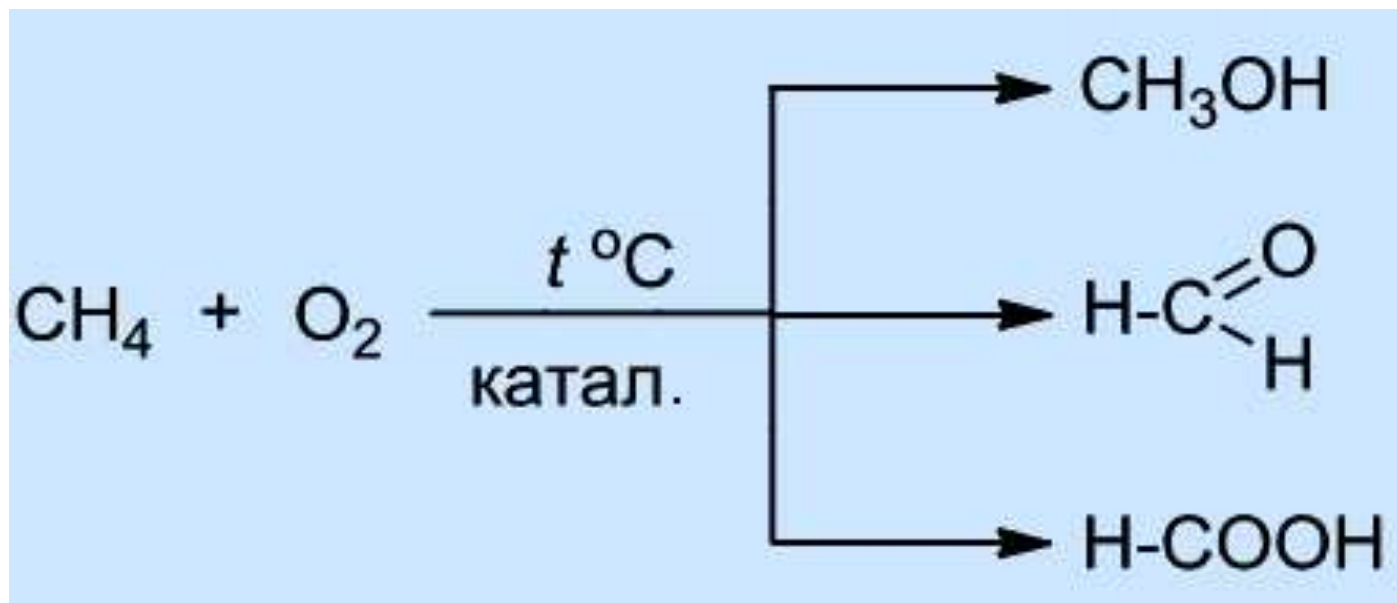
○ Combustion

La combustion des alcanes est une réaction d'oxydation complète. S'il y a suffisamment d'oxygène, CO₂ et H₂O se forment:



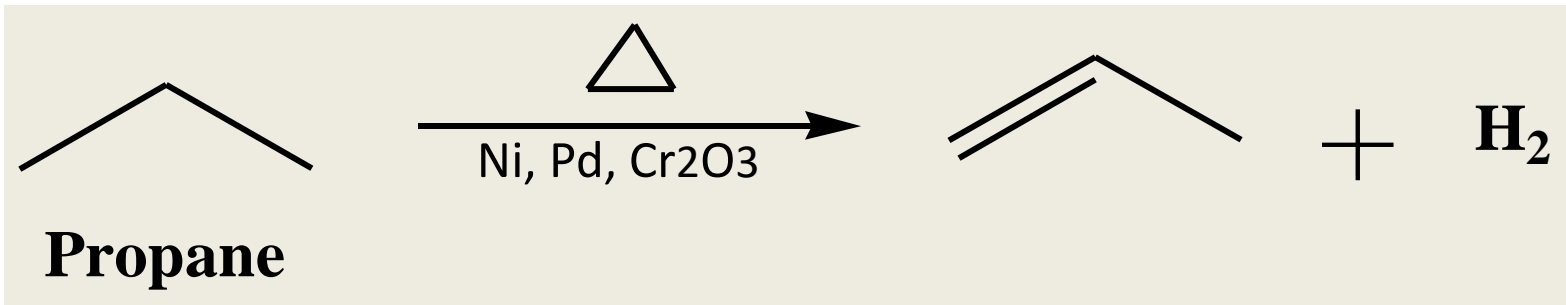
- Sans intérêt en synthèse organique
- Source d'énergie fondamentale: production d'électricité,
- Chauffage, transports, cuisine
- Danger pour l'environnement → effet de serre

Des méthodes catalytiques ont été développées pour l'oxydation des alcanes qui ne conduisent pas à leur destruction complète. Ainsi, en oxydant le méthane en présence de divers catalyseurs et conditions de réaction, divers produits d'oxydation peuvent être obtenus :

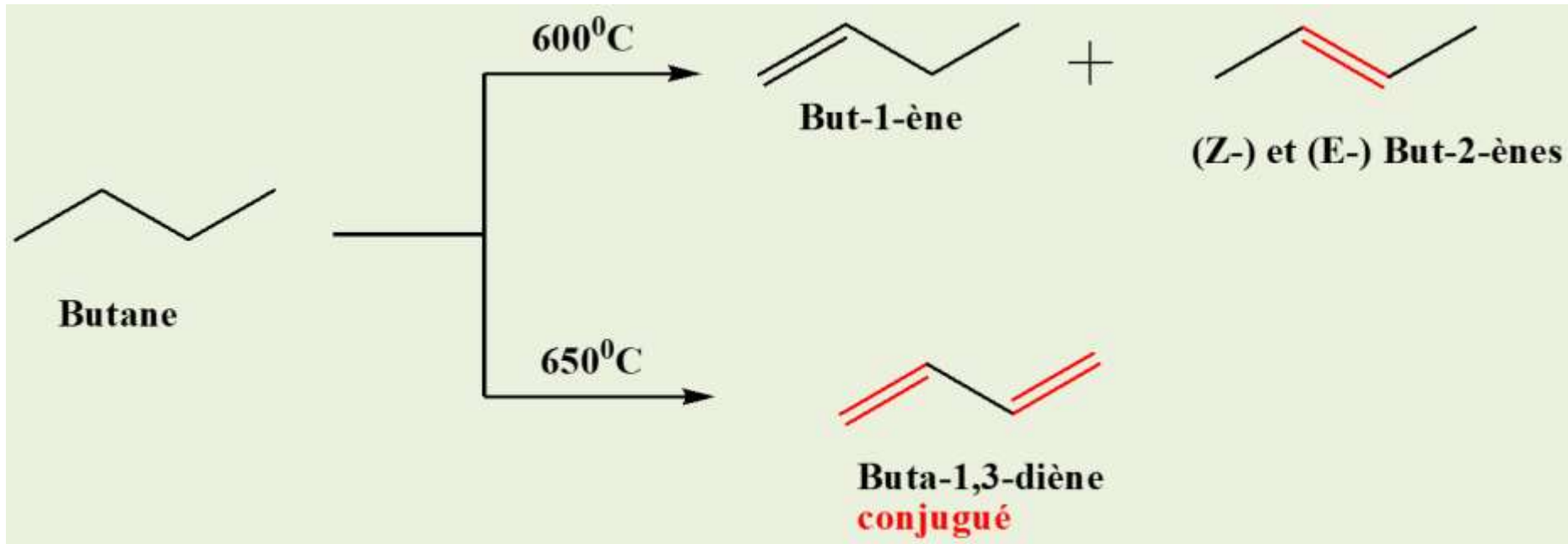


Déshydrogénation catalytique en présence de Pt, Ni, Cr₂O₃,...

La déshydrogénation est le processus d'élimination de l'hydrogène d'une molécule de la substance initiale. La déshydrogénation des alcanes est réalisée en présence d'un catalyseur (Ni, Pd, Cr₂O₃) :



Dans le processus de déshydrogénation, les alcènes et les diènes conjugués sont obtenus à partir d'alcanes:



La réaction est d'une grande importance industrielle, car les diènes résultants (par exemple, le 1,3-butadiène) sont utilisés dans la production de caoutchouc synthétique.

Chapitre II.
HYDROCARBURES
INSATURES
(ALCÈNES)

Généralités

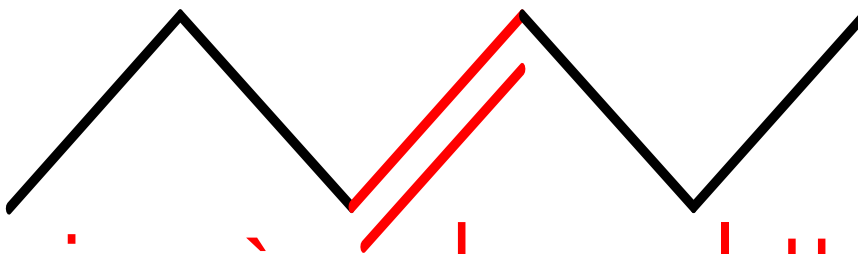
Les **hydrocarbures insaturés** comprennent les composés contenant une ou plusieurs liaisons **carbone-carbone** multiples (double $C=C$ ou triple $C\equiv C$) dans la chaîne carbonée.

- Les **alcènes**, les **oléfines** ou les **hydrocarbures d'éthylène** sont des hydrocarbures insaturés contenant une double liaison carbone-carbone (**$C=C$**), constituée des liaisons σ et π
- Le **C** est hybridé **sp^2**
- Libre rotation autour de $C=C$ est **impossible**

Formules génériques selon leur nature :

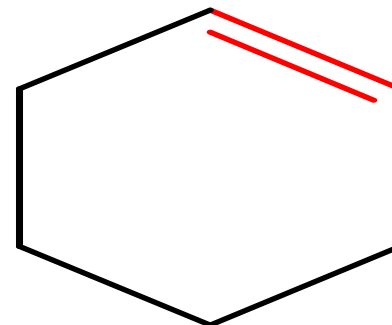
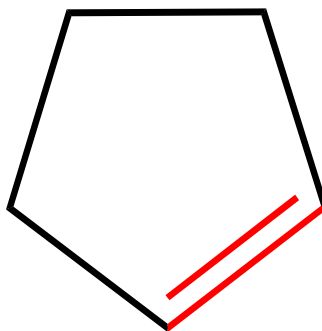
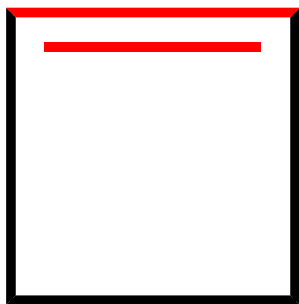
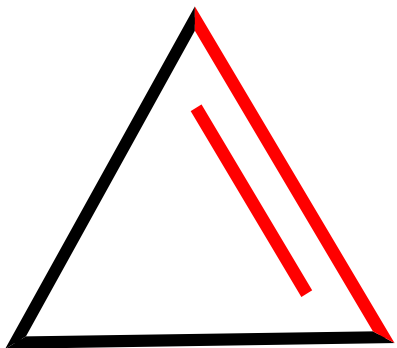
- *acyclique*

C_nH_{2n} (alcènes) → isomères de squelette des cycloalcanes

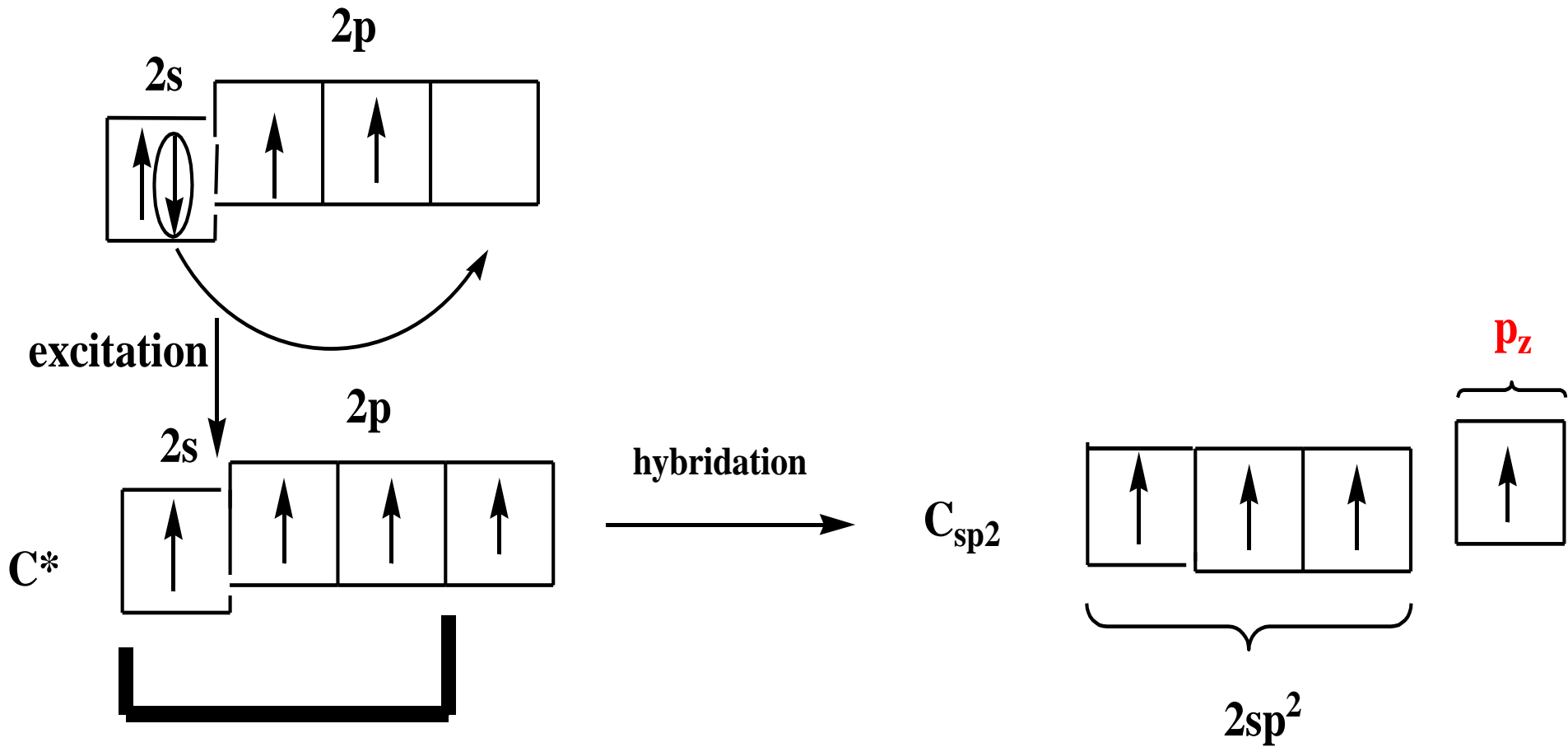


- *cyclique*

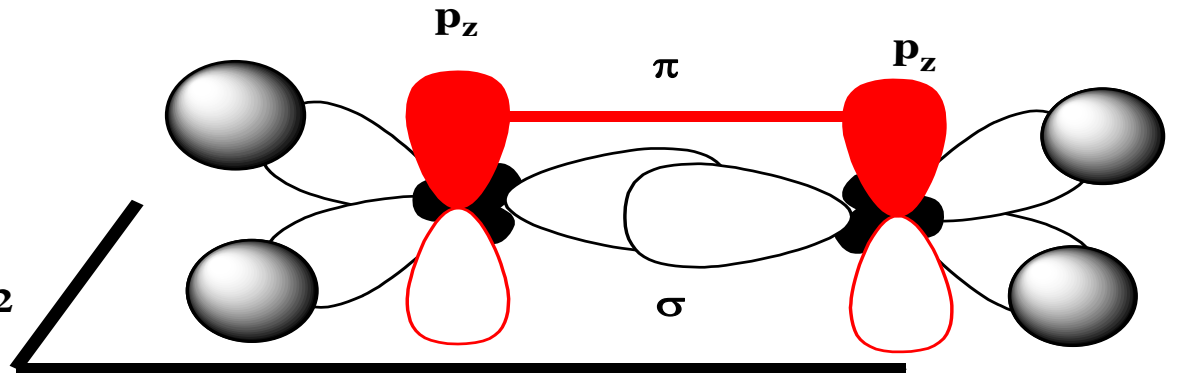
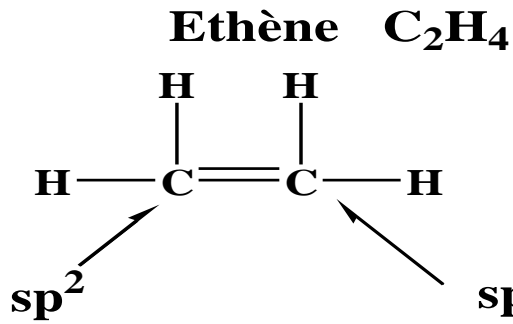
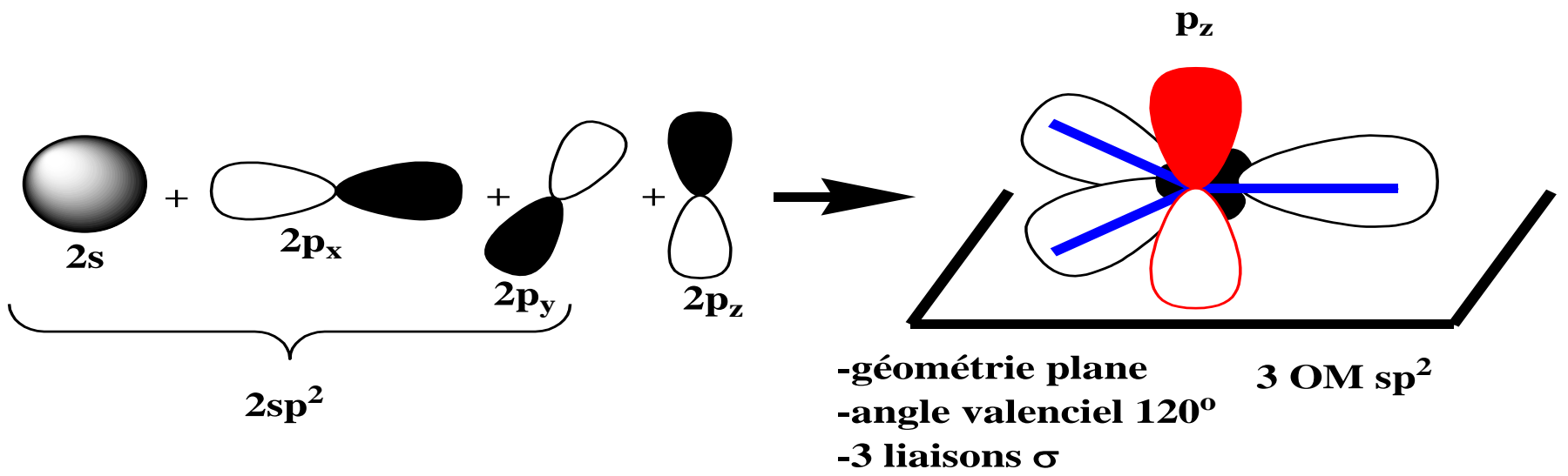
C_nH_{2n-2} (cyclènes/ cyclo-alcènes)



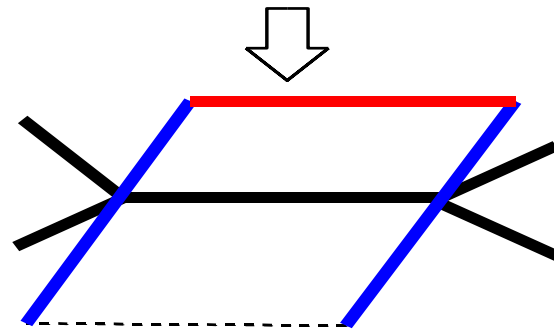
Mode de formation de l'hybridation sp^2 du C



Configuration d'un C_{sp^2} est $2 (sp^2)^3 p^1$

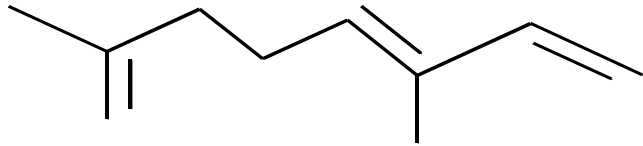


fusion latérale

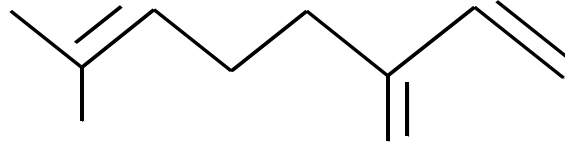


Etat naturel - Propriétés physiques

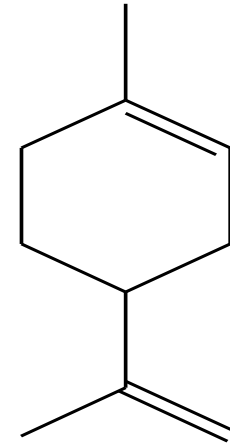
- Oléfines sont peu répandues dans la nature.
- Alcènes non ramifiés sont obtenus par craquage des pétroles bruts.
- Alcènes ramifiés, cycliques et polyènes sont très présents dans le règne végétal : terpènes (métabolites secondaires).



myrcène (laurier)



ocimène (basilic)

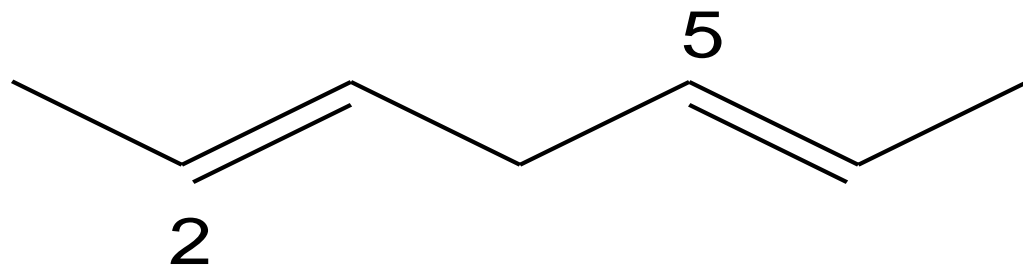


Limonène(Orange, Citron)

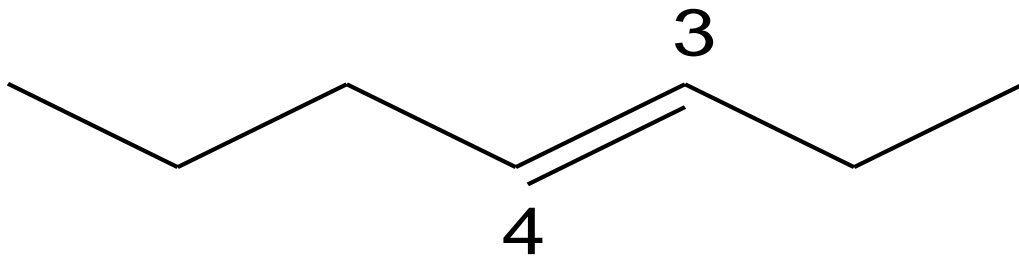
- $T_{eb}^{\circ C}$ des homologues de C_2 à C_4 sont basses (valeurs négatives).
- Dans les CNPT: C_2 à C_4 - gaz C_5 à C_{17} - liquides C_{18} >.... Solides
- Densité < 1 , Non miscibles à l' H_2O , Solubles dans les solvants organiques

Nomenclature

- Elle est semblable à celle des alcanes. Toutefois, le suffixe «**ane**» devient «**ène**», la C=C est prioritaire et est affectée d'un indice numérique le plus petit possible.
- S'il y a plusieurs C=C, la terminaison est **adiène** (2 C=C), **atriène** (3 C=C),...



Hepta-2,5-diène



Hept-3-ène

Remarque :

- Noms des 1^{ers} termes :



Ethylène est couramment employé

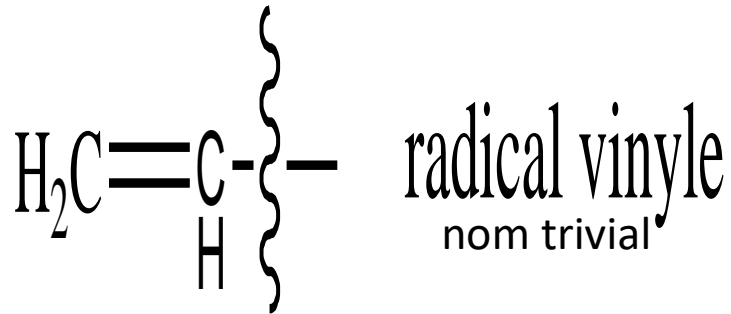


Propylène ou méthyléthylène (ancienne appellation)

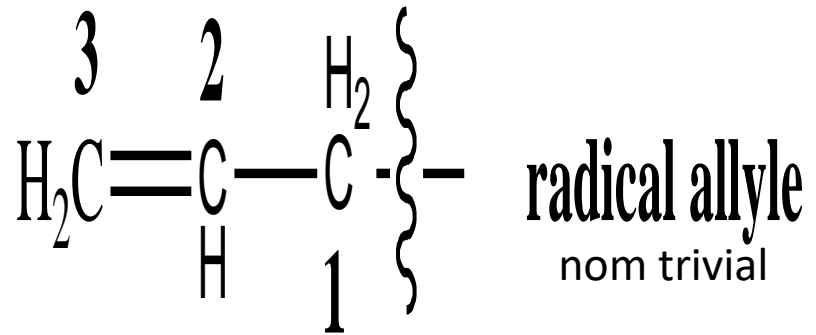


(appellation courante).

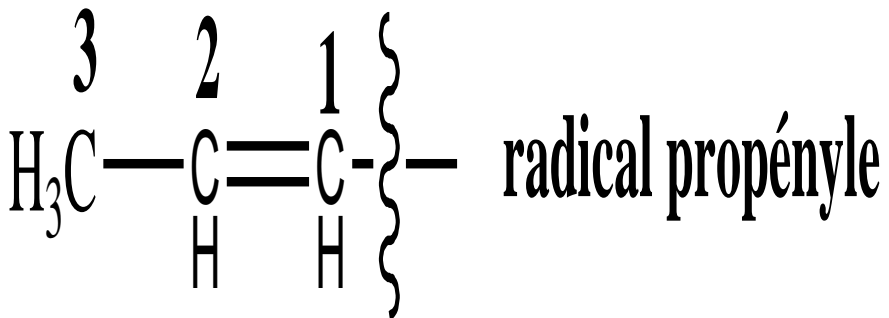
Radicaux importants



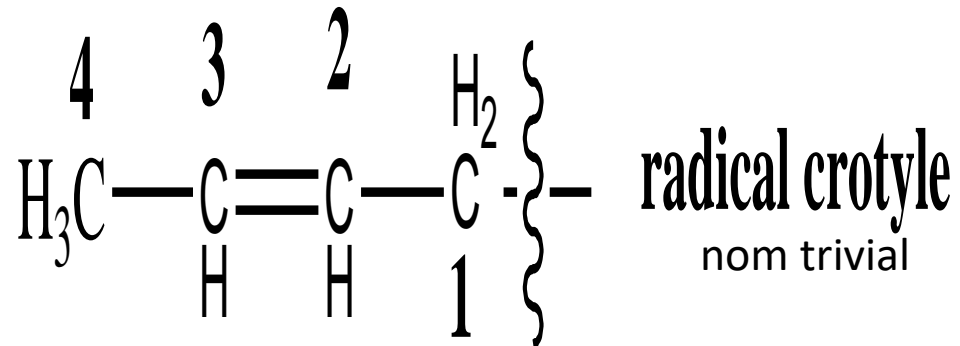
Ethylényle



Prop-2-ényle



Prop-1-ényle



But-2-ényle

Isomérisation

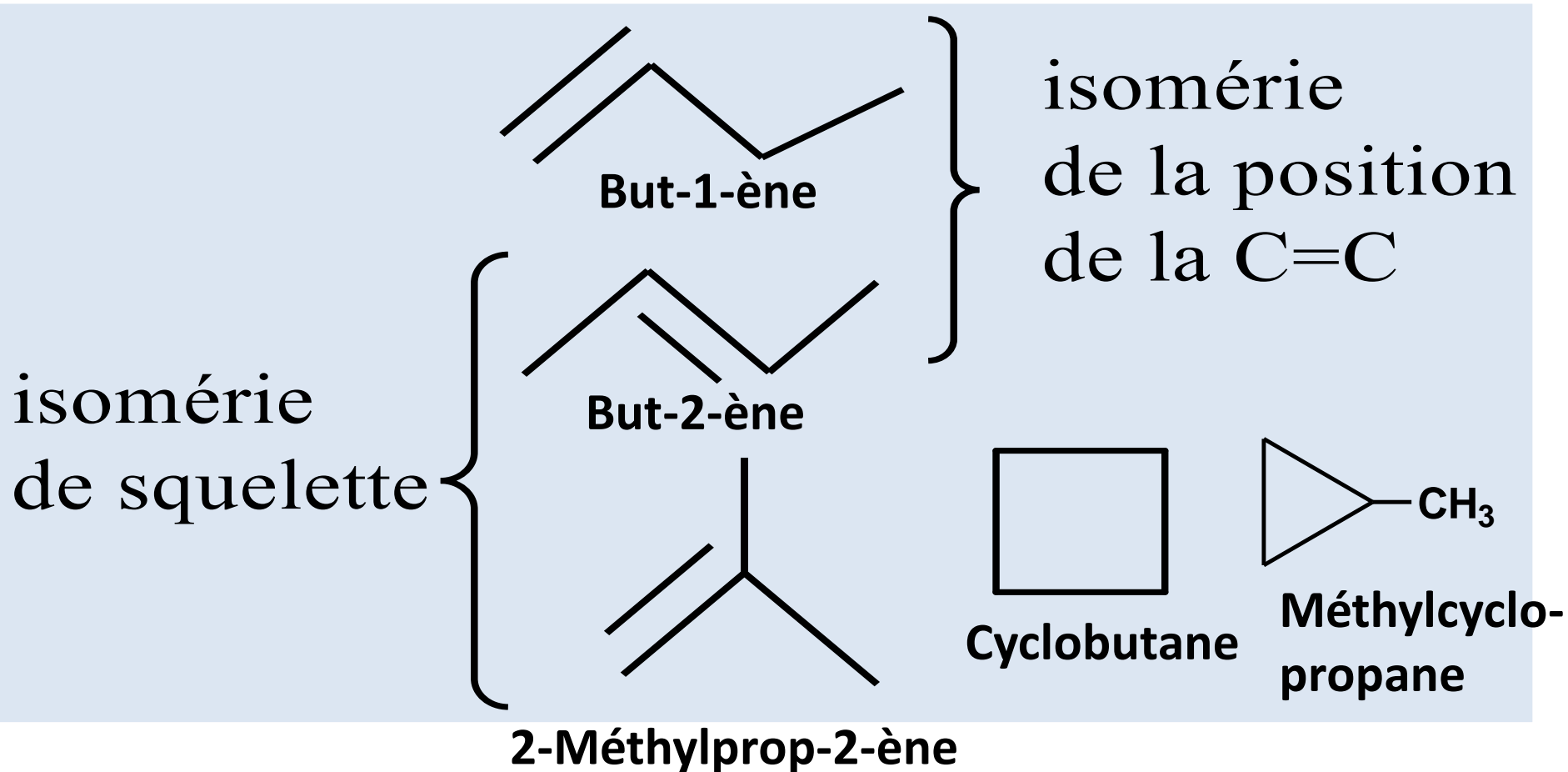
□ Isomérisation structurale

Le nombre d'isomères dans la série des alcènes est **supérieur** à celui des alcanes. Parallèlement à l'isomérisation associée à la structure de la chaîne carbonée, dans la série des oléfines, on observe une isomérisation due à la position de la double liaison dans la chaîne

De plus, les **cycloalcanes** sont des isomères structuraux interclasses des alcènes : pour les butènes, ce sont le cyclobutane et le méthylcyclopropane.

- Elle comprend l'isomérisation du squelette carboné et celle de position de la C=C.

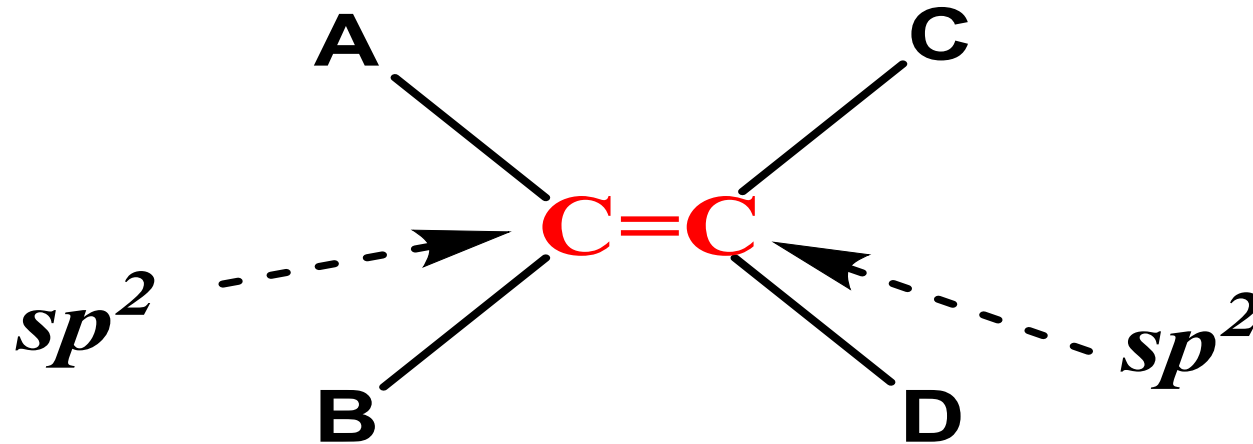
- Exemples: isomères de C_4H_8



Parallèlement à l'isomérisation structurale dans la série des alcènes, il existe une **isomérisation spatiale** *cis/trans* (**stéréoisomérisation géométrique**).

□ Stéréoisomérisie géométrique ou Diastéréo-isomérisie cis/trans ou E/Z

- C'est une stéréoisomérisie de configuration parce que la rotation autour de la liaison C=C est impossible.

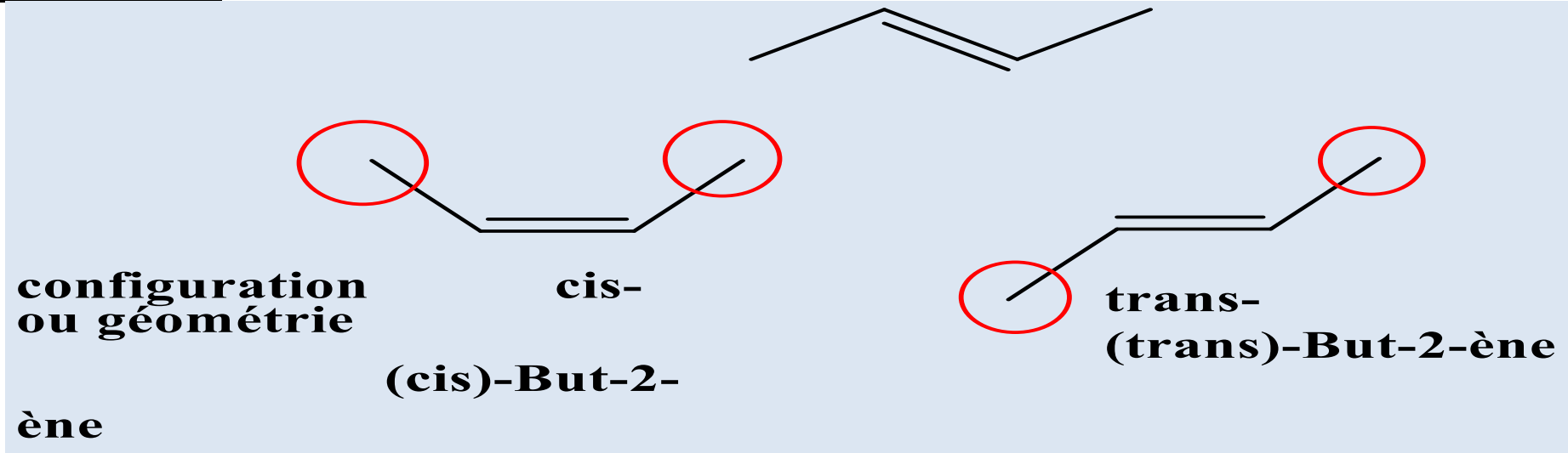


Une isomérisie géométrique peut exister si $A \neq B$ et $C \neq D$
→ **stéréogénéité C=C.**

• **Stéréogénéité** = mode d'existence de stéréoisomères

□ Diastéréoisomérisie *cis/trans*

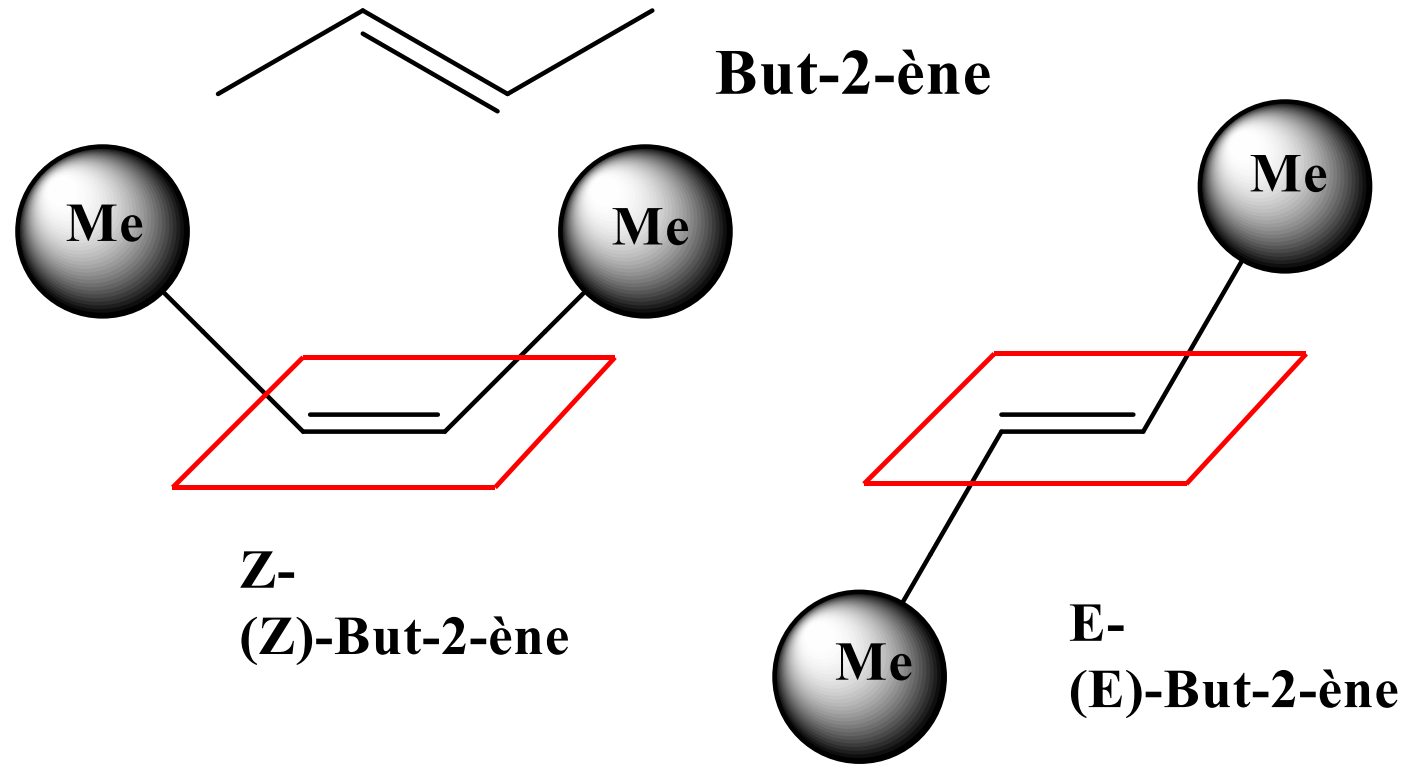
Exemple du But-2-ène



Remarque : cette diastéréoisomérisie est limitée dans son emploi si et seulement si tous les substituants rattachés aux C_{sp^2} sont différents. Donc, on fait l'appel à la **diastéréoisomérisie E/Z**.

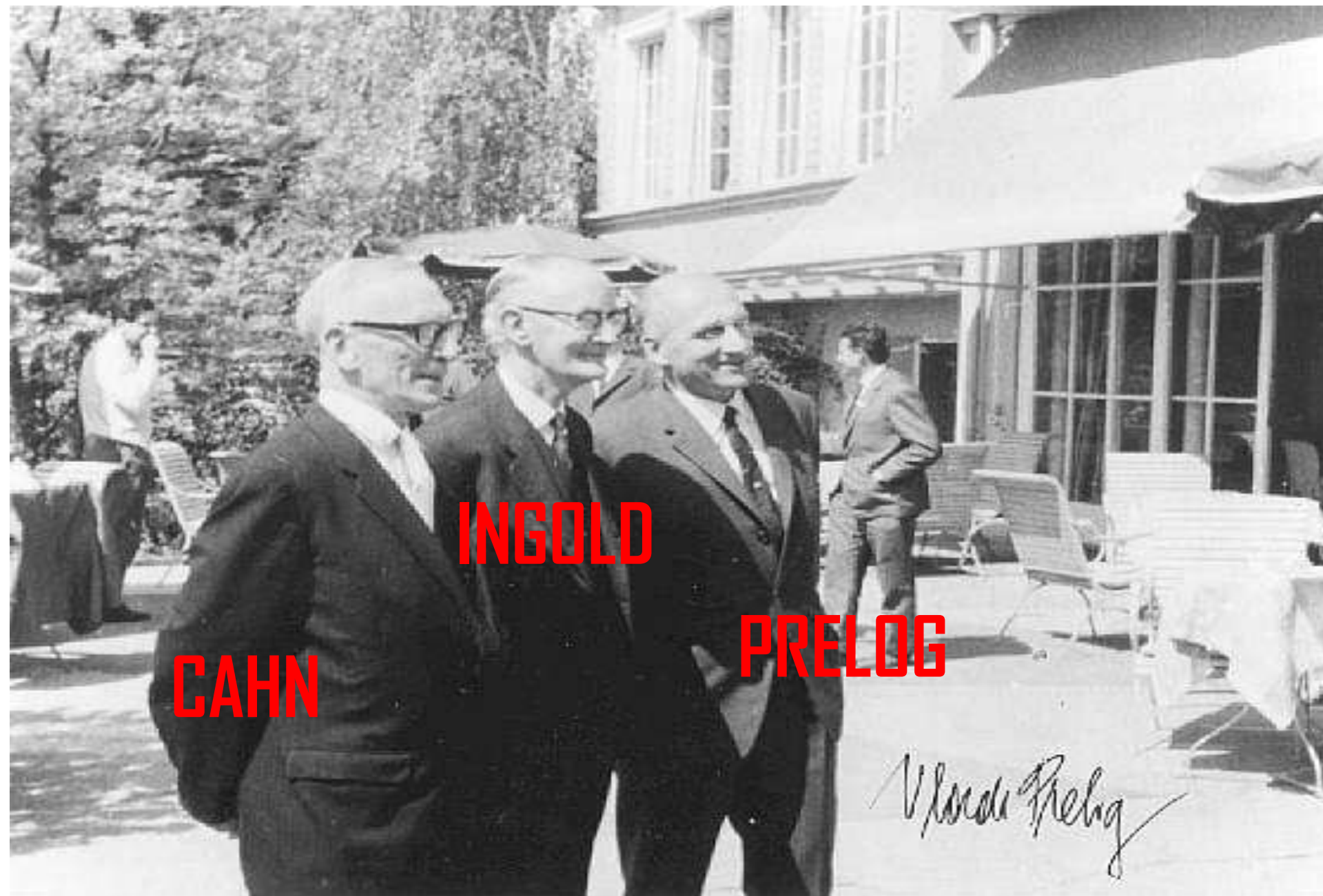
□ Diastéréoisomérisie E/Z (plus actuelle)

Comment détermine-t-on les stéréodescripteurs Z/E ?



Stéréochimie/ Configuration Z- (de l'allemand *Zusammen* qui signifie ensemble); Configuration E- (de l'allemand *Entgegen* qui signifie *à l'opposé*)

Pour désigner 2 stéréoisomères *Z* ou *E*, on établit d'abord un classement sur chacun des *Csp²*, entre les 2 atomes ou groupes d'atomes qu'il porte en utilisant les règles de priorité de **Cahn-Ingold-Prelog (CIP)**.



CAHN

INGOLD

PRELOG

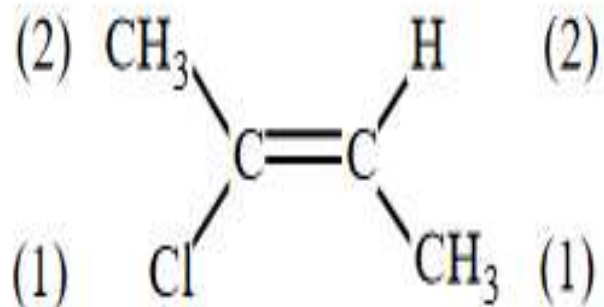
Vladimir Prelog

Règles de priorité de CIP:

On classe les atomes directement liés au carbone portant la double liaison

1) par ordre décroissant des numéros atomiques (Z):

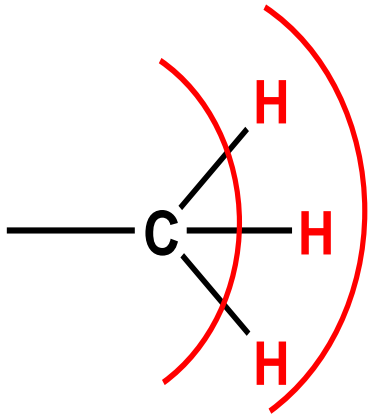
Ex : $\text{—Cl (Z=17)} > \text{—OH (Z=8)} > \text{—NH}_2 \text{ (Z=7)} > \text{—CH}_3 \text{ (Z=6)} > \text{—H (Z=1)} > \text{: (doublet libre)}$



(Z) -2-chlorobut-2-ène

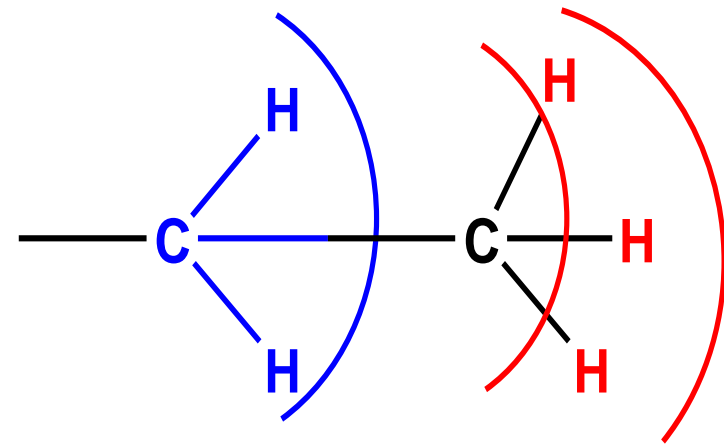
2) Lorsque 2 atomes directement liés à 1 atome central ont la même priorité, on passe aux atomes qui leur sont liés et ainsi de suite jusqu'à ce qu'on atteigne une différence.

Radicaux CH_3^-



(H, H, H) (1, 1, 1)

CH_3CH_2^-

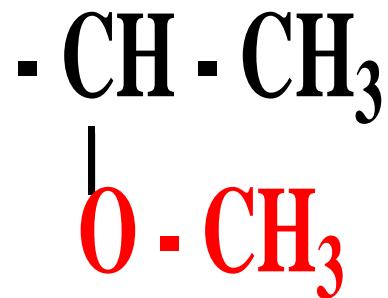


(H, C, H) (1, 6, 1)

CH_3CH_2^- a priorité sur CH_3^-

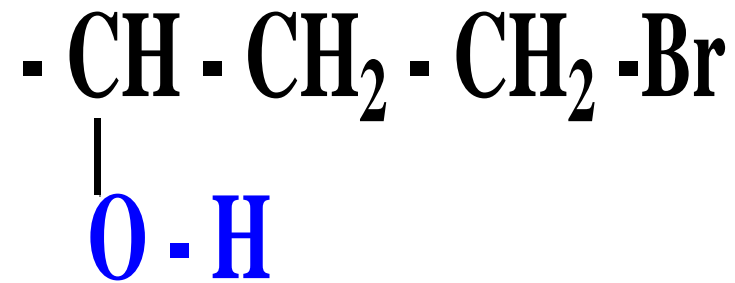
3) Si le long d'une chaîne, on atteint un endroit où il y a une bifurcation sans pouvoir conclure, on choisit un chemin prioritaire correspondant à l'atome des 2 séries identiques.

A



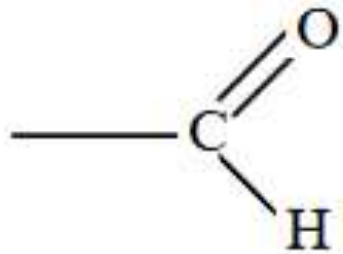
> sur

B

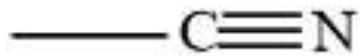
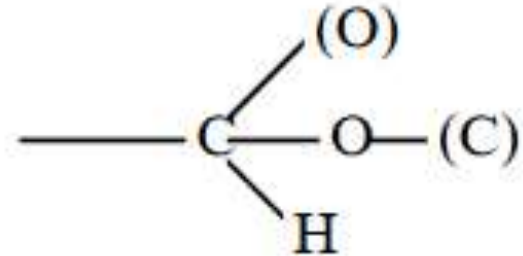


Dans les séries A et B (H,C,O) sont identiques, on compare alors -O-C et -O-H

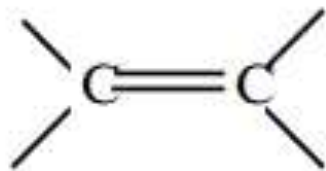
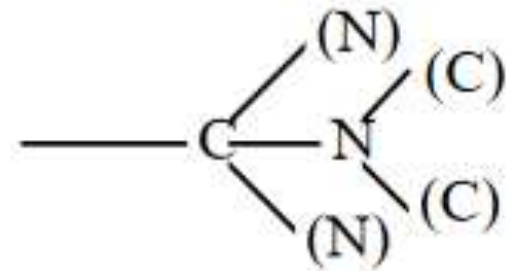
4) une liaison multiple équivaut à plusieurs liaisons simples avec le même atome :



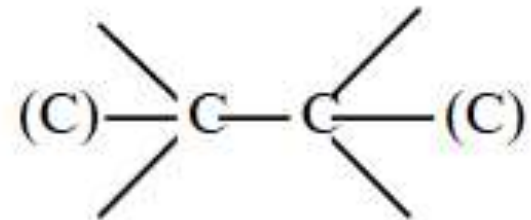
est compté comme



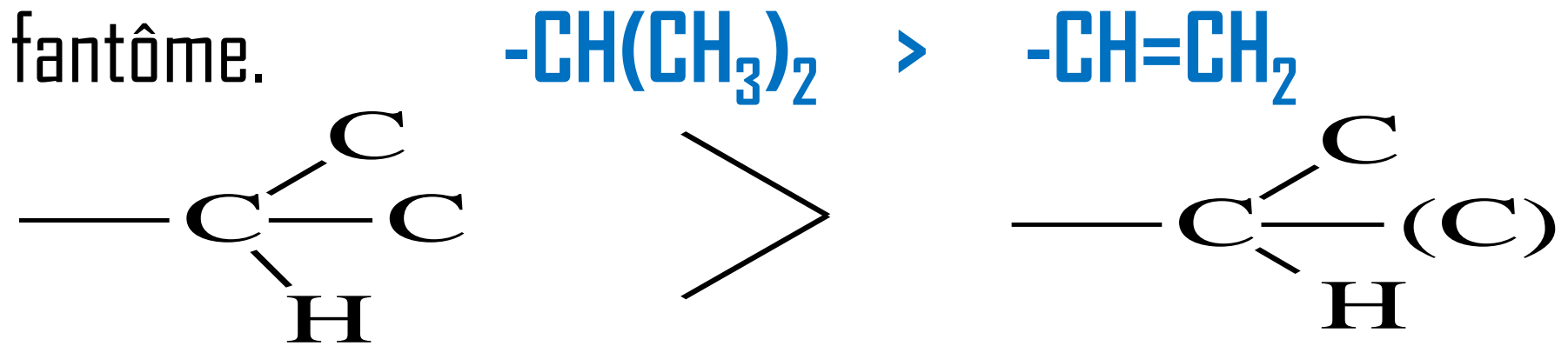
est compté comme



est compté comme



Remarque : un atome est prioritaire sur sa réplique fantôme.



5) Quand 2 atomes sont isotopes, celui dont le nombre de masse est le plus élevé est prioritaire sur l'autre.

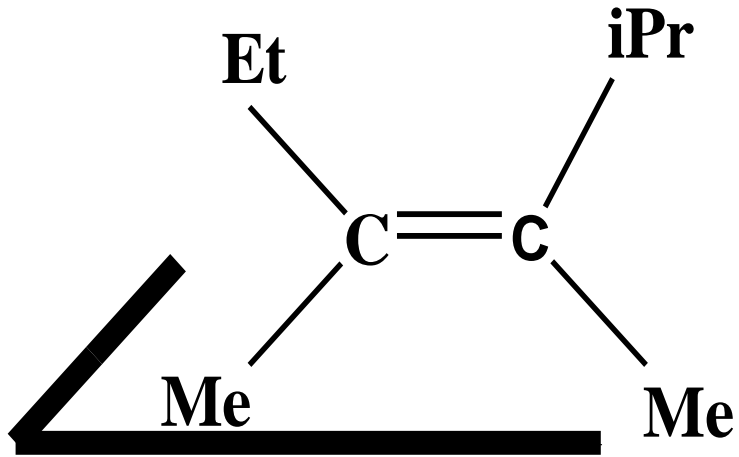


6) Une double liaison de configuration Z est prioritaire sur une double liaison de configuration E.

7) Un substituant de configuration absolue R est prioritaire sur un autre de configuration absolue S.

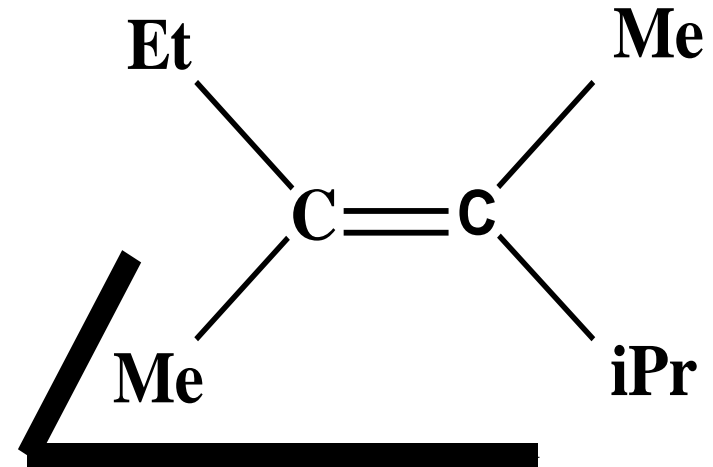
8) Les couples (R,R) et (S,S) dits **like** notés (R^*,R^*) et (S^*,S^*) sont prioritaires sur ceux (R,S) et (S,R) dits **unlike** notés (R^*,S^*) et (S^*,R^*) .

Cas du 2,3,4-triméthylhex-3-ène (alcène tétrasubstitué).



diastéréoisomère Z

cis



diastéréoisomère E

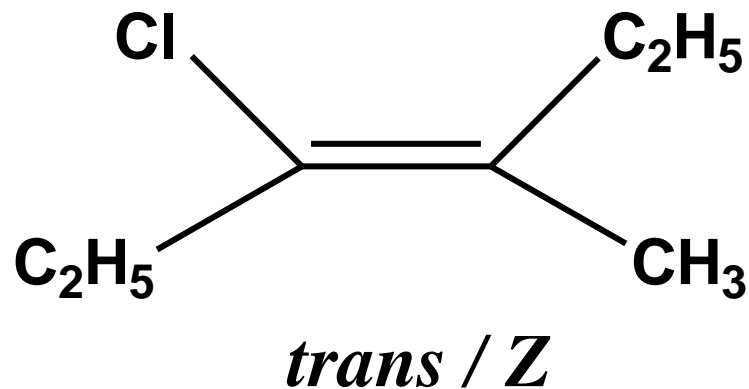
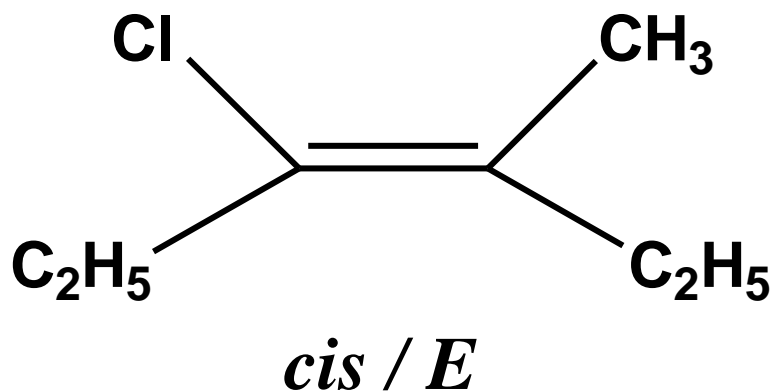
trans

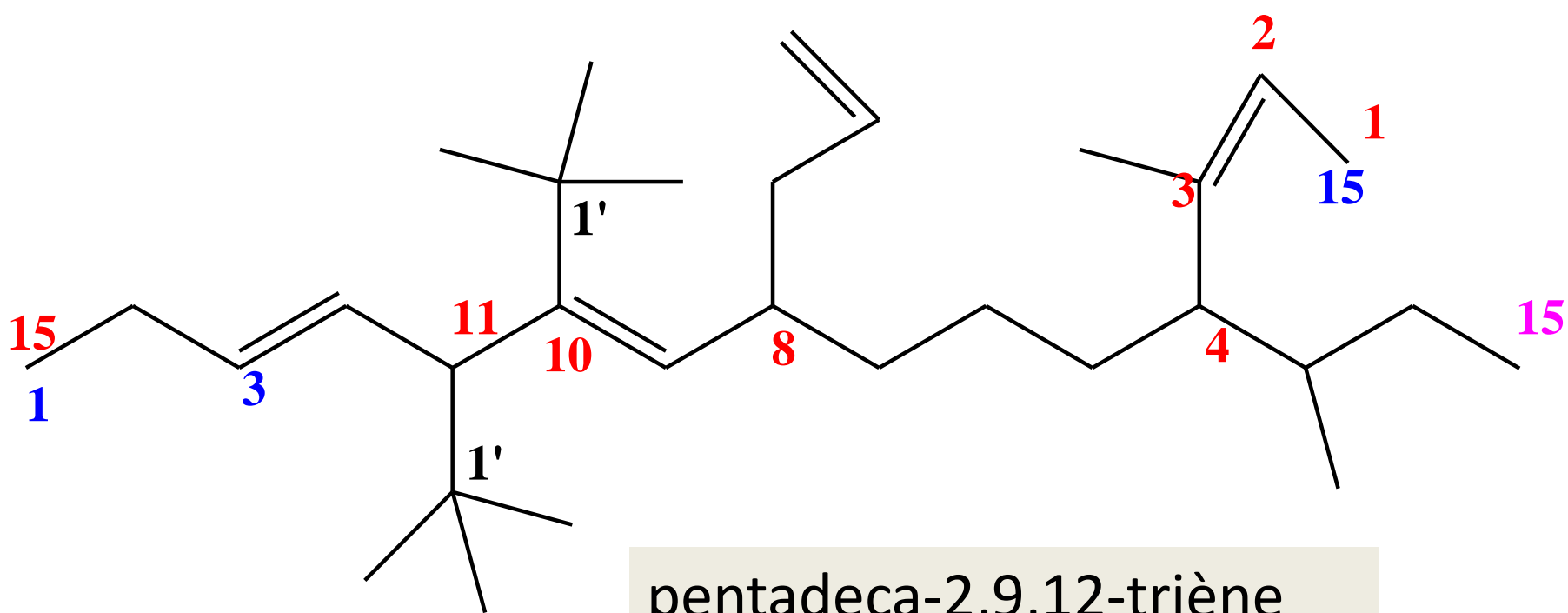
Les diastéréoisomères *E*- ou *trans*- sont thermodynamiquement plus stables.

(cis)- se confond à (Z)-

(trans)- se confond à (E)-

Mais !!!
cis- n'est pas toujours *Z-*
et, *trans-* n'est pas toujours *E-*





3- methyl; 4 - (1-méthylpropyl) 8 - allyl 10, 11-bis(1,1-diméthyléthyl)
ou 10,11-ditertbutyl

(2Z,9Z,12E)-8-allyl-3-méthyl-4-(1-méthylpropyl)-10,11-ditertbutylpentadeca-2,9,12-triène

ou

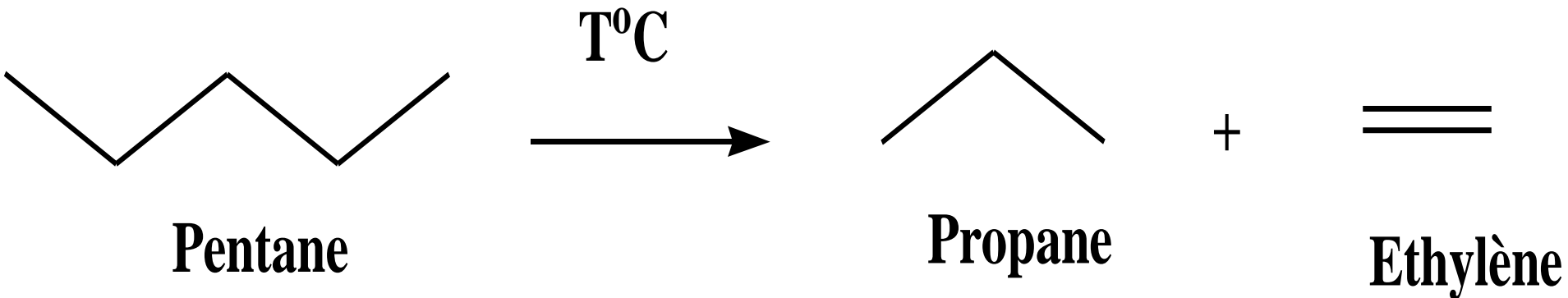
(2Z,9Z,12E)-8-allyl-10,11-bis(1,1-diméthyléthyl)-3-méthyl-4-(1-méthylpropyl)pentadeca-2,9,12-triène

Préparation des alcènes

L'éthylène et ses homologues se trouvent en très petites quantités dans le pétrole. Les hydrocarbures de C_6H_{12} à $C_{13}H_{26}$ ont été isolés du pétrole sous forme pure.

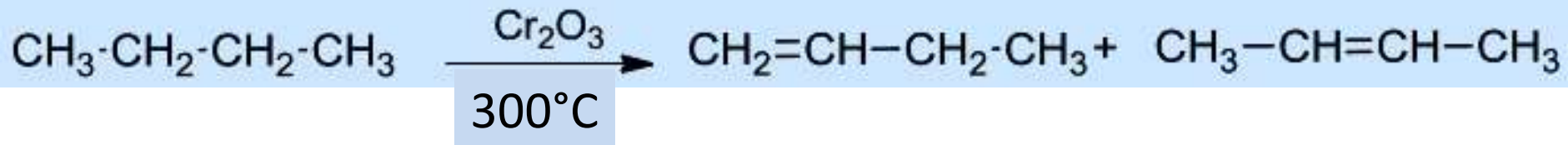
De nombreux alcènes simples et complexes peuvent être obtenus par diverses méthodes :

□ Craquage de la fraction (C_5H_{12}) du pétrole



❑ Déshydrogénation catalytique des HS

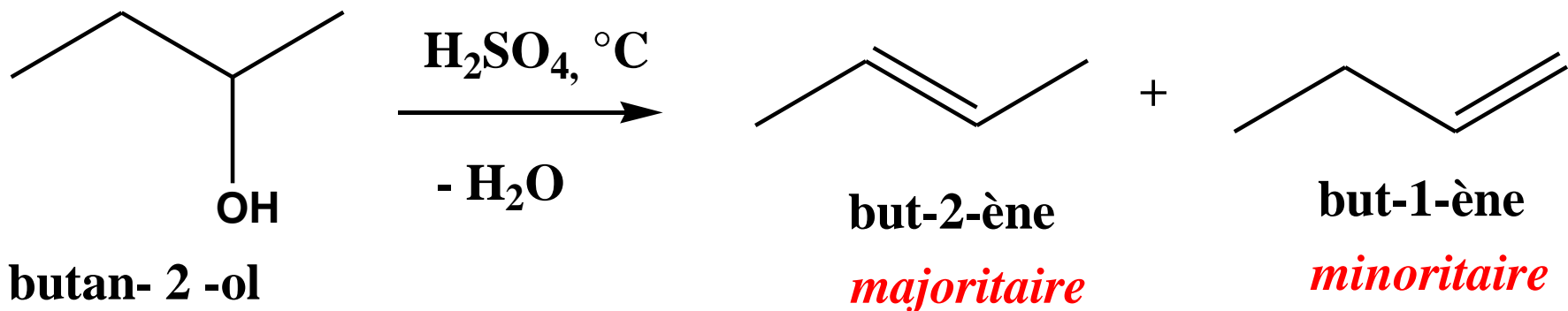
Elle est de plus en plus utilisée dans l'industrie pour la production d'alcènes



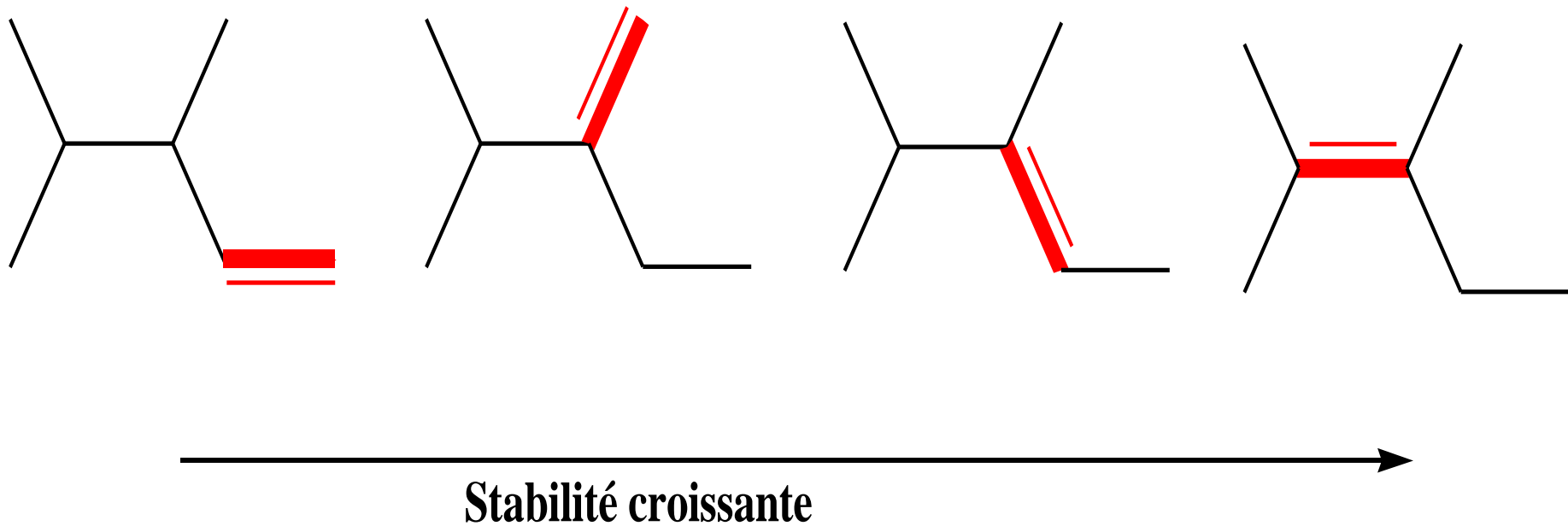
❑ Déshydratation acido-catalysée des alcools

Pour introduire une **C = C** dans une molécule, on utilise très souvent les réactions d'élimination d'atomes ou de groupements d'atomes de carbones voisins. Les **alcools** sont transformés en **alcènes** par **déshydratation** (élimination d'une molécule **d'eau**).

L'eau est séparée des alcools selon la règle de **Zaitsev** : **H** est séparé du C voisin le **moins hydrogéné** (ayant moins de H), c'est-à-dire principalement l'alcène le plus **substitué** est formé (avec un grand nombre de substituants alkyle sur la double liaison). Cette **régularité** a été découverte par le chimiste russe **Zaitsev** en 1875.

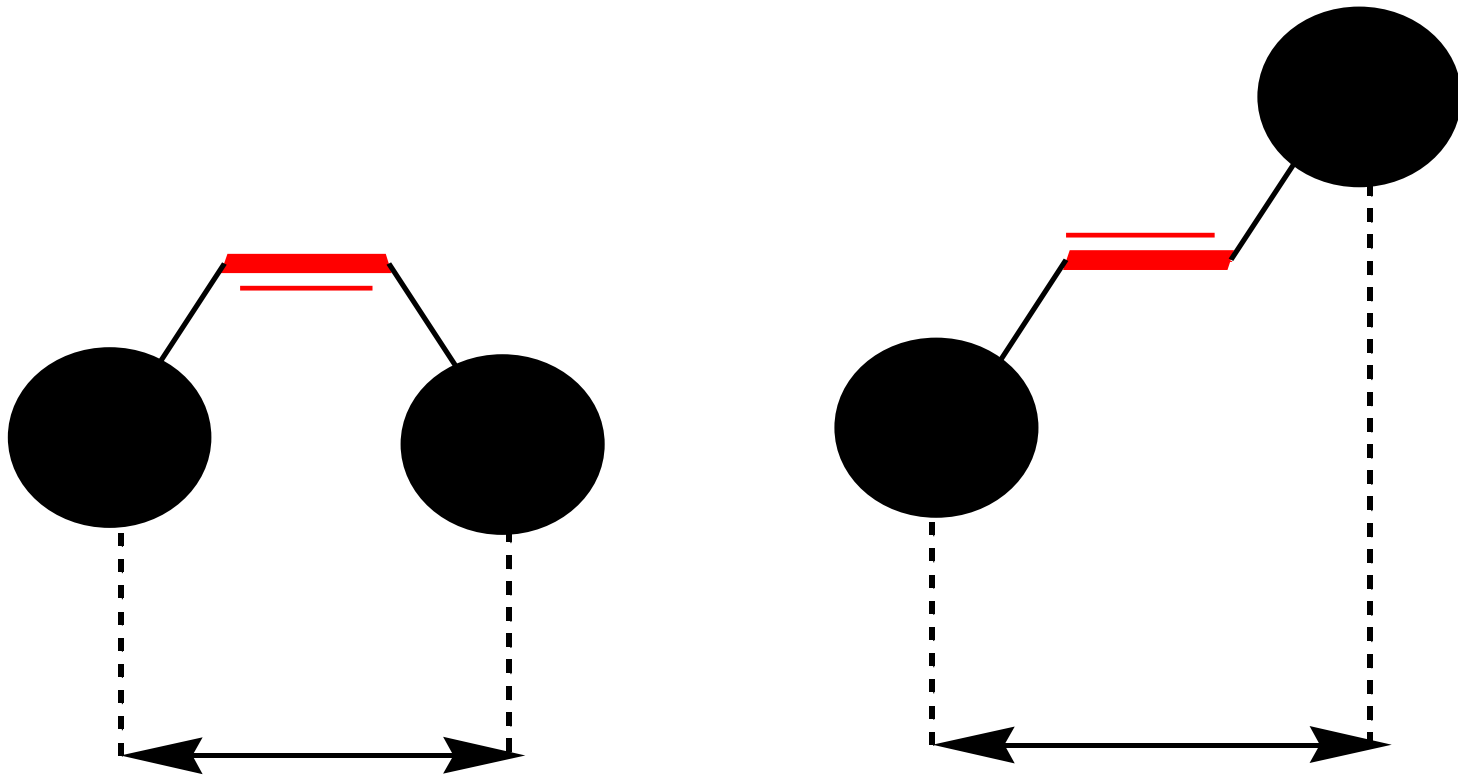


Stabilité de la double liaison C=C en fonction de l'environnement électronique:

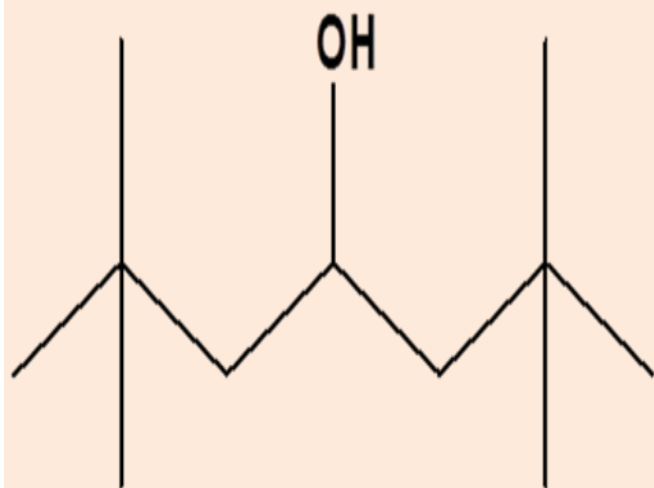


Remarque 1: Plus le nombre d'atomes d'H qui environne la C=C est petit, plus C=C est stable

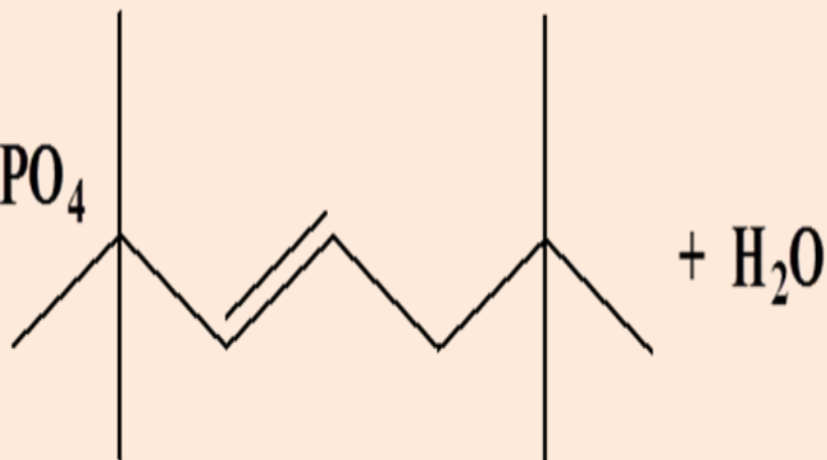
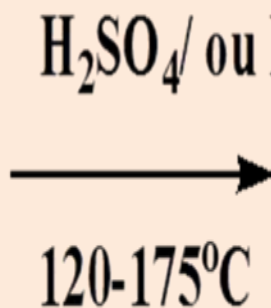
Remarque 2: La taille des substituants a une influence sur l'encombrement de le C=C et par conséquent sur sa stabilité et sa réactivité.



Stabilité croissant

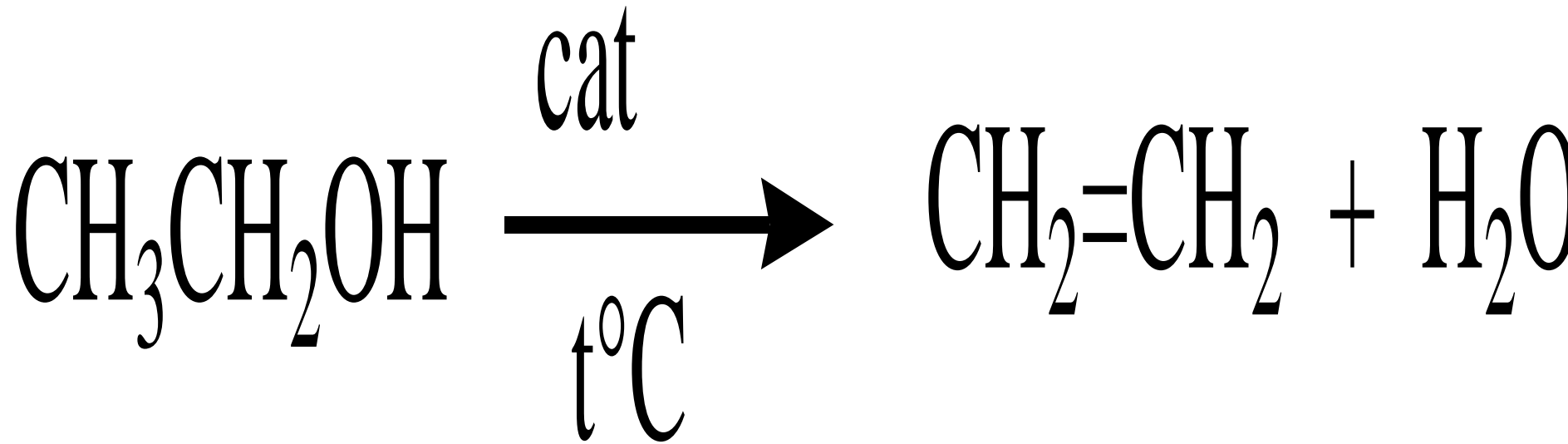


2,2,6,6-Tétraméthylheptan-4-ol



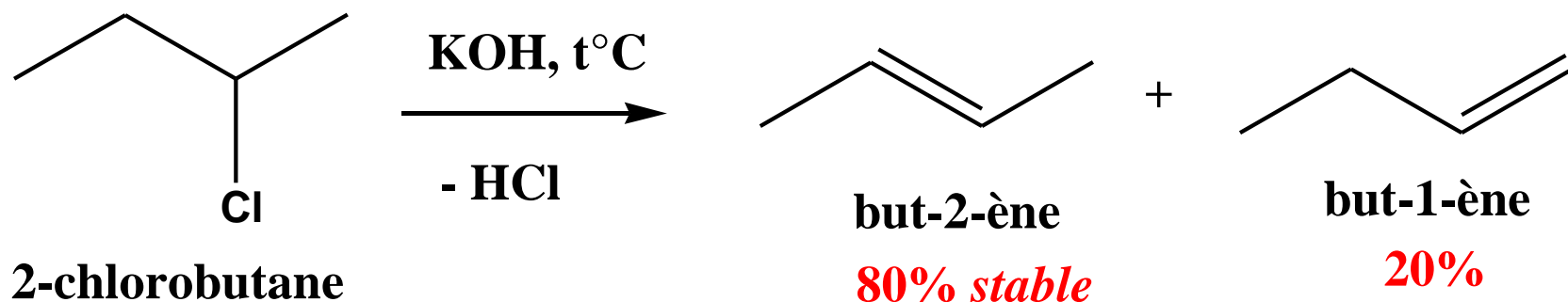
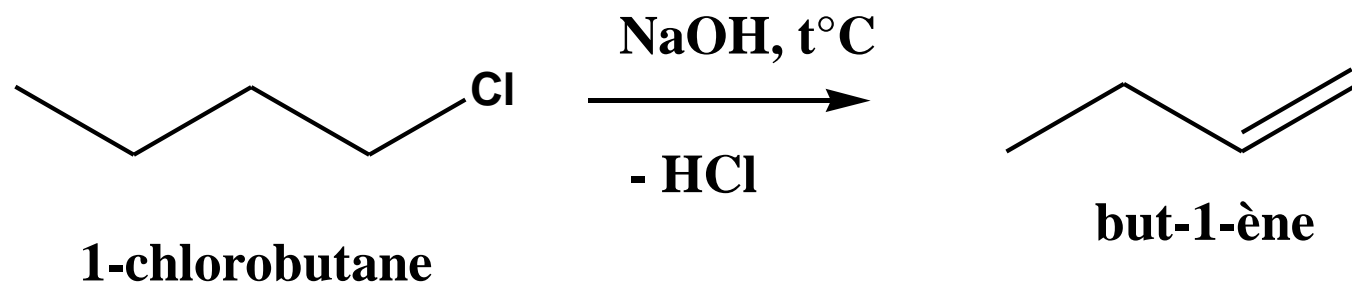
Diastéréoisomères
Z-(minoritaire)
E-(majoritaire)

❑ Déshydratation catalysée des alcools par des oxydes de métaux



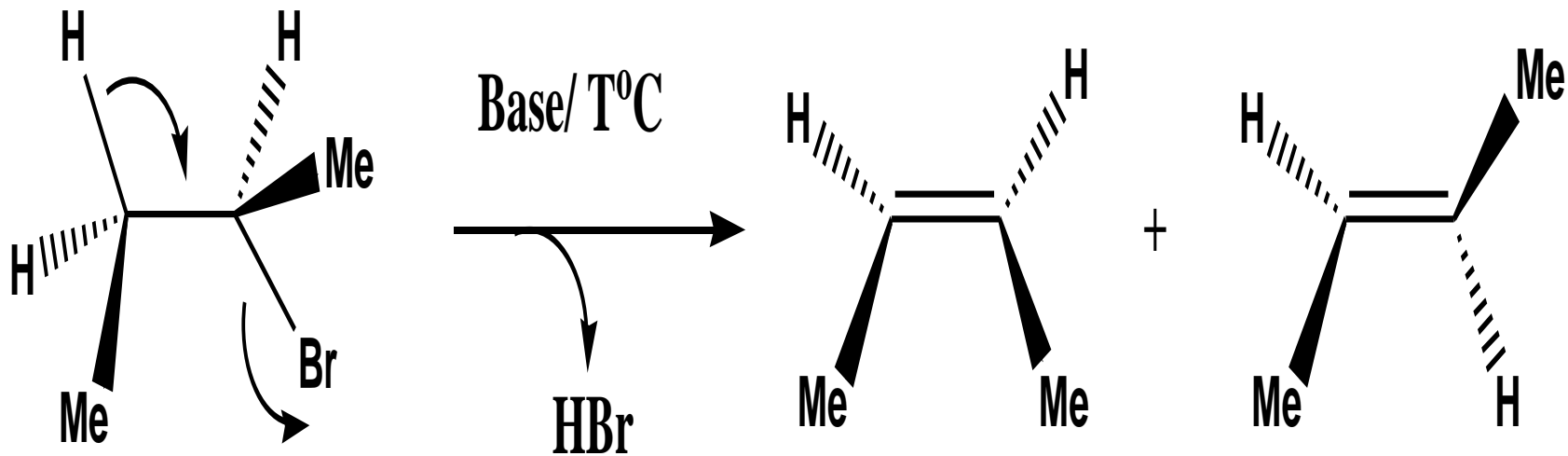
Catalyseurs : Al_2O_3 , ThO_2 , 350°C (méthode industrielle)

□ Déshydrohalogénéation basoatalysée d'halogénoalcane



La facilité de déshydrohalogénéation des halogénures d'alkyle diminue dans l'ordre suivant :

tertiaire > secondaire > primaire



2-Bromo-3-méthylpentane

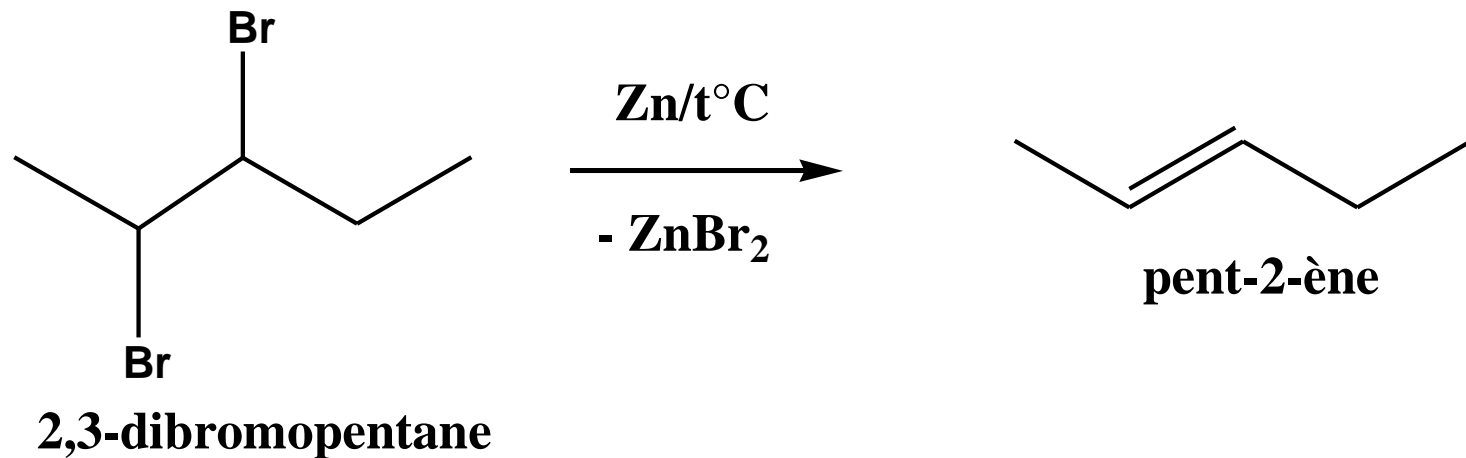
**(Z)-But-2-ène
minoritaire**

**(E)-But-2-ène
majoritaire**

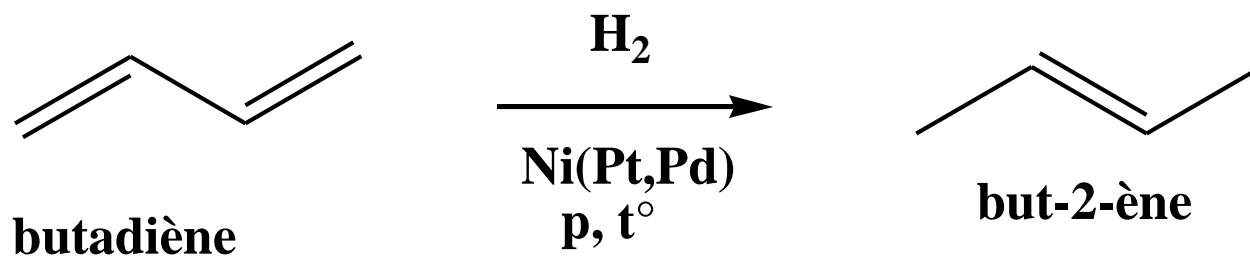
Base = OH^- (NaOH, KOH), NH_2^- ($\text{NH}_2\text{Na}/\text{K}$ amidure de sodium/potassium), $\text{RO}^- \text{Na}$ (alcoolate de sodium)

Les mécanismes des réactions d'élimination des halogénures (E1 et E2) seront abordés plus en détail dans le chapitre « Halogénures ».

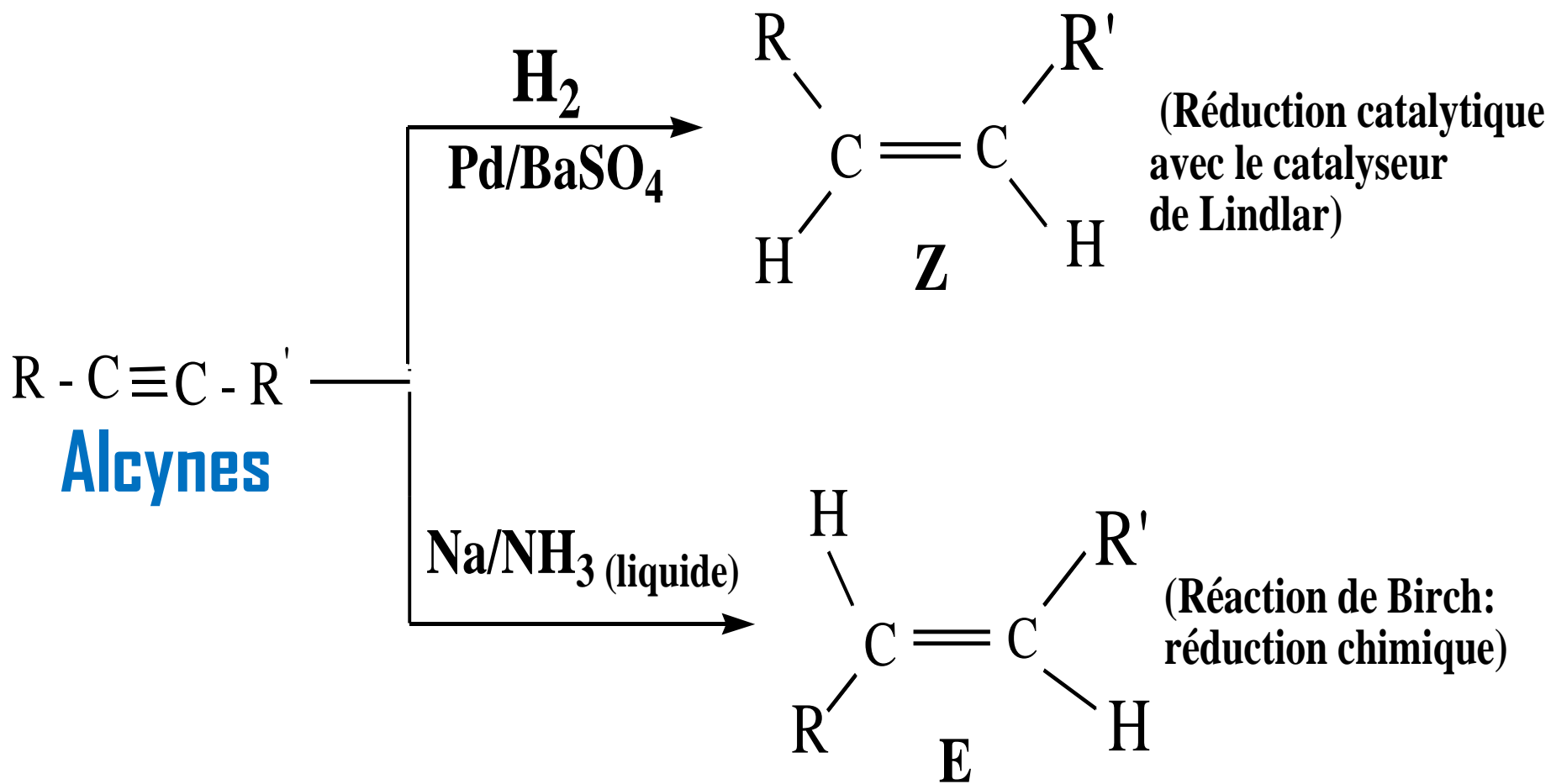
□ Déshalogénéation métallique de dérivés dihalogénés vicinaux (vic-)



□ Hydrogénation des hydrocarbures insaturés




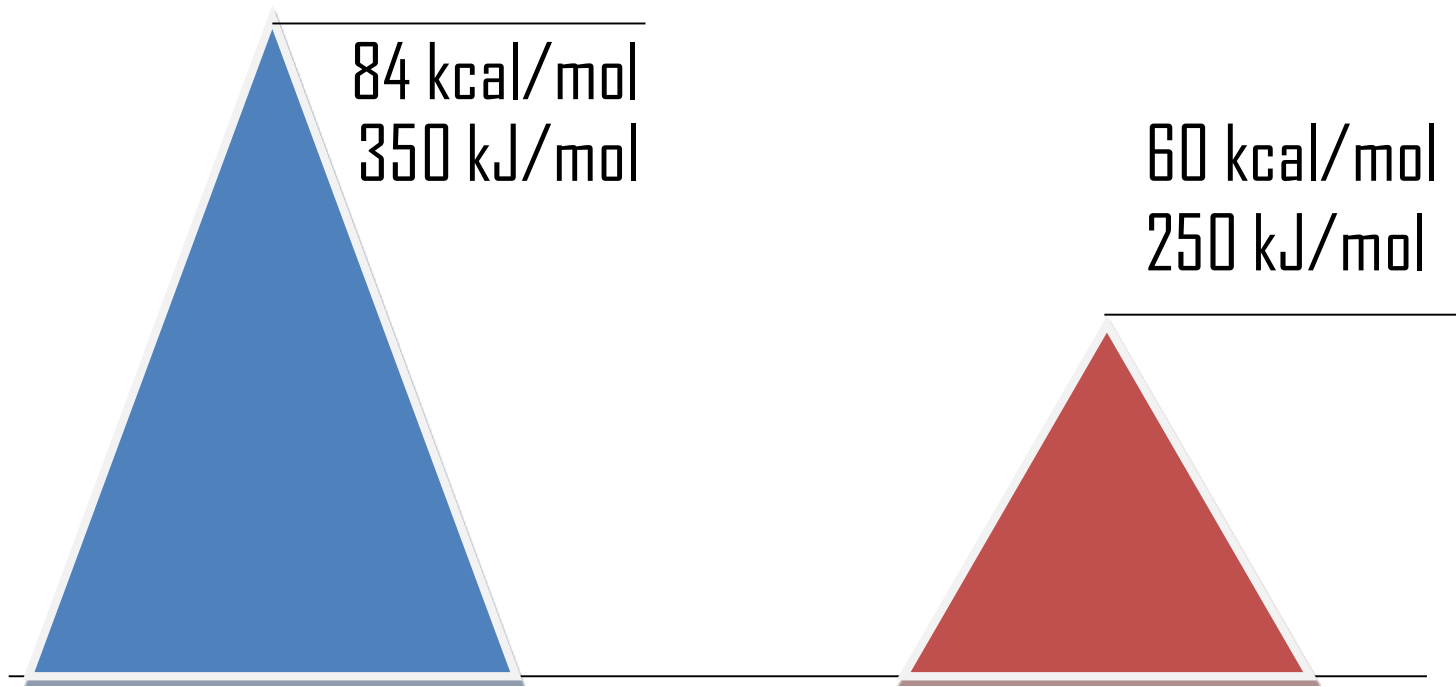
La réduction des alcynes est applicable pour la synthèse de *cis*- et *trans*-alcènes purs, sans mélange d'autres isomères :



Propriétés chimiques

La chimie des alcènes est principalement la chimie de la liaison double $C = C$:

- $C=C$ lipophile et de géométrie plane  réactivité
- $C=C$ est le site de réactivité des alcènes à cause de la présence de la liaison π .
- $C=C$ est un site nucléophile car riche en e^- (base de Lewis)
- $C=C$ s'ouvre facilement par rupture de la liaison π
- $C=C$ s'ouvre difficilement par rupture de la liaison σ

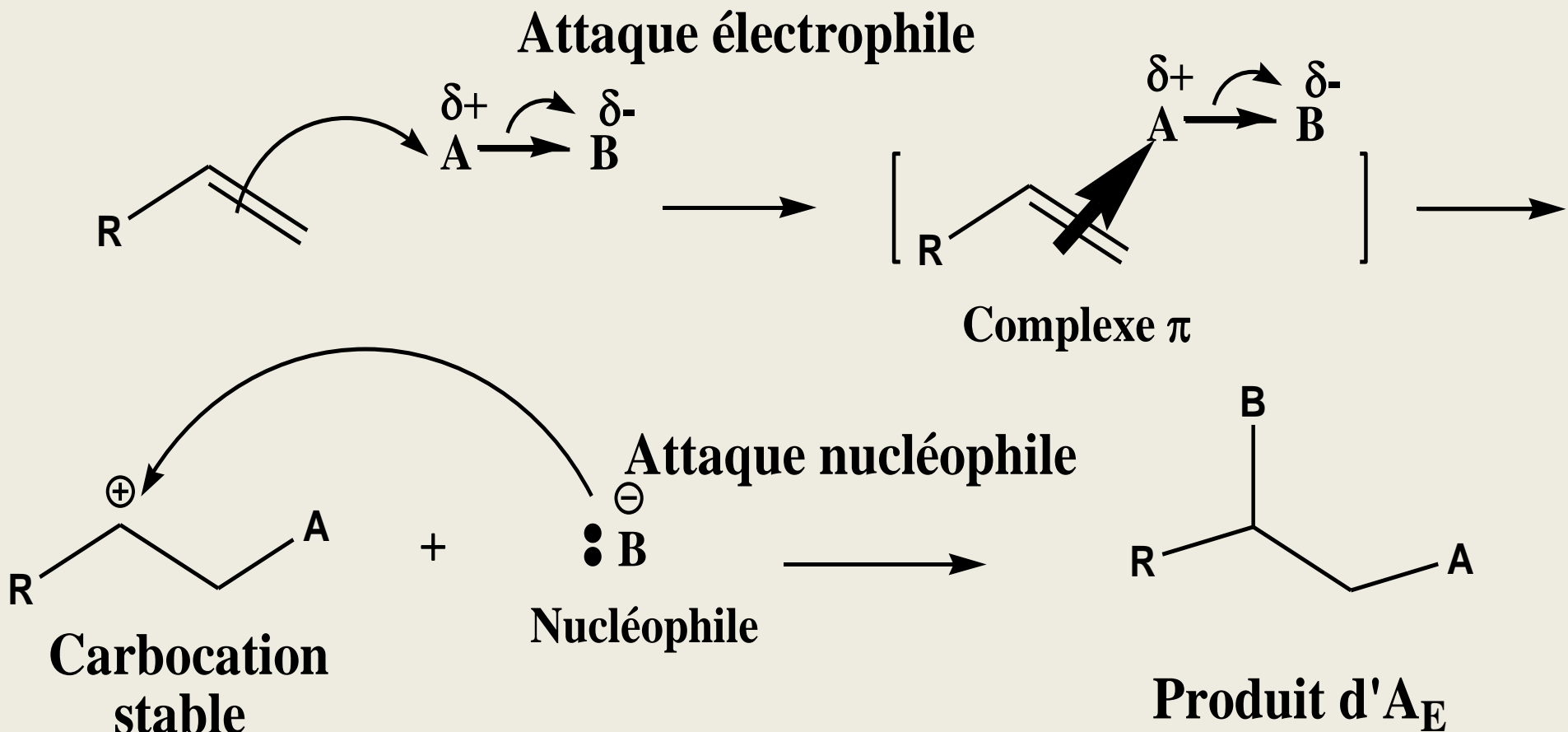


Energies des liaisons σ et π

Une double liaison est constituée d'une liaison σ forte et d'une liaison π plus faible. Par conséquent, les réactions typiques des oléfines seront des réactions dans lesquelles la liaison π se rompt, c'est-à-dire réactions **d'addition** :

Réactions d'addition électrophile (A_E)

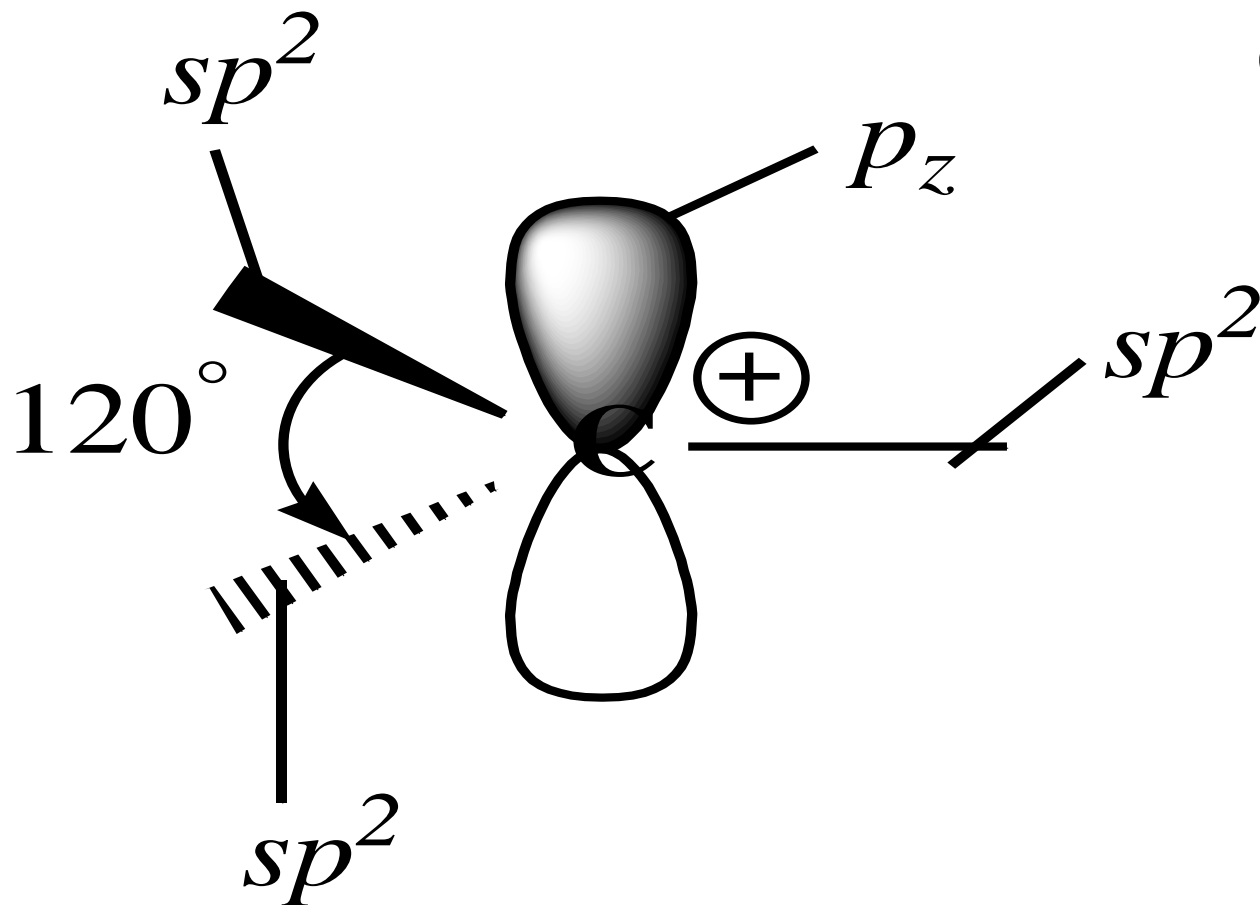
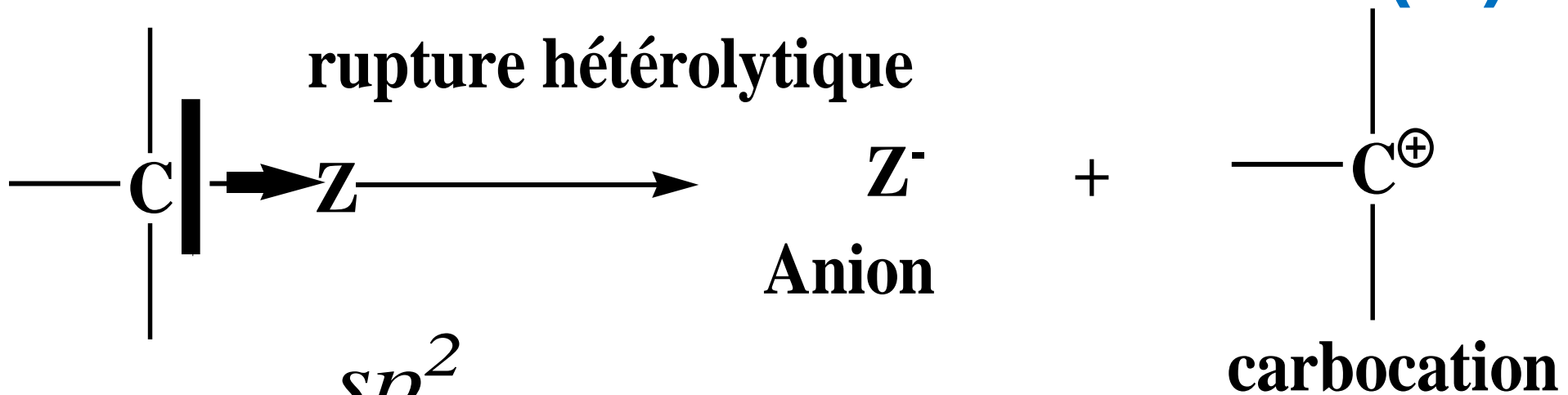
Réaction hétérolytique: le mécanisme d' A_E se déroule en 2 étapes:



Remarques :

- *Electrophile (E^+) (acide de Lewis) : espèce chimique avec une lacune électronique: **ami des électrons***
- *Nucléophile (Nur) (base de Lewis) : espèce chimique soit chargée négativement soit neutre avec un doublet électronique libre: **ami des noyaux***

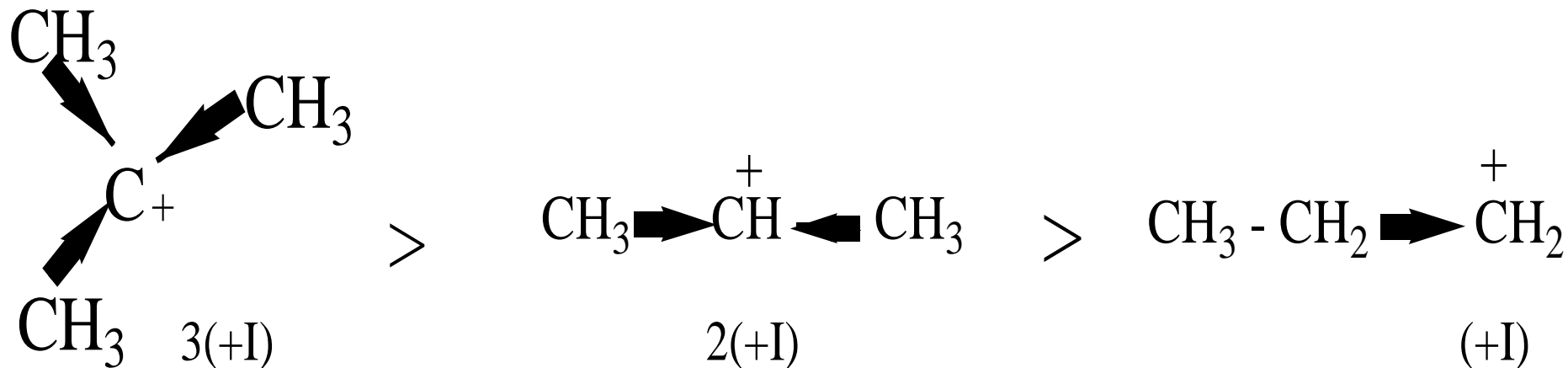
Structure du carbocation ou ion carbénium (C^+)



○ **C⁺ stabilisé par :**



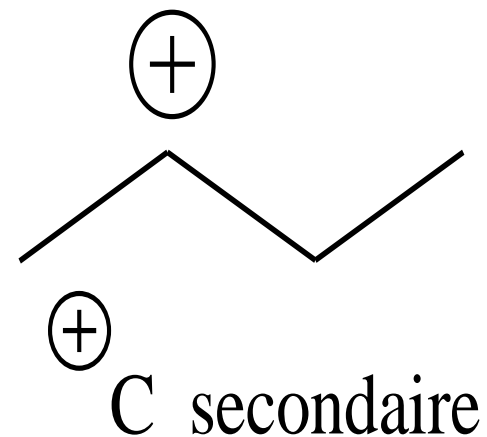
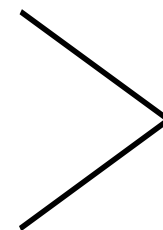
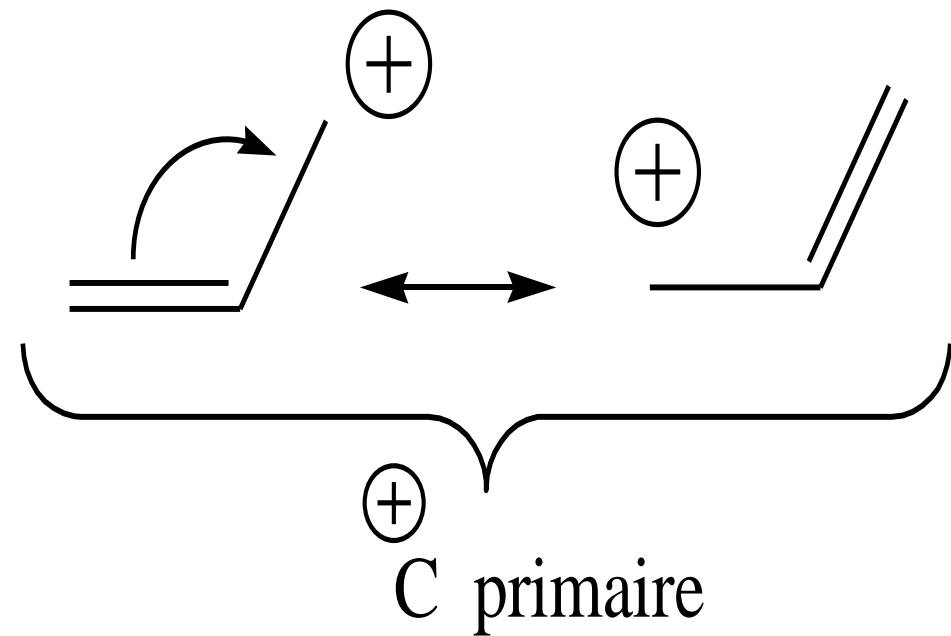
Effet inductif donneur (+I)




C⁺ alkyle tertiaire plus stable qu'un secondaire, lui même plus stable qu'un primaire.

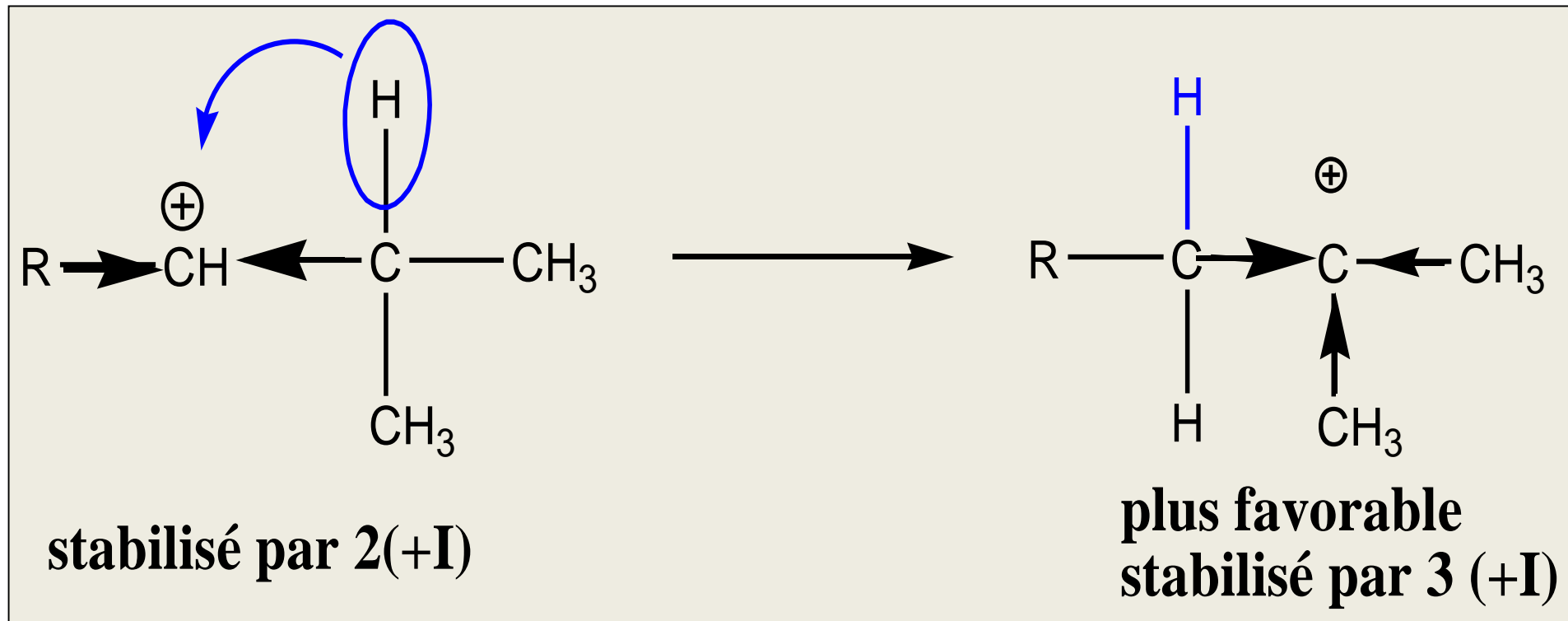


Effet mésomère donneur (+M)

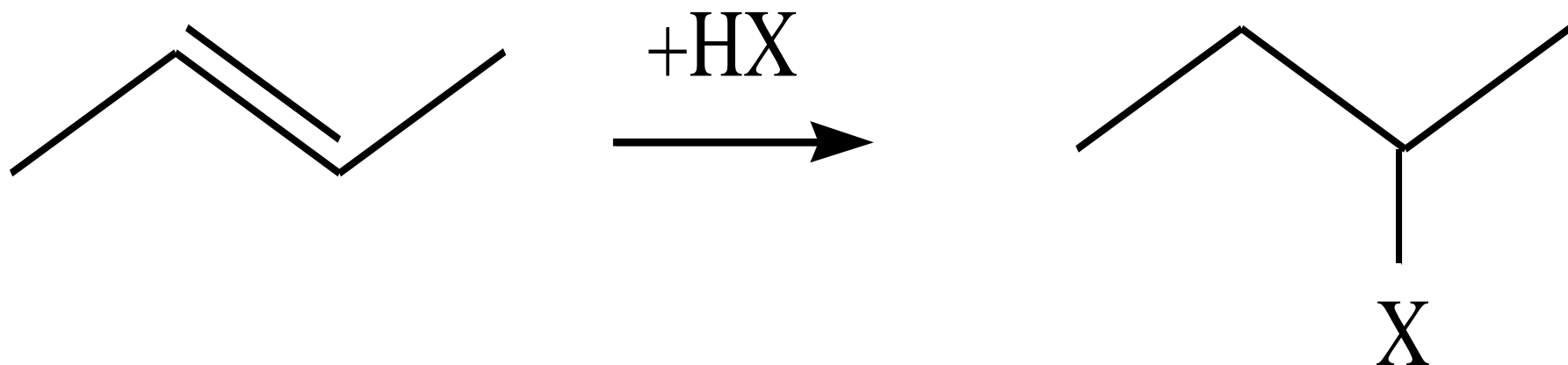


 **hyperconjugaison** (terme inventé par

Robert MULLIKEN en 1939): don/transfert/transposition d'électrons à partir d'une liaison σ C-H ou C-C vers une orbitale p vide attenante (voisine).

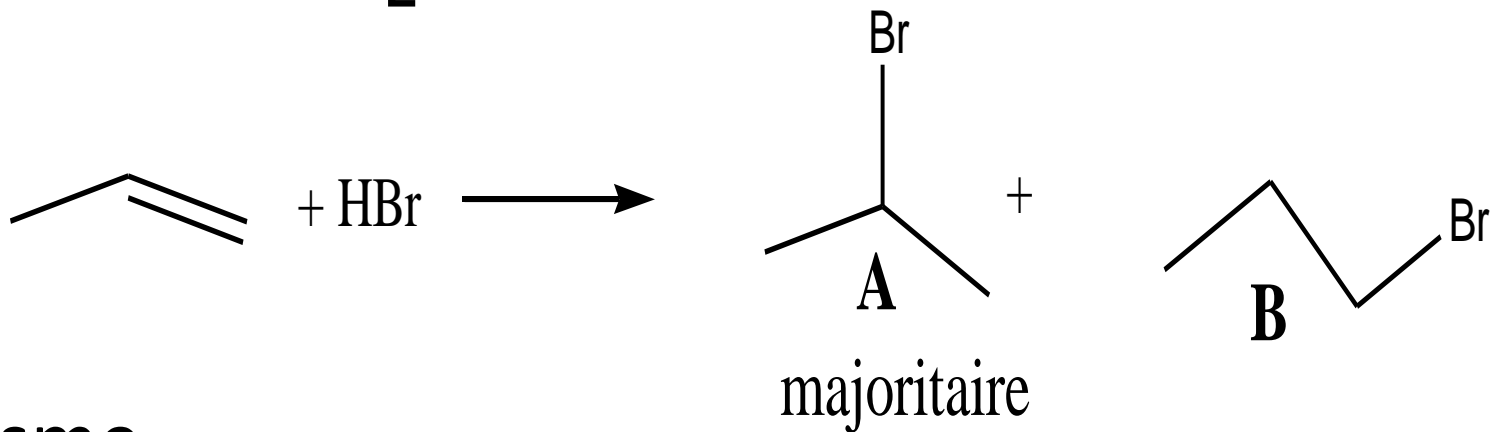


**Exemple 1 de AE: addition d'un hydracide
(HX= Cl, Br): hydrohalogénéation**

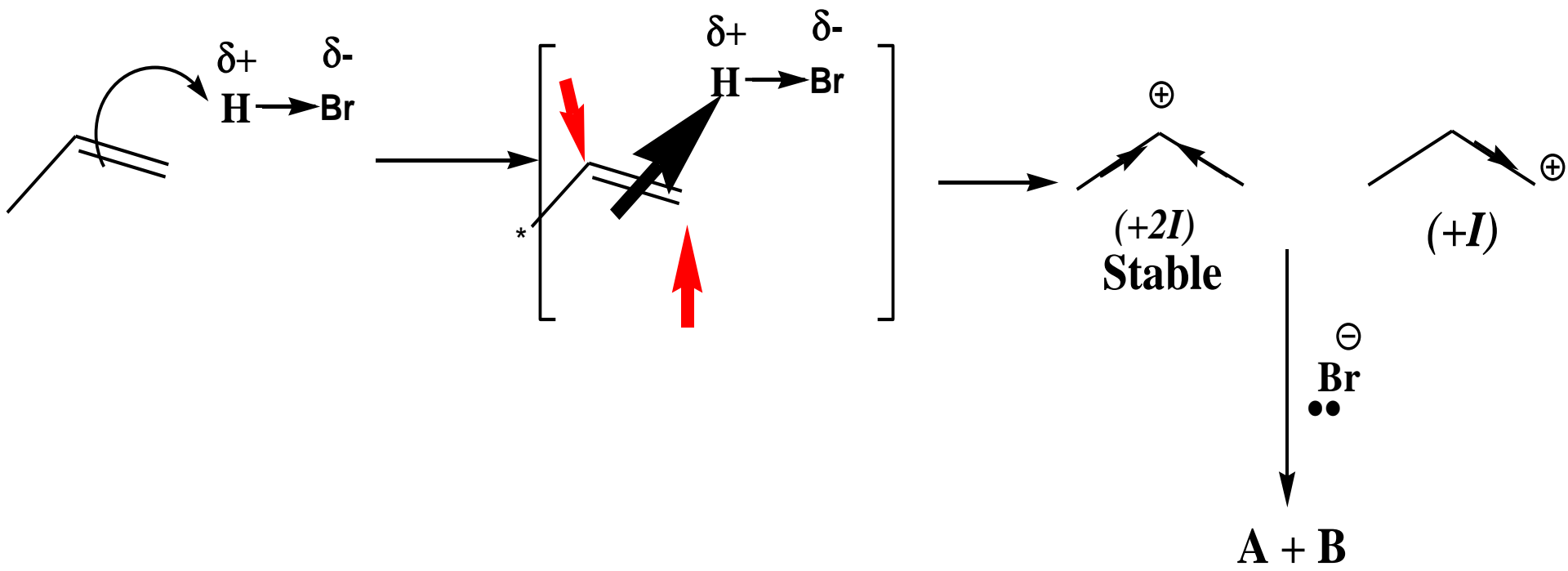


Remarque : si l'alcène est dissymétrique
(asymétrique) alors la réaction est
régiosélective.

Exemple 1 : A_E de HBr sur le propène.



Mécanisme



Lors de la première étape, H^+ se fixe sur l'un des 2 atomes de C de la $C=C$, ce qui conduit majoritairement à la formation d'un carbocation le plus stable : règle Markovnikov (1865).

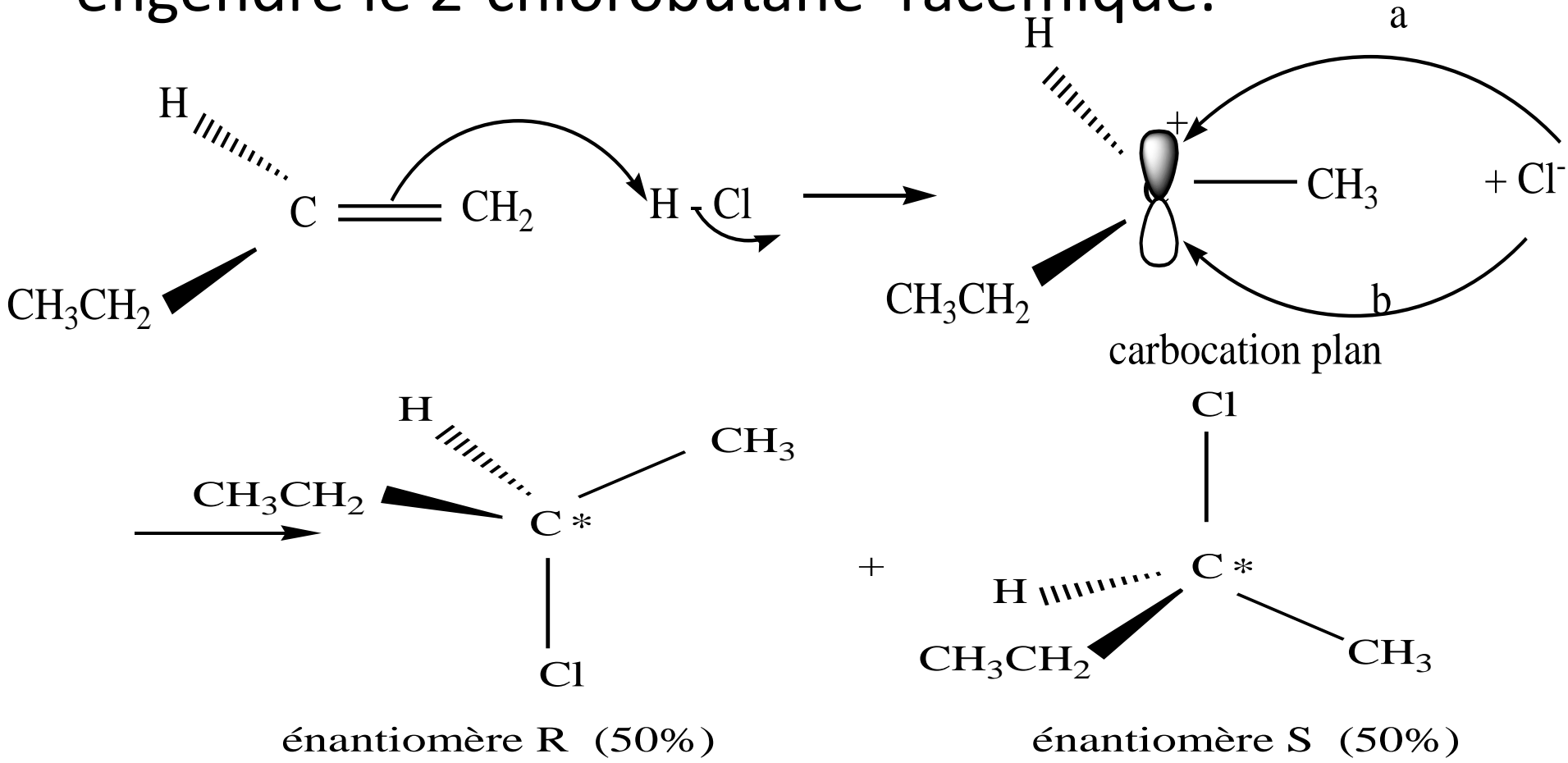


**Vladimir MARKOVNIKOV
(1837-1904)**

Chimiste RUSSE

- **Réputé pour sa loi
Discipline de BOUTLEROV**

Exemple 2: A_E régiosélective de HCl sur le but-1-ène engendre le 2-chlorobutane racémique.



racémique

- Les énantiomères R et S sont des **stéréo-isomères optiques** \Rightarrow **réaction non stéréosélective**

Stéréoisométrie optique

L'isométrie optique se produit autour d'un carbone **asymétrique (C*)**.

C* est C hybridé sp^3 , porte 4 substituants différents entre eux et qui peuvent s'arranger de 2 manières différentes pour donner des **stéréo-isomères optiques** (énantiomères, énantiomorphes, antipodes optiques, inverses optiques).

Les **stéréo-isomères optiques** sont des molécules **chirales** et elles sont **optiquement actives**.

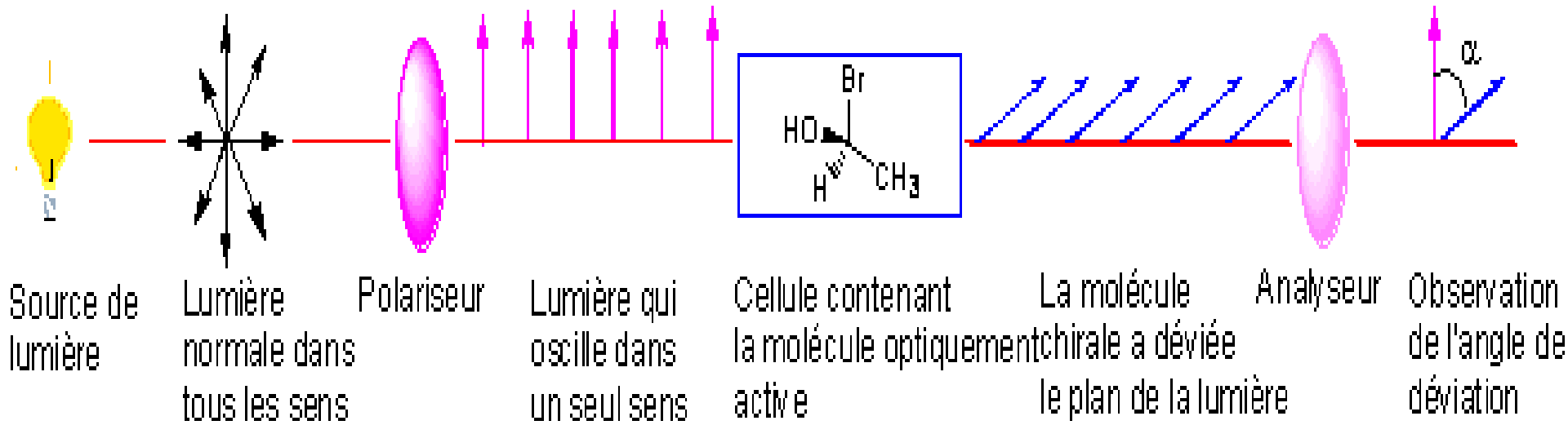
Tout objet, molécule... qui ne possède pas ni centre de symétrie, ni plan de symétrie est dit **chiral**.

Sa chiralité s'exprime par le fait que **son image dans un miroir** (image spéculaire) **ne** lui est pas **superposable** (par exemple, les deux mains d'une même personne).

La molécule qui possède un C* n'a pas ni plan de symétrie, ni centre de symétrie, donc le **C* est un centre stéréogène ou chiral**.

Les énantiomères sont l'un pour l'autre des **inverses optiques** en raison de leurs **activités inverses** sur la lumière polarisée. Leurs solutions font tourner le plan de polarisation de la lumière polarisée rectilignement, d'un angle α° de valeur absolue égale mais de signes contraires.

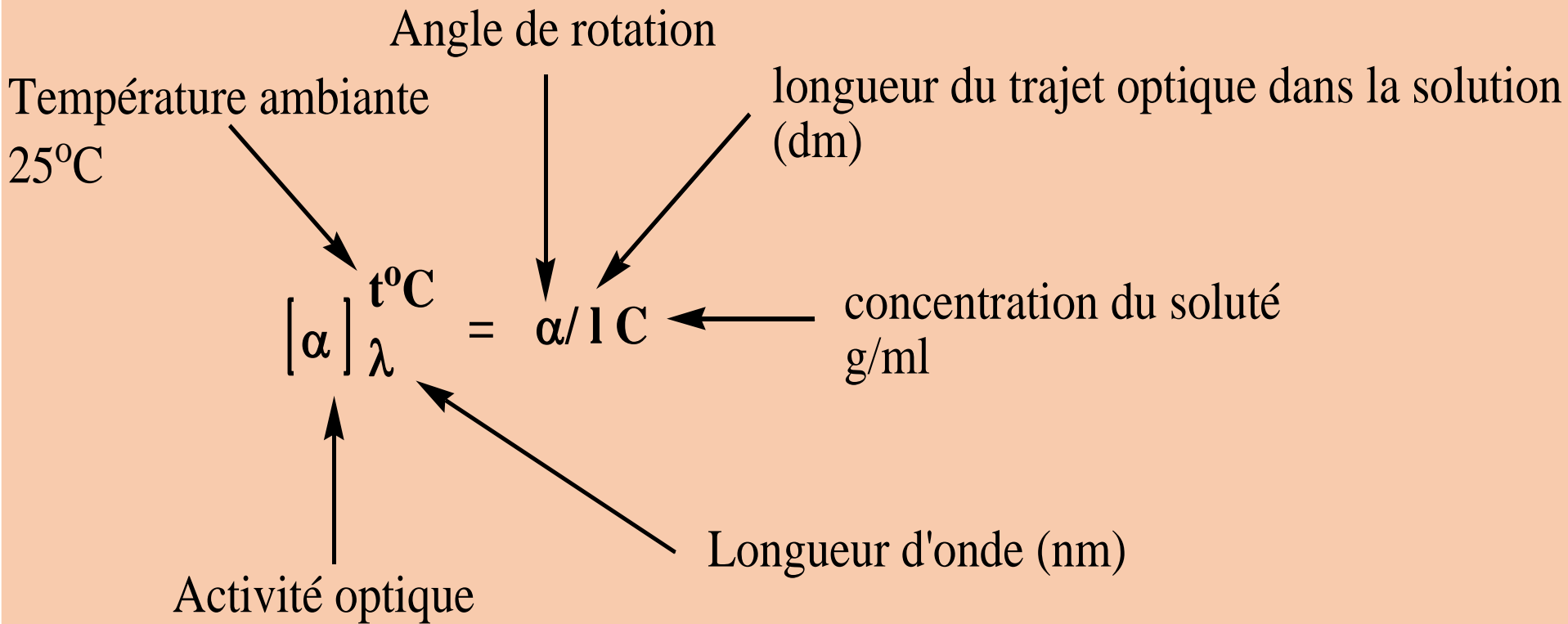
Ce pouvoir rotatoire d'un composé chiral est déterminé au moyen d'un polarimètre

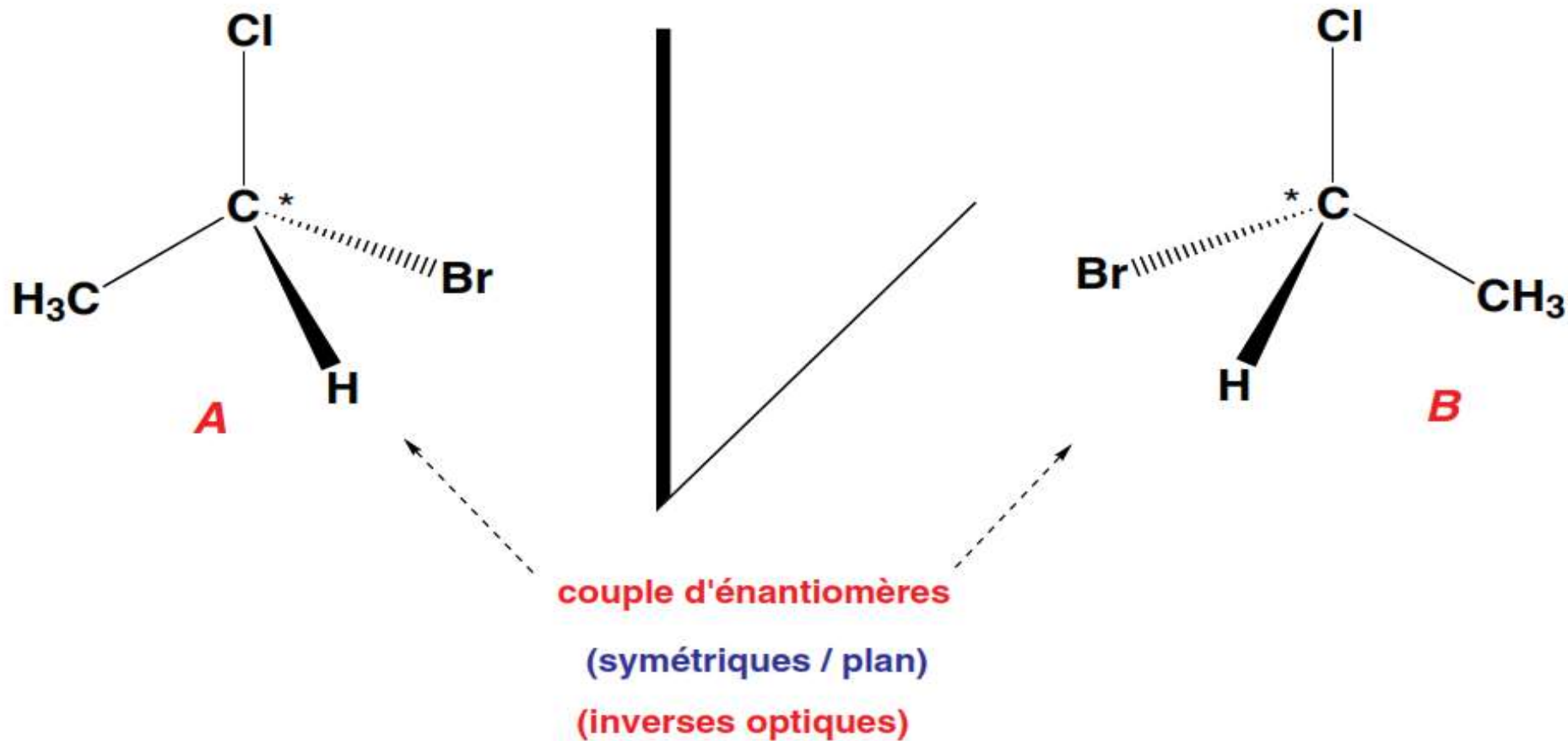


α - angle de rotation. Si $\alpha > 0$, noté (+), donc les énantiomères dévient le plan de la lumière polarisée vers la droite et ils sont **dextrogyres**. Si $\alpha < 0$, noté (-), ils le dévient vers la gauche, ils sont **lévogyres**.

Deux énantiomères ont des pouvoirs rotatoires opposés.

L'activité optique est quantifiée par le pouvoir rotatoire spécifique selon la loi de Biot.

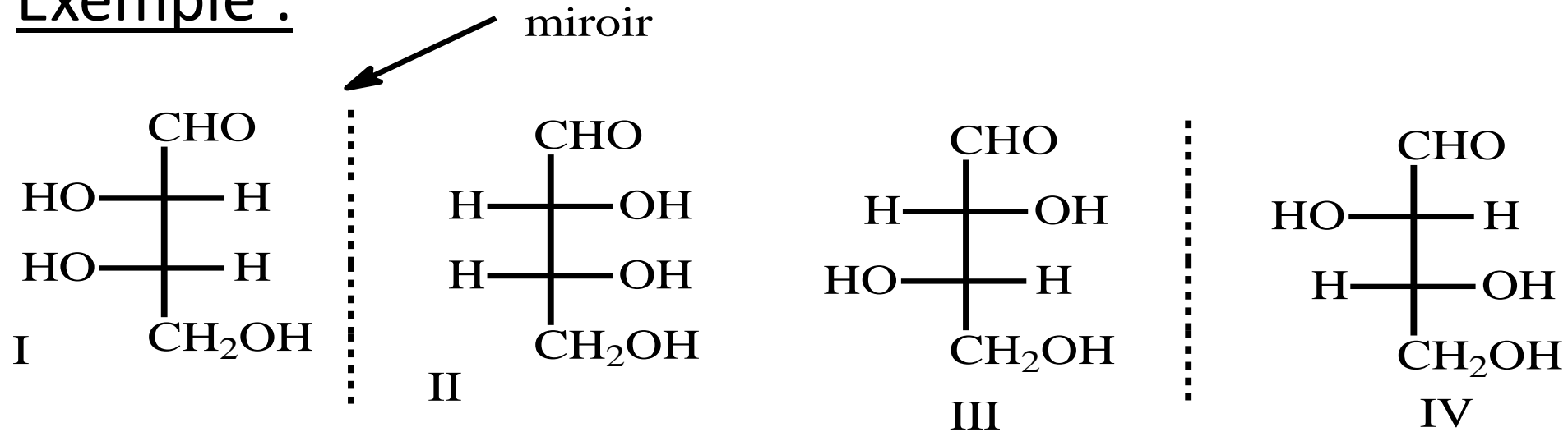




Les énantiomères ont les mêmes propriétés chimiques. Les points de fusion (F °C), points d'ébullition (Eb °C) sont identiques. Par contre, leurs activités biologiques (goût, odeur, toxicité...) et pharmacologiques sont très souvent différentes.

- La présence d'un et un seul **C*** dans une molécule est une condition suffisante pour qu'elle soit **chirale**.
- La présence d'au moins un **C*** n'est ni nécessaire ni suffisante pour rendre une molécule chirale.
- Une molécule peut être **chirale et optiquement inactive**, se sont deux propriétés différentes. En effet, une **molécule chirale** peut exister sous forme d'un **mélange racémique (inactif)**.
- 2 isomères optiques d'une molécule possédant plusieurs **C*** sont des **dias (diastéréoisomères ou diastéréomères)** s'ils ne sont pas énantiomères.

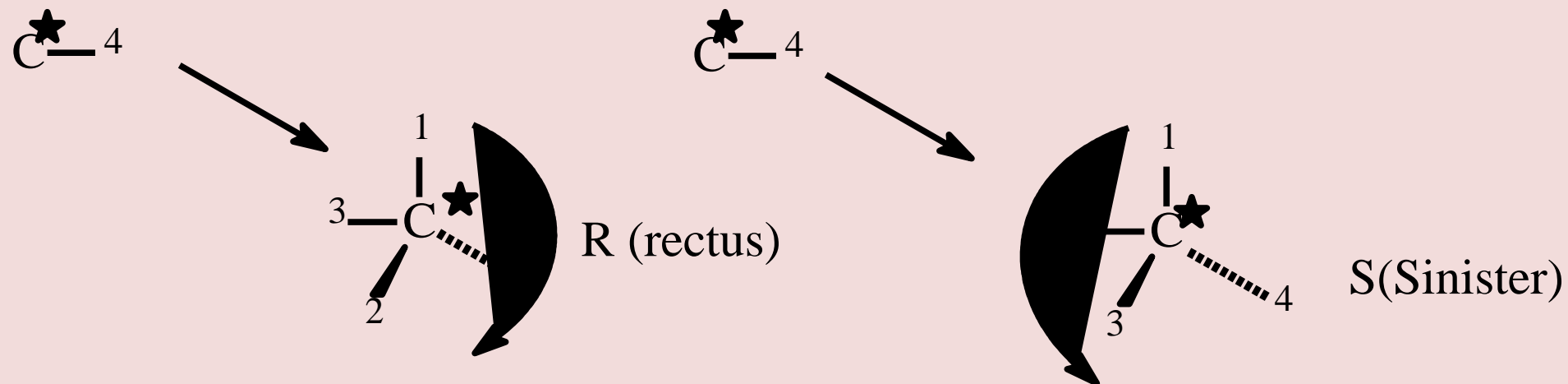
Exemple :



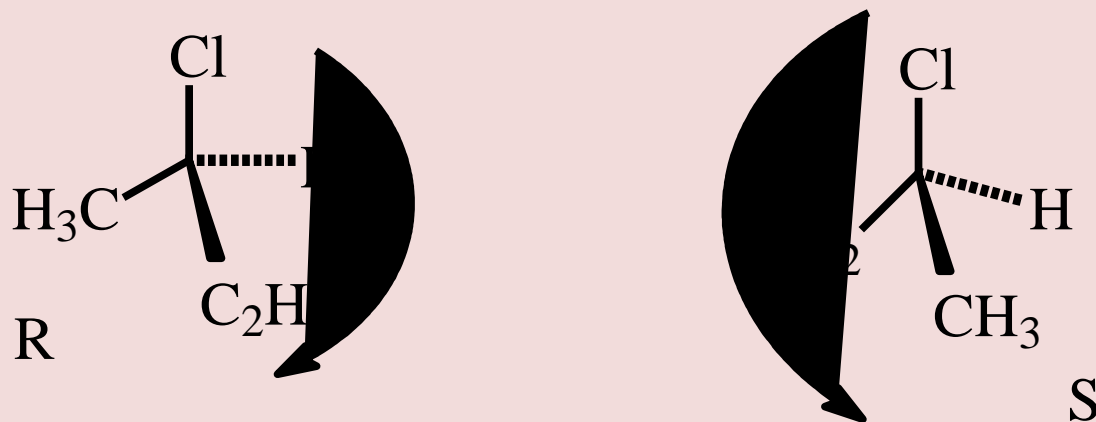
- Les paires (I, II) et (III, IV) sont des **énantiomères**.
- Les structures I, III, IV et II, III, IV sont des **dias**.
- Pour n C*, on a : **2^n stéréoisomères optiques (règle de Pasteur)**.
- **NB : Il peut exister une isomérisie optique sans centre stéréogène (C* par exemple): **chiralité axiale****

□ Stéréodescription R/S

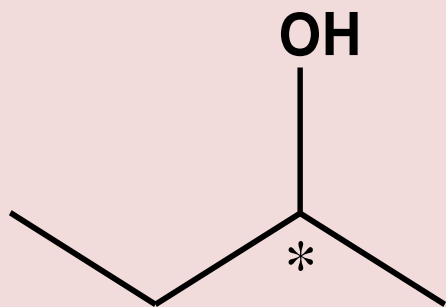
Soient les groupes 1, 2, 3, 4 classés dans l'ordre de priorité décroissante selon les règles de CIP: $1 > 2 > 3 > 4$



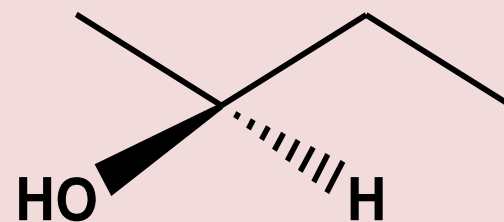
Exemple:



Déterminez R/S des stéréoisomères du butan-2-ol à l'aide de la représentation de Cram

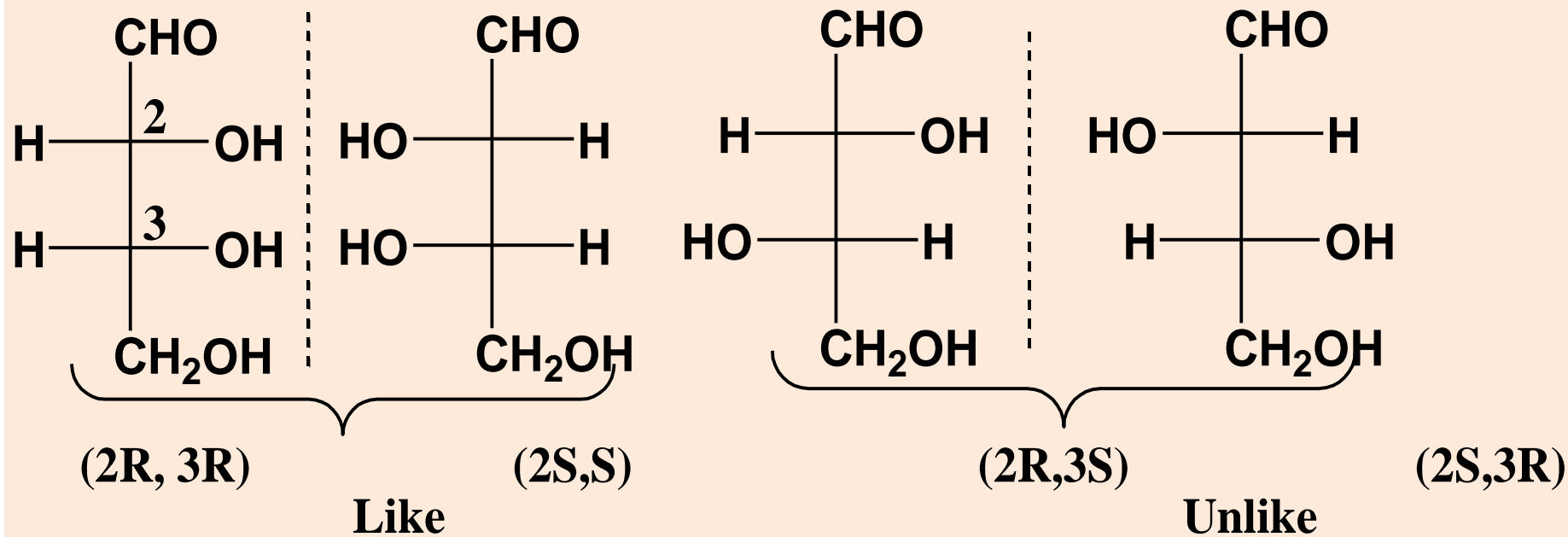
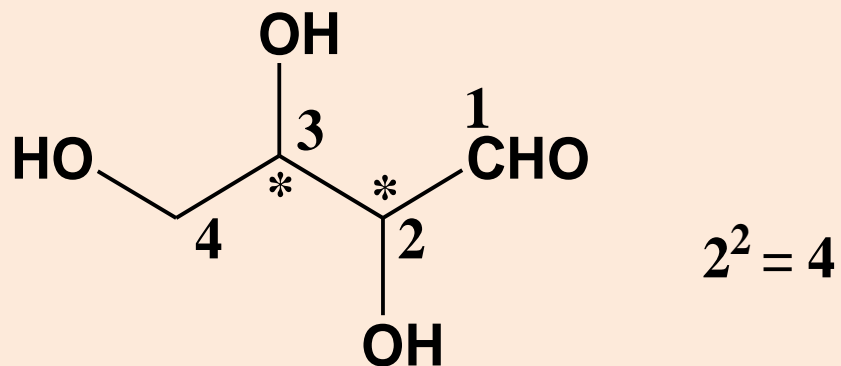


(R)-butan-2-ol



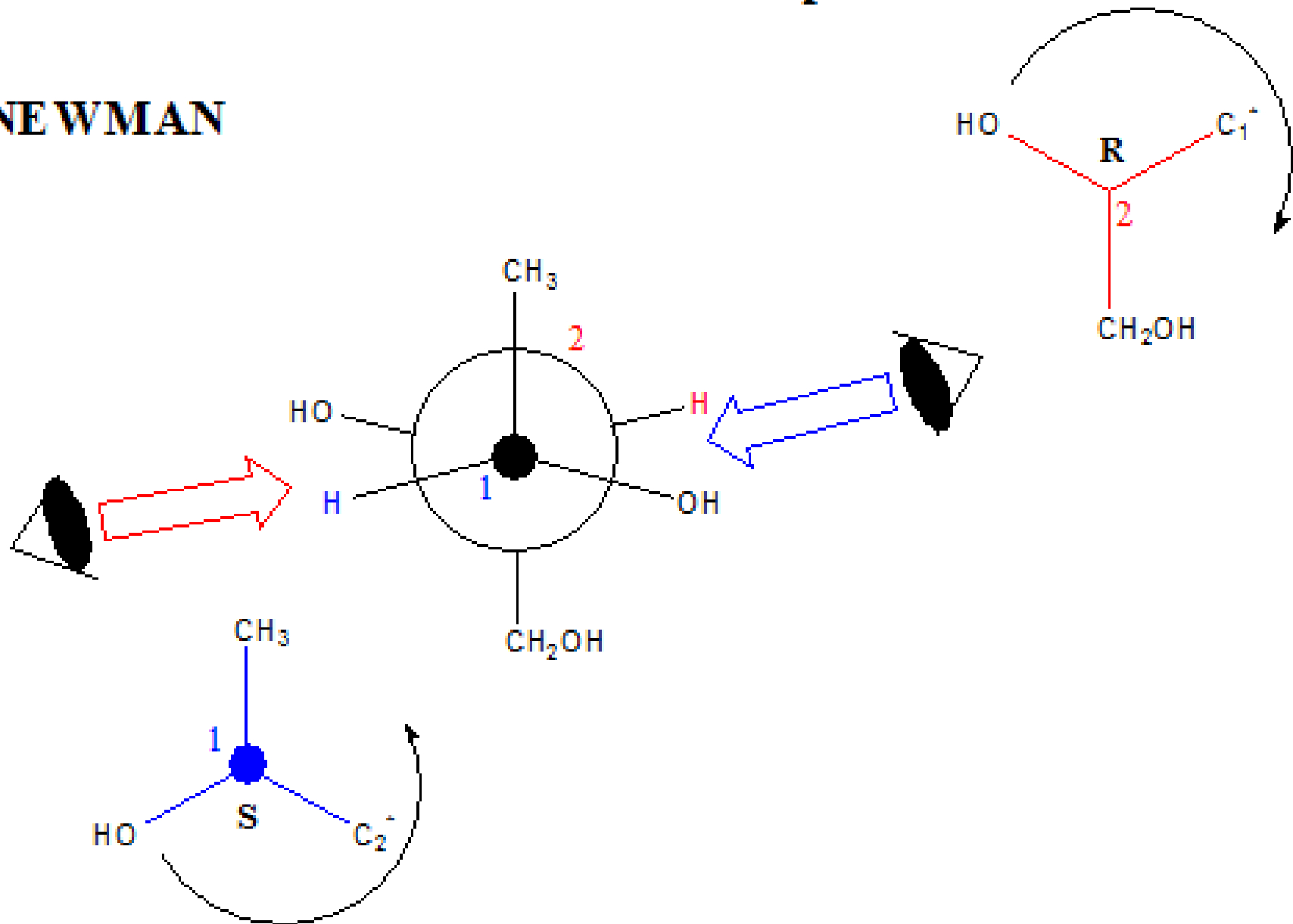
(S)-butan-2-ol

Déterminez la configuration absolue des C* de tous les stéréoisomères de l'hydrate de carbone suivant



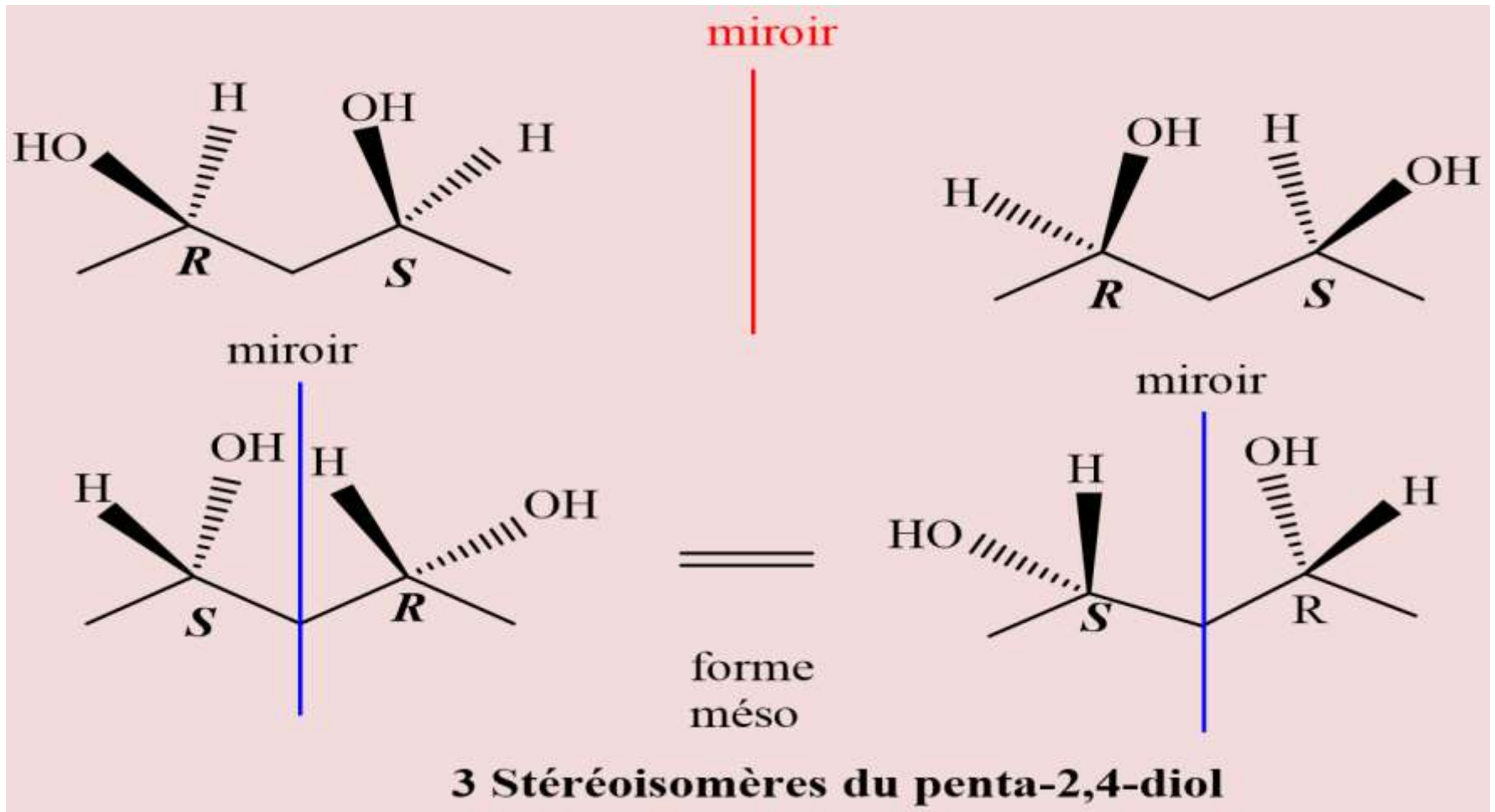
Détermination de R/S à partir de:

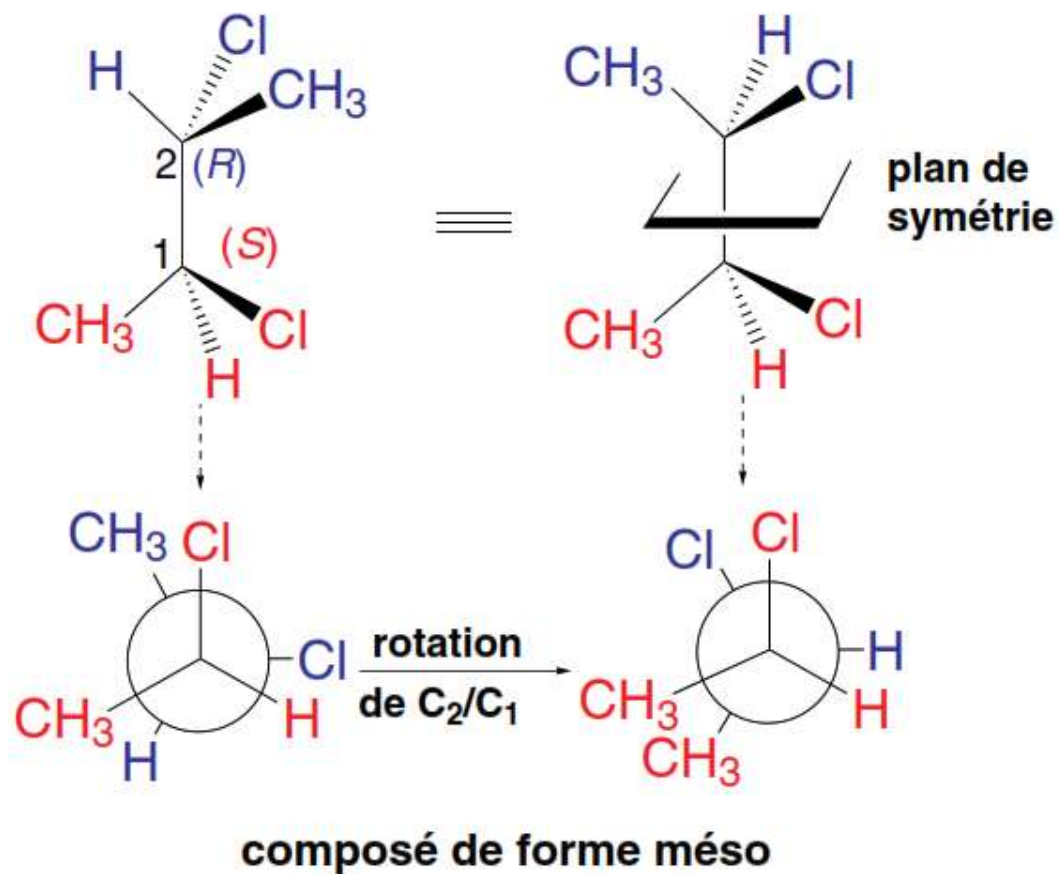
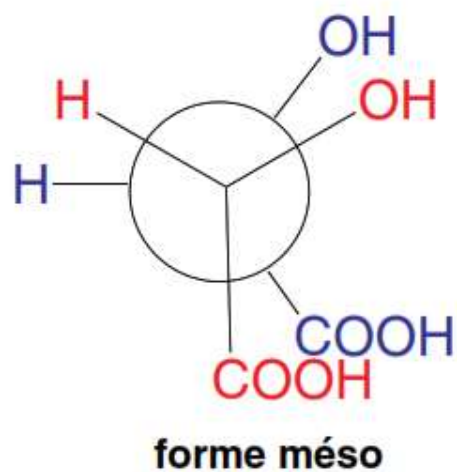
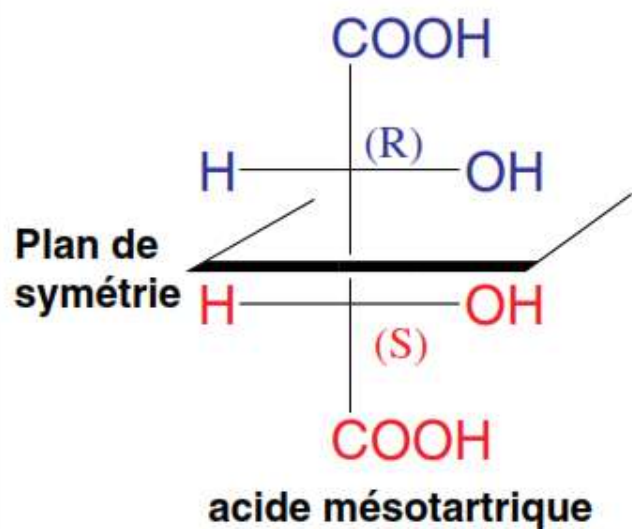
NEWMAN



- **Forme méso:** C'est un stéréoisomère qui possède au moins 2 centres chiraux, et un plan ou un centre de symétrie pour l'une de ses conformations.
- Il est **inactif** par compensation interne sur la lumière polarisée rectilignement (optiquement inactif).
- Il est superposable à son image dans un miroir. Il est **achiral** et réduit le nombre de stéréoisomères optiques d'une unité: **$2^n - 1$ possibles.**

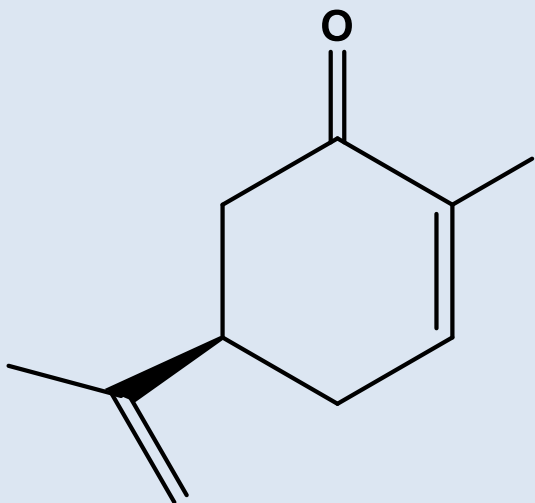
Exemple du penta-2,4-diol





On observe que dans la forme **méso**, en représentation de Newman, les substituants du **C1** éclipsent les mêmes substituants du **C2**.

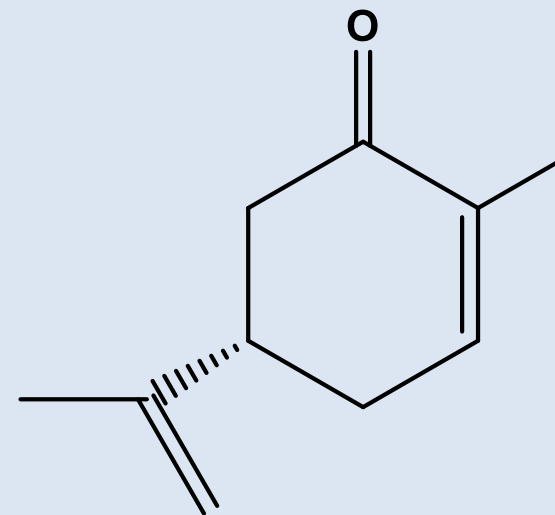
- **Activité optique**



(R)-carvone

extraite de menthe verte
l'odeur de menthe

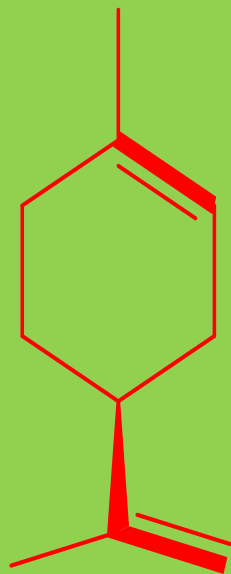
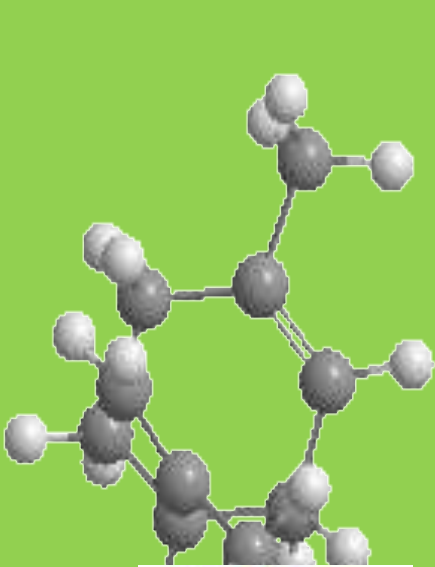
Point de fusion: 25°C
Point d'ébullition : 231°C
Masse volumique : 0,96 g/ml



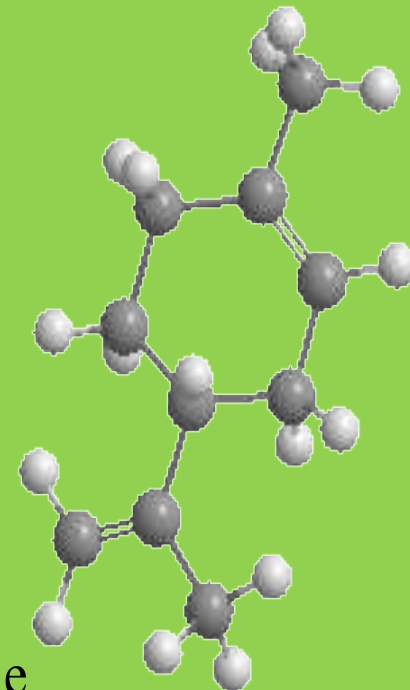
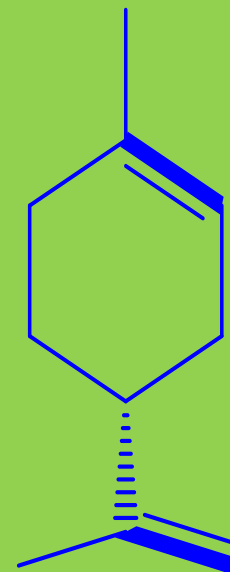
(S)-carvone

extraite d'aneth
l'odeur d'anis

Ces 2 molécules diffèrent par leur **pouvoir rotatoire** ou **activité optique** – comportement différent lorsqu'on les expose à la lumière polarisée. L'activité optique s'étudie avec des analyseurs de polarisation.



S-(+)-Limonène
Odeur de citron



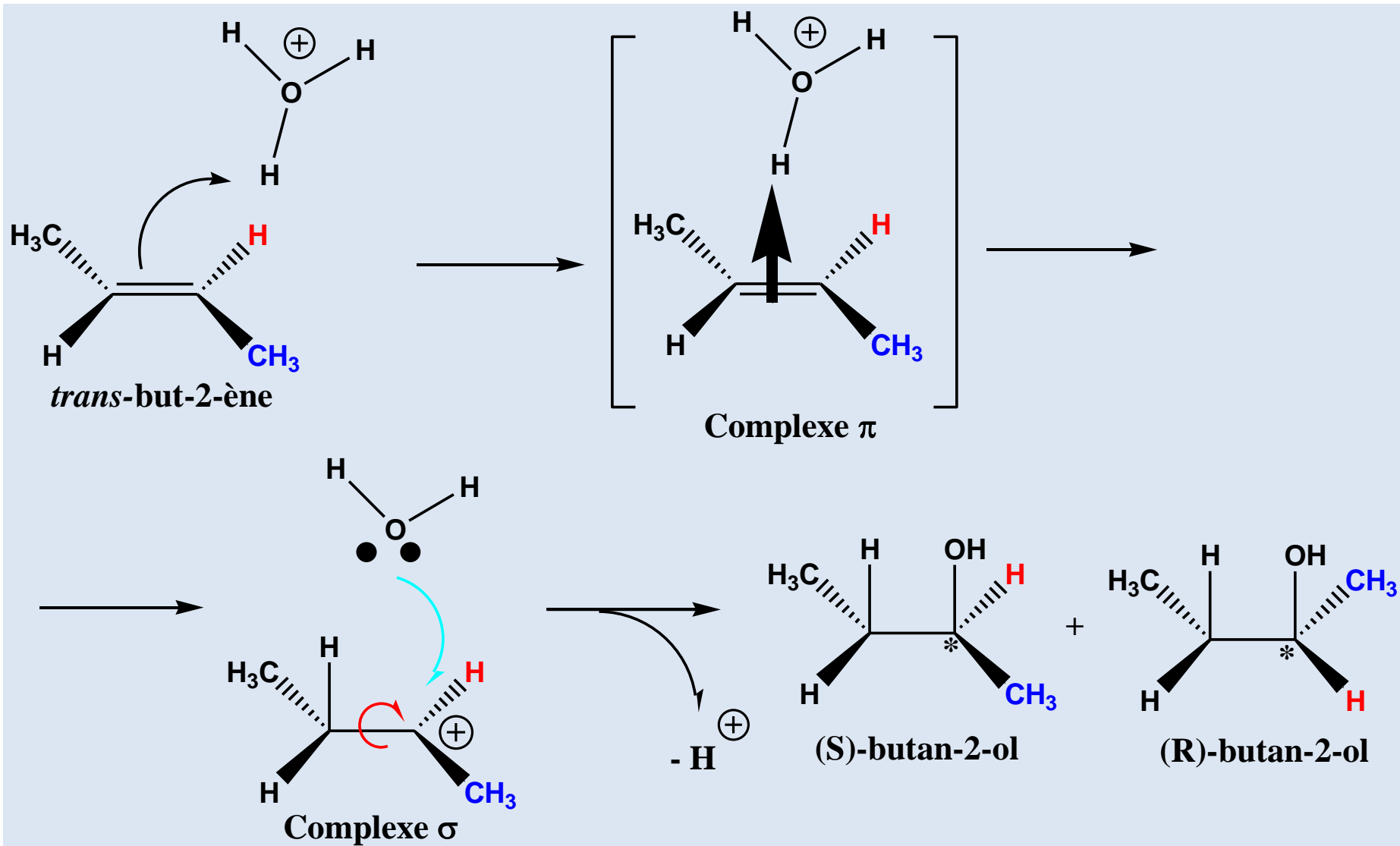
R-(-)-Limonène
Odeur d'orange

Définition de quelques notions utilisées en stéréochimie

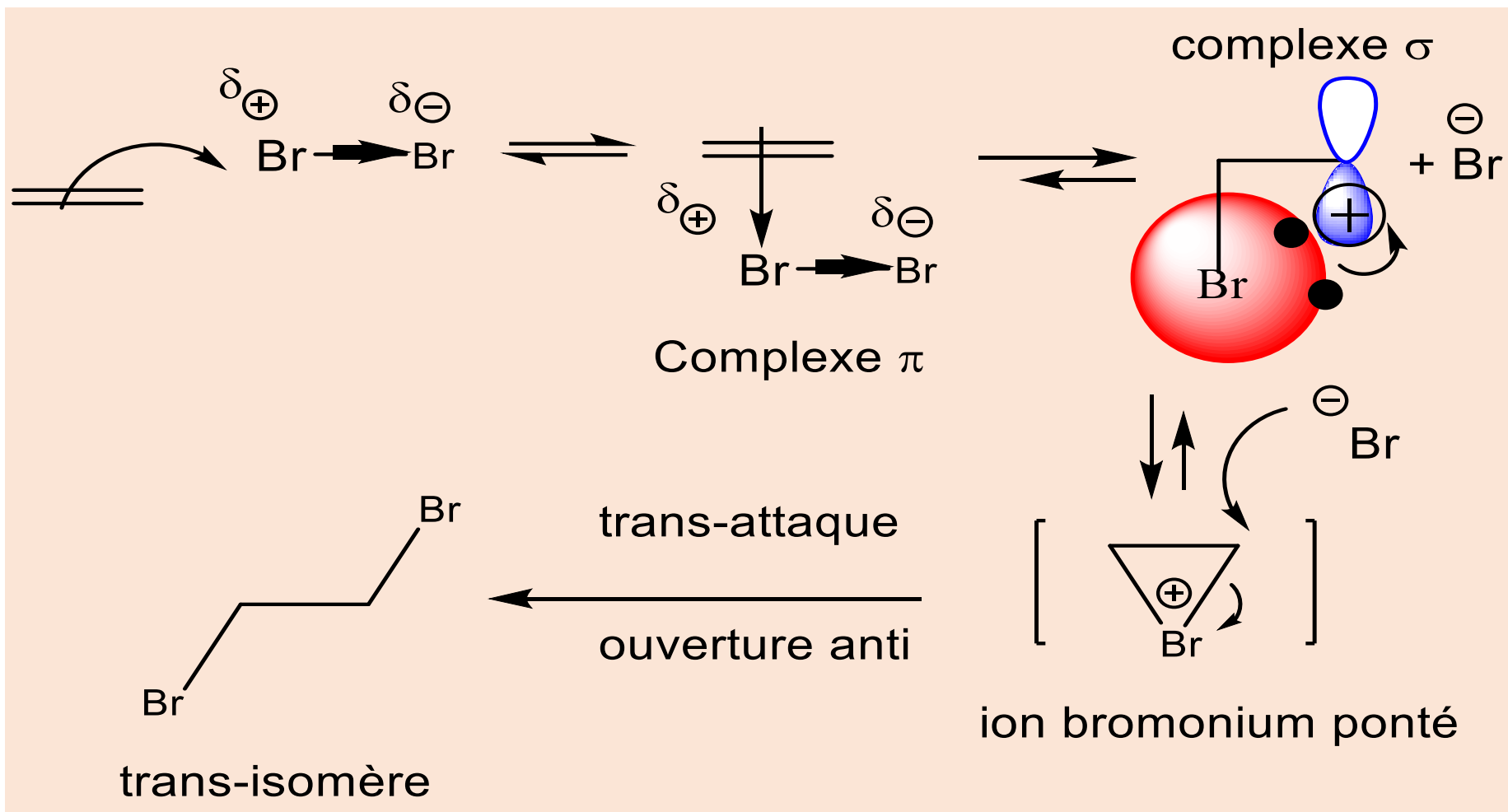
- **Stéréogénéité:** Mode d'apparition de stéréoisomères de configuration (géométriques/optiques).
- **Racémique (racémate):** mélange équimolaire d'une paire d'énantiomères et est optiquement inactif (noté \pm) donc achiral.
- **Racémisation :** C'est la réaction qui permet le passage d'un composé chiral, optiquement actif à un mélange racémique, inactif sur la lumière polarisée rectilignement.
- **Composé méso:** un composé comportant 2 centres chiraux de configurations absolues opposées et un élément de symétrie (axe ou plan de symétrie) et est achiral.
- **Epimères :** diastères qui ne diffèrent que par la configuration absolue au niveau d'un seul C^* .

- **Résolution** d'un racémique est la technique permettant de séparer les deux énantiomères qui le constituent.
- **Réaction stéréosélective** forme un diastéromère majoritaire parmi plusieurs possibles.
- **Réaction stéréospécifique** fournit un stéréoisomère unique dont la stéréochimie dépend du substrat de départ au nombre de stéréoisomères possibles.
- **Réaction régiosélective** favorise la formation d'un produit majoritaire à partir d'un site réactionnel parmi d'autres possibles.
- **Réaction régiospécifique** favorise la formation d'un seul produit à partir d'un site réactionnel parmi d'autres possibles.

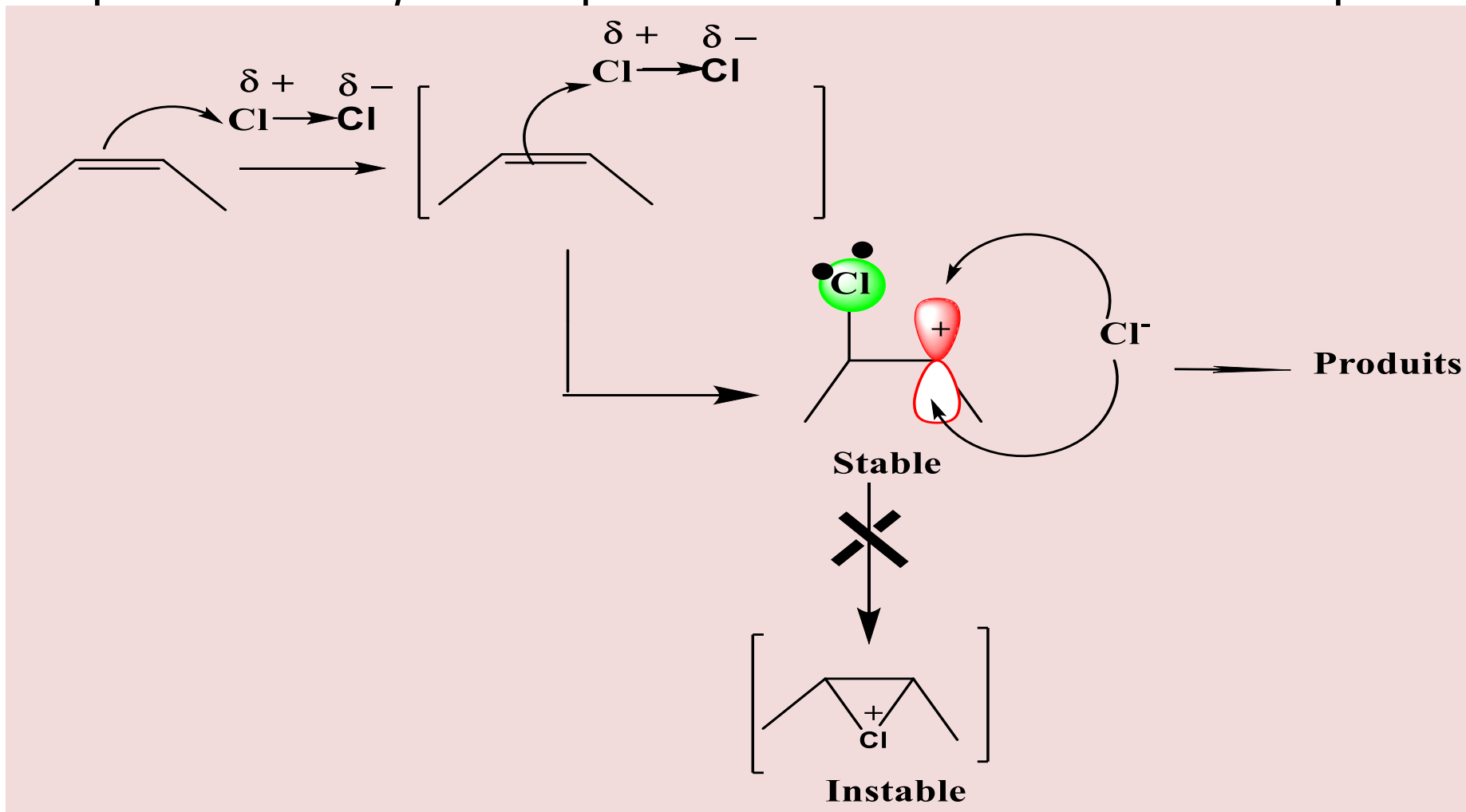
Exemple 2 de AE: Addition de H₂O (hydratation) en milieu acide



Exemple 3 de AE : addition de Br₂ (dibromation - trans-A_E diastéréospécifique)

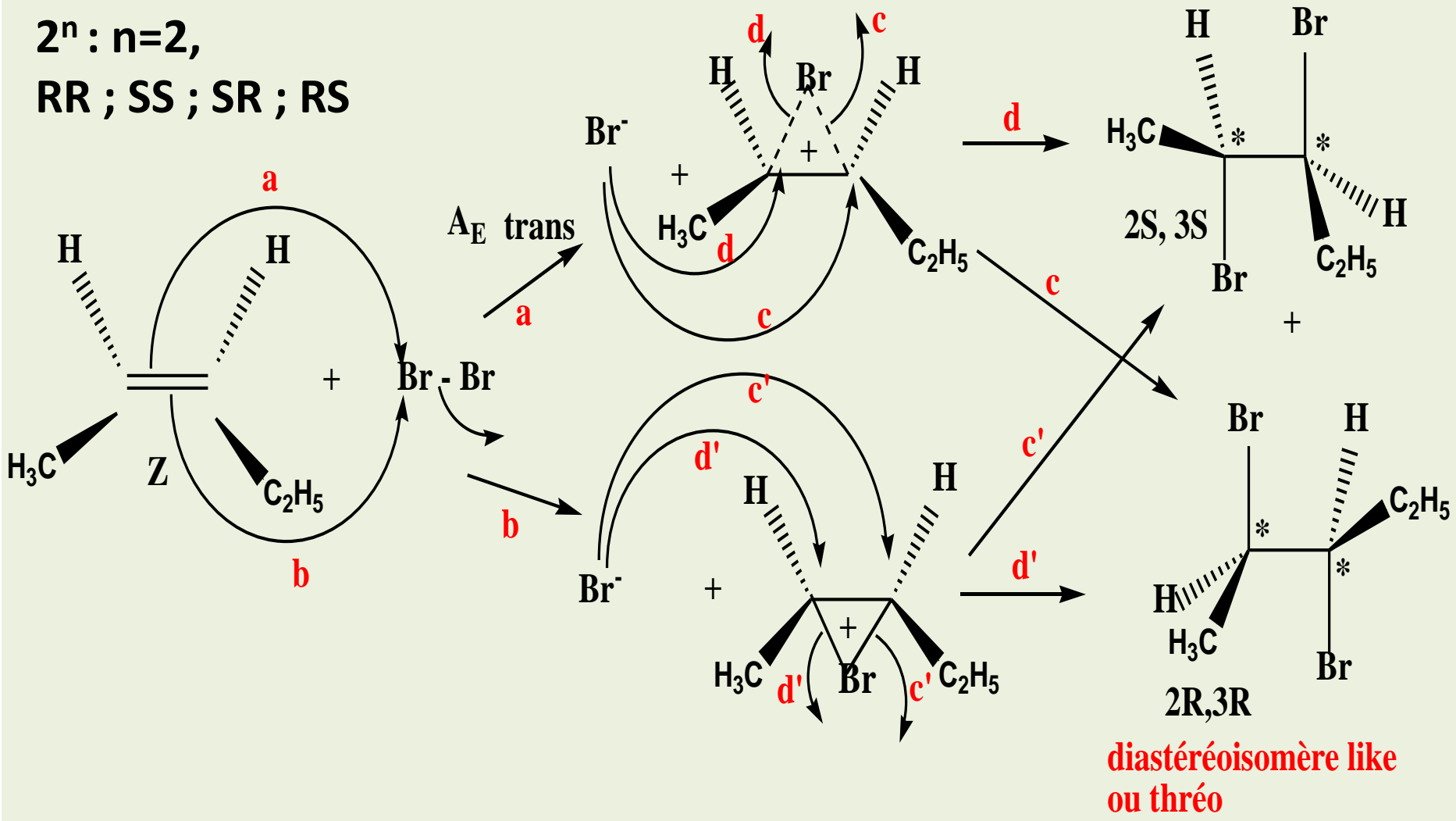


Remarque: dans l' A_E de Cl_2 (dichloration), l'ion chloronium ponté instable (Cl^+ petite taille) se transforme en carbocation classique le plus stable. Il y a donc perte de l'information stéréochimique.

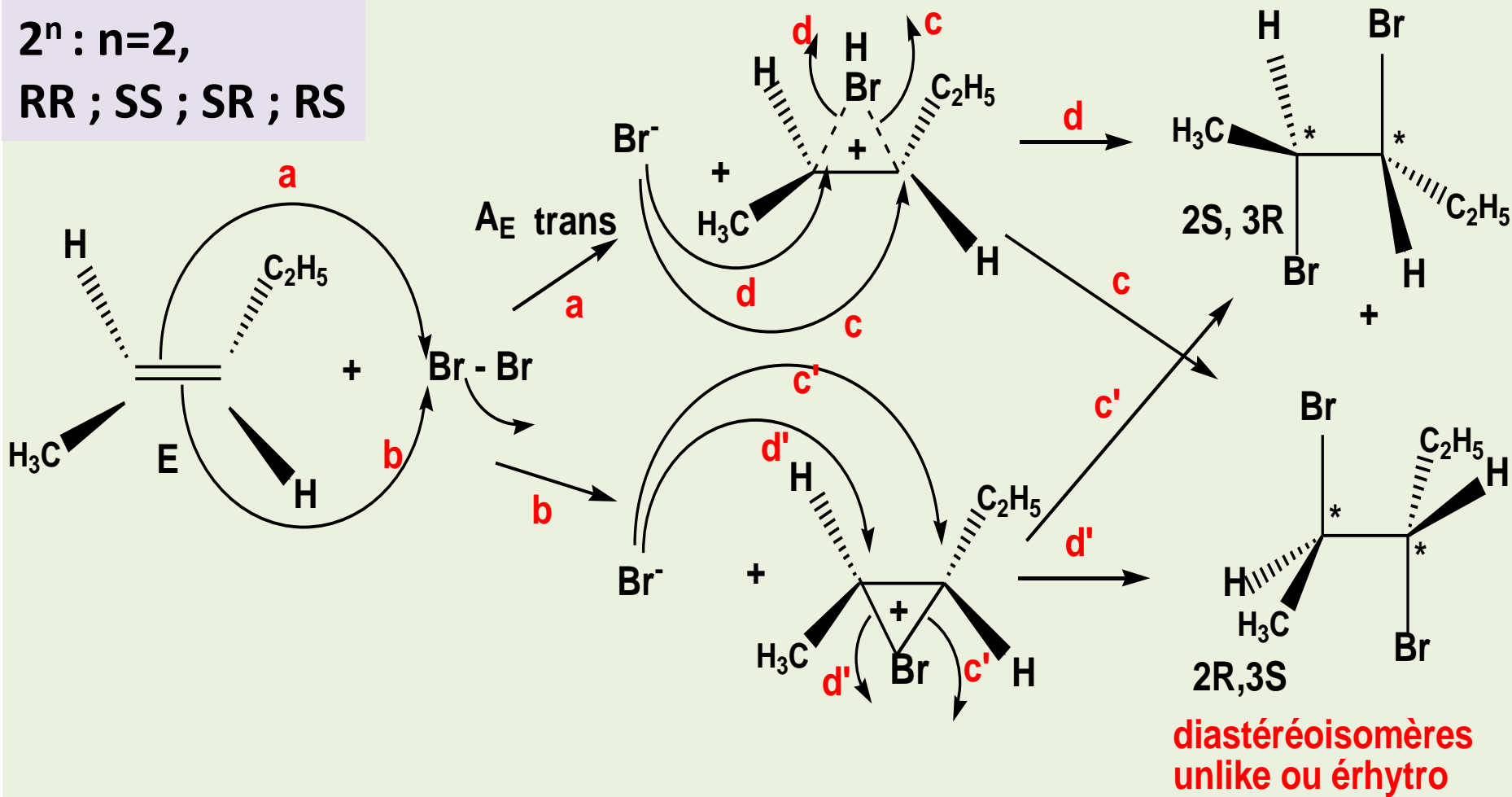


Cas du pent-2-ène : A_E diastéréospécifique

$2^n : n=2,$
 $RR ; SS ; SR ; RS$



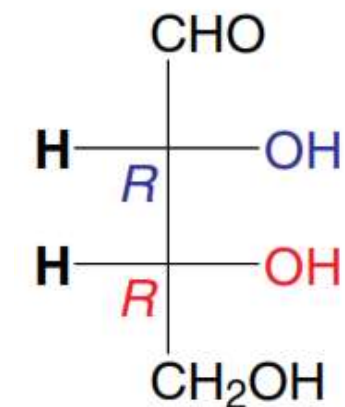
$2^n : n=2,$
 RR ; SS ; SR ; RS



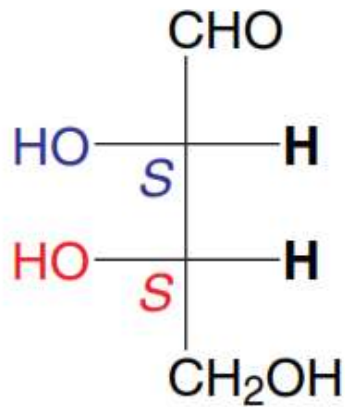
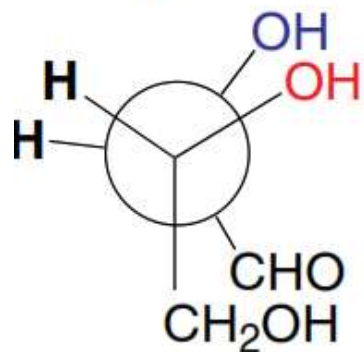
La *trans*-bromation des dias- **E** et **Z** conduit respectivement à un **racémique unlike** et un **racémique like (racémisation)**

□ Diastéréoisométrie Erythro / Thréo

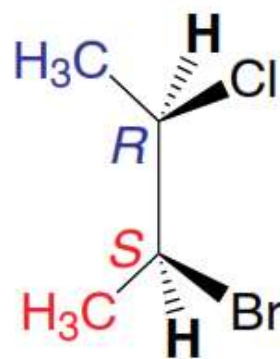
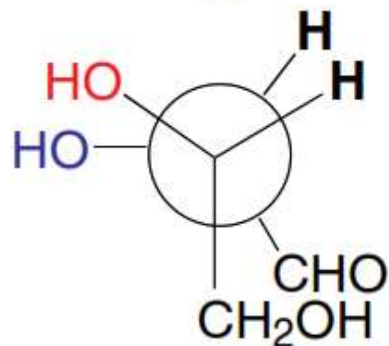
Le préfixe « **érythro** » est donné aux couples d'énantiomères qui ont deux **C*** adjacents portant **2** groupes **identiques**, et qui ont des conformations **éclipsées** dans lesquelles au moins 2 substituants identiques superposent (superposition maximale):



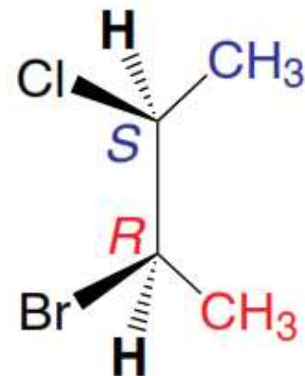
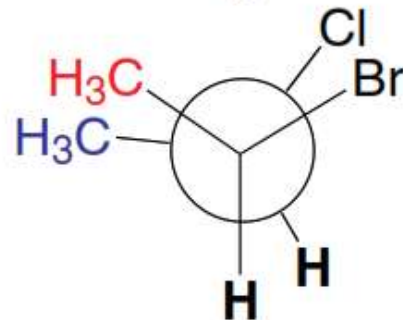
A



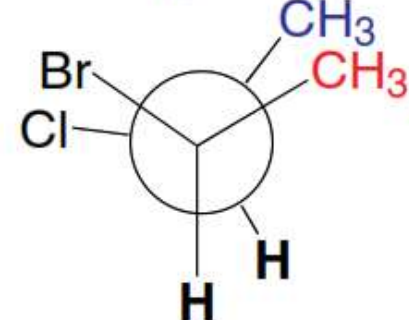
B



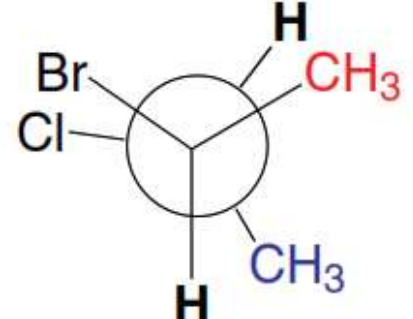
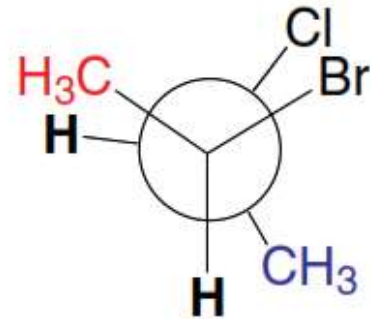
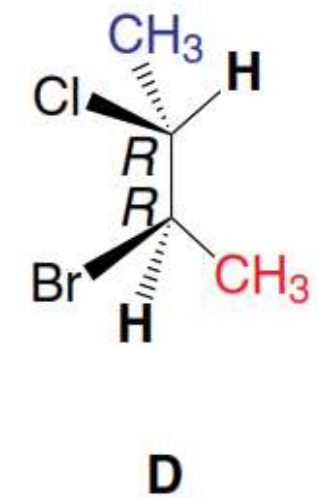
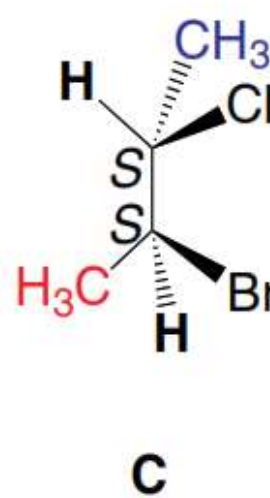
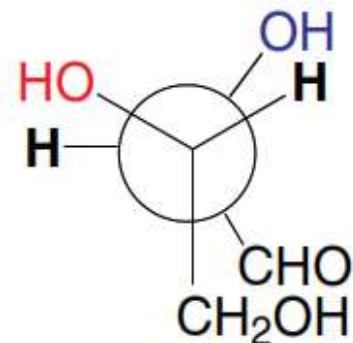
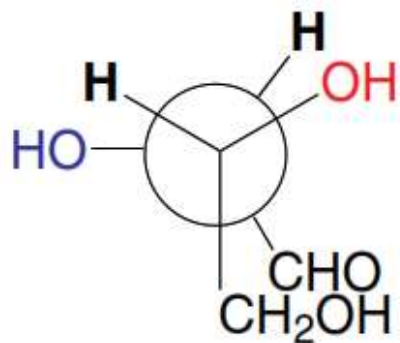
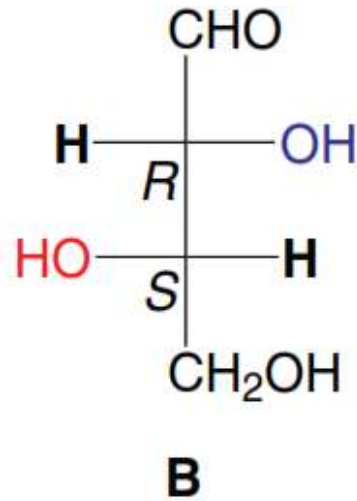
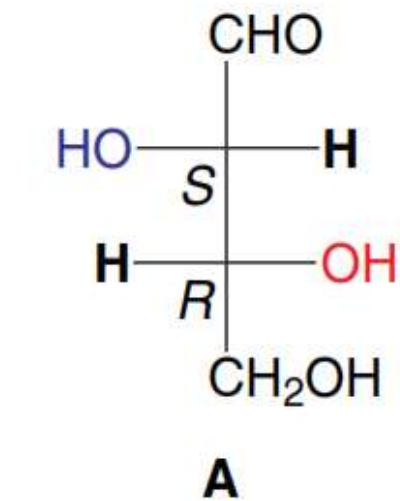
C



D

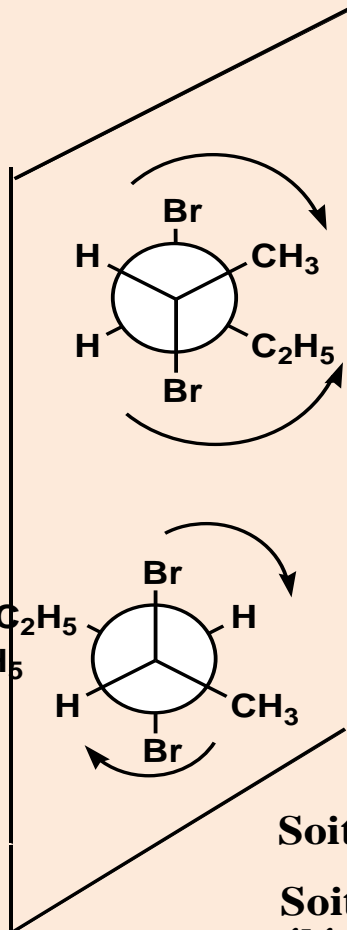
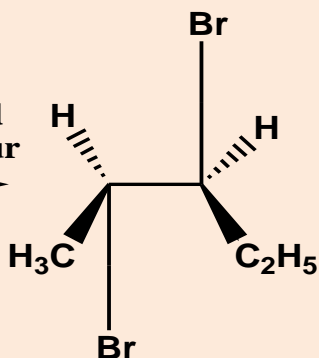


Le préfixe « **thréo** » est donné aux couples d'énantiomères qui ont de **C*** adjacents portant **2** groupes identiques, et qui ont des conformations éclipsées dans lesquelles il n'y a pas de superposition des substituants identiques :



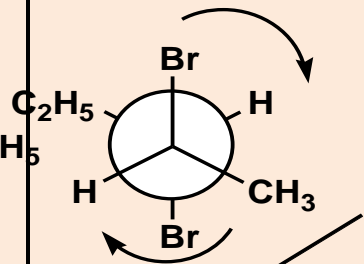
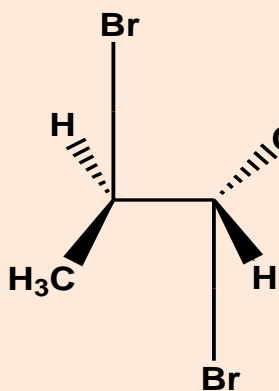
Selon Newman

Sens du regard de l'observateur



Thréo

Selon les règles CIP, les sens de rotation sur chaque C* sont contraires.

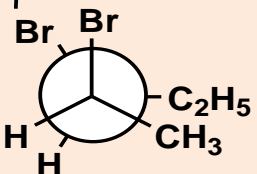


Selon les règles CIP, les sens de rotation sur chaque C* sont identiques:

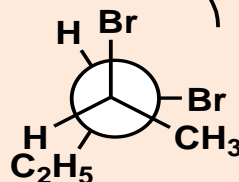
Soit Erythro

Soit Méso si la molécule présente un élément de symétrie.

Conformères éclipsés



Erythro
Superposition maximum de 2 substituants identiques au moins liés aux C*

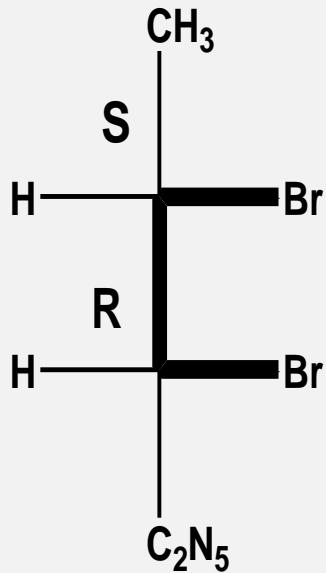


Thréo
Superposition minimum des substituants identiques liés aux C*

Remarques:

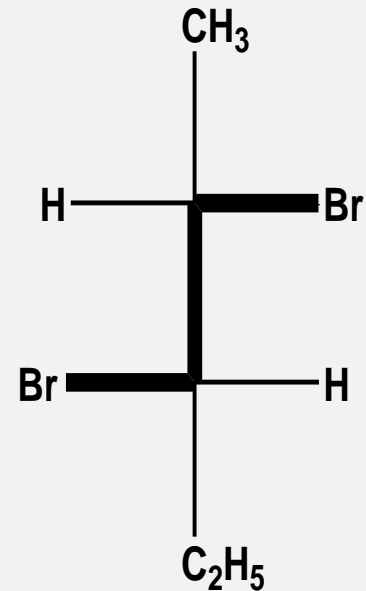
- *Il est faux de croire que l'isomère Erythro correspond nécessairement au couple (S,S) ou (R,R).*
- *Il est faux de croire que l'isomère Thréo correspond nécessairement au couple (R,S) ou (S,R).*
- *Pour connaître la diastéréoisomérisation Erythro/Thréo, il n'est pas nécessaire de déterminer la configuration absolue des C*.*
- *Selon la nomenclature internationale (IUPAC), la stéréodescription Erythro/ Thréo est remplacée par la dénomination **like/ unlike**, plus simple et facile à définir.*

Selon Fischer



Erythro

Au moins 2 substituants identiques des C* disposés du même côté de la liaison C*-C*

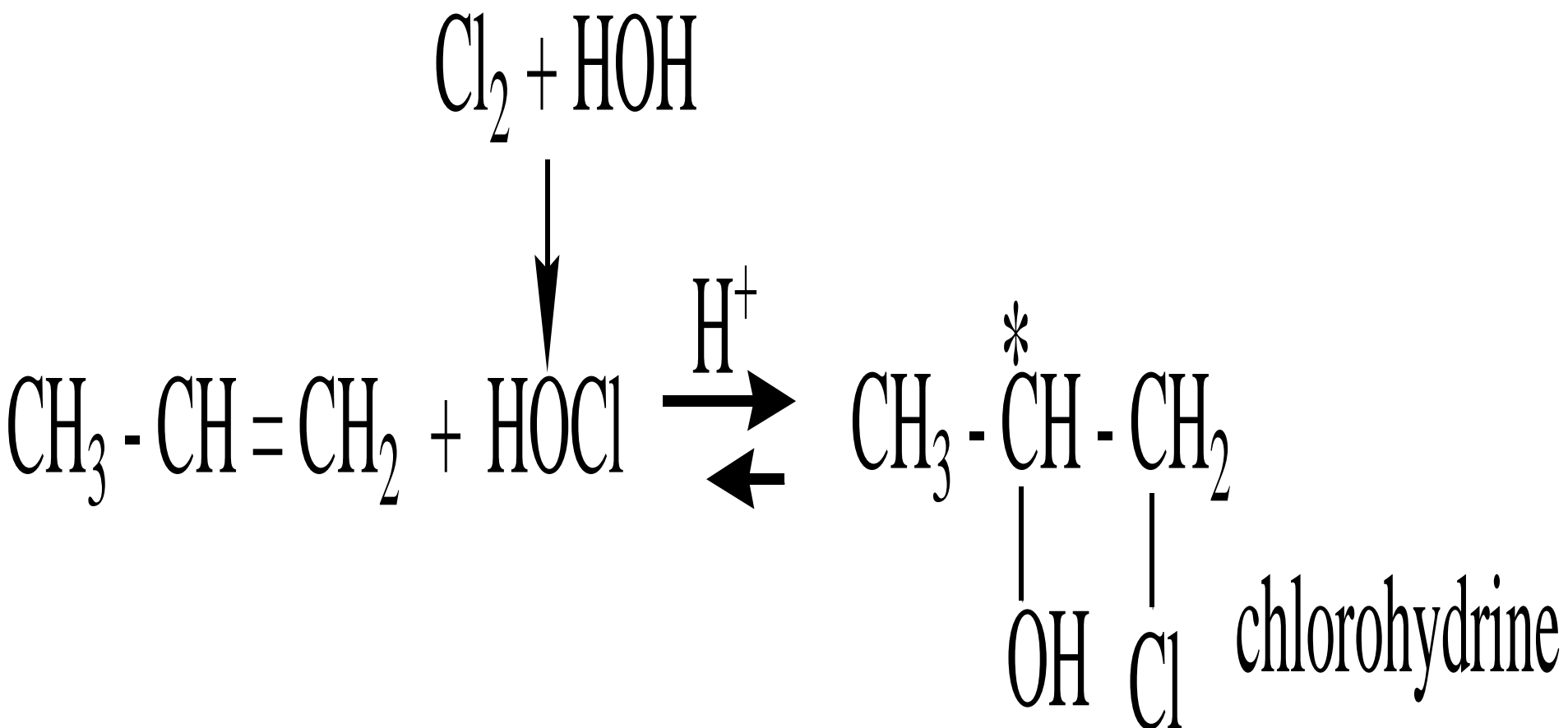


Thréo

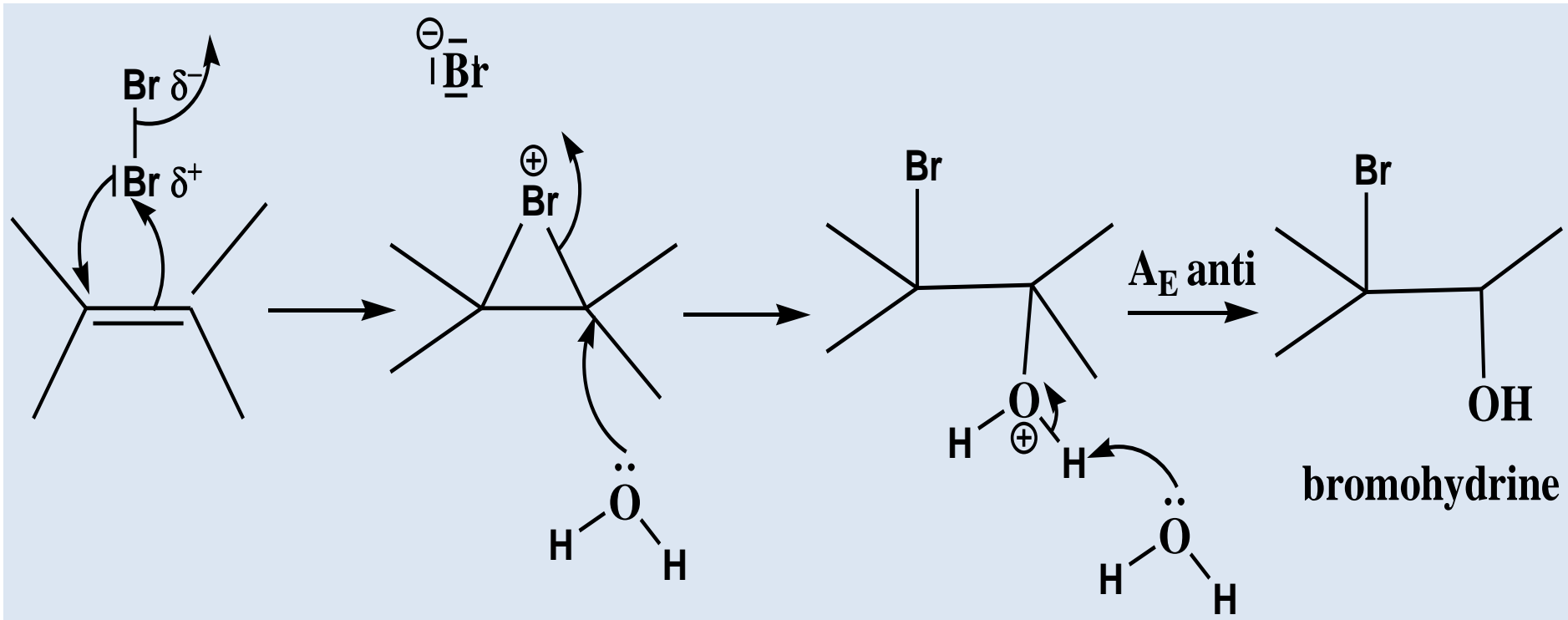
Au moins 2 substituants identiques des C* disposés de part et d'autre de la liaison C*-C*

Exemple 4 de A_E : additon de HOX (acide hypohalogéneux)

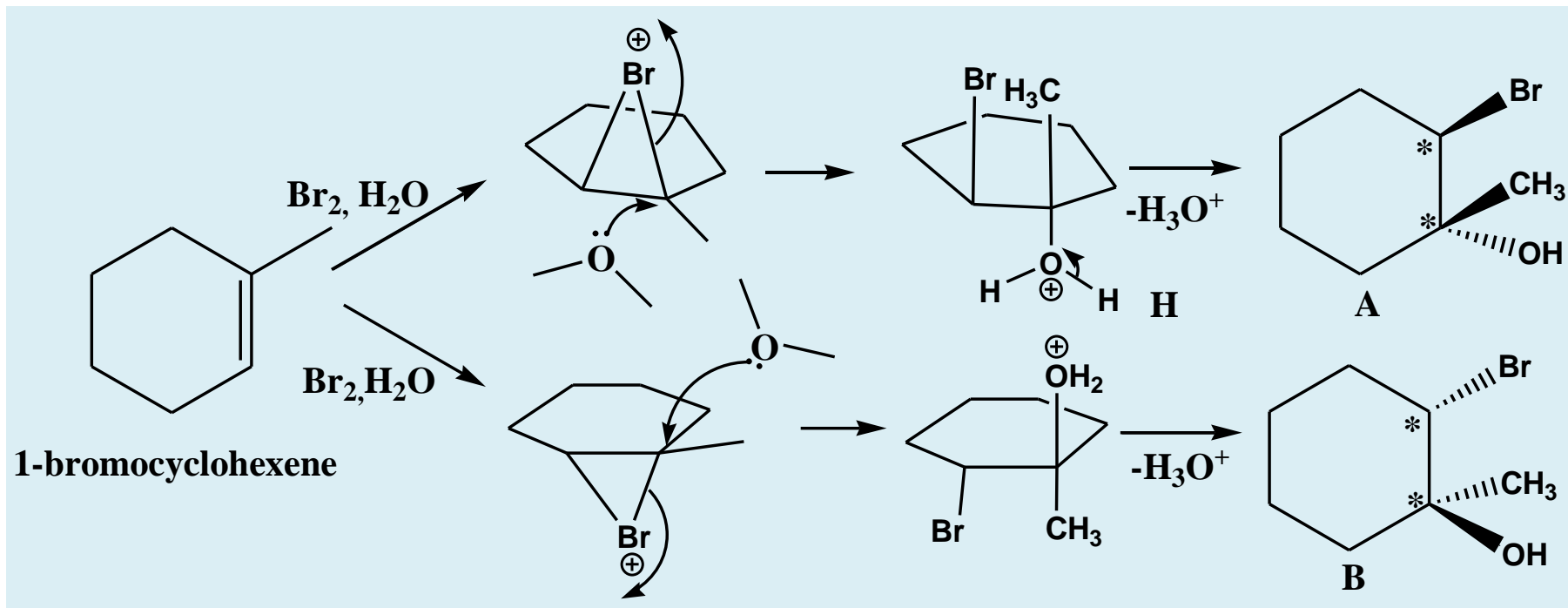
Cas de HOCl (acide hypochloreux)



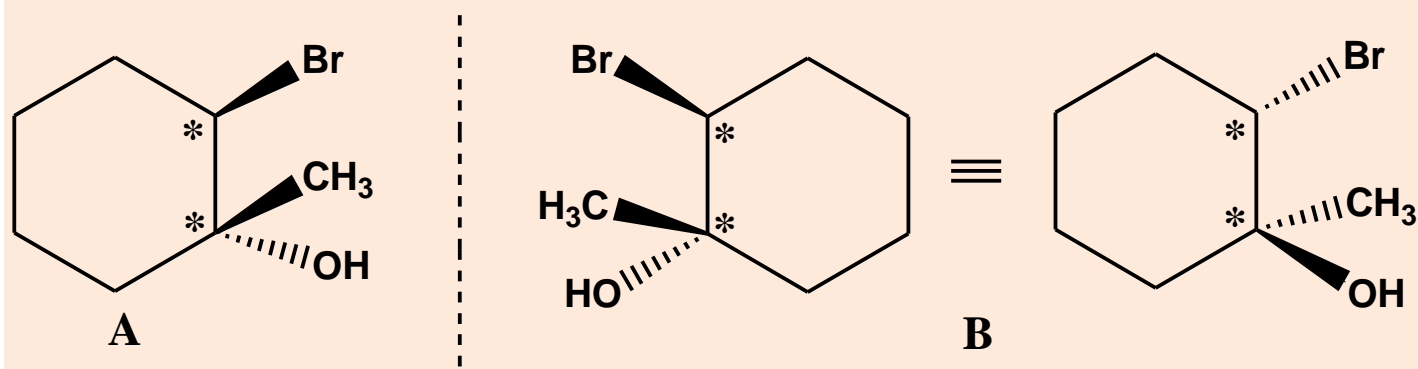
Cas de HOBr (acide hypobromeux)



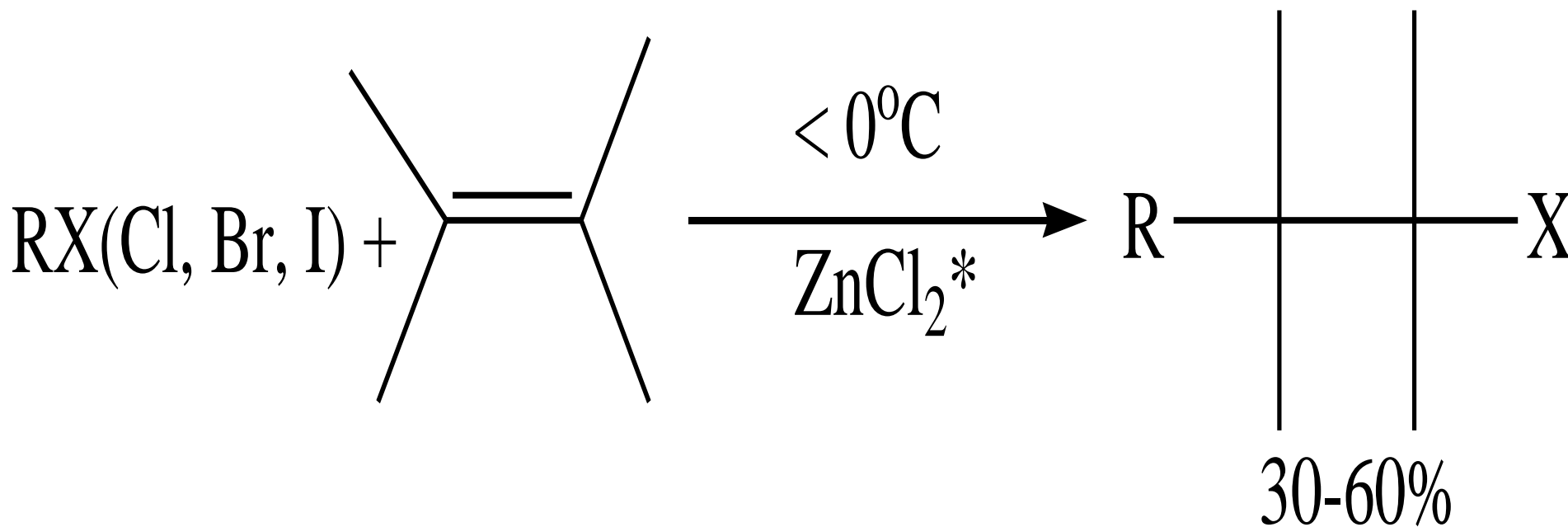
Exemple (*stéréochimie: AE en anti*):



A et B sont énantiomères :



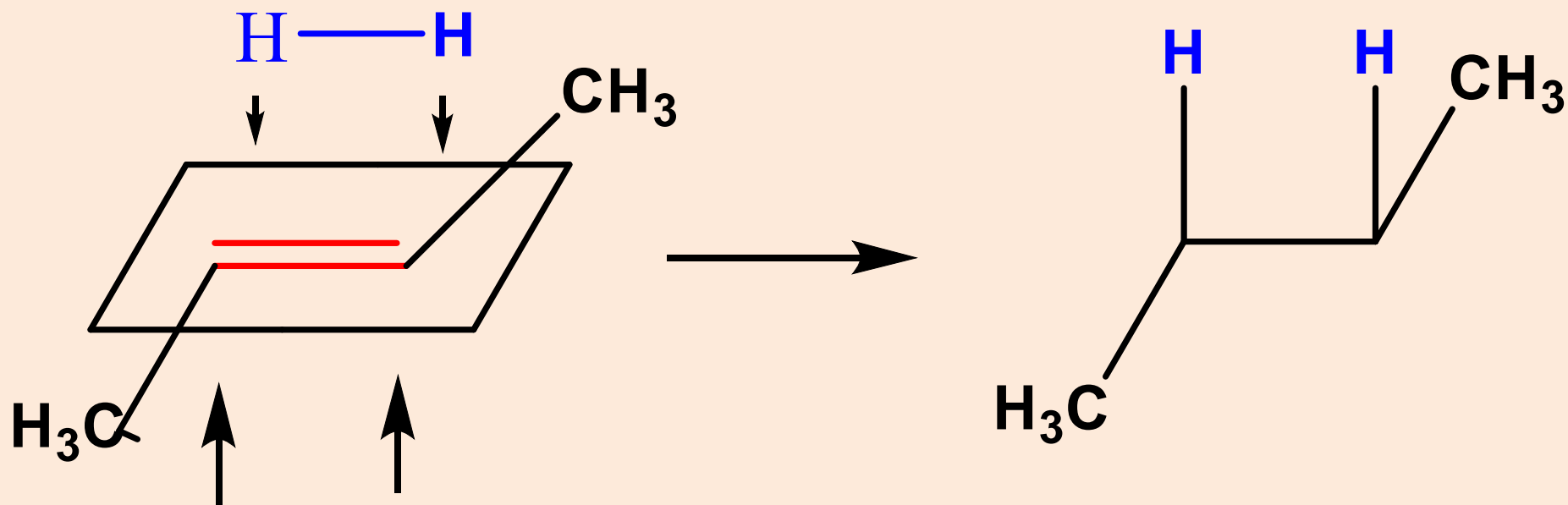
Exemple 5 de A_E : Addition de RX (halogénoalcane RX)



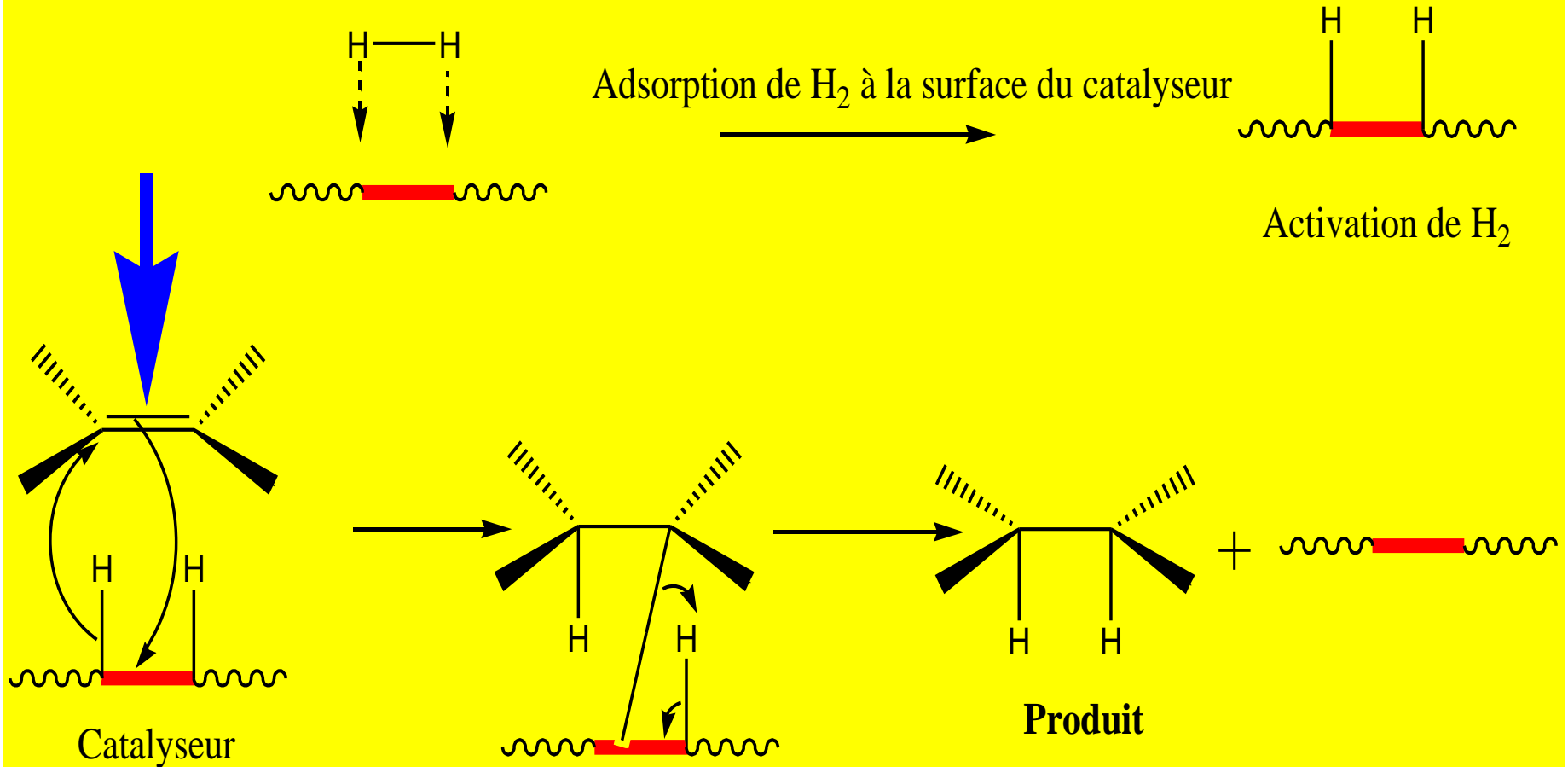
*ZnO, MgO, PbO, AlCl_3 , FeCl_3 , HgCl_2

Remarque: la réaction est de type MARKOVNIKOV

Exemple 6 de A_E : Cis-addition catalytique de H_2 (Hydrogénation). Réduction.



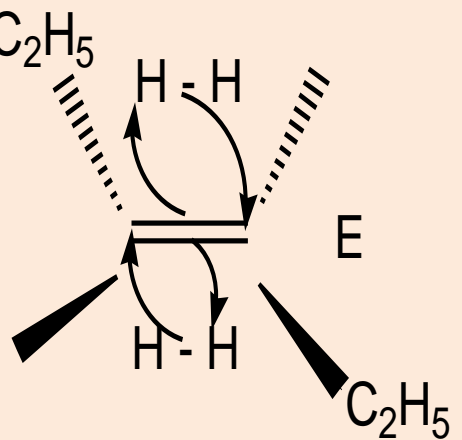
MECANISME: ADDITION APOLARE



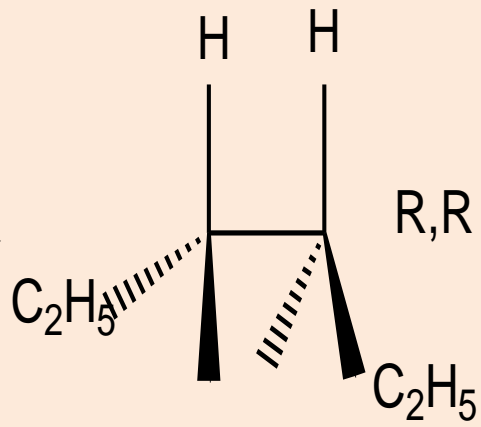
Adsorption du substrat à la surface du catalyseur
suivie d'une désorption du composé après fixation de H

Hydrogénation *Cis*- (ou *syn*) addition diastéréospécifique.

$2^n : n=2,$
RR ; SS ; SR ; RS

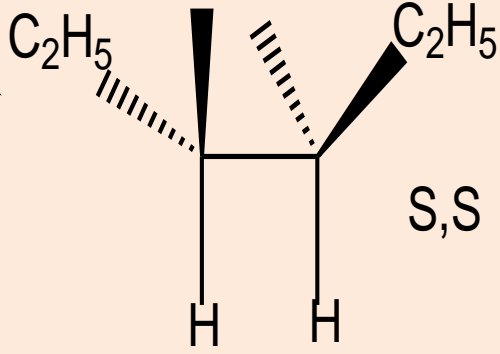


par le haut



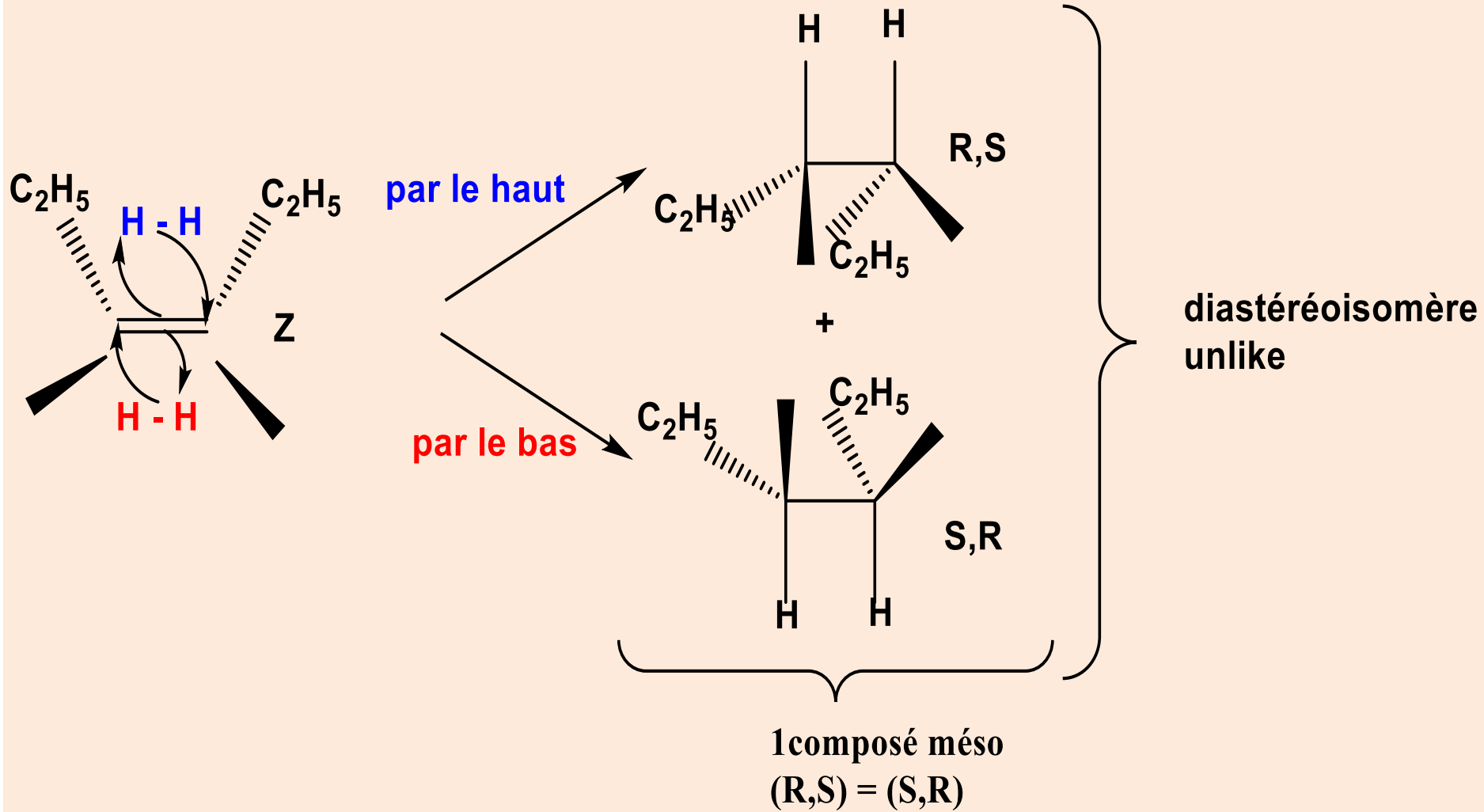
+

par le bas



diastéréoisomères
like

Enantiomères
(Racémisation)



Remarque : stéréochimie dépend de celle de l'alcène initial

- le dia- (E) conduit au racémique *like*
- le dia- (Z) conduit au dia- *méso*

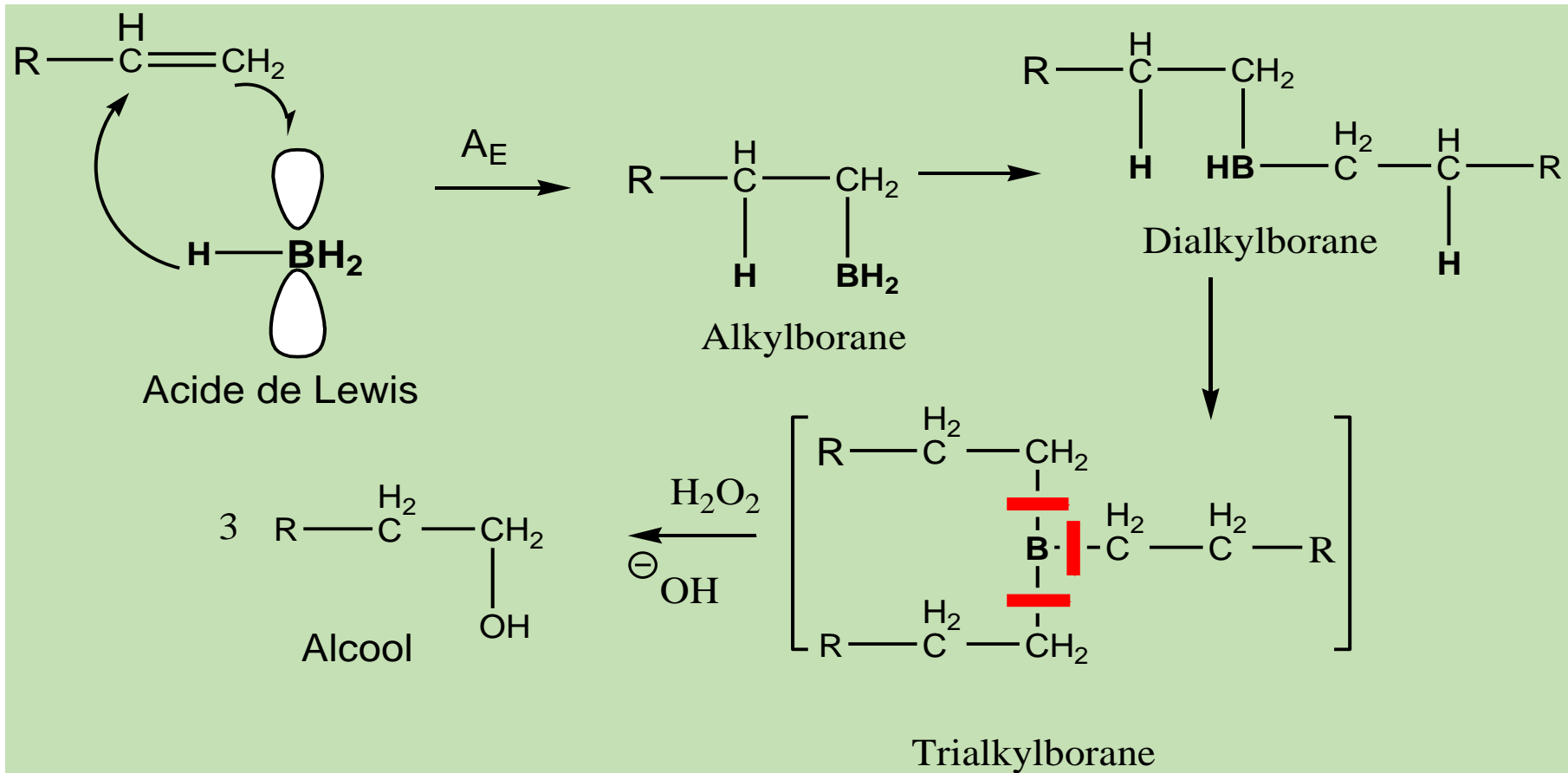
Exemple 7 de A_E : *Cis*-addition de boranes (BH_3) (Hydroboration)

C'est une *cis*-(syn) addition de la liaison **B-H** sur la **C=C**,
régiosélective (on forme l'alcool le moins substitué, car **B**
puis **OH** sont fixés majoritairement sur le C le moins
encombré de la C=C de type **anti-MARKOVNIKOV**;

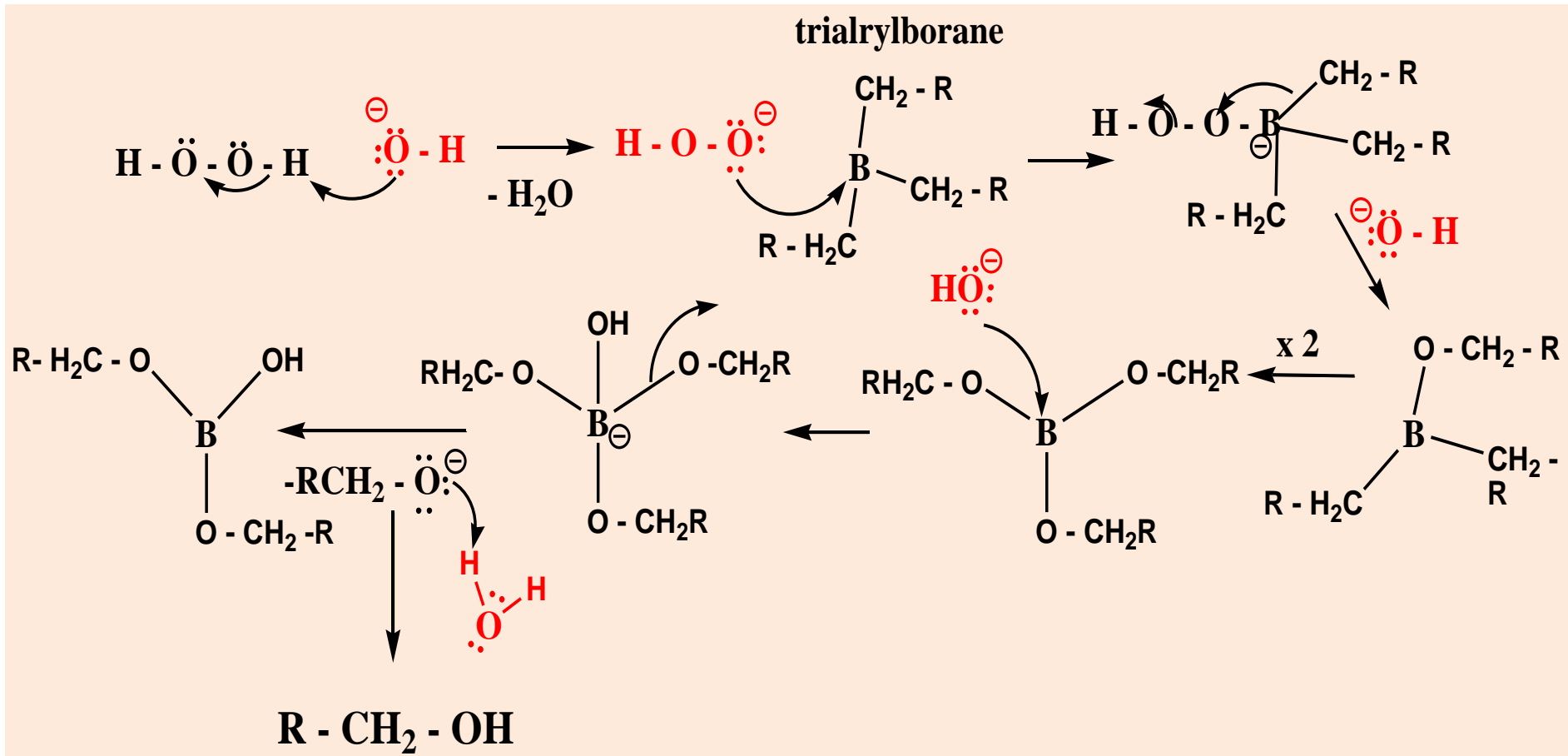
diastéréospécifique (**stéréospécifique**) si la
stéréochimie du produit dépendant de celle de l'alcène
initial

Familles	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
périodes ↓ 1	1,008 1 H							4 2 He
2	6,94 3 Li	9,01 4 Be	10,81 5 B	12,01 6 C	14,01 7 N	16 8 O	19 9 F	20,18 10 Ne
3	22,99 11 Na	24,31 12 Mg	26,98 13 Al	28,09 14 Si	30,97 15 P	32,06 16 S	35,45 17 Cl	39,95 18 Ar

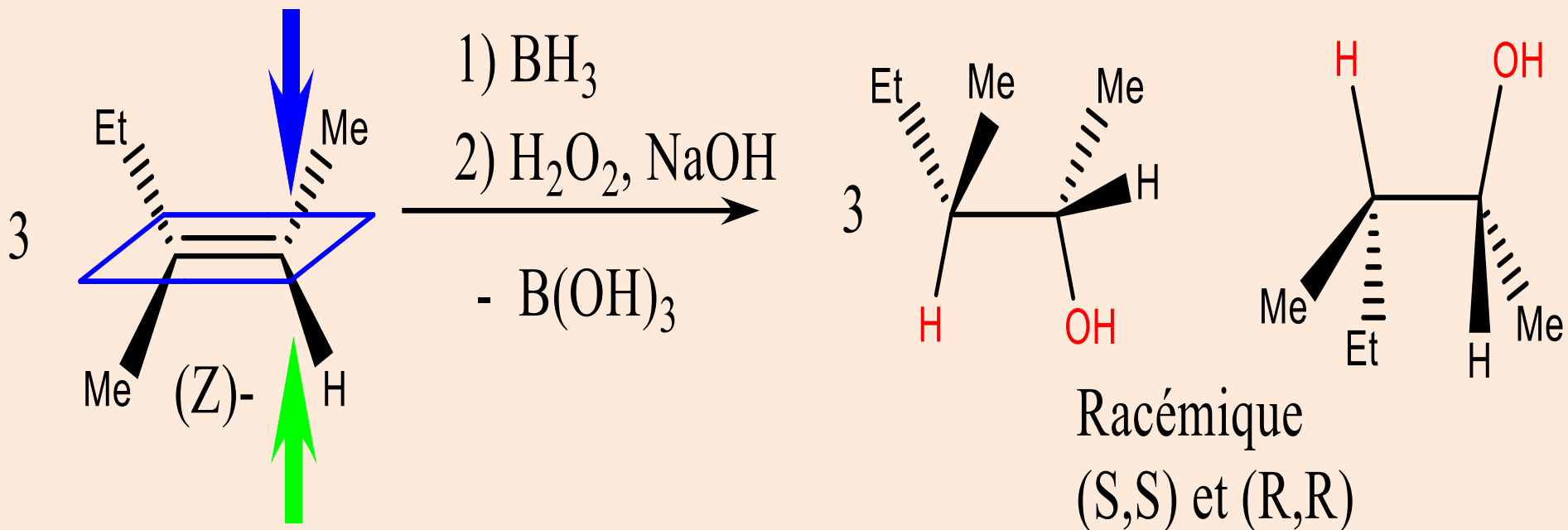
Mécanisme



Mécanisme :



AE *cis*- addition de BH₃

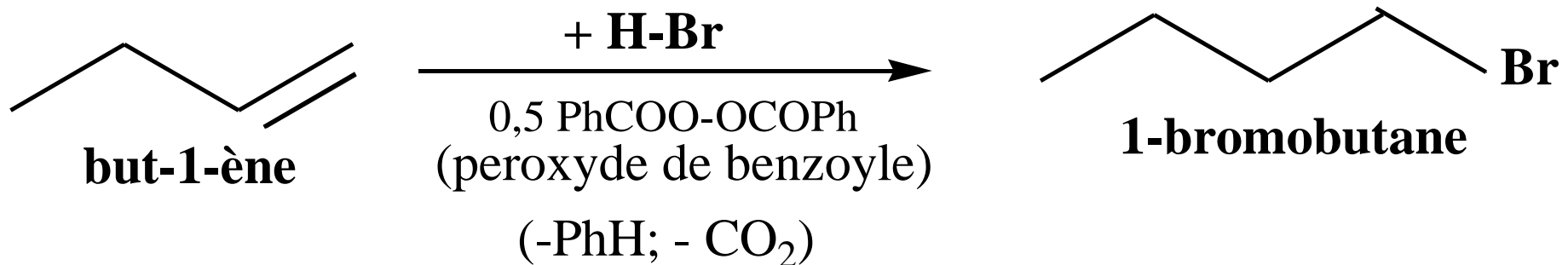


Z \longrightarrow Racémique (R,R) et (S,S)

E \longrightarrow Racémique (R,S) et (S,R)

□ Addition radicalaire (A_R) régiosélective de HBr en présence de peroxyde ($ROOR'$): effet-KARASCH-MAYO (anti-MARKOVNIKOV)

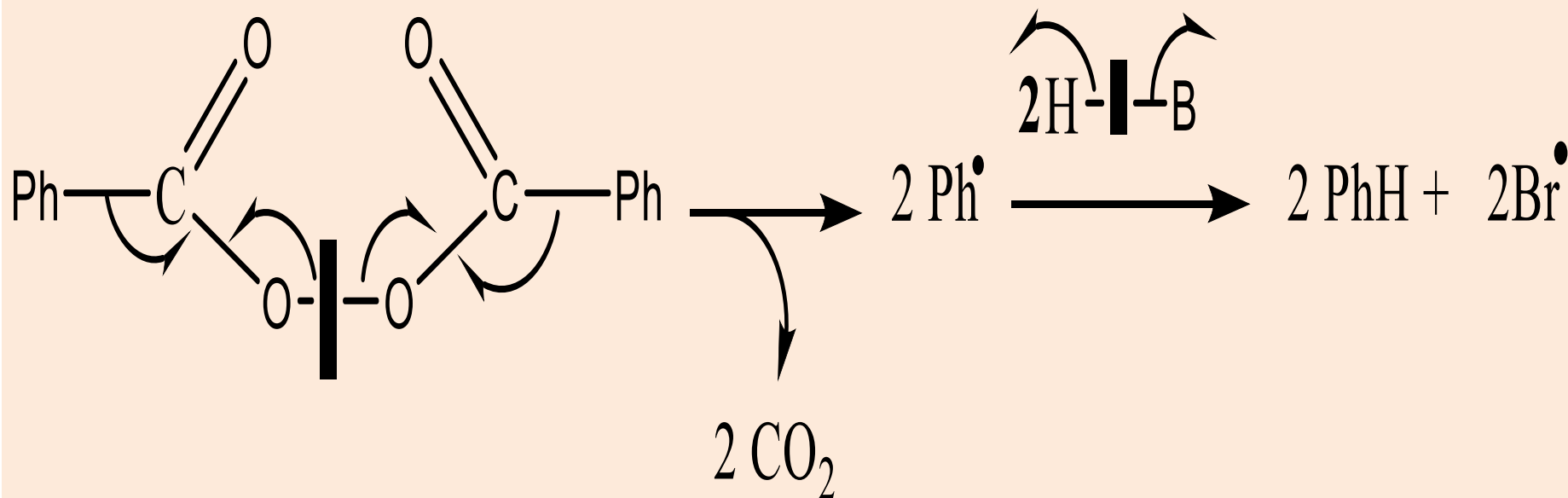
En 1939, M. Karash et F. Mayo (Université de Chicago) ont montré que le sens d'addition du H-Br aux alcènes peut aller à l'encontre de la règle de Markovnikov si la réaction est effectuée en **présence de peroxydes** (bons initiateurs de réactions radicalaires en chaîne). Lorsque le but-1-ène réagit avec HBr en présence de R-O-O-R, il se forme du 1-bromobutane :



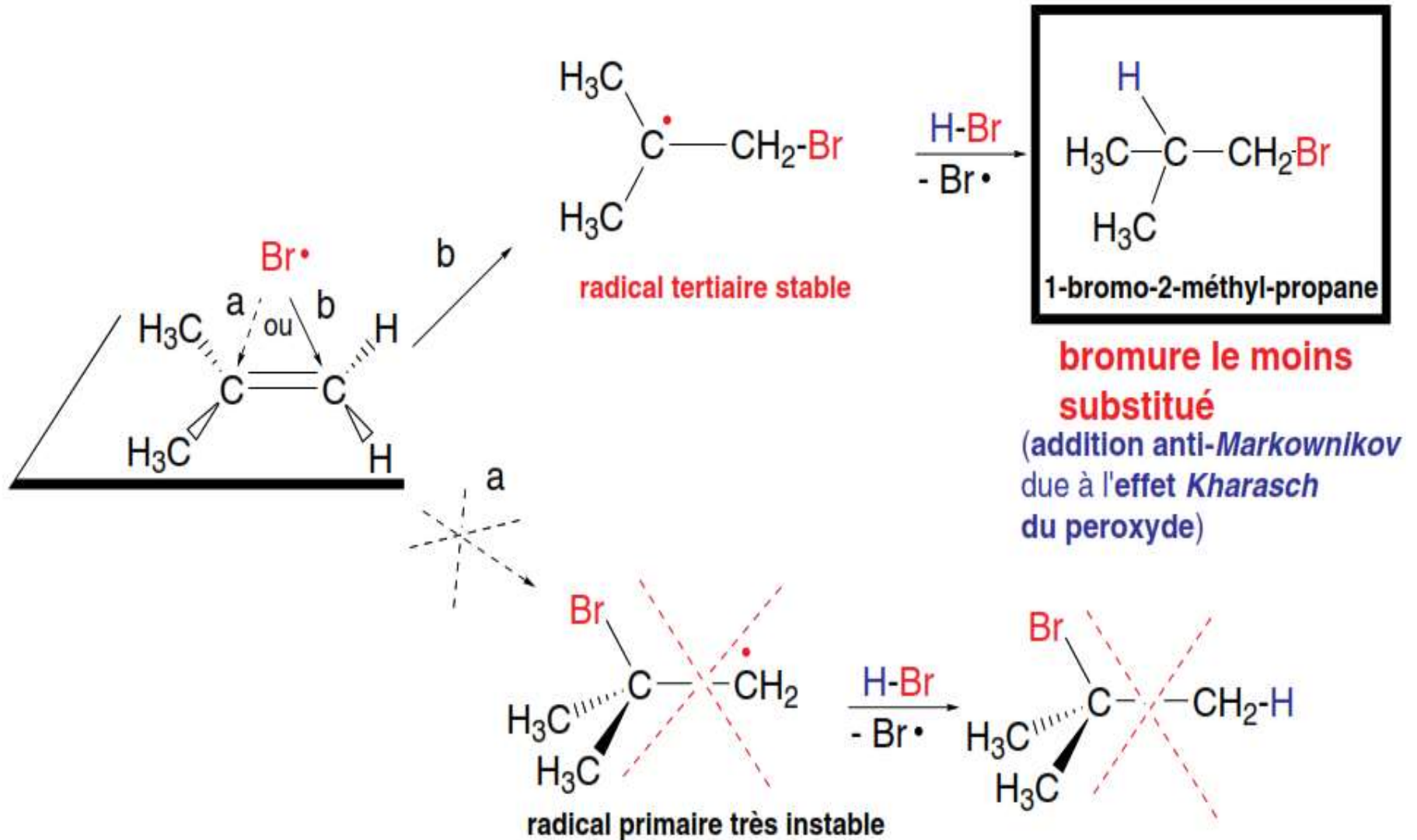
Mécanisme A_R en chaîne

- Phase d'initiation

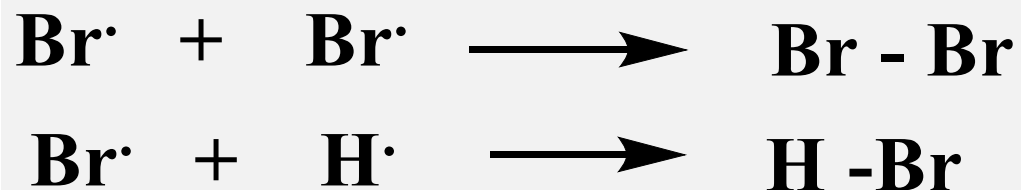
La liaison faible (–O–O–) des peroxydes se rompt facilement de manière homolytique.



• Phase de propagation



- phase de terminaison : recombinaison de radicaux

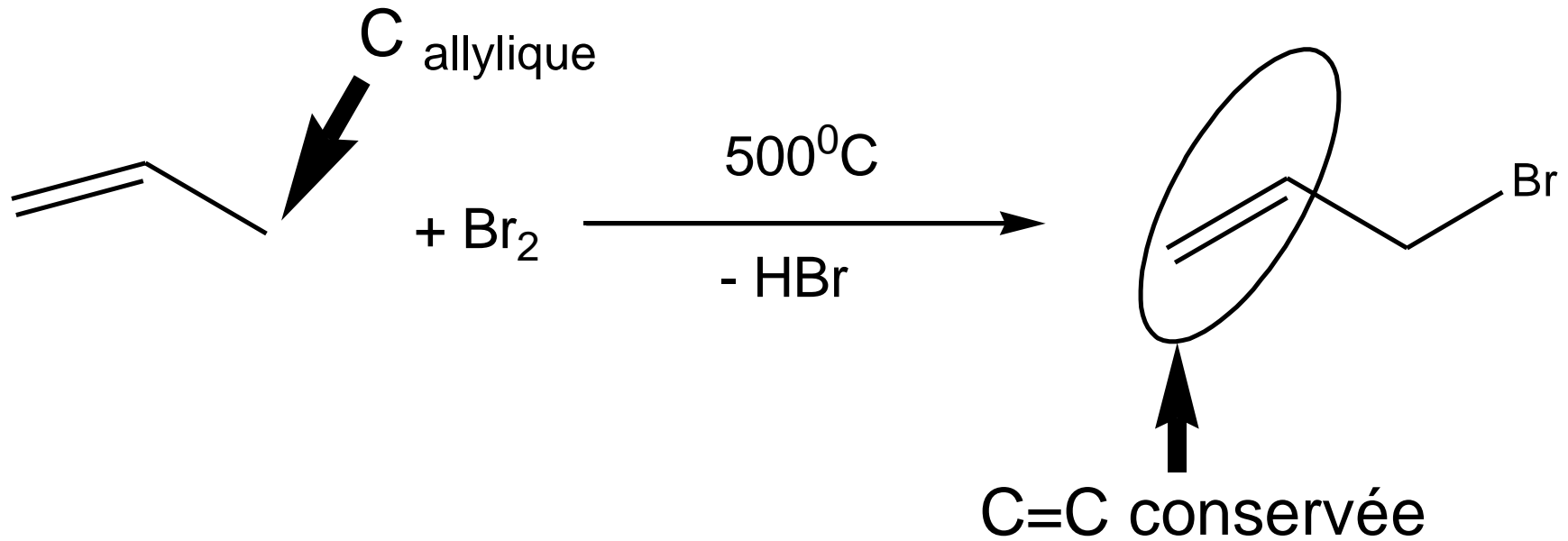


Effet-KHARASH-MAYO est observé:

ou Br^\cdot se fixe sur C moins substitué
 H^\cdot se fixe sur C plus substitué

- réaction impossible avec H-Cl et H-I

□ Substitution radicalaire (S_R) sur un C allylique (C en position α de la double liaison C=C)



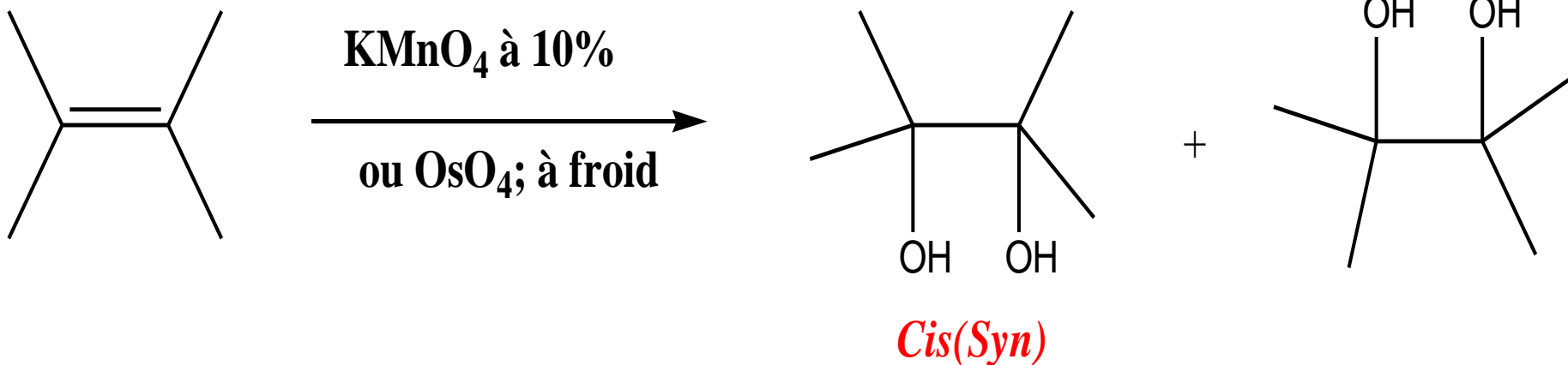
La réaction est **chimiosélective** car entre la C=C et le C allyle, elle exerce une préférence sur le C en position allyle. La *chimiosélectivité* - différents types de réactivités possibles pour une molécule, tandis que la *régiosélectivité* - site de réactivité sur une

Réactions d'oxydation

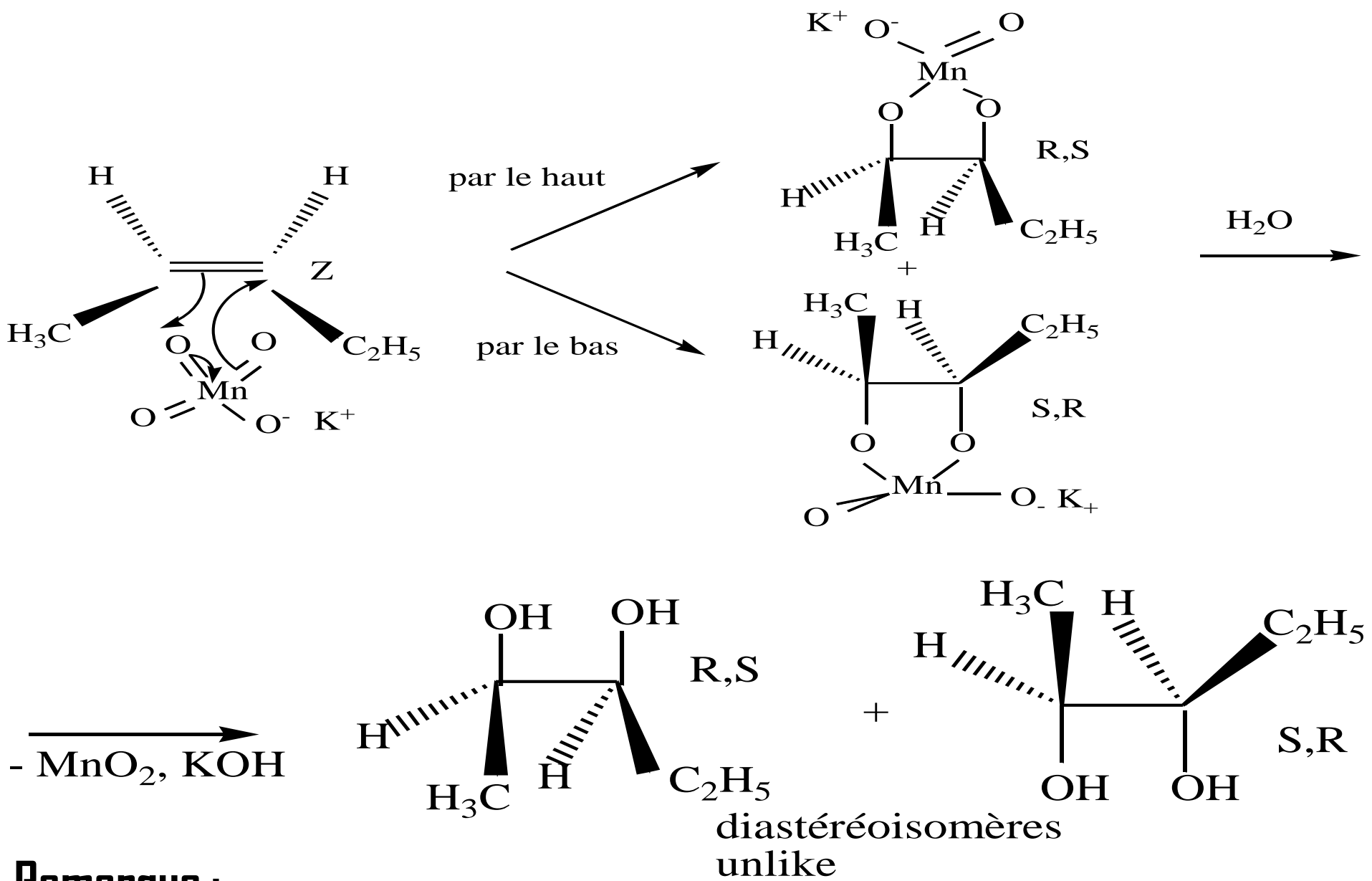
Sous l'effet de divers oxydants, la double liaison C=C peut s'ouvrir (**oxydation ménagée ou douce**) ou se couper (**oxydation brutale/ dure**) pour donner dans chaque cas des composés organiques oxygénés.

□ Oxydations ménagées de la C=C:

1. *Cis* (ou *Syn*)-dihydroxylation (réaction de WAGNER)



Réaction stéréospécifique (diastéréospécifique)



Remarque :

l'alcène dia-(E) conduit au **racémique glycols like**

L'alcène dia-(Z) conduit au **racémique glycols unlike**.

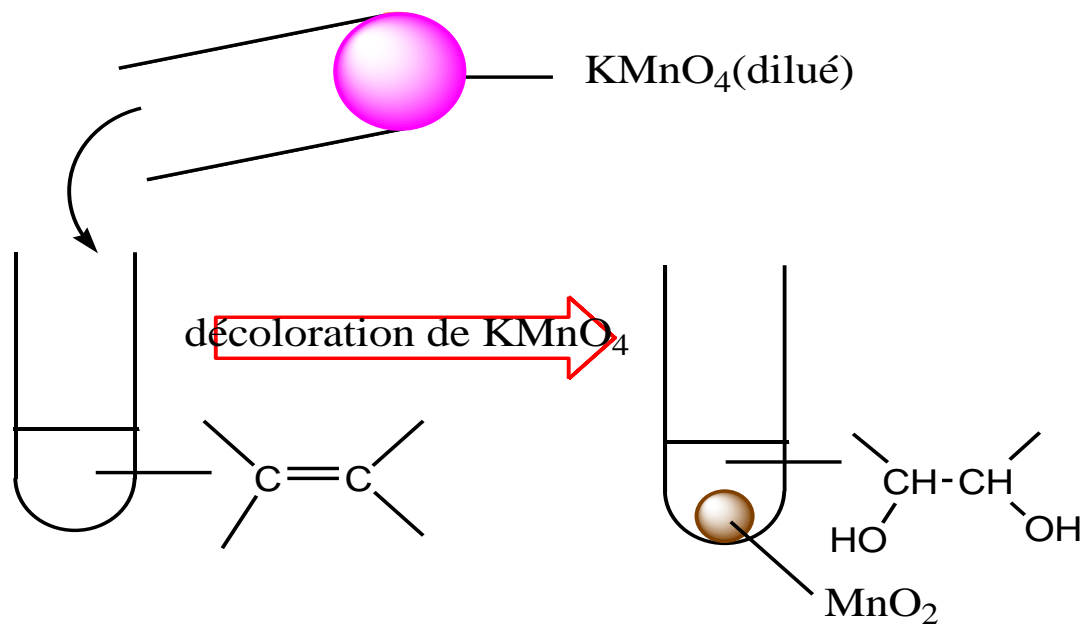


Egor Egorovitch **WAGNER** (1849-1903)

Chimiste Russe/ Prof. des univ.

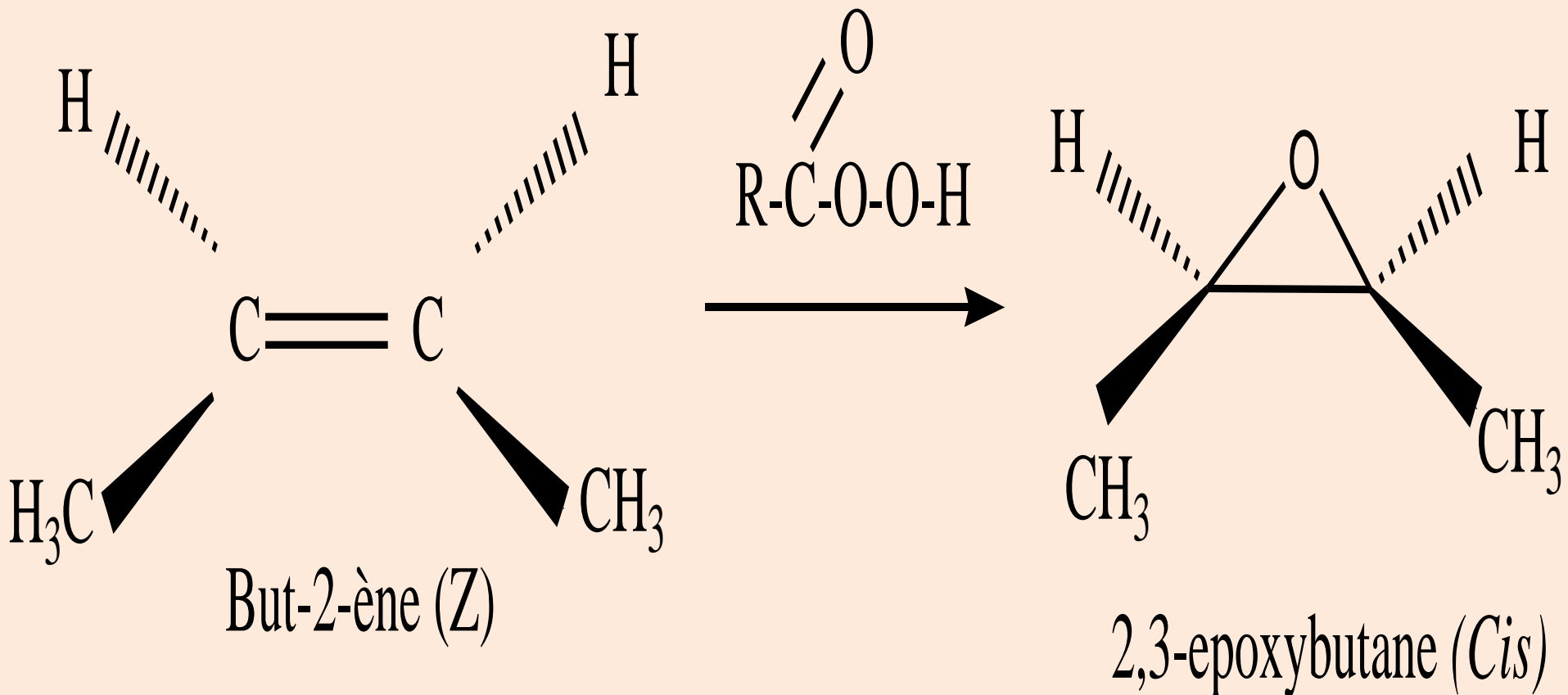
Directeurs scientifiques

BOUTLEROV, ZAYSEV



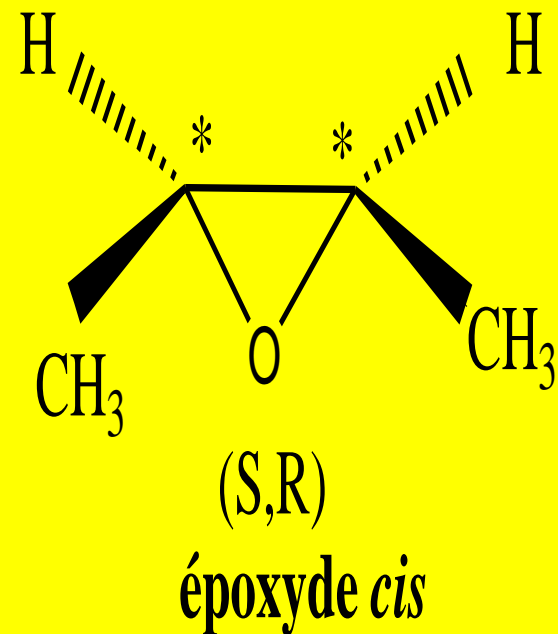
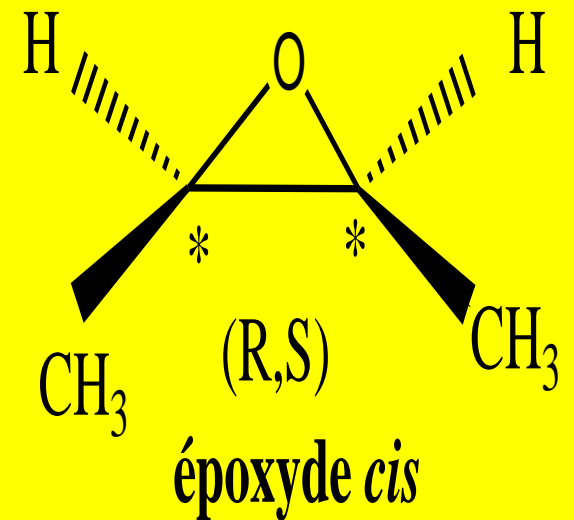
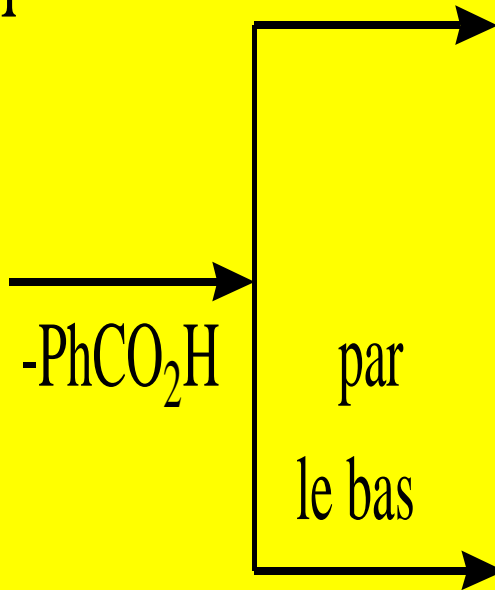
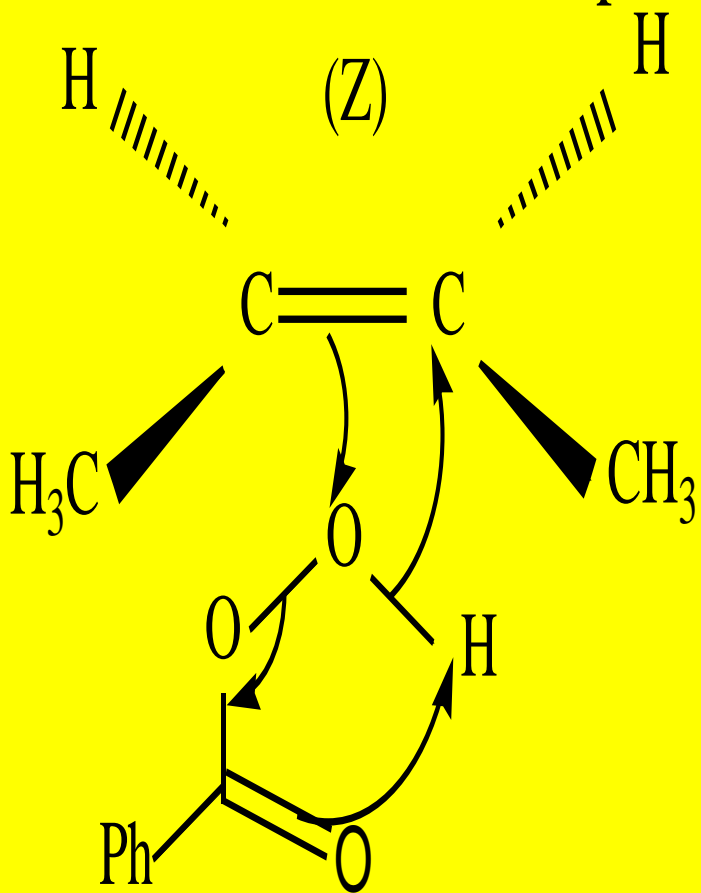
2. *Cis*-époxydation stéréospécifique d'un alcène par un peracide et *trans*-hydroxylation d'un époxyde.

- *Cis*-époxydation (réaction de PRILEJAEV)  époxydes

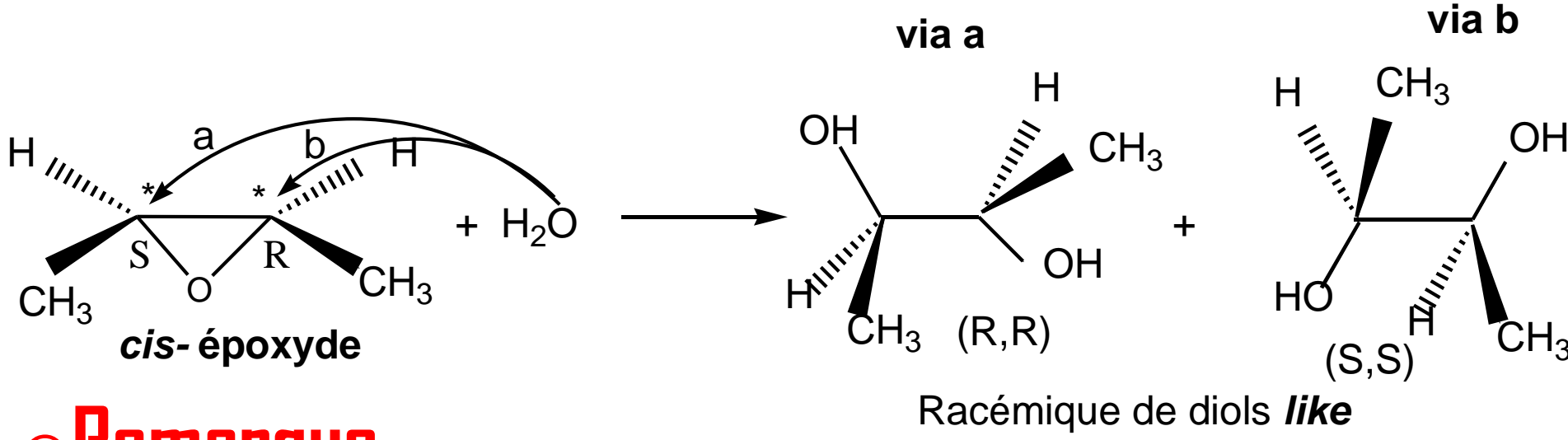


Mécanisme

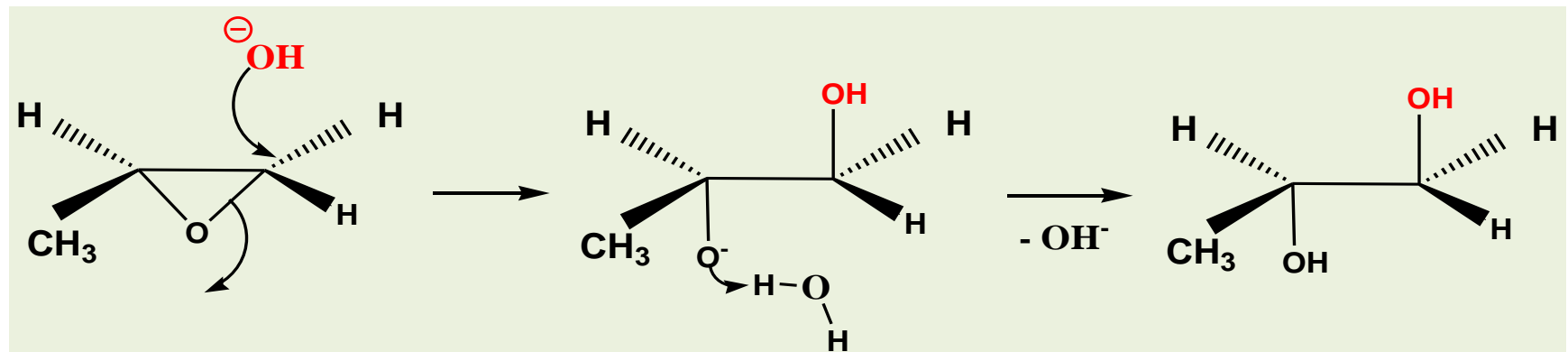
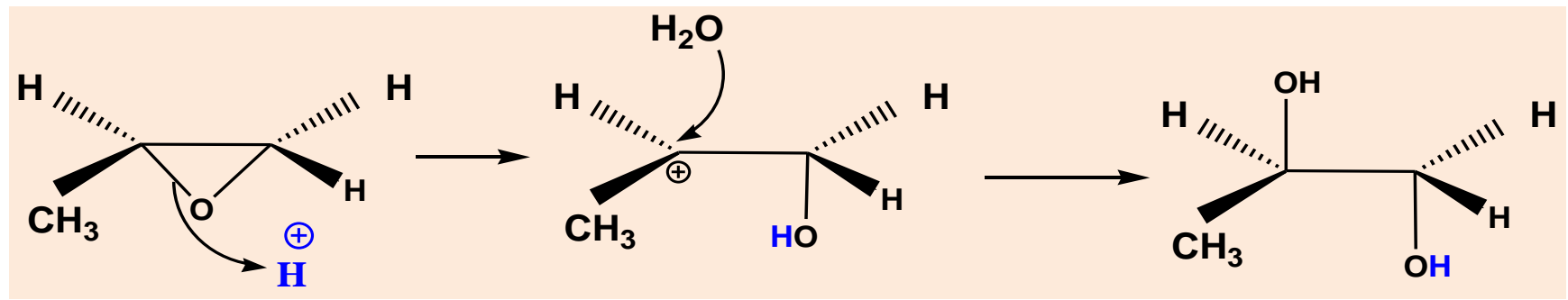
Cis-addition diastéréospécifique



○ Trans-hydroxylation de l'époxyde en **H+** ou **OH-**

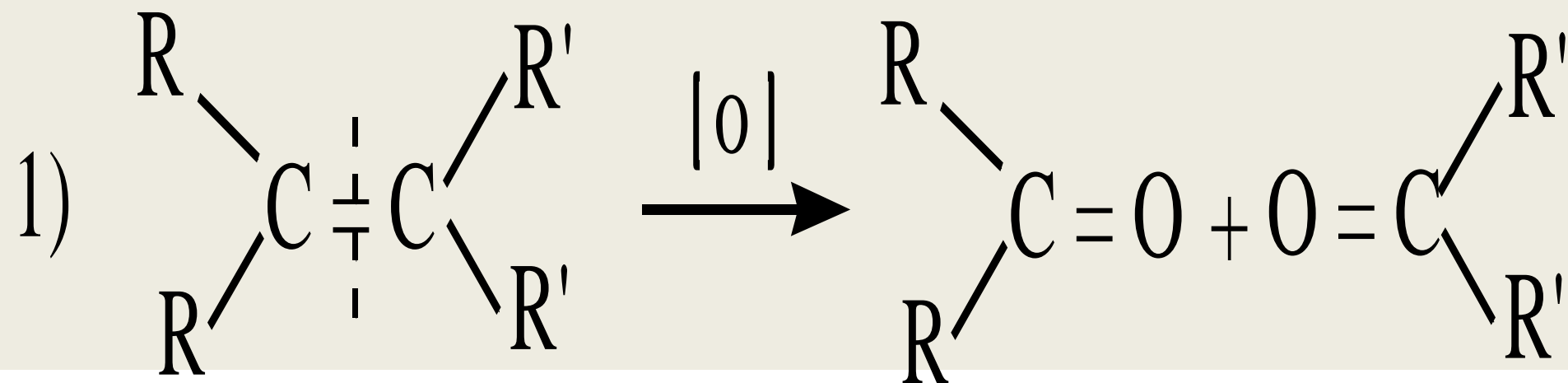
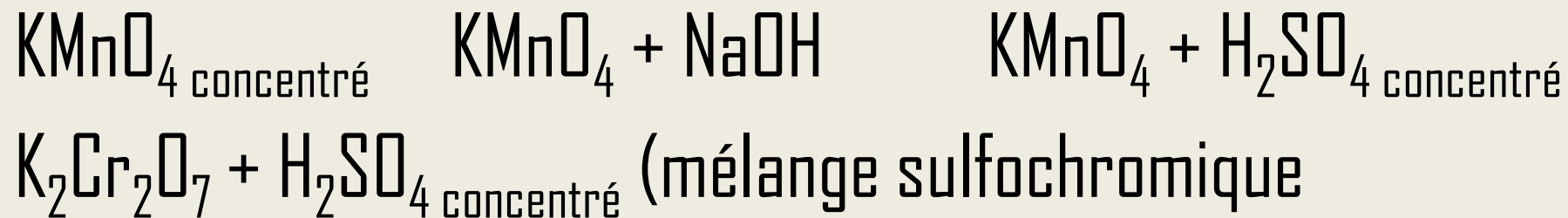


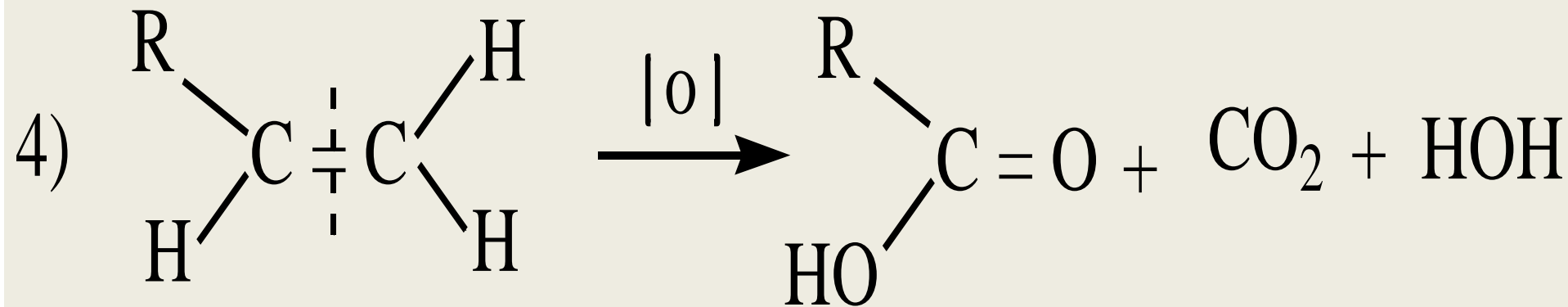
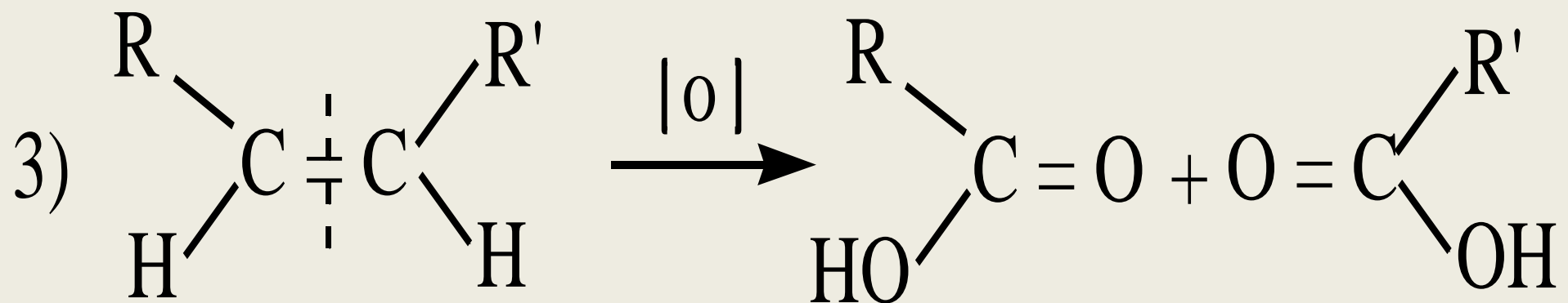
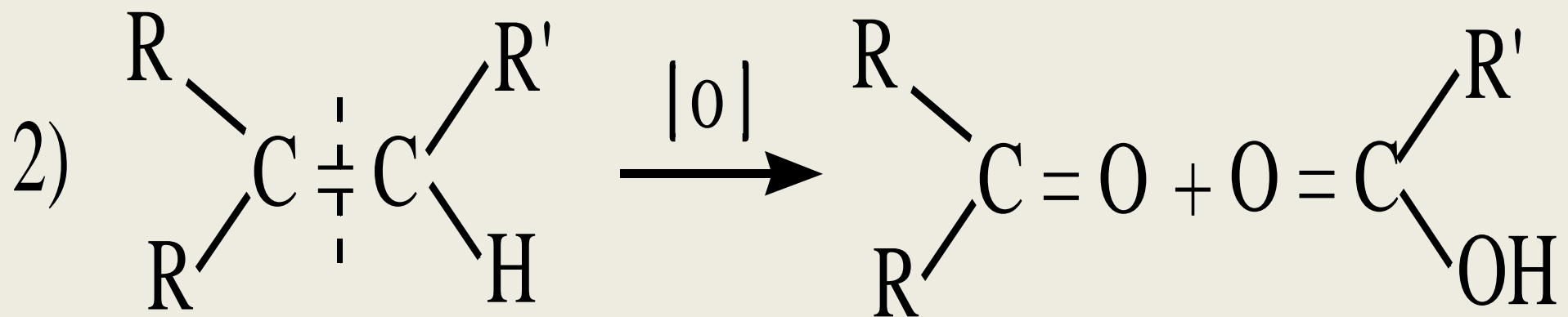
○ Remarque



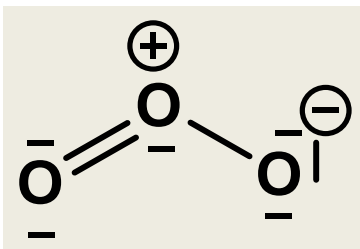
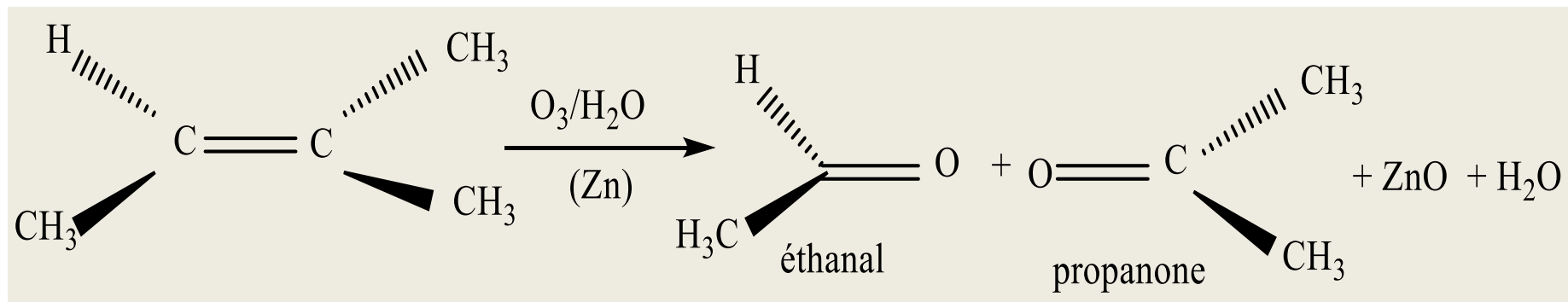
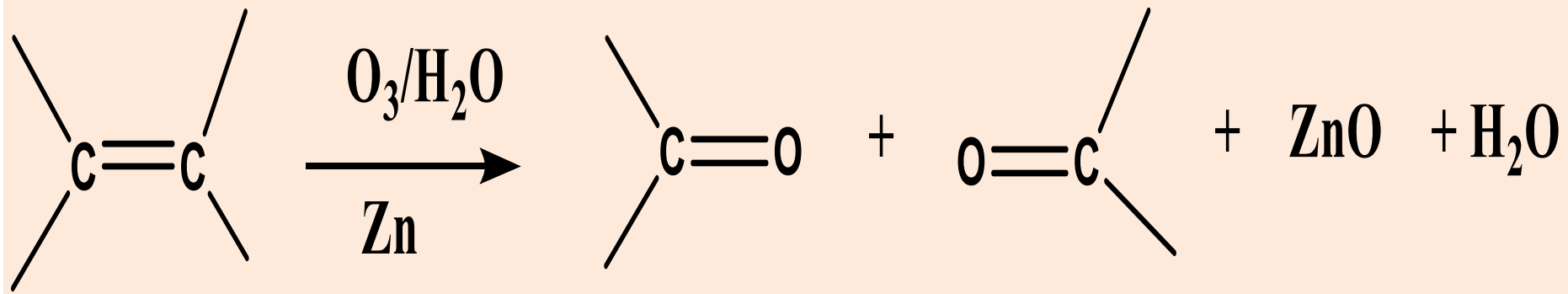
Oxydation brutale: coupure oxydante de la C=C

1. Action des oxydants forts à chaud:

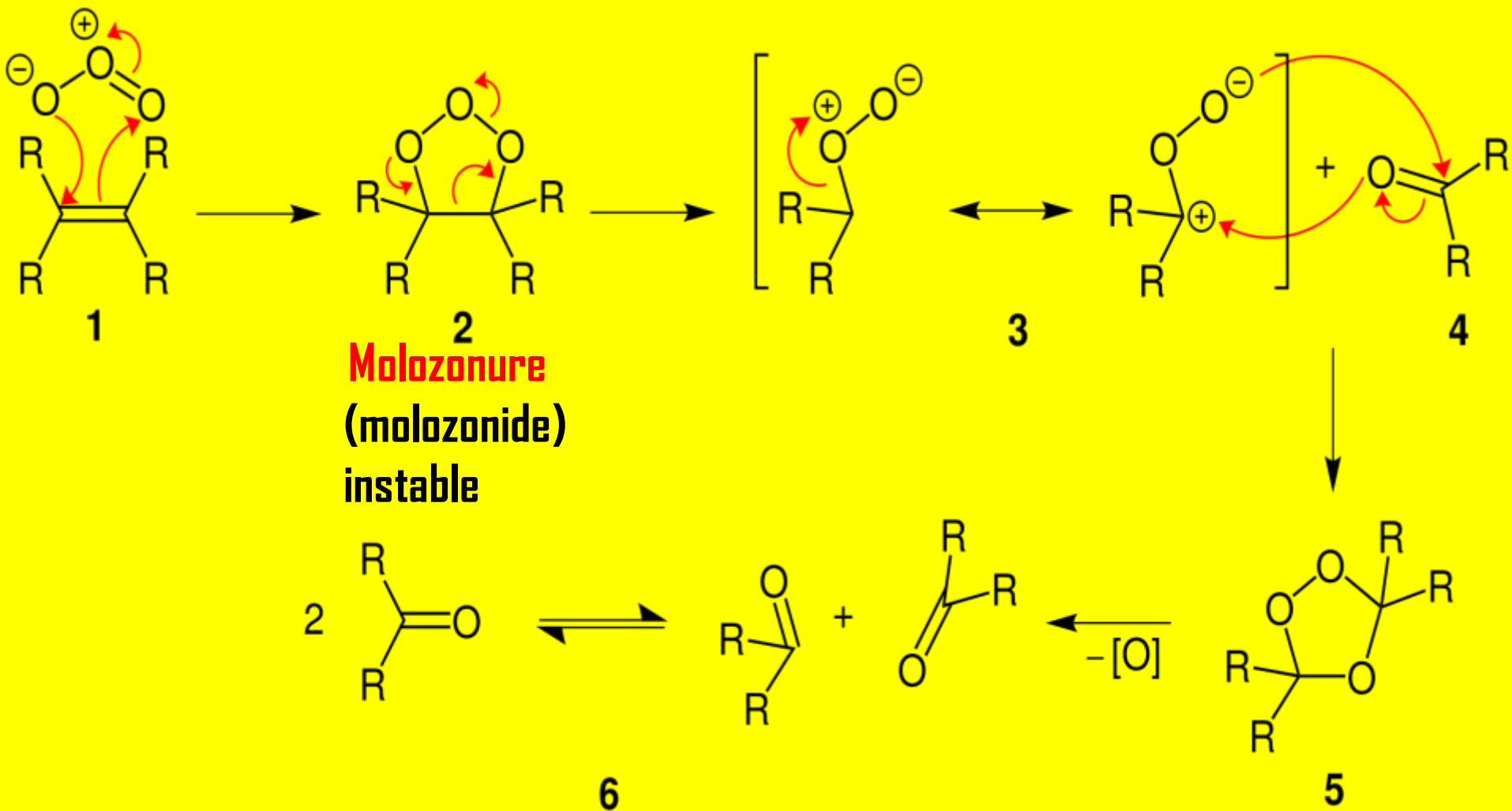




2. Ozonolyse



Mécanisme



CHAPITRE III.

HYDROCARBURES INSATURES

(ALCYNES OU ACÉTYLÉNIQUES)

Généralités

- Hydrocarbures insaturés avec une $\text{C}\equiv\text{C}$ ($\sigma + 2 \pi$).
- Formule Générale $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ avec $n \in \mathbb{N}^*$
- Alcynes = isomères des cyclènes

2 types d'alcynes

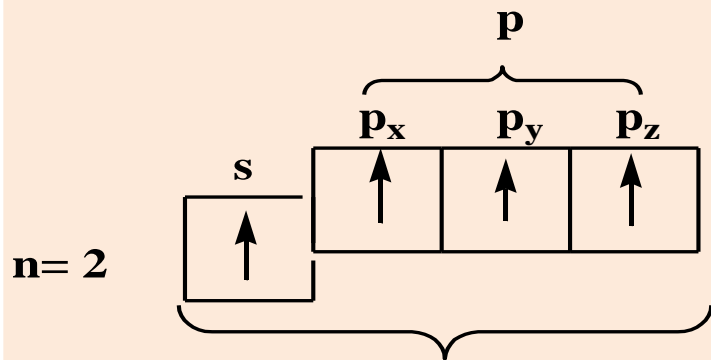
- Vrais (monosubstitués) $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$
- Disubstitués $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}'$

Hybridation sp (ou digonale)

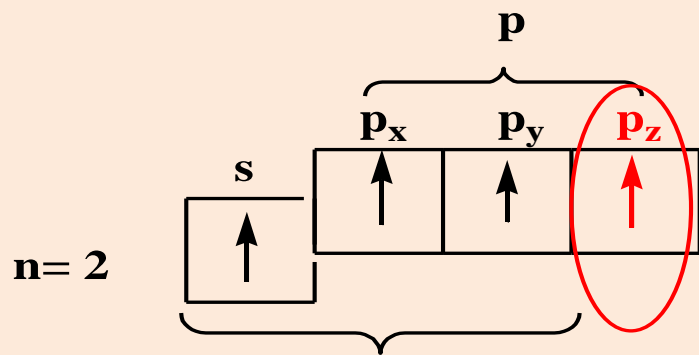


Rappel:

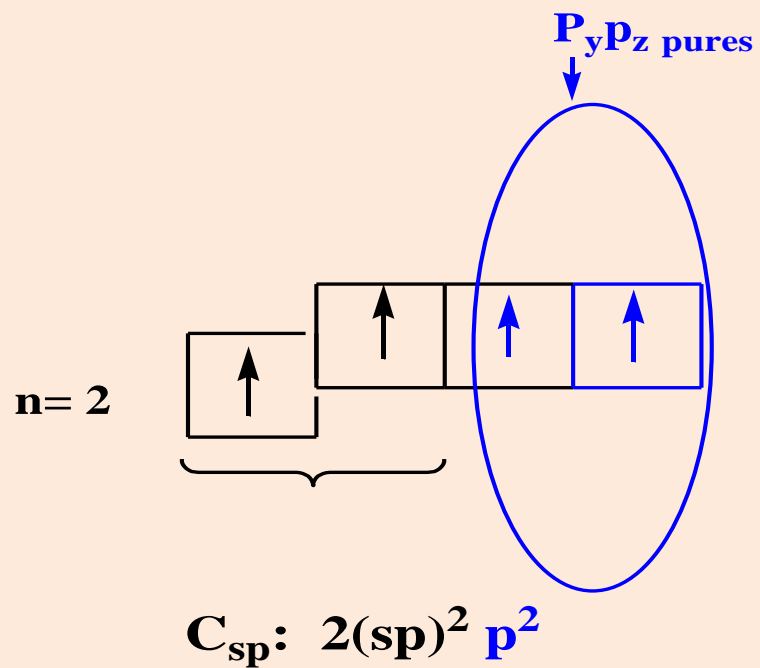




$$C_{sp^3}: 2(sp^3)^4$$

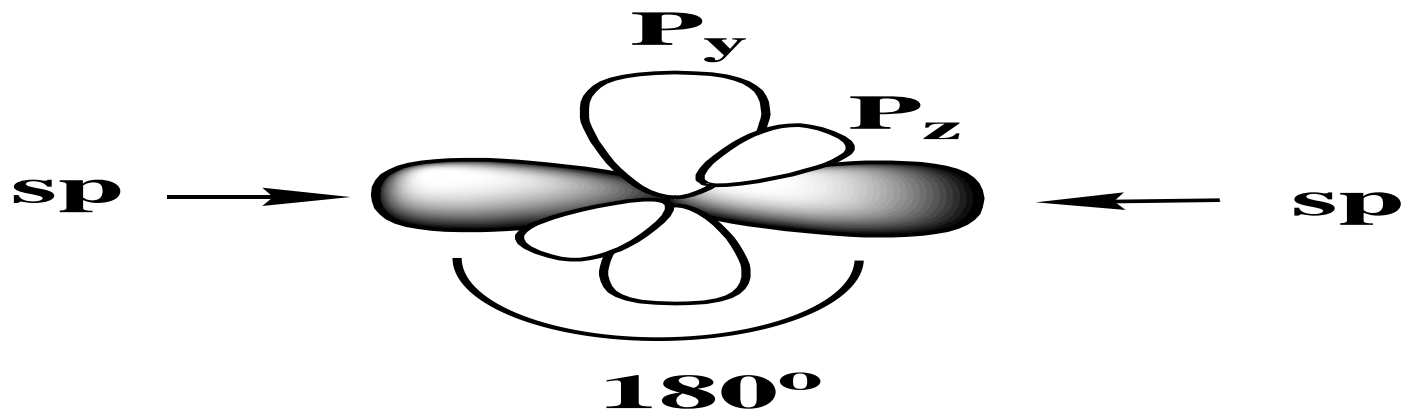


$$C_{sp^2}: 2(sp^2)^3 p^1$$



$$C_{sp}: 2(sp)^2 p^2$$

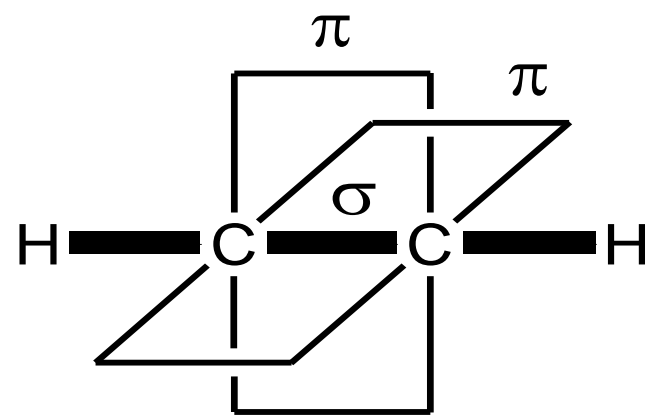
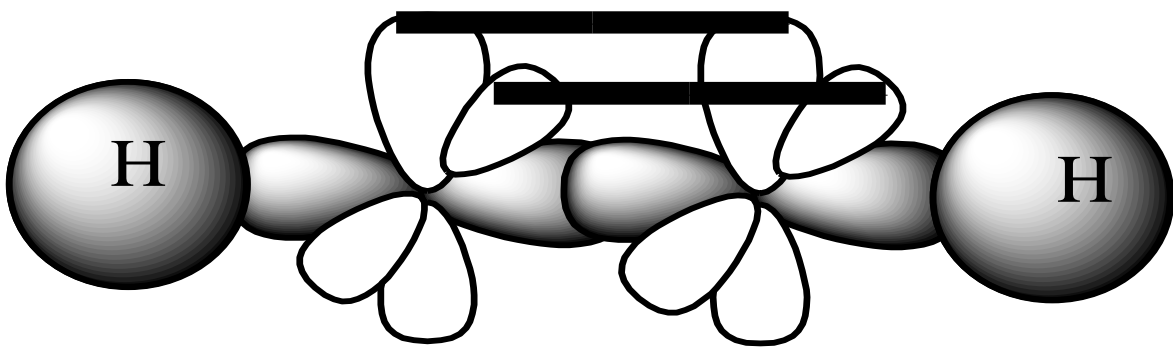
Structure digonale (ou linéaire) du C hybridé sp



**C^{sp}
Linéaire**

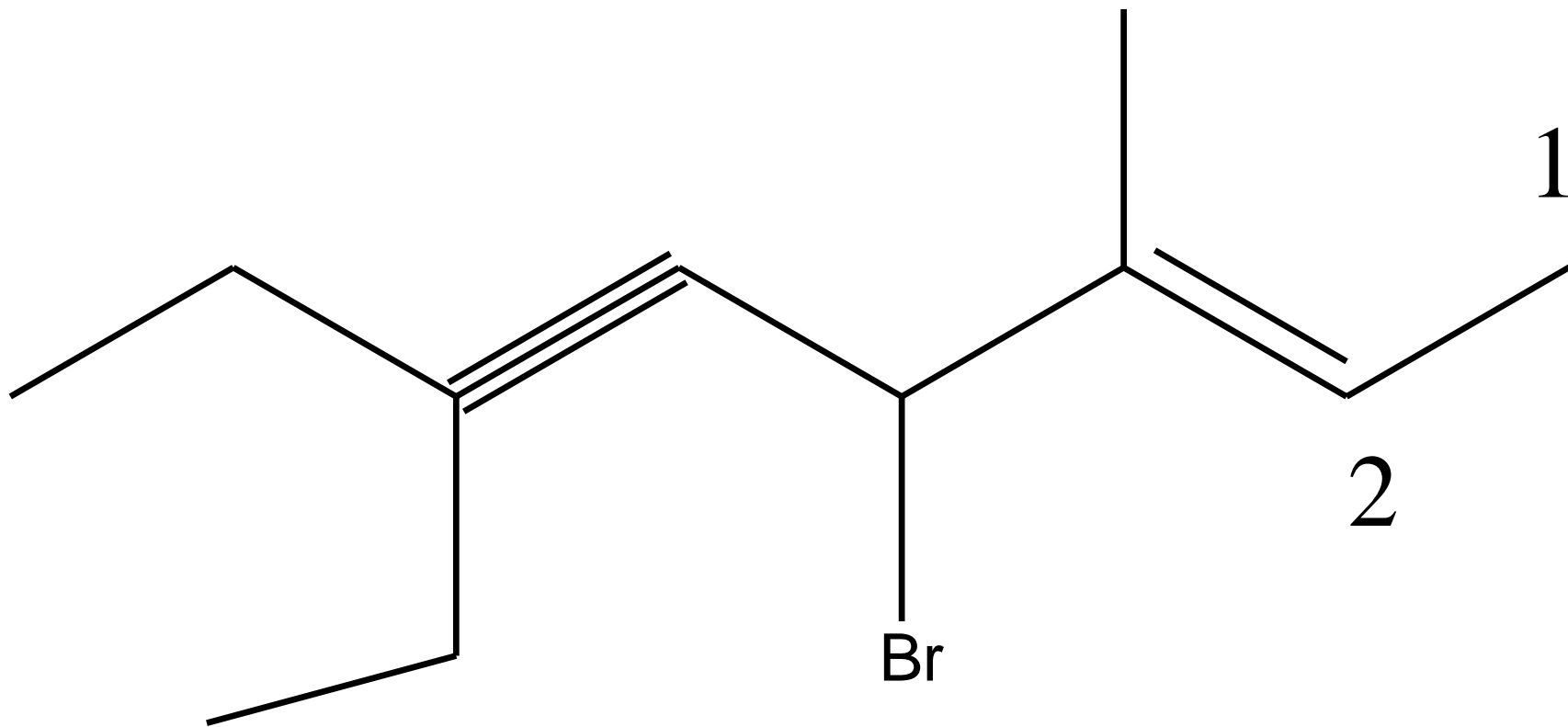
Structure de la triple liaison

C_2H_2 (Acétylène)



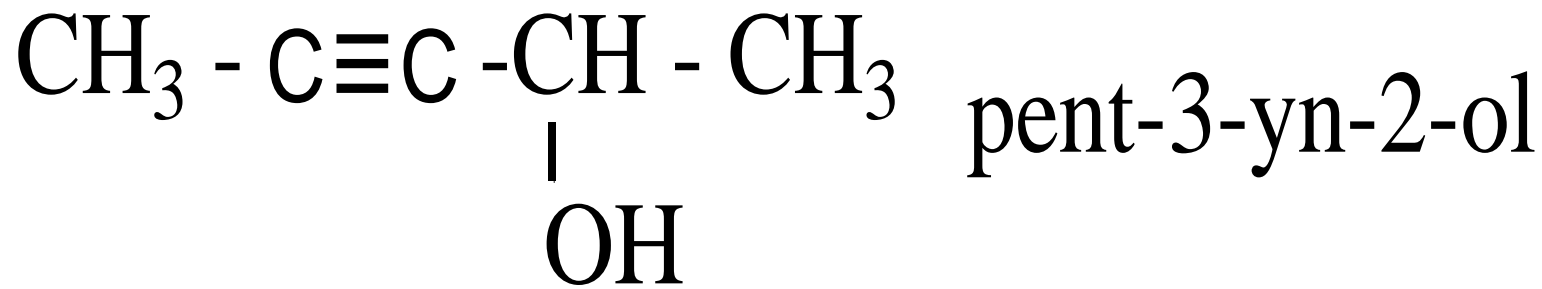
NOMENCLATURE

- Terminaison **-yne** remplace les terminaisons **-ane** et **-ène**. L'insaturation doit porter l'indice numérique le plus petit. Pour plusieurs $C\equiv C$, on dira **adiyne** (2 $C\equiv C$), **atriyne** (3 $C\equiv C$),...
- Pour nommer un composé qui a à la fois une liaison double et une liaison triple, on utilise le préfixe de l'hydrocarbure saturé correspondant et une terminaison "ényne". Les liaisons multiples doivent avoir les indices les plus bas possibles. Si un choix subsiste, la double liaison a l'indice le plus bas.
- La $C\equiv C$ tout comme la $C=C$ est prioritaire sur la substitution alkyle ou halogénée.

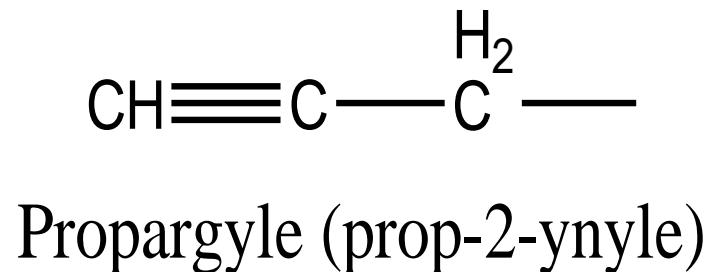
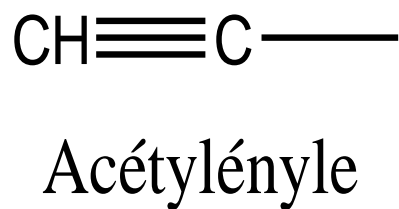
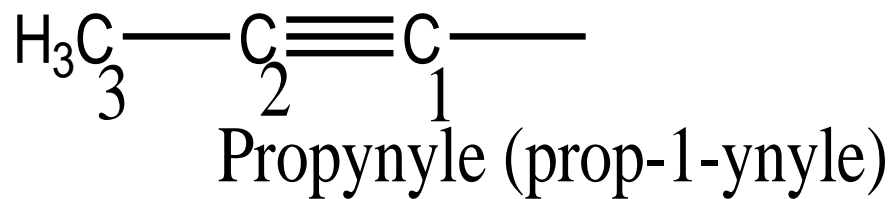


4-bromo-6-éthyl-3-methyloctan-2-én-5-yne

Remarque : toute fonction est prioritaire sur toute insaturation $C=C$,
 $C\equiv C$.



Quelques radicaux acétyléniques importants



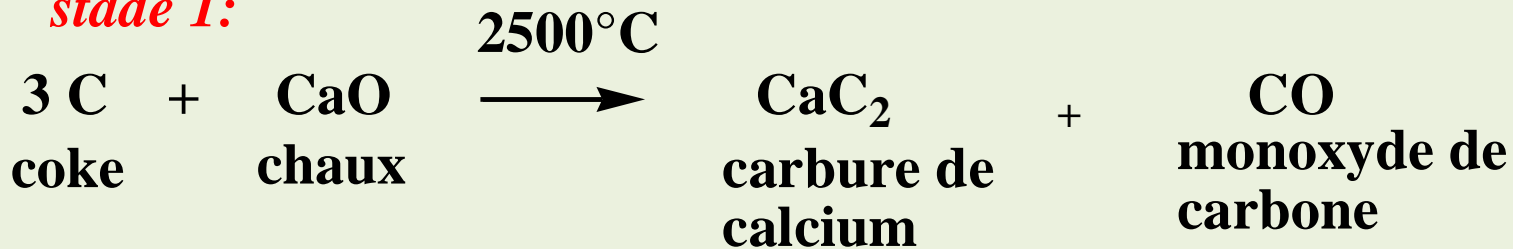
L'application et l'utilisation de l'acétylène :

- comme matière première dans l'industrie chimique pour la production d'acide acétique, d'alcool éthylique, de solvants, de plastiques, de caoutchoucs synthétiques, d'hydrocarbures aromatiques,
- pour le soudage au gaz et le découpage des métaux,
- pour le carbone technique,
- comme source de lumière blanche très brillante dans les lampes autonomes, où elle est obtenue par la réaction du carbure de calcium et de l'eau.

Procédés d'obtention

□ Préparation industrielle de l'acétylène

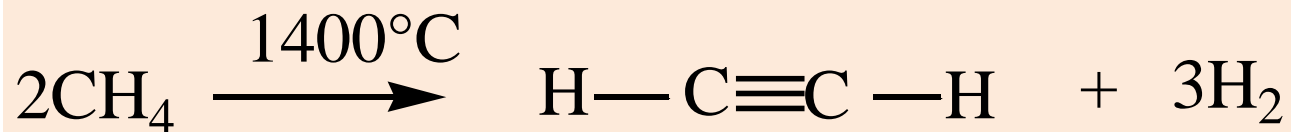
stade 1:



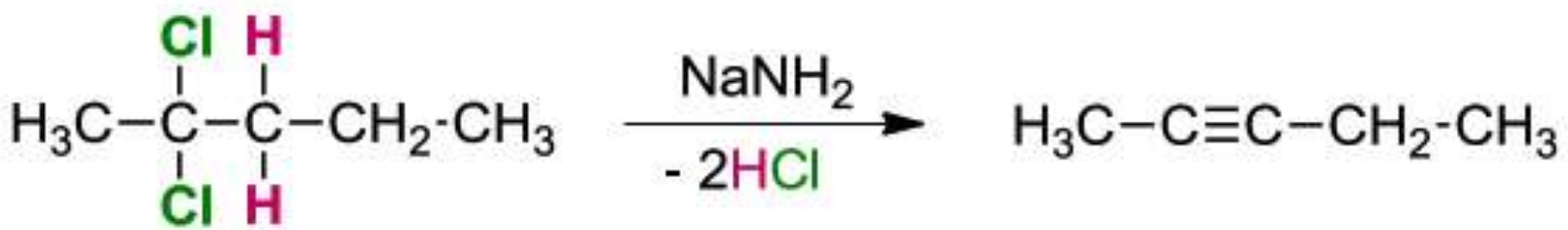
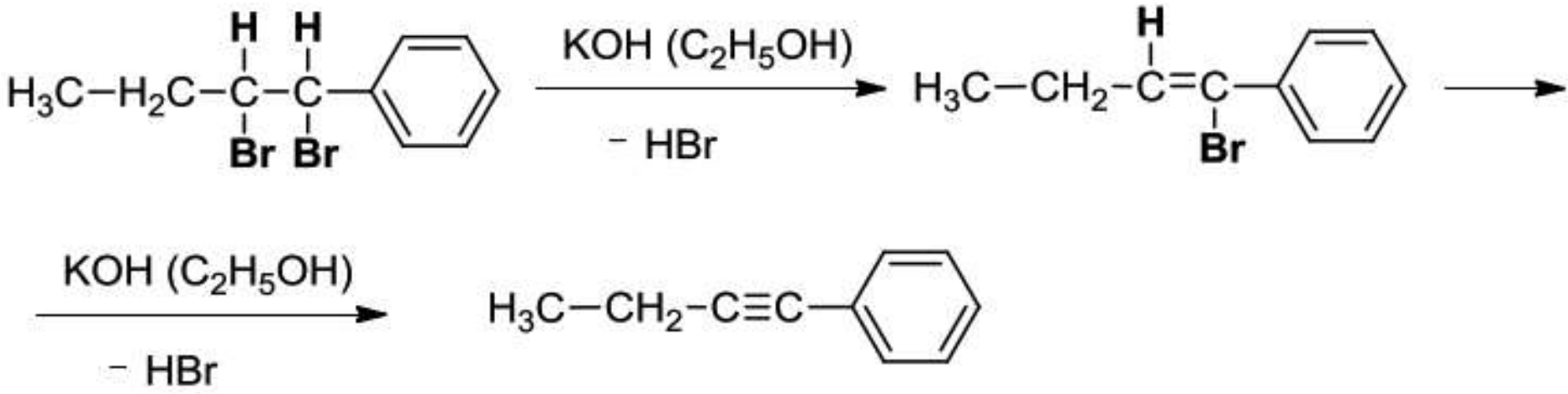
stade 2: hydrolyse



□ Pyrolyse du méthane (méthode industrielle)



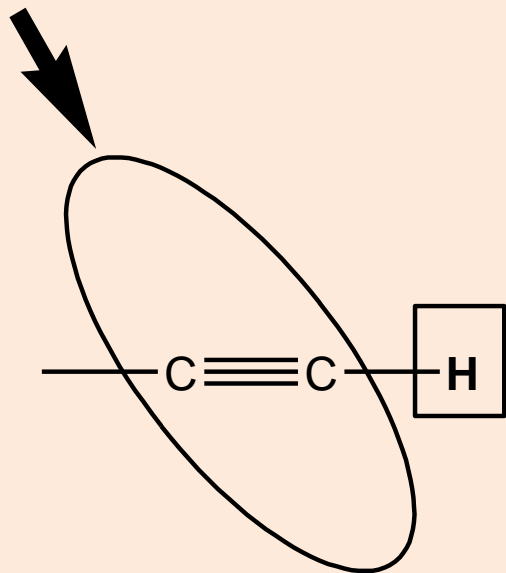
Préparation d'alcynes par double élimination basocatalysée de vic- et gem-dihalogénoalcanes



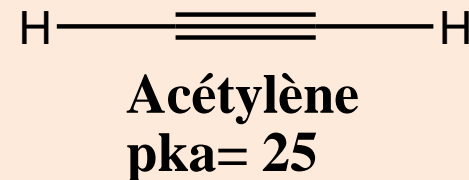
Réactivité

- $C\equiv C$ (1,20 Å) plus courte que $C=C$ (1,34 Å)
- $C\equiv C$ ($E= 198$ kcal/mol) plus forte que $C=C$ ($E= 145$ kcal/mol)
- A_E plus difficilement avec les alcynes que les alcènes

Site nucléophile (base de Lewis)



Site acide
Faible



□ Acidité faible des alcynes vrais

L'électronégativité d'un atome dépend aussi du type d'hybridation et augmente à mesure que le caractère s des orbitales hybride augmente:



→
croissance de l'électronégativité

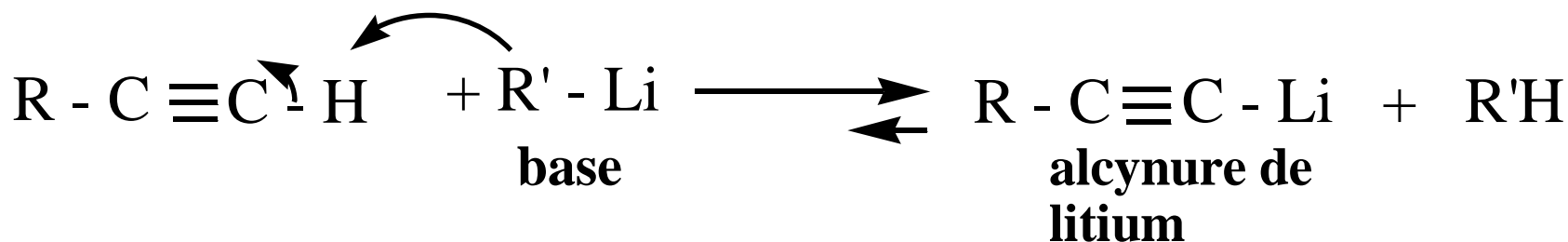
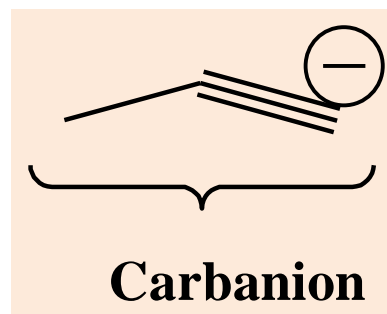
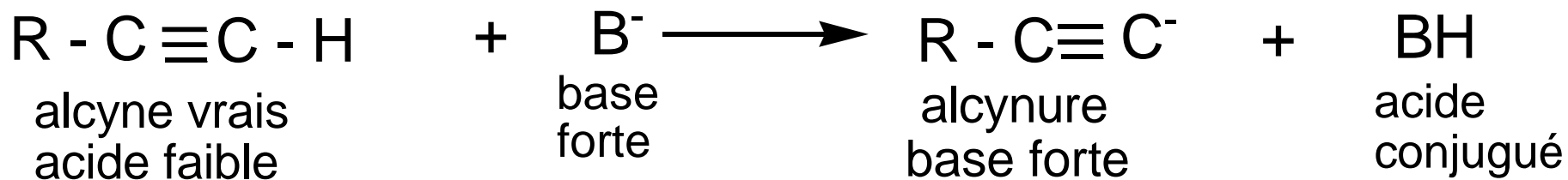
Parallèlement, l'acidité des composés augmente :


	CH_3CH_2-H	$CH_2=CH-H$	$CH\equiv C-H$
pK_a	40	36	25

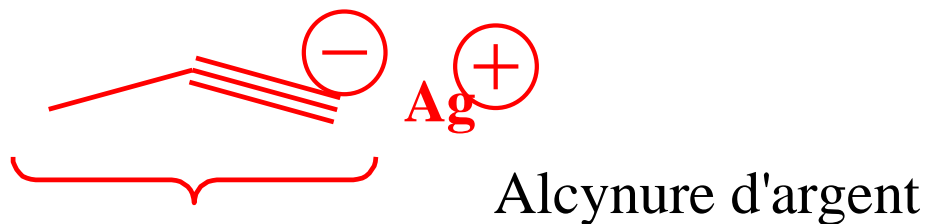
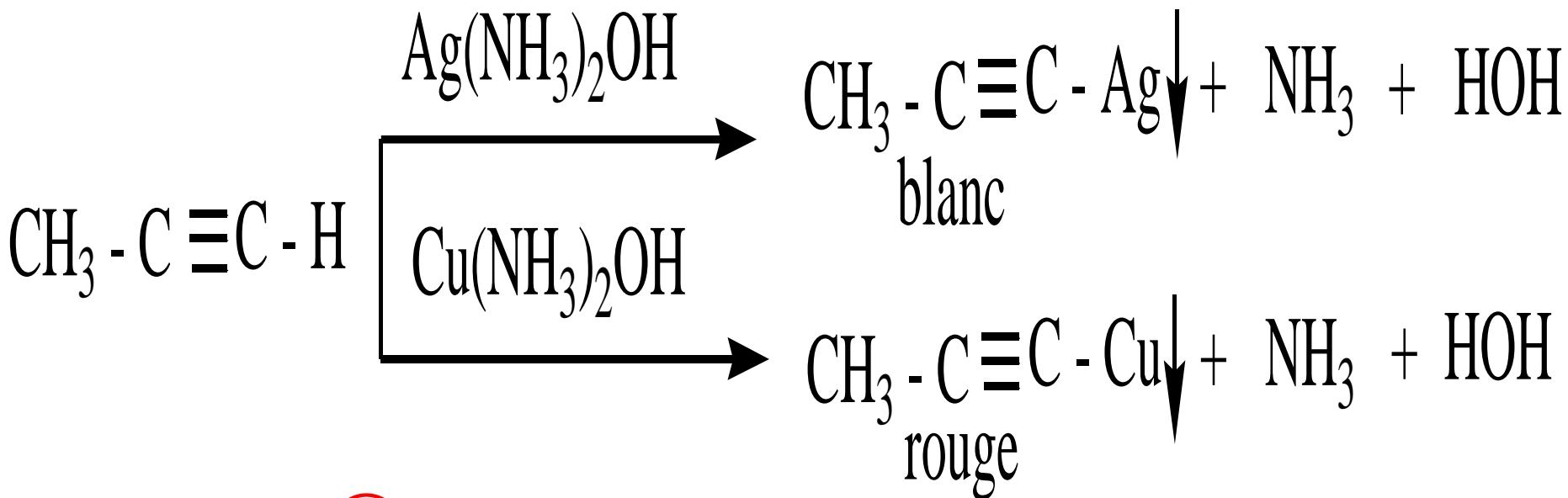
$R - C\equiv C - H \Rightarrow$ liaison C - H polarisée induisant un caractère acide du H acétylénique:
 C_{sp} est plus électronégatif que H

Mise en évidence de l'acidité des alcynes

➔ Déprotonation par une Base forte : NaNH_2 , KNH_2 , RLi , RMgX ou des métaux alcalins.



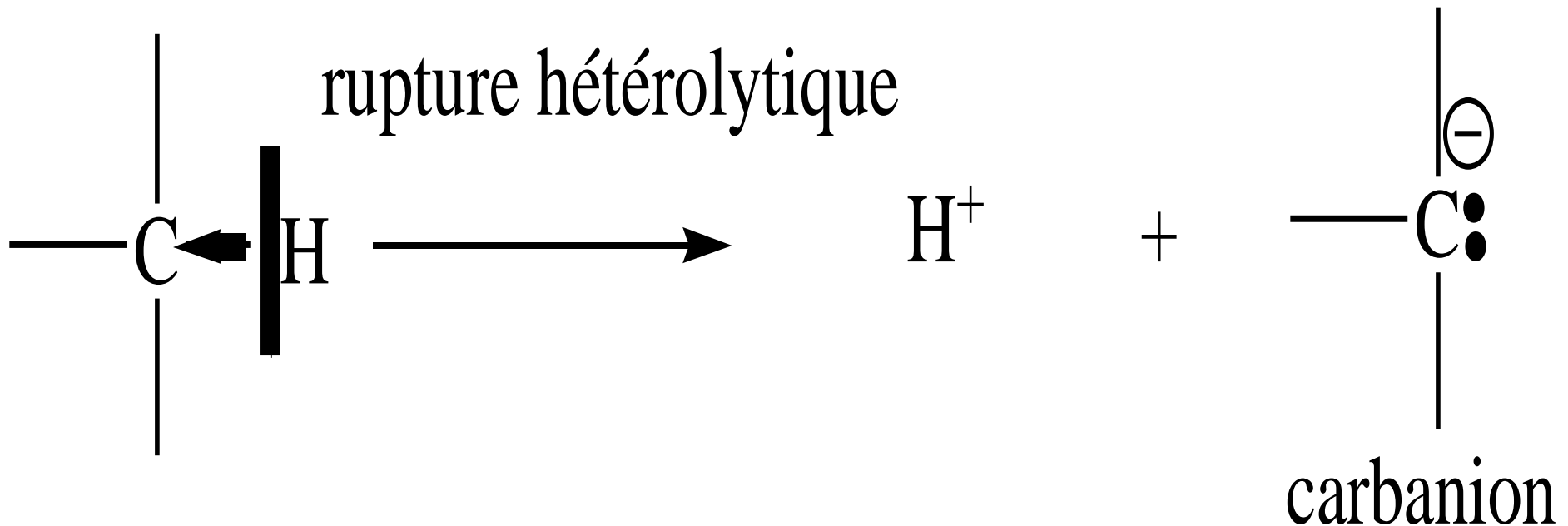
 Les réactifs $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ (**TOLLENS**) et $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ (**FEHLING**) permettent de mettre en évidence la présence d'une $\text{C}\equiv\text{C}$ terminale.



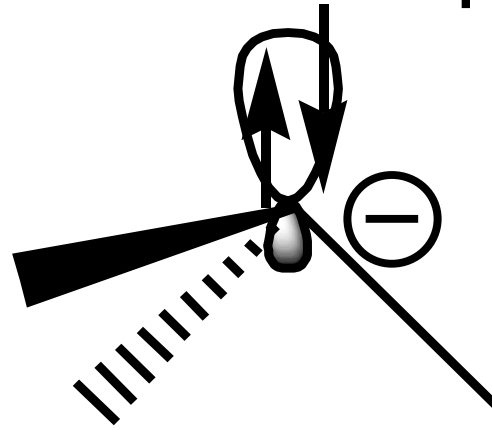
Carbanion

Structure du carbanion (C⁻)

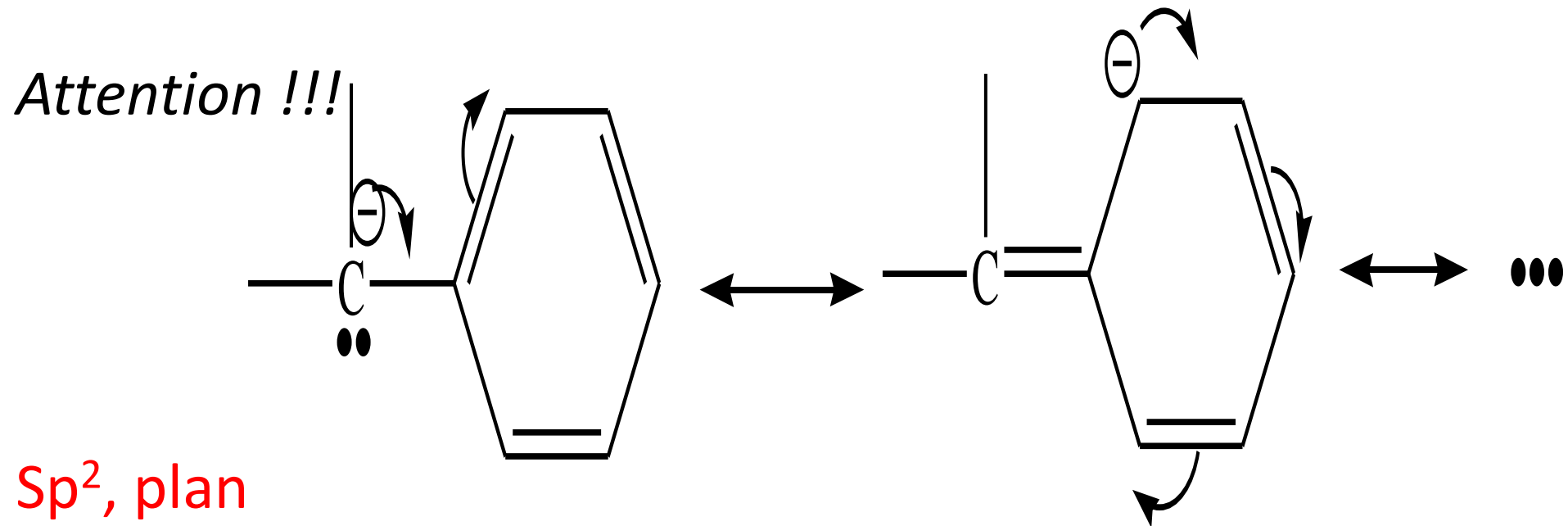
- Un C⁻ charge négative.
- Base de Lewis.
- -I et -M le stabilisent.
- Configuration électronique **2s²2p³**, semblable à celle de ₇N.



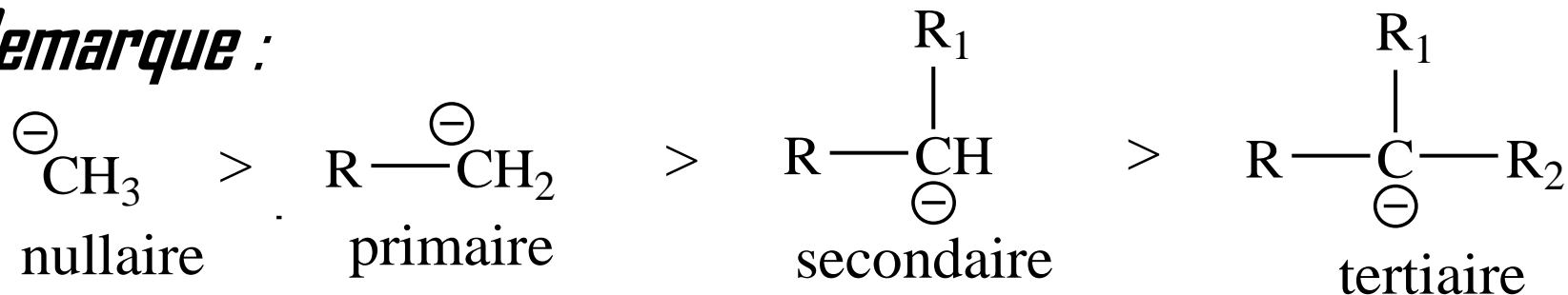
- C⁻ est hybridé sp^3 , mais a une topologie pyramidale



Structure pyramidale



Remarque :

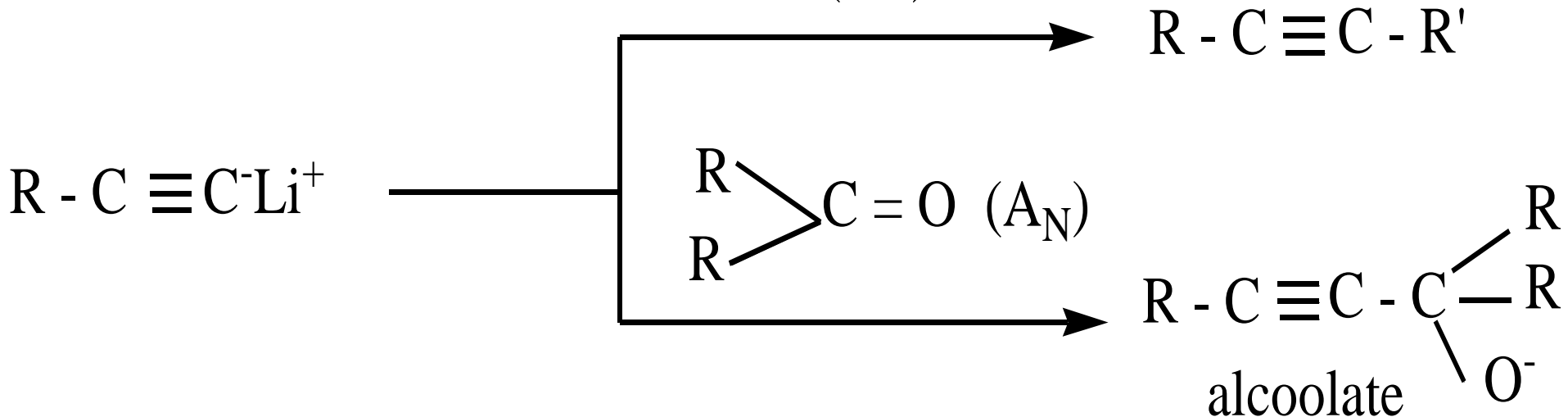


→
décroissance de la stabilité des C^\ominus alkyles

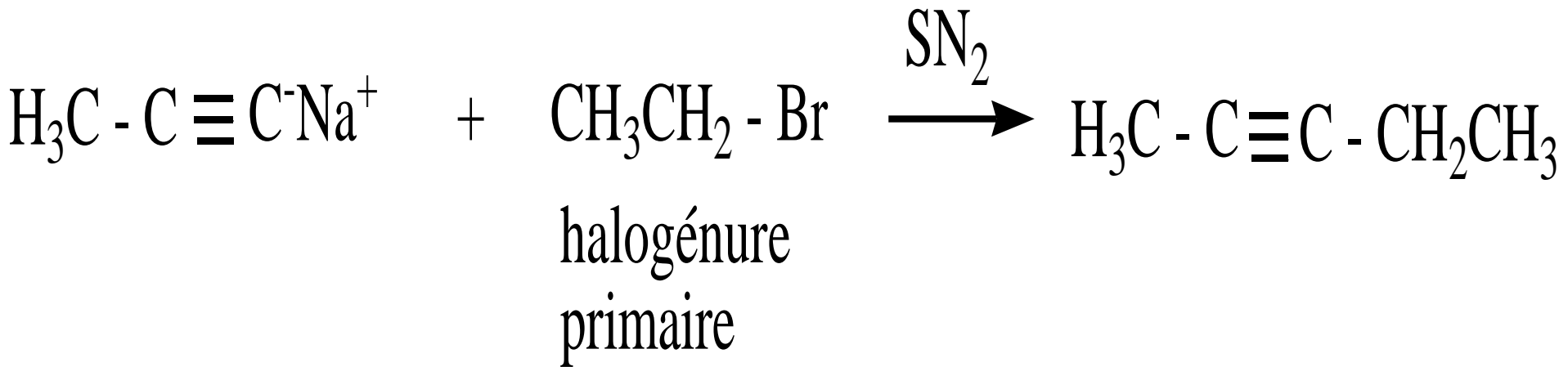
Réactivité des alcynures comme nucléophiles

RX= dérivés halogénés (X= Cl, Br, I)

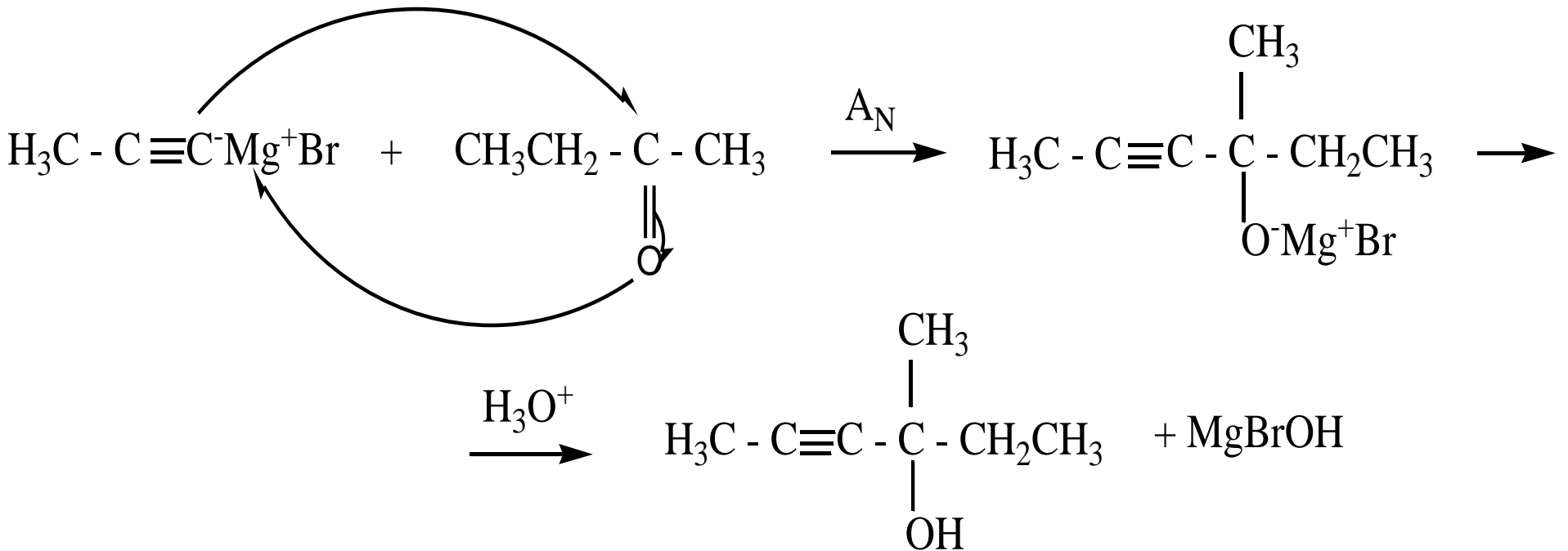
$\text{R}' - \text{X}$ (S_N)



A) Substitution nucléophile (SN) par les alcynures



B) Addition nucléophile (A_N) par les alcynures

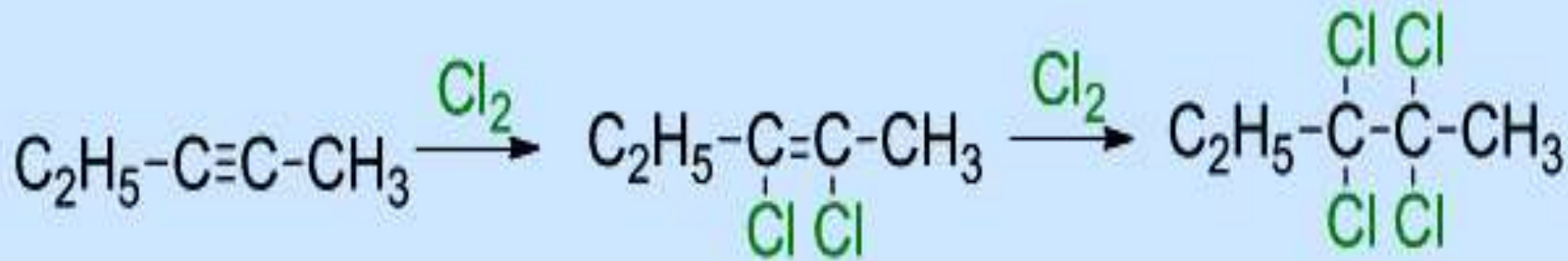
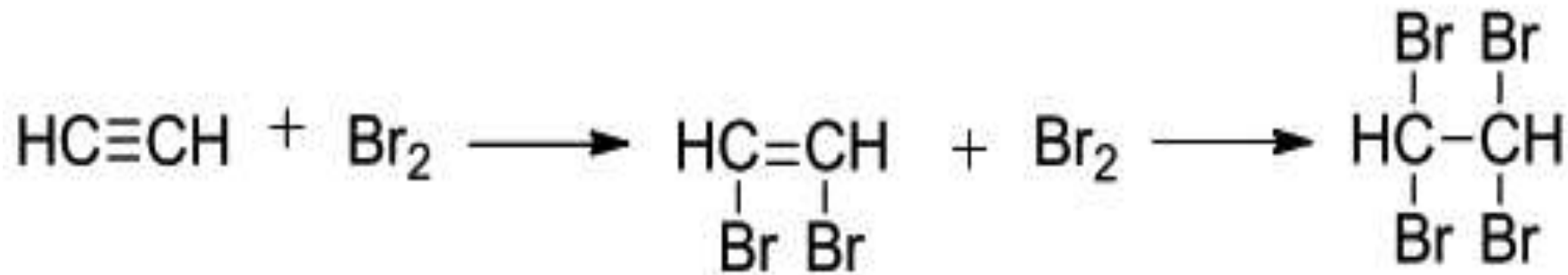


A_E (nucléophilie de la triple liaison):

Nucléophilie = réactivité relative d'un nucléophile

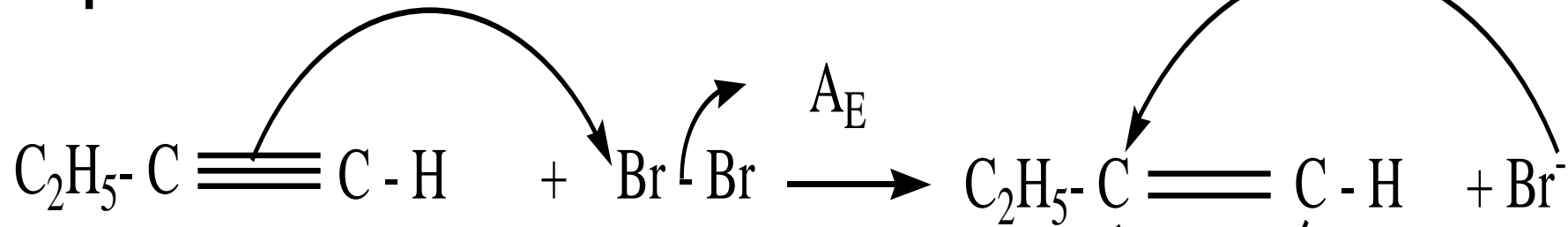
La différence entre les alcynes et les alcènes est que les réactions d' A_E peuvent se dérouler en **2** étapes. La **1^{ère}** étape est l' A_E à la $C\equiv C$ pour former une $C=C$, et la **2^{ème}** étape est l' A_E à la $C=C$. Les A_E sur les alcynes se déroulent **plus lentement** que sur les alcènes. Cela s'explique par le fait que la densité d'électrons π de la $C\equiv C$ est plus compacte que dans les alcènes, et donc moins accessible pour l'interaction avec divers réactifs. Les atomes de C_{sp} sont plus électronégatifs que les atomes de C_{sp^2} . Cela réduit également la réactivité des électrons π *vis-à-vis* des agents électrophiles :

1. A_E de dihalogène (Cl₂, Br₂)

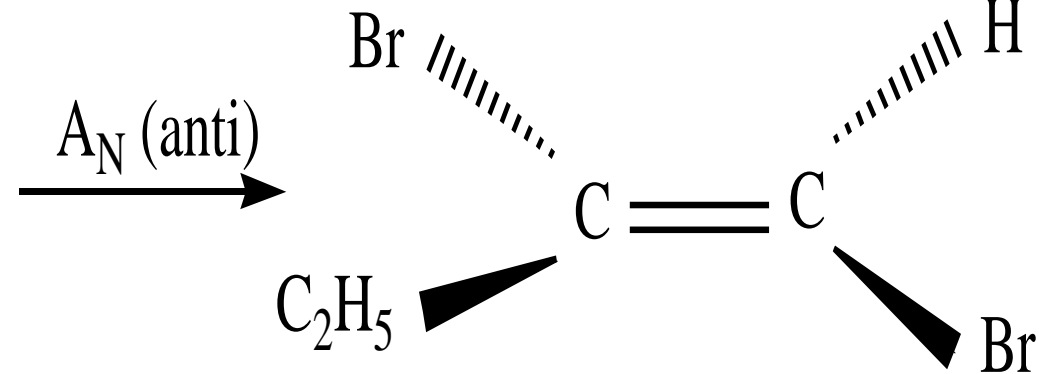


Mécanisme : *trans(anti)-A_E* stéréospécifique

• Etape (1)

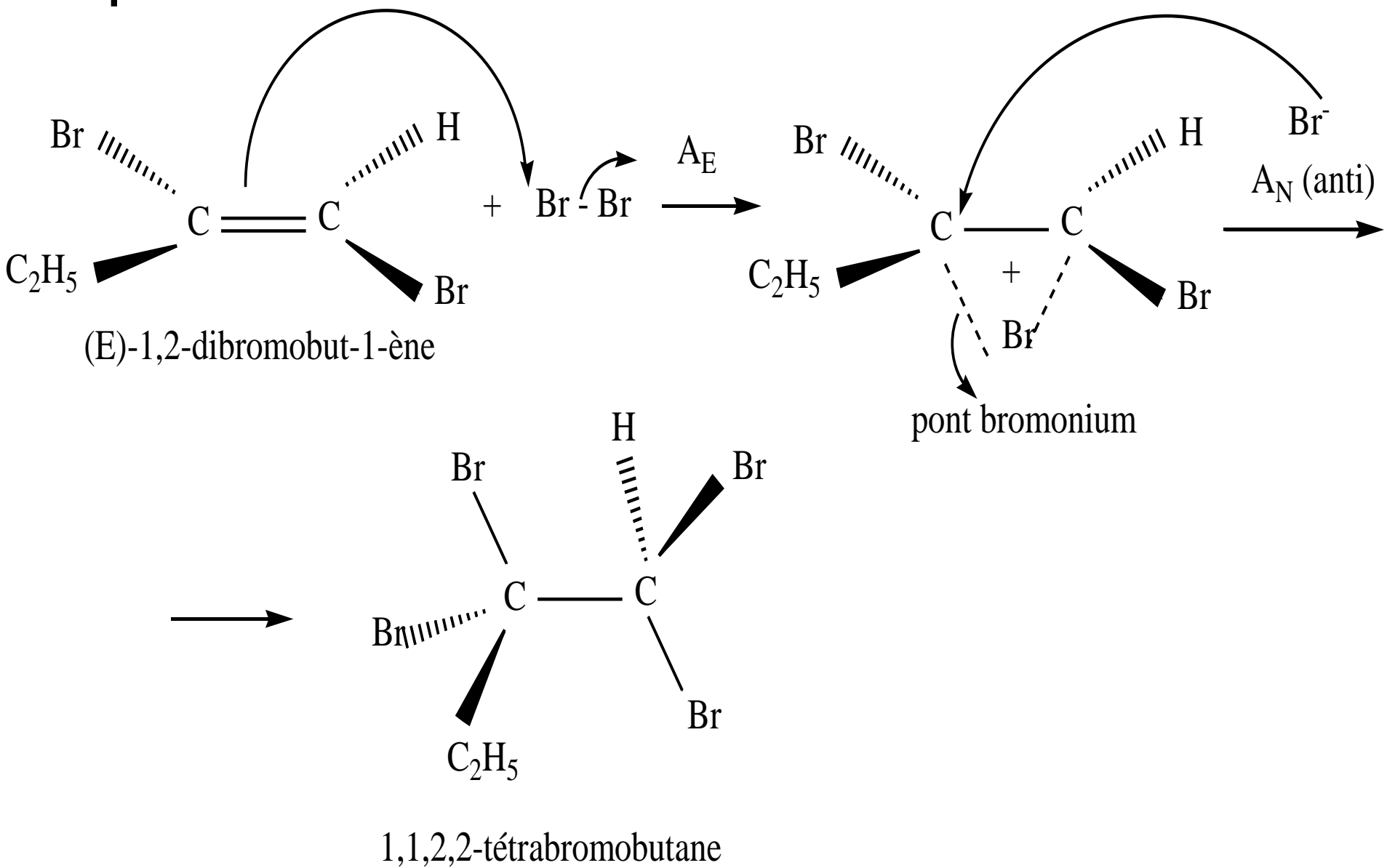


pont bromonium



(E)-1,2-dibromobut-1-ène

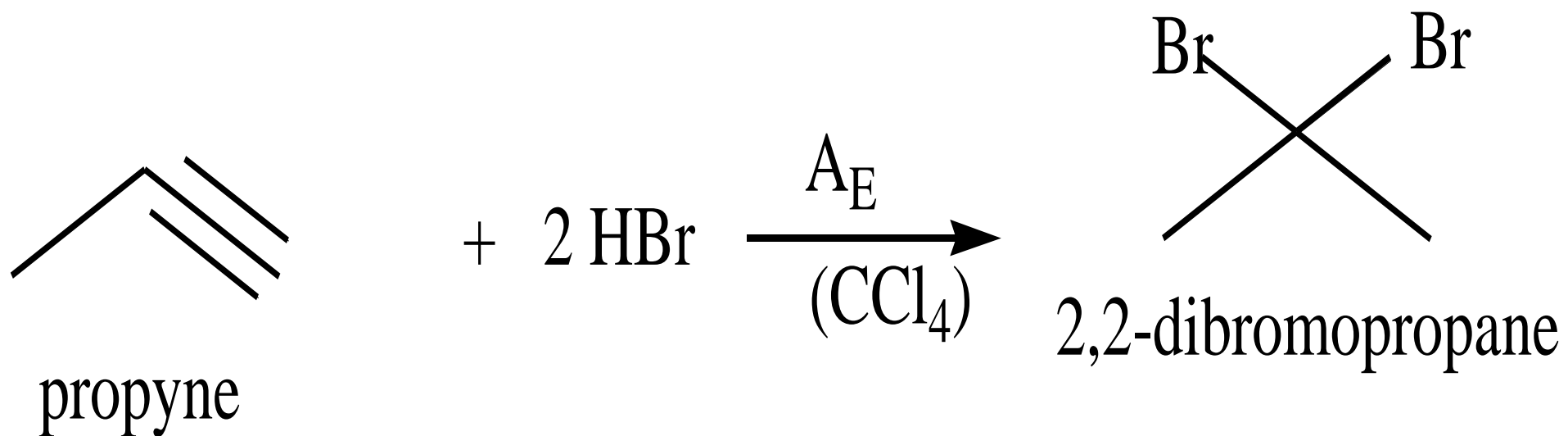
Etape (2) :



2. AE d'hydracide (HCl, HBr)

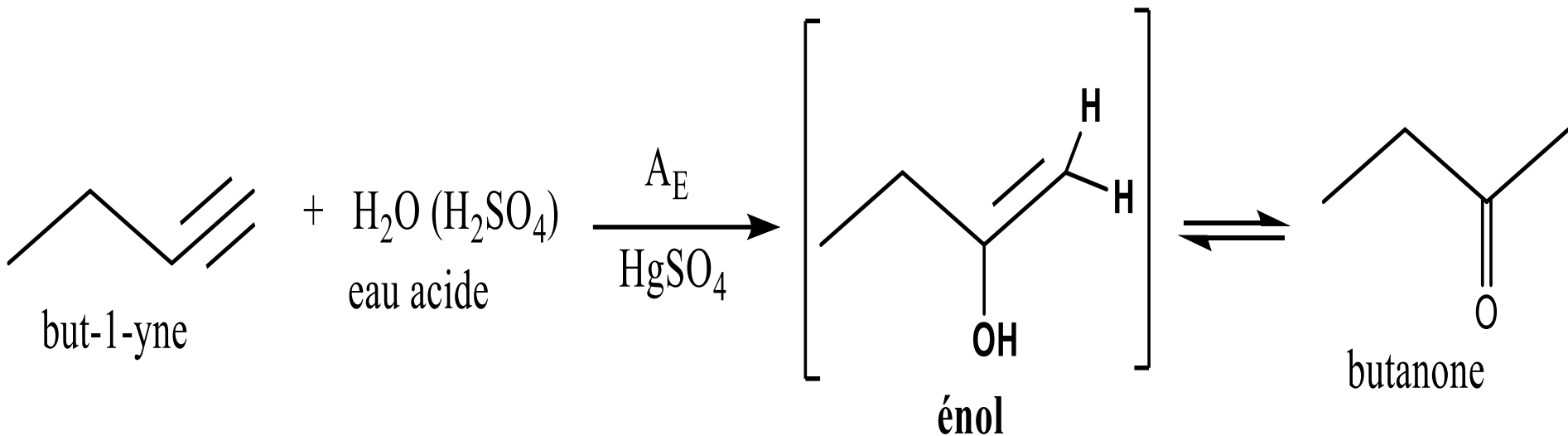
Avec les alcynes vrais, la dihydrohalogénéation est **régiosélective** de type Markovnikov.


Exemple: gem-dihydrobromation

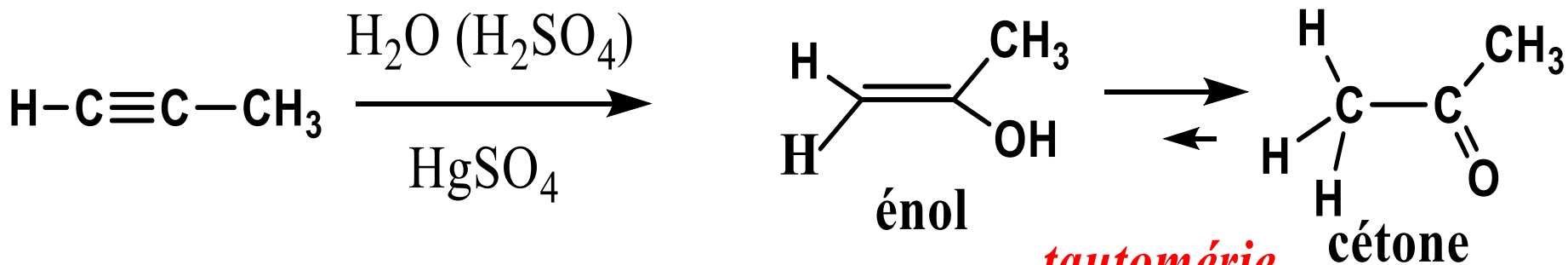


Mécanisme aux TD!!!!

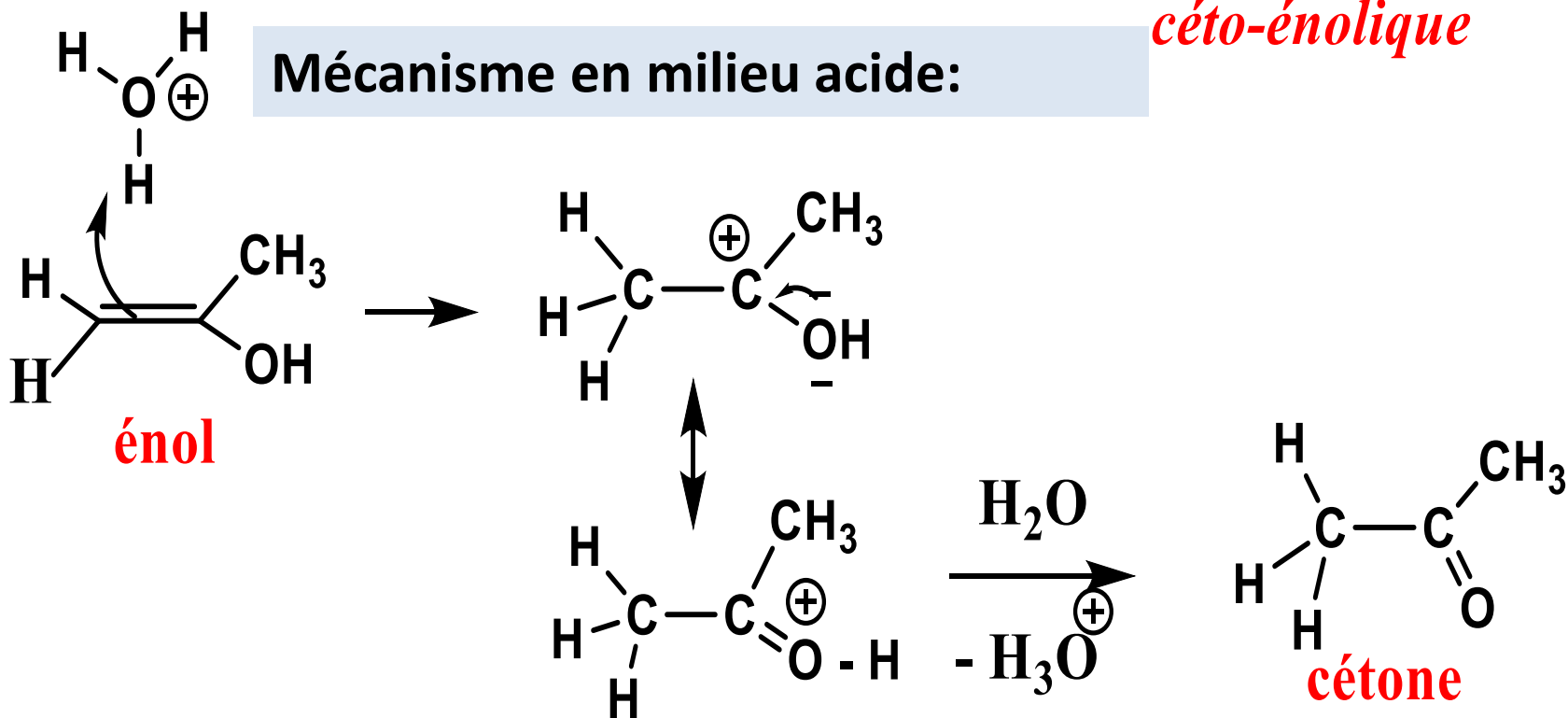
3. A_E acido-catalysée de H₂O: hydratation des alcynes (réaction de KOUTCHEROV)

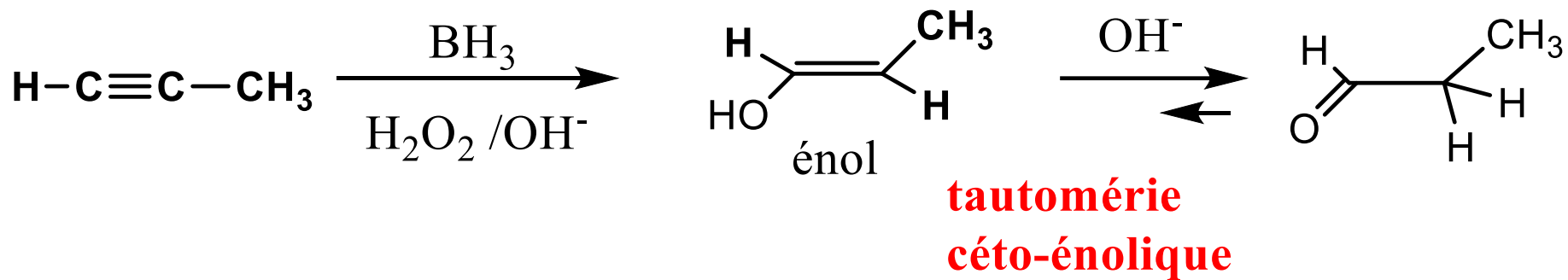


 Régiochimie de la réaction est de type MARKOVNIKOV

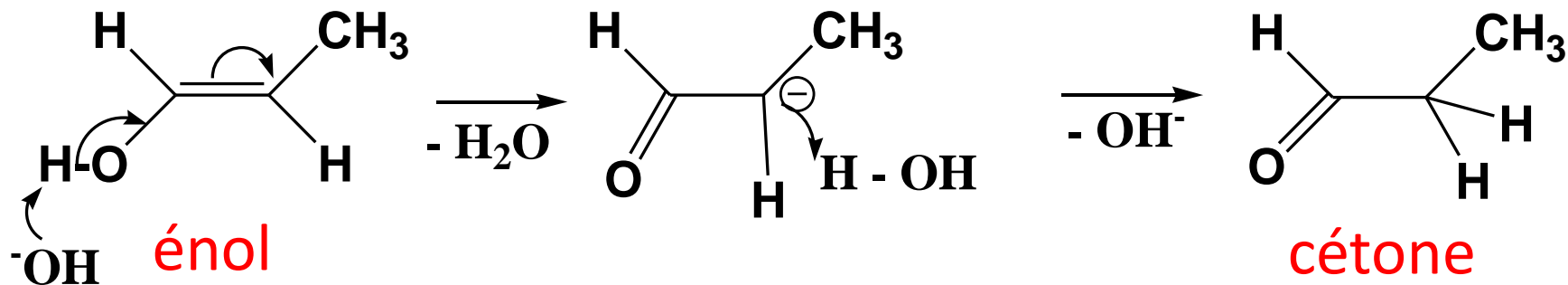


Mécanisme en milieu acide:

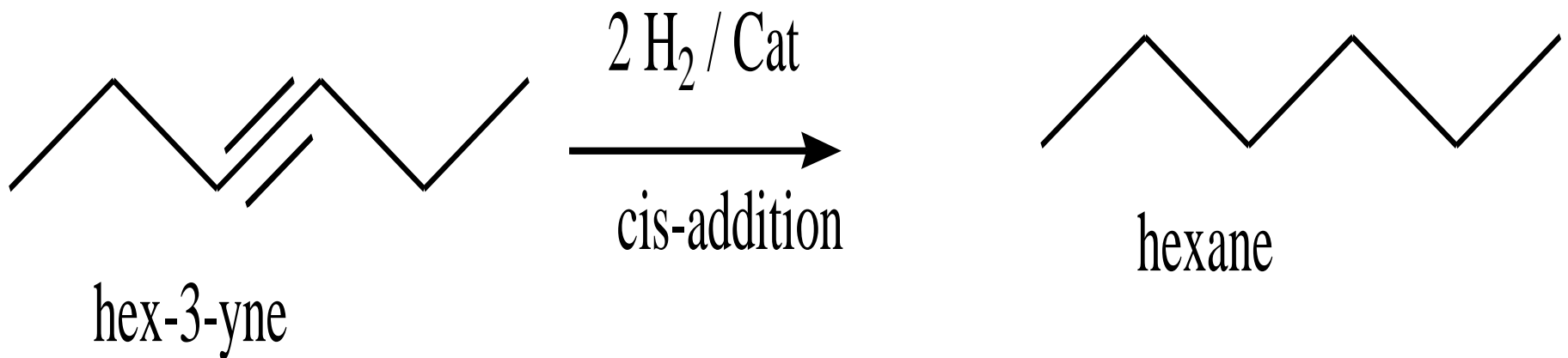




Mécanisme en milieu basique:

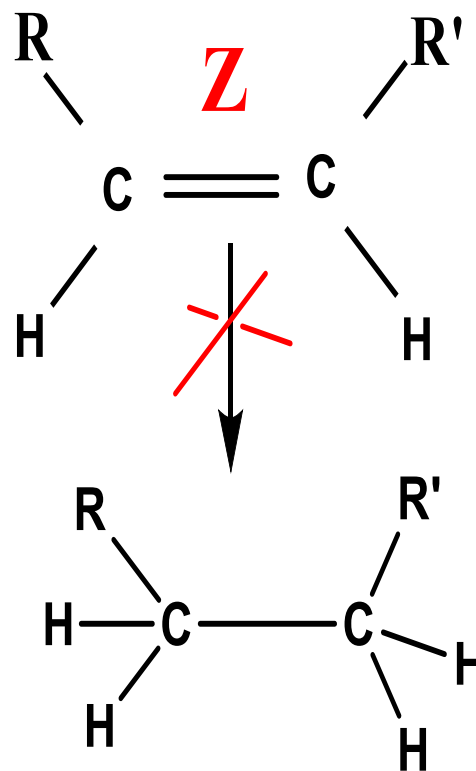
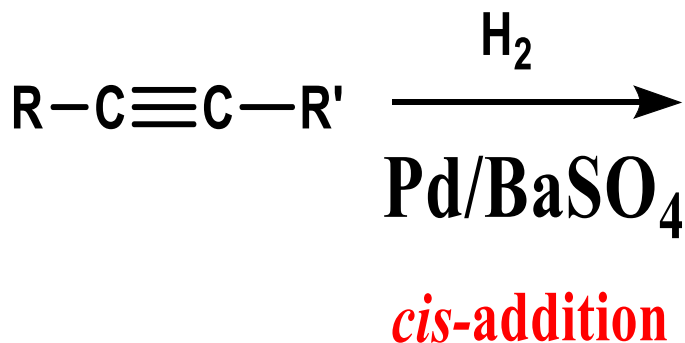


4. Réduction de la $C\equiv C$. Hydrogénation catalytique: *Cis(ou syn)*-addition



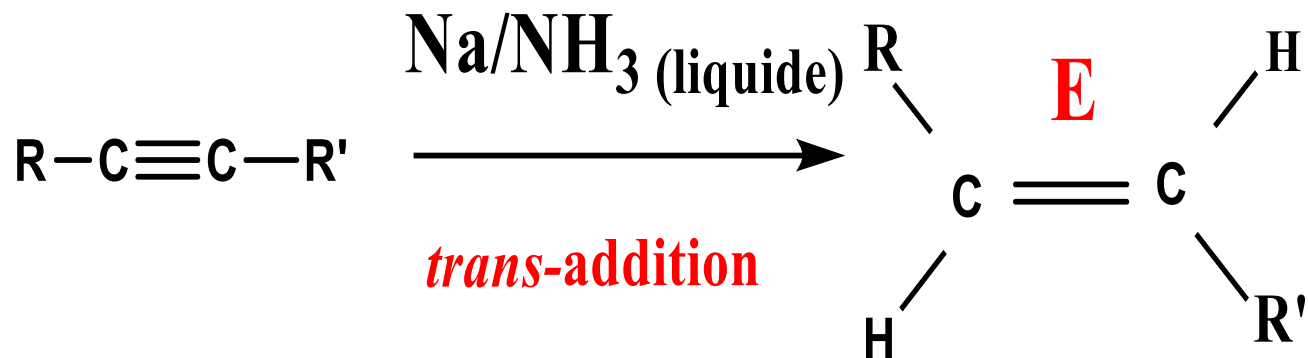
cat: Ni (Raney), Pd, Pt

Cis(ou syn)-addition

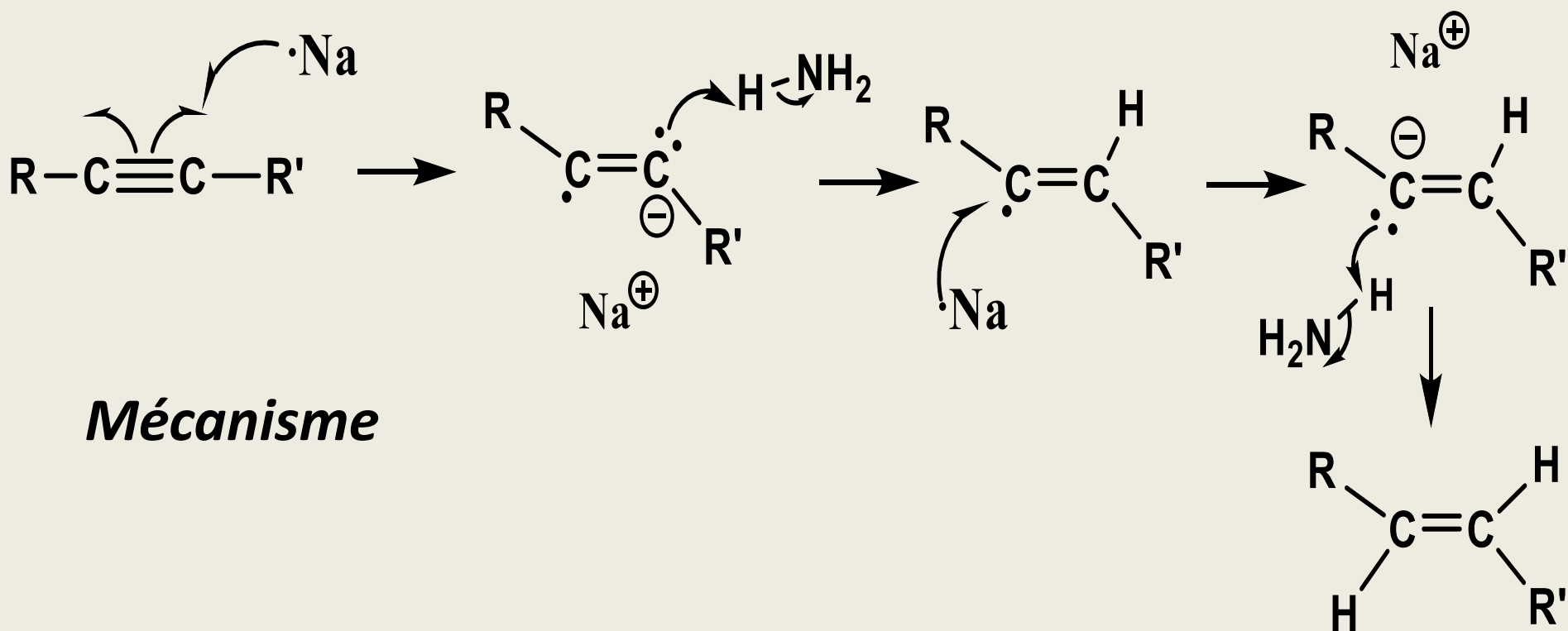


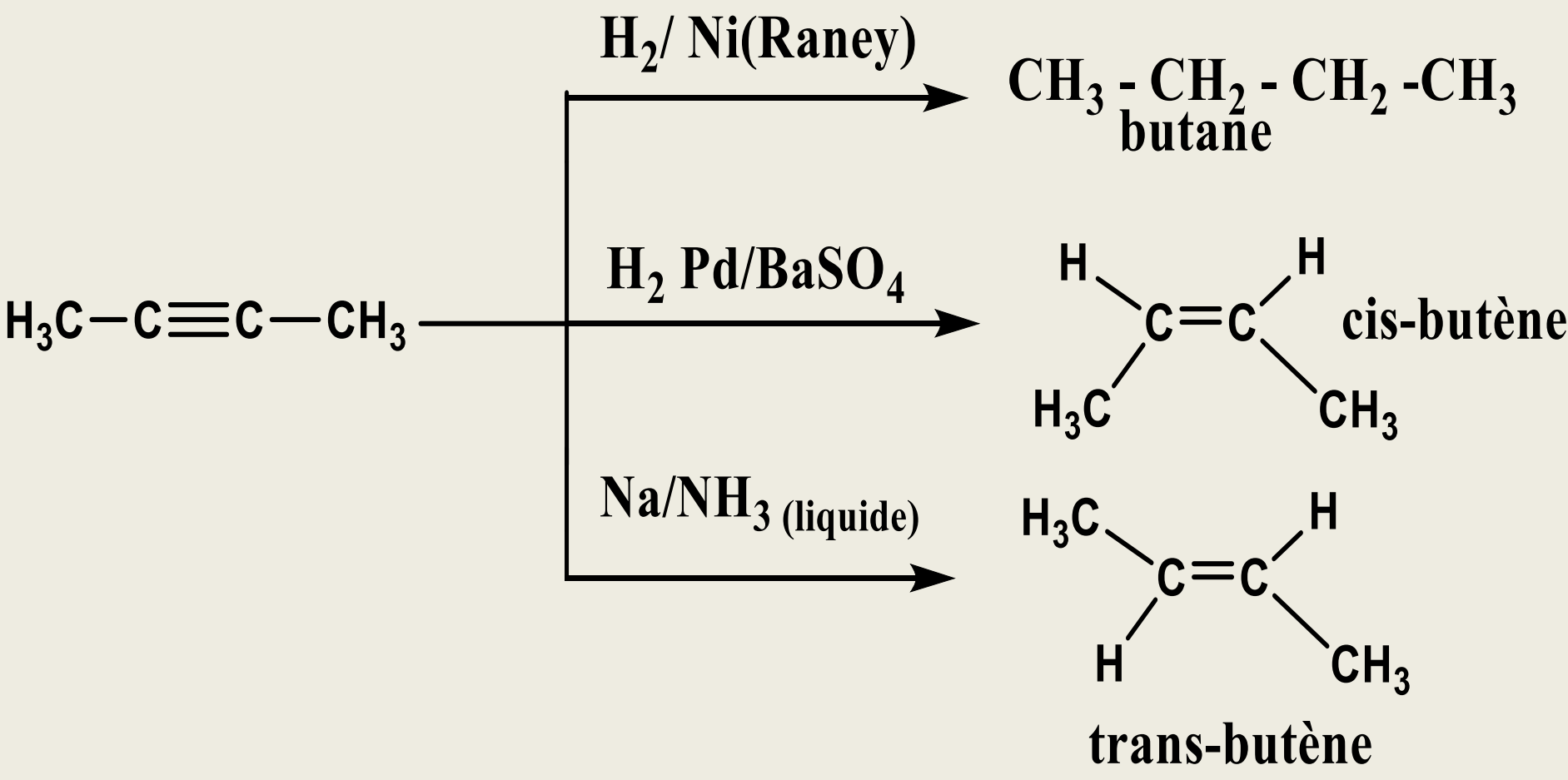
(Réduction catalytique
avec le catalyseur
de Lindlar)

Trans (ou anti)-addition



(Réaction de Birch:
réduction chimique)



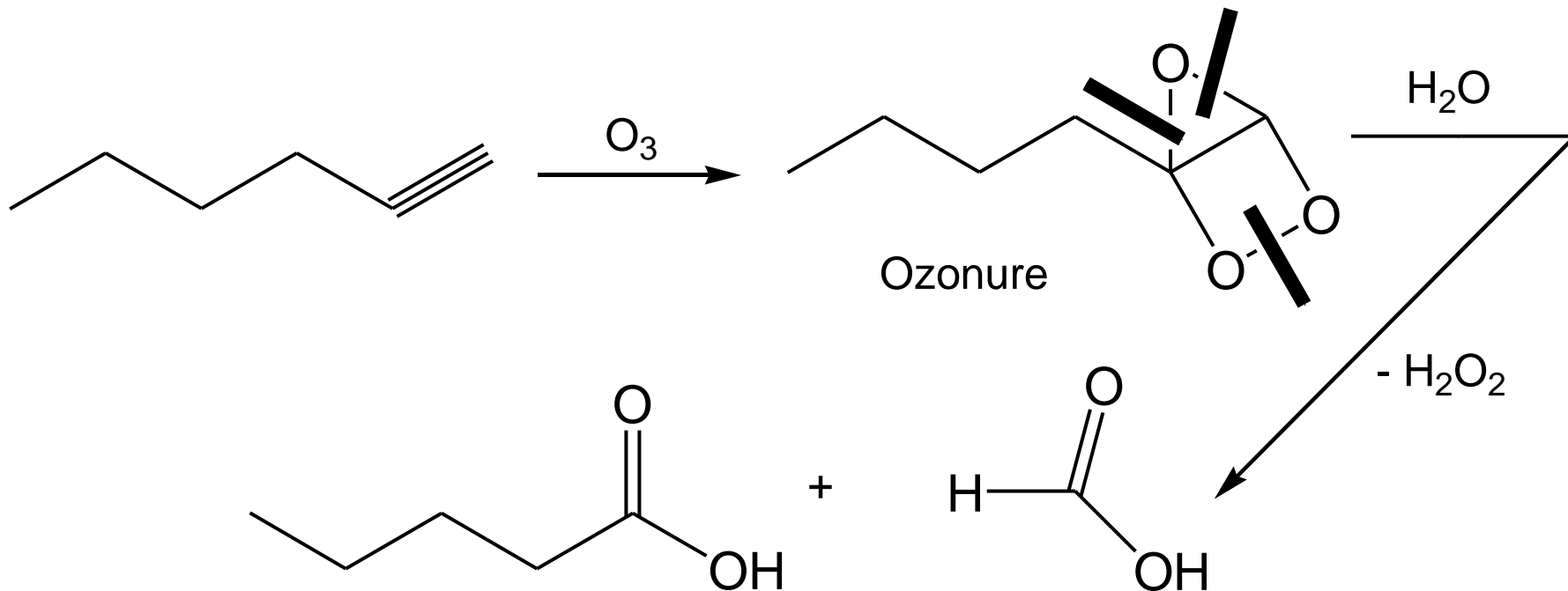


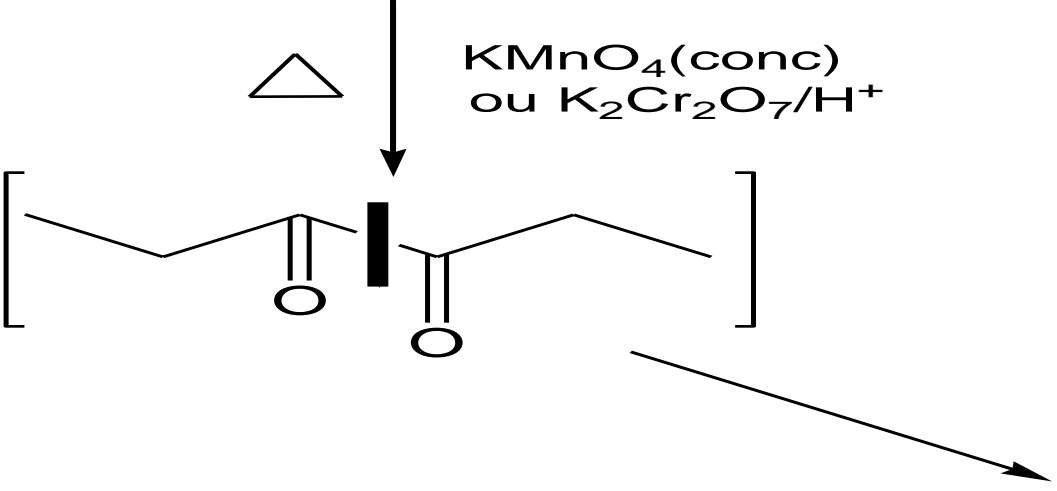
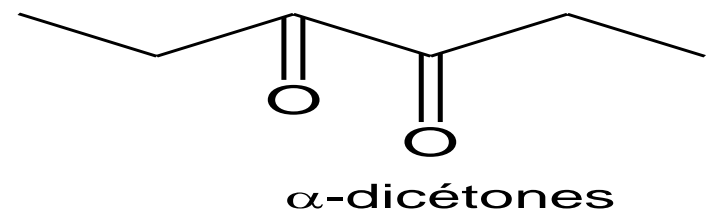
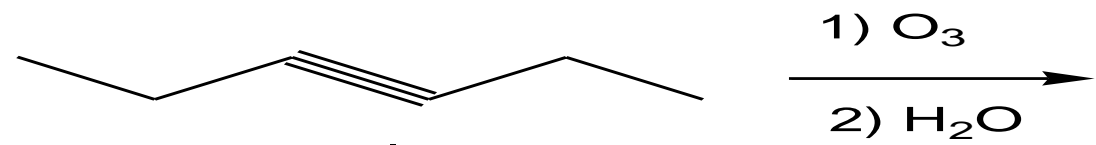
Oxydation de la $C\equiv C$

○ Oxydation brutale

1. [O] de $C\equiv C$ plus difficile que $C=C$

2. Oxydants forts: O_3/H_2O ; $KMnO_4$ (conc) à chaud;
 $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ (aq) à chaud.

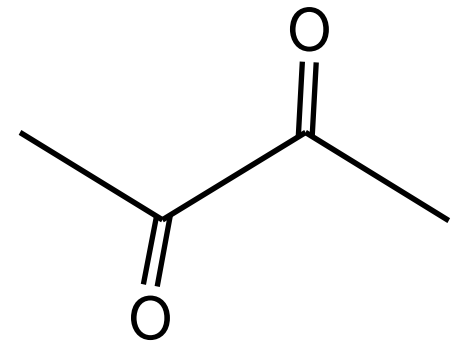
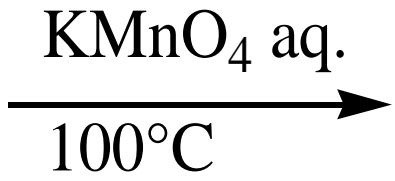




○ Oxydation douce



but-2-yne



butane-2,3-dione
 α -dicétone

HYDROCARBURES AROMATIQUES

CHAPITRE V. BENZENE ET DERIVES

Au tout début du développement de la chimie organique, le terme **composés aromatiques** désignait un groupe de substances qui avaient une odeur agréable (vanilline, benzaldéhyde). L'étude de la composition des composés aromatiques a montré qu'ils présentent un **haut degré d'insaturation**, c'est-à-dire contiennent moins d'hydrogène que les **composés aliphatiques (alcènes)** avec le même nombre de carbone, mais, en même temps, ils ne sont pas sujets dans les réactions d'**AE**.

Il a été constaté que la base de nombreuses substances parfumées est le **benzène** et ses dérivés. Cela ne signifie pas que tous les composés aux arômes agréables contiennent un noyau benzénique dans leur composition. Le benzène lui-même a une odeur lourde et il est **toxique**.

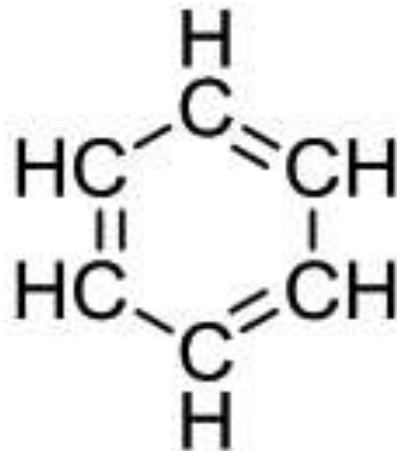
Actuellement, les **arènes**, ou **hydrocarbures aromatiques**, sont des hydrocarbures qui ont un système **aromatique** (ou **benzoïde**) de liaisons dans leur composition.

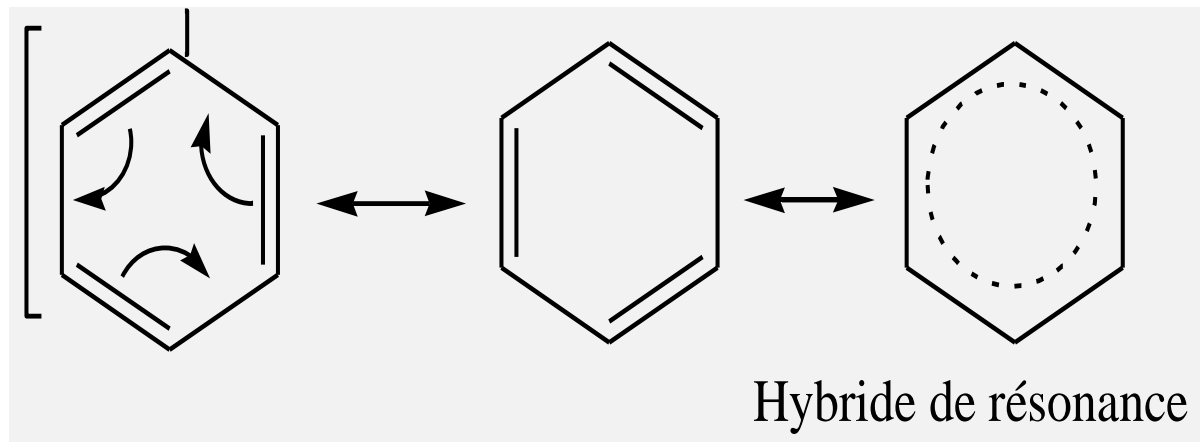
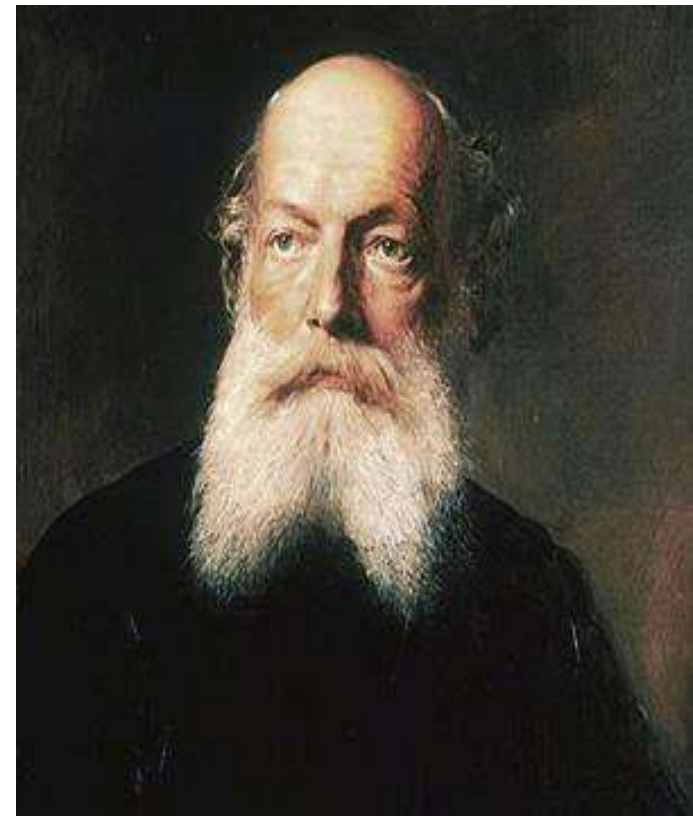
Définition

Les composés benzéniques (arènes) sont des hydrocarbures aromatiques possédant un cycle hexatriénique conjugué (**benzène**).

□ Structure

La formule reflétant la structure de la molécule de benzène a été proposée pour la première fois par le chimiste allemand **Kekule** (1865):





Friedrich August Kekulé

(1829 - 1896),

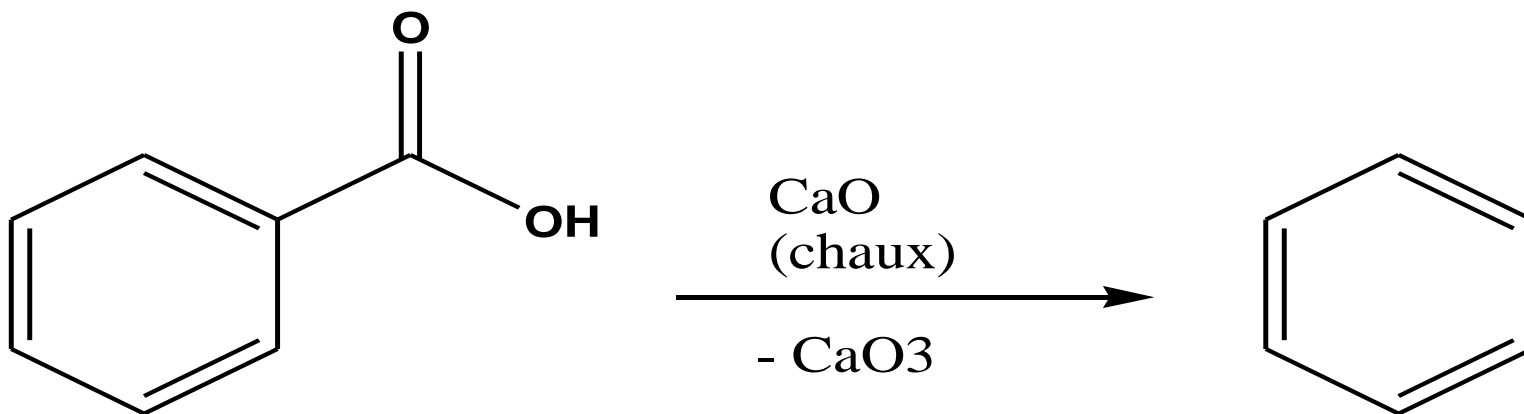
Chimiste organicien allemand.

Le benzène est un liquide à la température ordinaire à **action cancérigène**. Il a été découvert par FARADAY qui l'a isolé dans le gaz d'éclairage.



Michael FARADAY
(1791-1867)
Physicien-Chimiste
Britannique

Réaction de MITSCHERLICH (1834)



Benzène
(nom donné par MITSCHERLICH)



Eilhard MITSCHERLICH
(1794-1863)
Chimiste Allemand
Prof. des universités

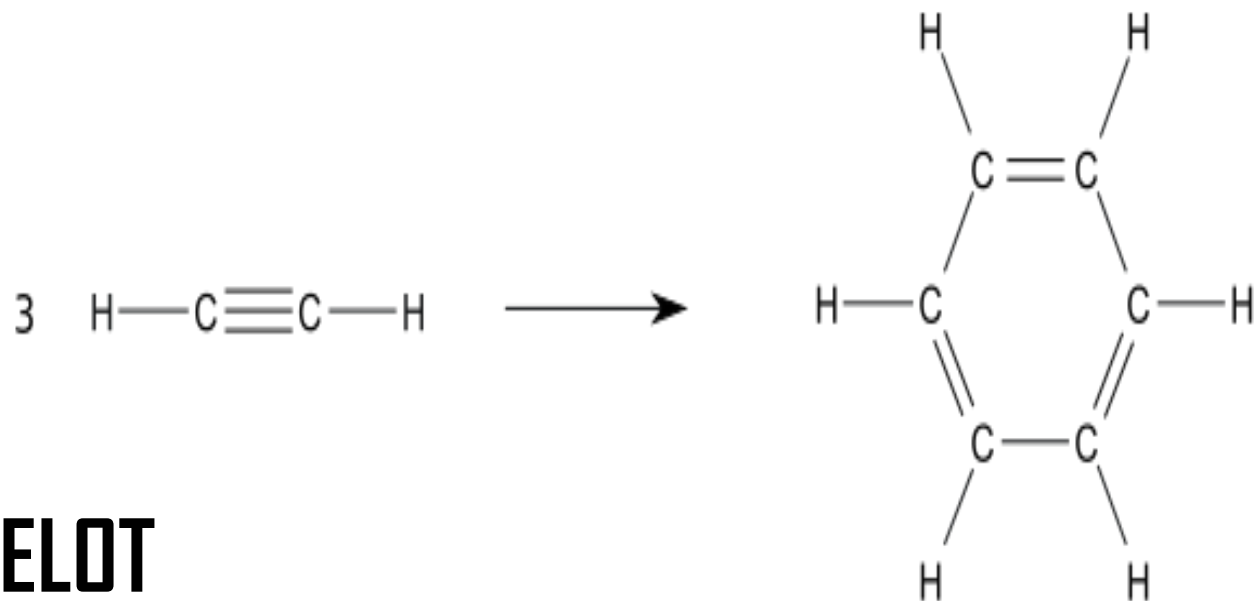
PROFESSOR MITSCHERLICH F.R.S.E.

MORAL UNIVERSITY OF DUBLIN

E. Mitscherlich.



BERTHELOT synthétise en 1868 le benzène
par trimérisation de l'acétylène



Marcellin BERTHELOT
(1827-1907)
Chimiste Français

La structure précise du benzène a été établie en 1929
par diffraction des rayons X par **Kathleen LONSDALE**
(1903-1971).

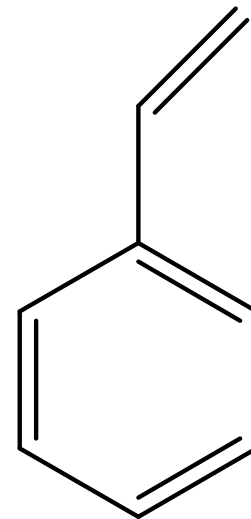
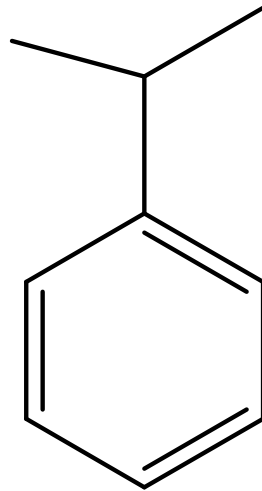
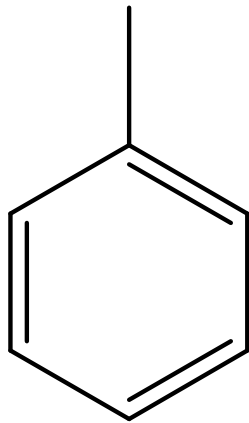


Chimiste cristallographe Britannique
Prof. des universités



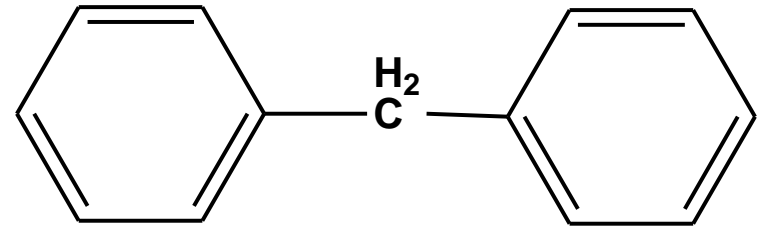
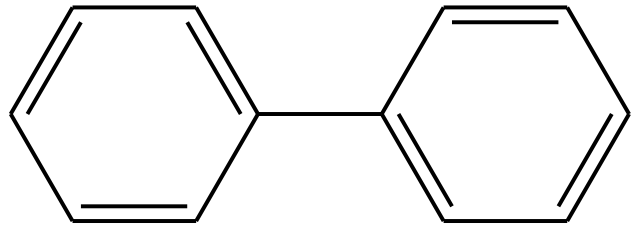
Classification et Nomenclature

Les **arènes** sont divisés en **monocycliques** et **polycycliques** selon leur structure. Les arènes monocycliques comprennent les dérivés du **benzène à un cycle** :

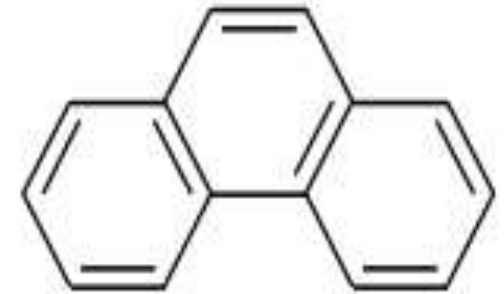
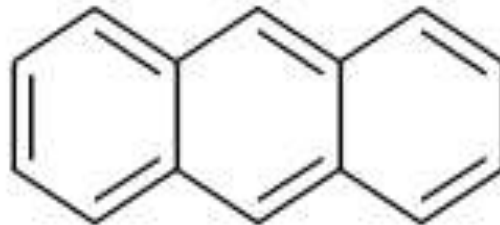
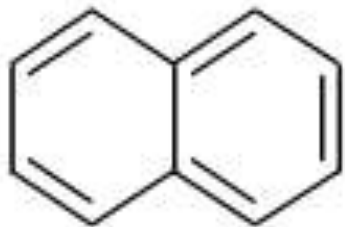


Benzènes monosubstitués n'ont pas d'isomères (carbones du noyau benzénique tous équivalents)

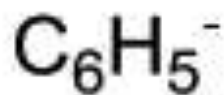
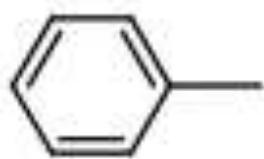
Les arènes polycycliques se subdivisent en arènes à **cycles isolés** (une série de biphényles et de diphénylméthanes)



et en **arènes condensés** ou **anélés** (une série de naphthalènes).



Pour nommer les arènes monocycliques, il est nécessaire de retenir les noms des radicaux hydrocarbonés aromatiques suivants :



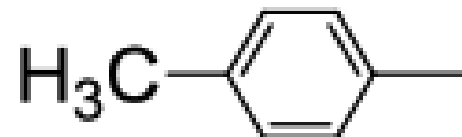
Ph



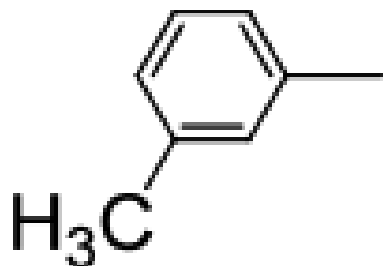
Phényle



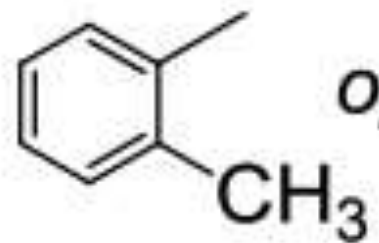
benzyle



***para*-tolyle**

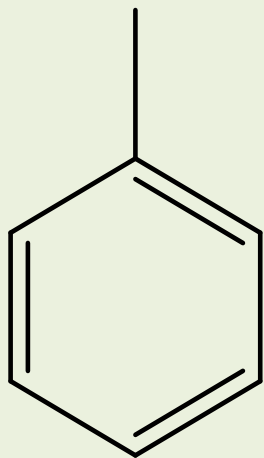


***méta*-tolyle**

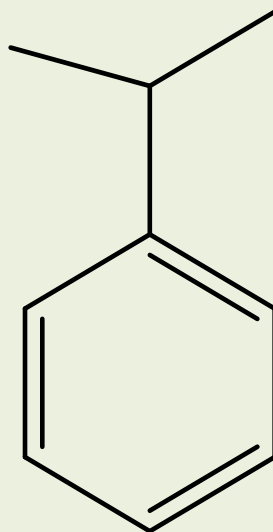


***ortho*-tolyle**

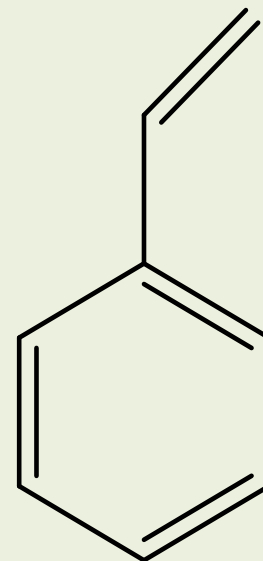
Les **benzènes monosubstitués** sont nommés comme dérivés du benzène, et aussi par des noms **triviaux**.



Méthylbenzène
(Toluène)

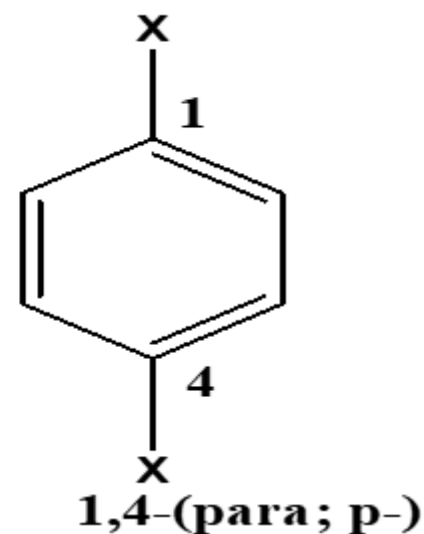
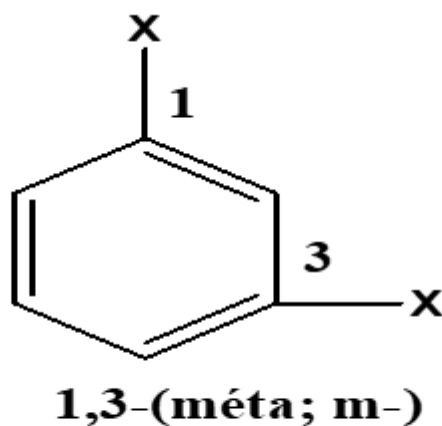
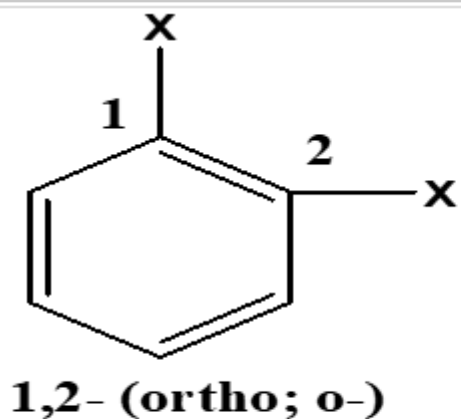


Isopropylbenzène
(Cumène)

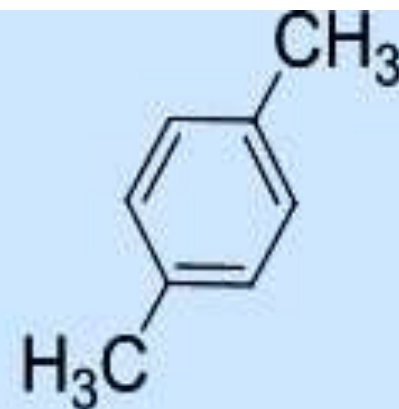
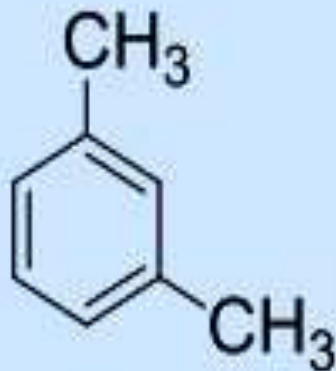
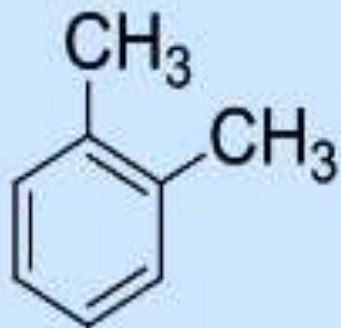


Vinylbenzène
(Styrène)

Les **benzènes disubstitués** sont nommés comme dérivés du benzène en utilisant des préfixes (*ortho-*, *méta-*, *para-*). Deux substituants situés sur des atomes adjacents sont en position *ortho* (position **1,2** du cycle). Deux substituants situés à travers un atome sont en position *méta*, ce qui correspond à la numérotation **1,3**. Deux substituants situés sur des atomes opposés du cycle (c'est-à-dire séparés par 2 atomes de carbone) sont en position *para* (**1,4**). En bref, les positions *ortho*, *méta* et *para* sont désignées par une lettre *o-*, *m-*, *p-*. La même notation pour les positions des substituants est utilisée avec les noms triviaux.



Ainsi, on distingue les isomères suivants des diméthylbenzènes :

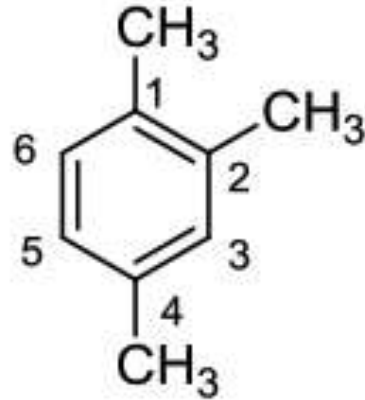


1,2-diméthylbenzène
o-diméthylbenzène
o-methyltoluène
o-xylène

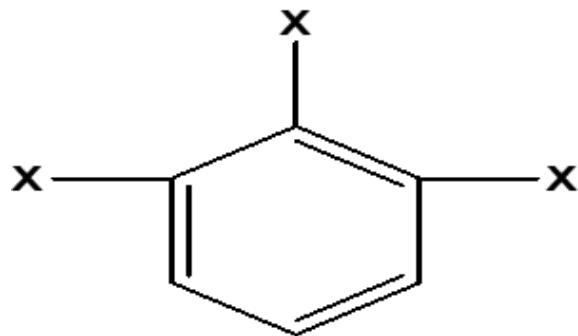
1,3-diméthylbenzène
m-diméthylbenzène
m-methyltoluène
m-xylène

1,4-diméthylbenzène
p-diméthylbenzène
p-methyltoluène
p-xylène

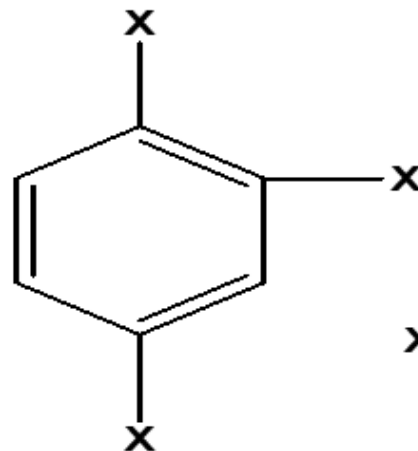
S'il y a trois substituants ou plus dans le cycle benzénique, leur position est indiquée par des nombres de sorte que la somme des nombres ait la plus petite valeur, par exemple :



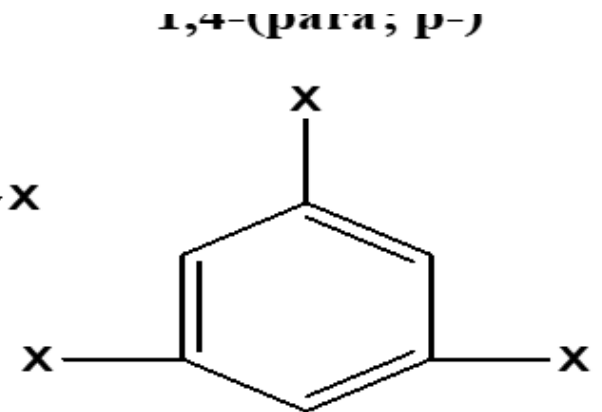
1,2,4-triméthylbenzène mais pas 1,3,4- triméthylbenzène



1,2,3-
Substitution adjacente



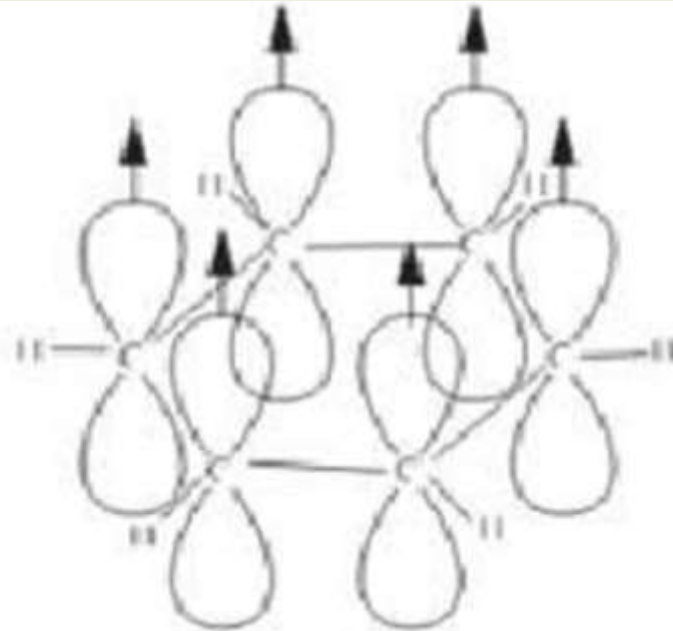
1,2,4
Substitution asymétrique



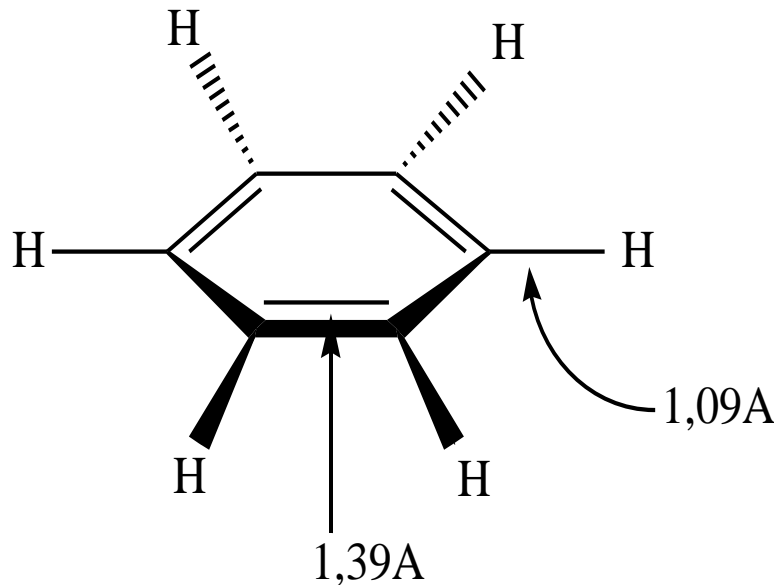
1,3,5-
Substitution symétrique

Structure du benzène. Aromaticité

Chaque atome de **C** est dans l'état d'hybridation ***sp*2**. Il est lié à **2 C** adjacents et à un **H** par **3 liaisons σ** . En conséquence, un **hexagone régulier** est formé : **6 C** et toutes les **liaisons σ** C–C et C–H se trouvent dans le même plan. Le nuage d'électrons du **4^{ème} électron** (électron p), ne participant pas à l'hybridation, a la forme d'un haltère et est orienté **perpendiculairement** au plan du cycle benzénique. De tels nuages d'électrons p de **C** voisins se chevauchent au-dessus et au-dessous du plan de l'anneau:



La délocalisation d'OA p provoque une réduction de la distance C–C (**1,39 Å**). C'est pourquoi la liaison $C_{ar}-C_{ar}$ est intermédiaire entre les liaisons simples et doubles ($C_{sp^3}-C_{sp^3}= 1,54 \text{ Å}$; $C_{sp^2}-C_{sp^2}= 1,33 \text{ Å}$). Cela signifie qu'il **n'y a pas de liaisons simples et doubles** dans la molécule de benzène.



Le benzène (C₆H₆) est **une molécule plane, symétrique et très stable.**

Évidemment, la **délocalisation** des électrons π donne un **gain d'énergie** par rapport à l'état où ces liaisons sont localisées. Les réactions, conduisant à la perturbation du système des électrons π , entraînent la perte de ce gain et sont donc difficiles. Ceci explique la résistance du benzène à l'action de la plupart des agents réducteurs, oxydants et réactifs électrophiles.

Ainsi, **l'aromaticité** peut être définie comme une **stabilisation** spéciale d'un système π **cyclique délocalisé**.

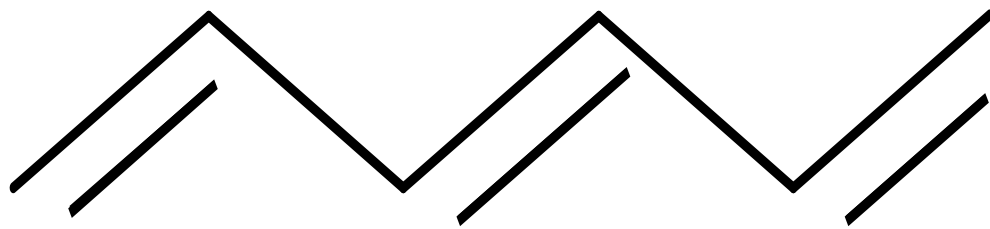
Notion d'aromaticité

L'aromaticité est une notion théorique qui s'apparente à une énergie de stabilisation. On parle de composé aromatique lorsqu'une molécule répond à **certains critères** (élaborés en 1931 par Huckel). Chaque critère étant nécessaire mais pas suffisant. Ainsi, pour qu'un composé soit dit **aromatique**, il faut :

- qu'il soit cyclique plan;
- qu'il possède $(4n + 2) e^{-\pi}$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) (**règle de Hückel**)
- que tous les $e^{-\pi}$ soient dans un même plan c'est-à-dire délocalisés (conjugués).

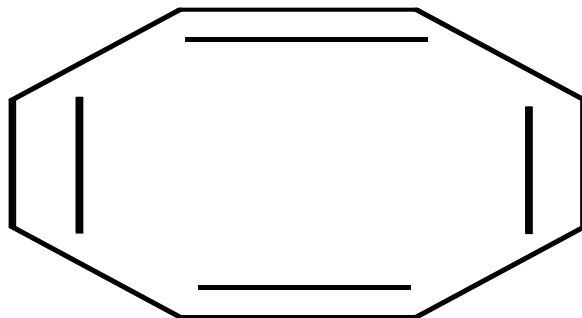
Il existe donc trois catégories de composés: les **aromatiques** qui possèdent $4n + 2 e^{-\pi}$, les **anti-aromatiques** qui ne possèdent que $4n e^{-\pi}$, et les **non aromatiques** qui ne sont ni anti-aromatiques ni aromatiques.

■ Composés non/ pas aromatiques



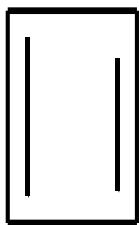
Hexa-1,3,5-triène conjugué possède $4n+2$ $e^- \pi$
conjugués mais acyclique

Cycloocta-1,3,5,7-tétraène ($4n e^- \pi$) n'est pas plan. Il se
comporte comme un polyène

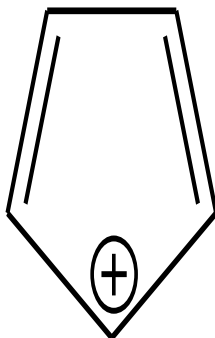


▪ Composés anti-aromatiques

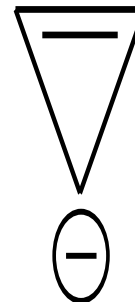
Un hydrocarbure est anti-aromatique s'il est monocyclique, **plan ou quasiment plan** et possède **$4n e^- \pi$ électrons conjugués**



Cyclobuta-1,3-diène



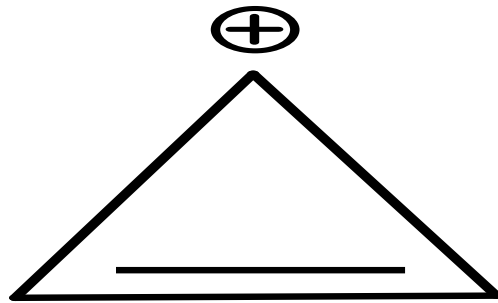
Carbocation cyclopentadiényle



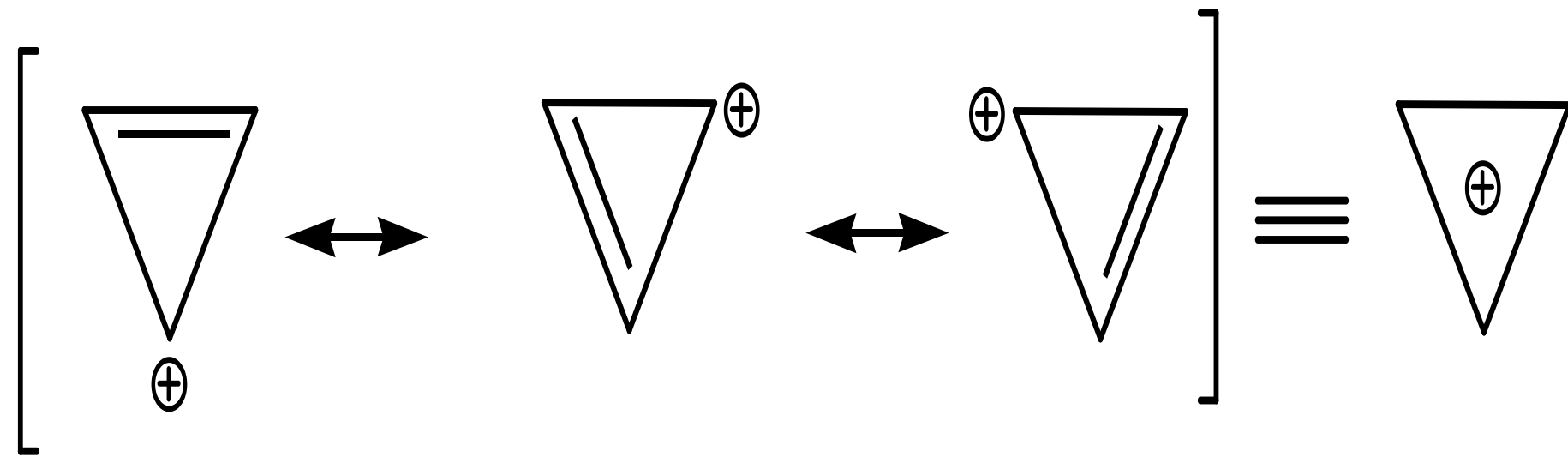
Carbanion cyclopropényle

Composés aromatiques

Composé à $2 e^- \pi$: cation cyclopropénium

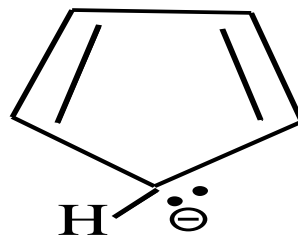
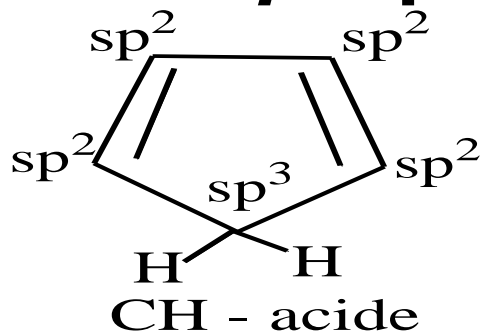


Le cation cyclopropénium est stabilisé par mésomérie



Composé à $6e^- \pi$:

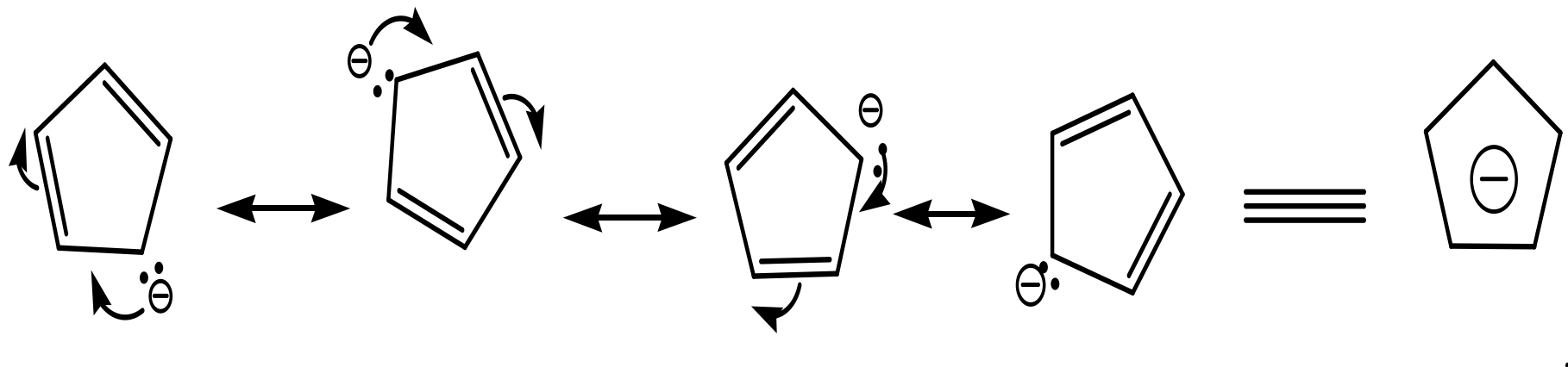
Anion cyclopentadiényle



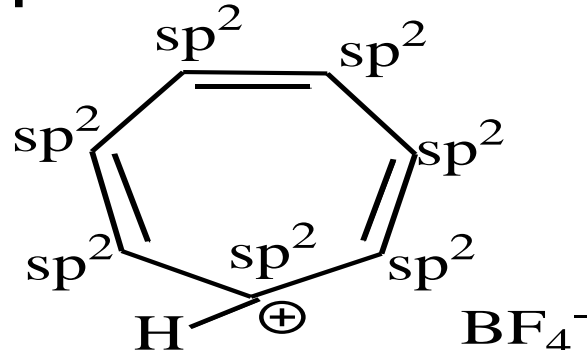
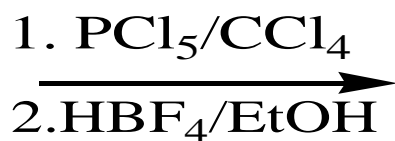
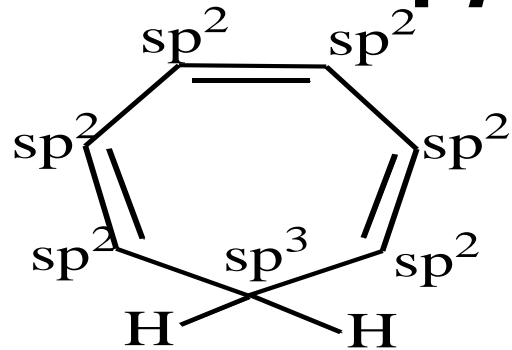
1 - cyclique
2 - pas plan
3 - $4e^- \pi$ } pas aromatique

1 - cyclique
2 - plan
3 - $6e^- \pi$ } aromatique

L'ion cyclopentadiényle est un carbanion stabilisé par mésomérie



Cation tropylium (cyclohepta-1,3,5-triénium)



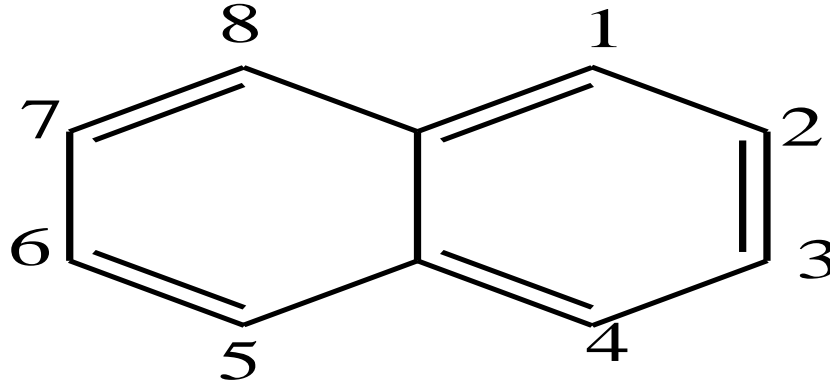
1 - cyclique
2 - pas plan
3 - $6e^- \pi$

} pas aromatique

1 - cyclique
2 - plan
3 - $6e^- \pi$

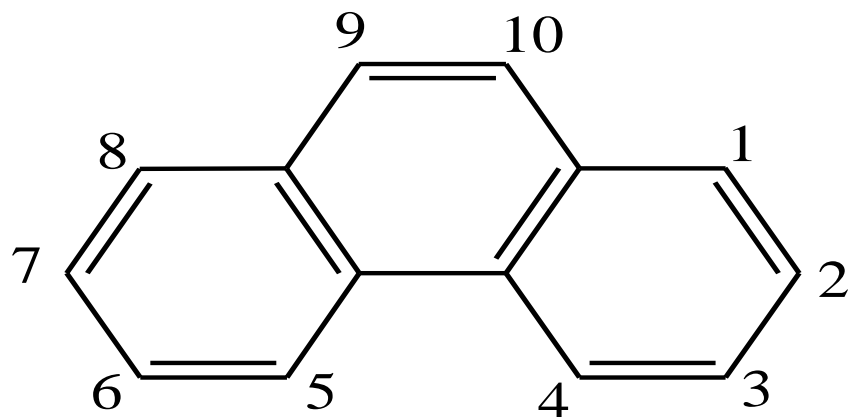
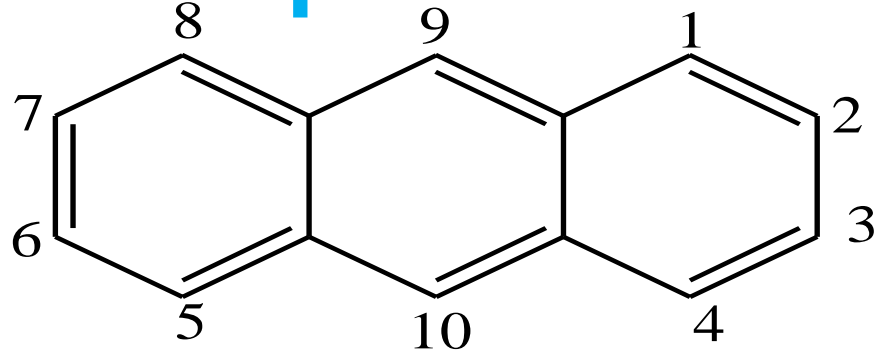
} aromatique

○ Composé à $10 e^- \pi$

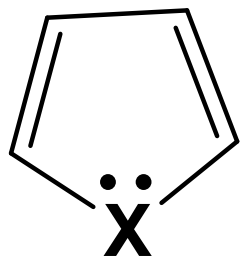


naphthalène

○ Composé à $14 e^- \pi$



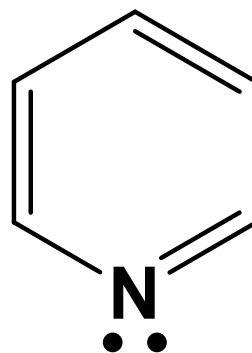
○ Hétérocycles à 5 ou 6 chaînons à $6 e^- \pi$



X = NH, Pyrrole

O, furane

S, thiophène



Pyridine

Isolement des sources naturelles

Les principales sources des composés aromatiques sont le **houille** et le **pétrole**. Lors du chauffage de la houille à des températures élevées (1000°C et plus), la **résine** obtenue contient principalement des composés aromatiques.

Environ 16 kg de benzène, 2,5 kg de toluène, 0,3 kg de xylènes, 40 à 60 kg de naphthalène, 5 à 20 kg d'anthracène et 20 kg de substances phénoliques sont obtenus à partir d'une tonne de goudron de houille.

Le benzène, le toluène, certains arènes polycycliques sont assez courants dans certains types de pétrole.

Réactivité

□ Substitution électrophile aromatique (SE_{Ar})

La **substitution électrophile** (SE) est le type de réaction le plus caractéristique des hydrocarbures aromatiques.

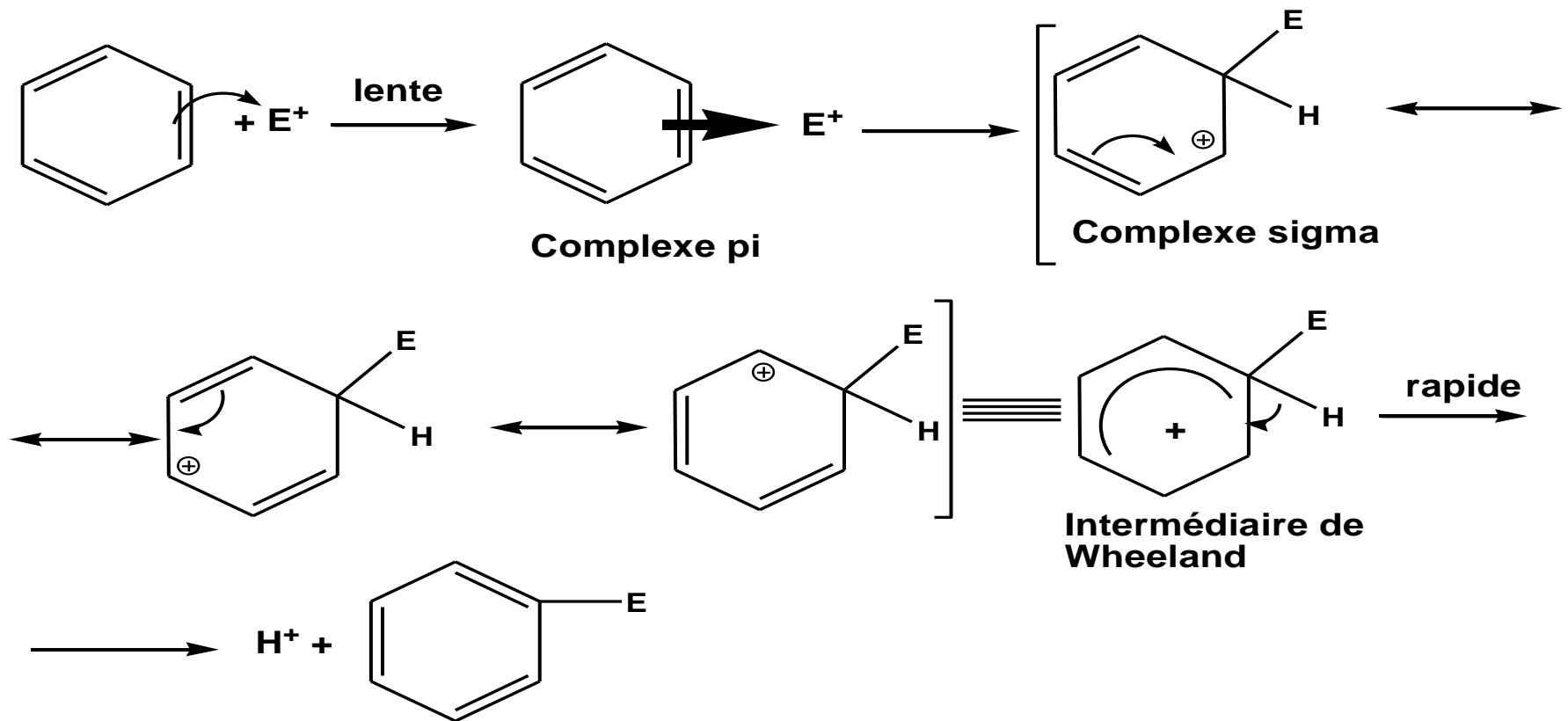


Acides de Lewis: AlCl_3 ; FeBr_3 ; ZnCl_2

Mécanisme général de la SE_{Ar}

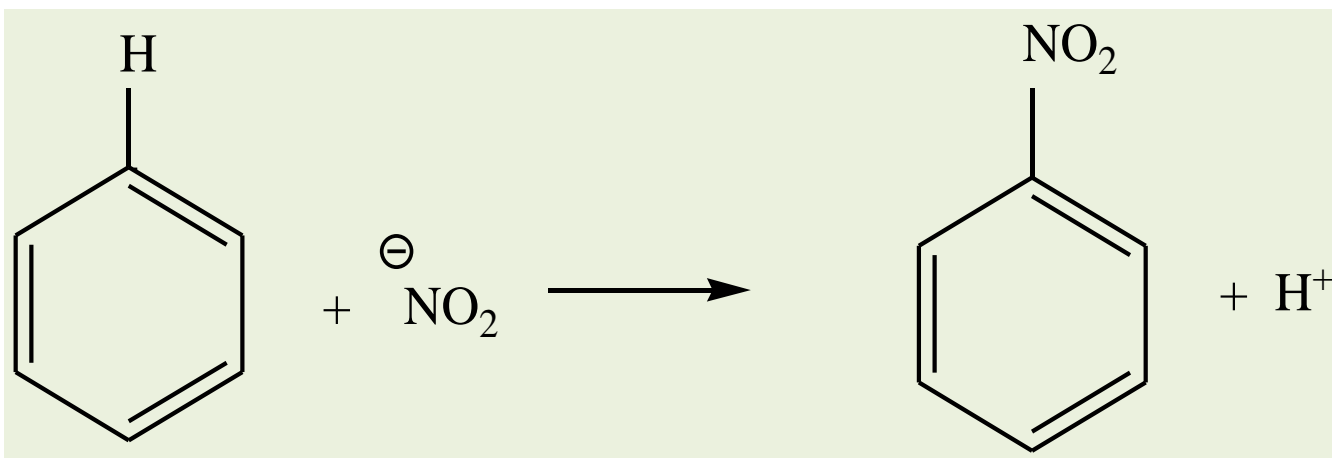
Toutes les réactions de **SE** se déroulent selon un **mécanisme similaire**. La particule électrophile (E^+) est attirée par les e^- du cycle et forme le **complexe pi (π)**. Dans cet état, il n'y a toujours pas de liaison covalente entre E^+ et le **noyau**, et le cycle n'a pas encore perdu son caractère aromatique.

Ensuite, une paire d'électrons π du cycle va former une liaison covalente avec E^+ et un intermédiaire non aromatique stabilisé par résonance de nature carbocationique est formé, appelé **complexe sigma**. Cette étape est déterminante. Ensuite, se produisent la perte d'un proton avec la restauration du cycle aromatique et la formation du produit final, dans lequel la particule électrophile a remplacé l'atome d'H:



1. Nitration

Le benzène et HNO_3 conc. réagissent très lentement pour former du nitrobenzène. Le rendement augmente avec l'ajout d' H_2SO_4 conc.; par conséquent, la nitration des composés aromatiques est réalisée avec un mélange des HNO_3 et H_2SO_4 (rapport 1:2), appelé mélange nitrant :

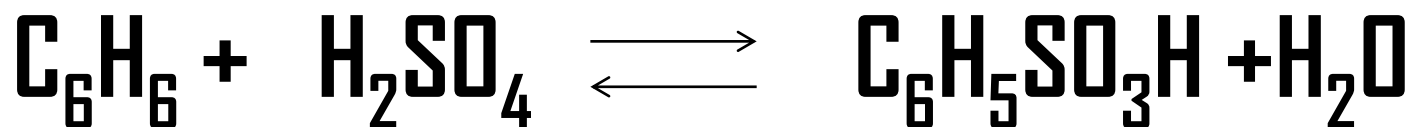


2. Sulfonation (2 manières)

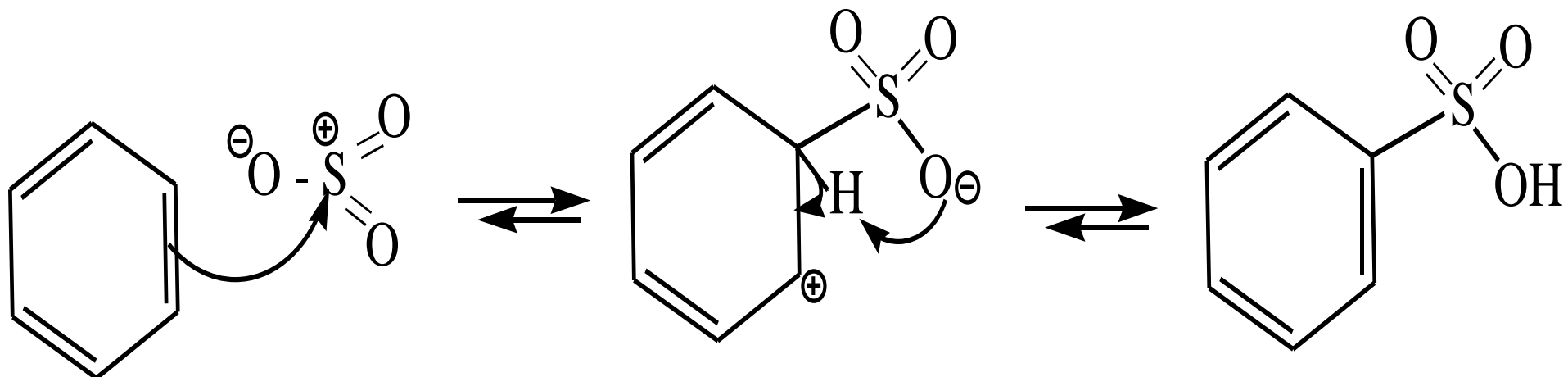
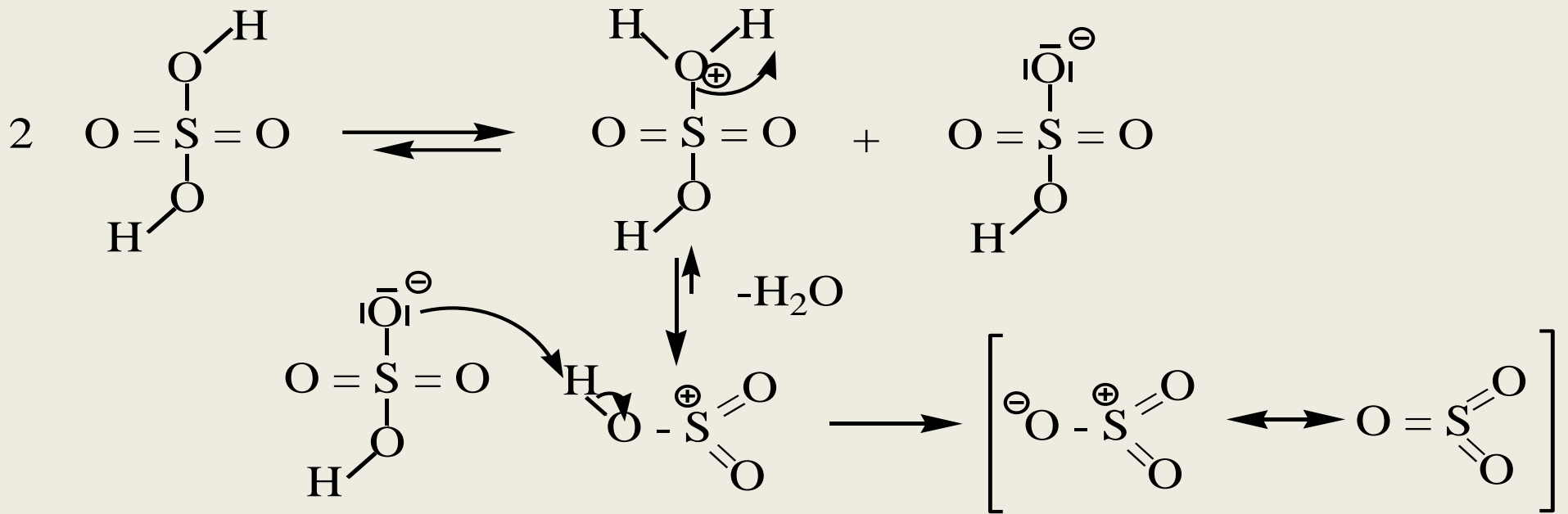
- Le benzène est maintenu à 25°C dans un oléum (SO_3 dans H_2SO_4) ou SO_3 en excès dans H_2O .



- Le benzène est chauffé dans H_2SO_4 concentré.
 SO_3 est alors formé *in situ* par réaction de H_2SO_4 sur lui-même.



Mécanisme

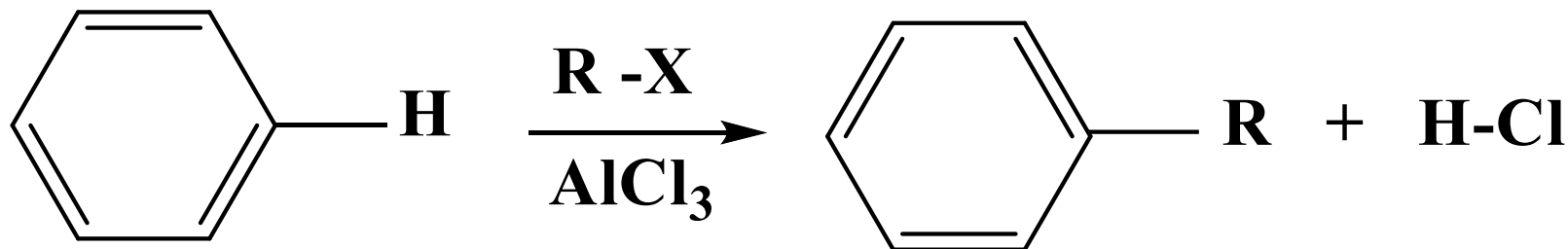


$C_6H_5SO_3H$ - Acide benzène sulfonique (colorants, produits pharmaceutiques)

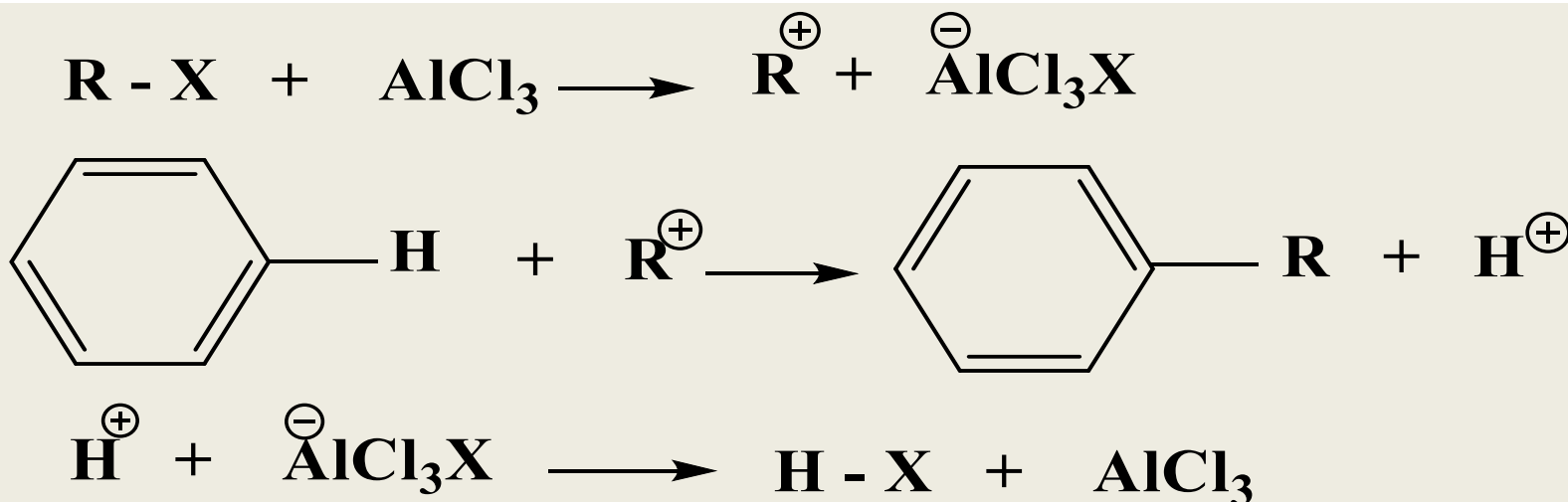
□ Réactions de FRIEDEL-CRAFTS

Les *réactions de Friedel-Crafts* sont des SE_{Ar} particulières au cours desquelles un cycle aromatique est alkylé (alkyle -R) ou acylé (acyle -C=O).

○ Alkylation

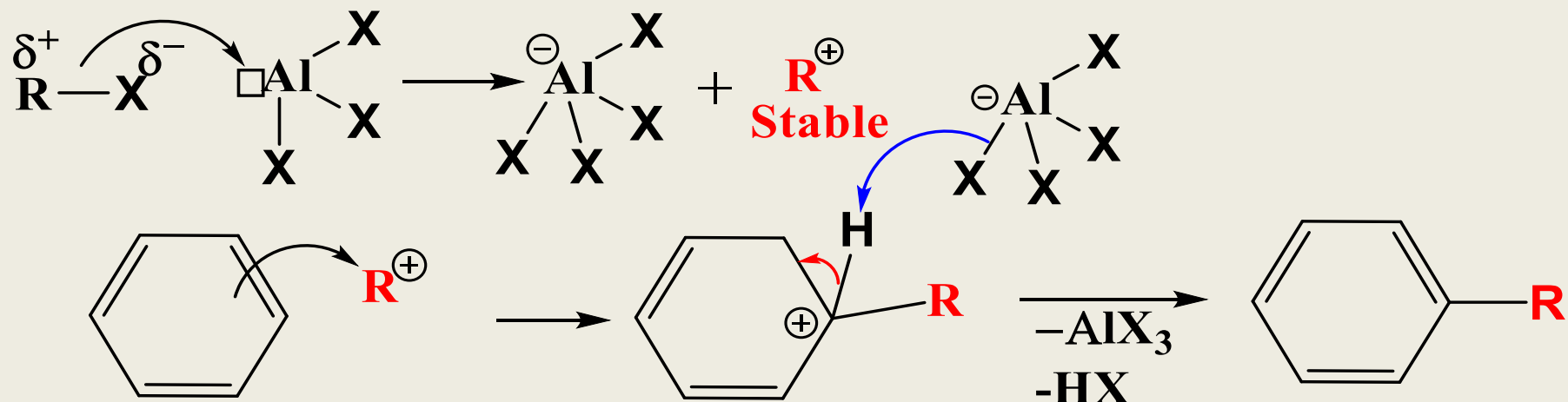


Acide de Lewis (AlCl₃, AlBr₃, ZnCl₂, FeCl₃,...) quantité catalytique (régénéré au cours de la réaction)

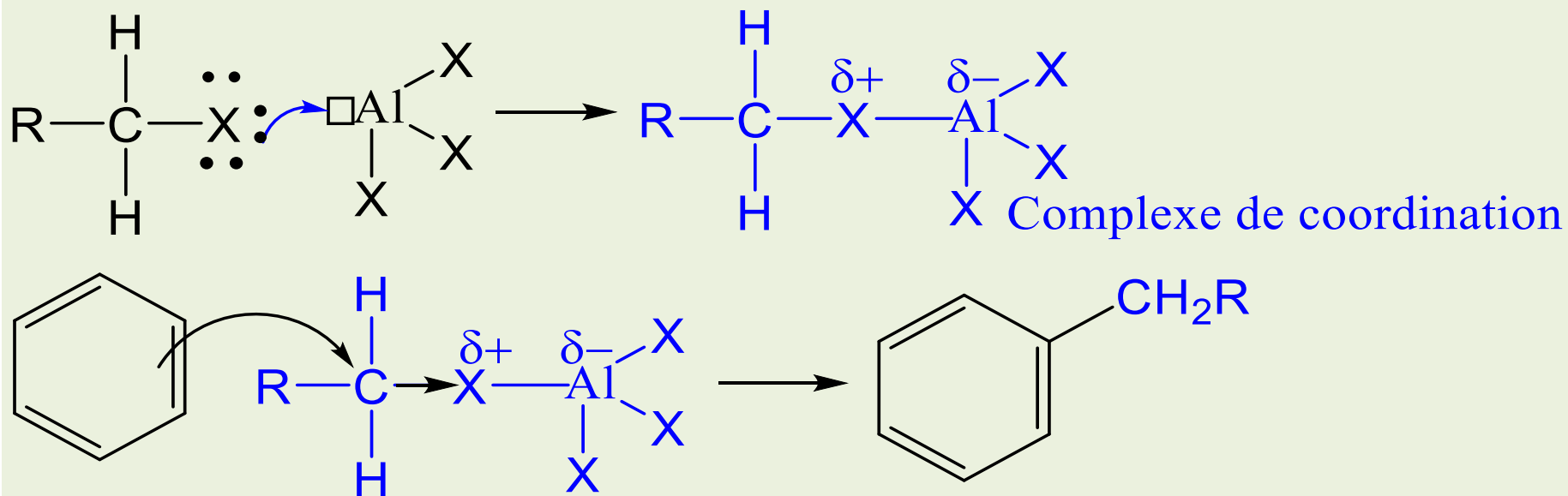


Mécanisme

X= Cl, Br, I



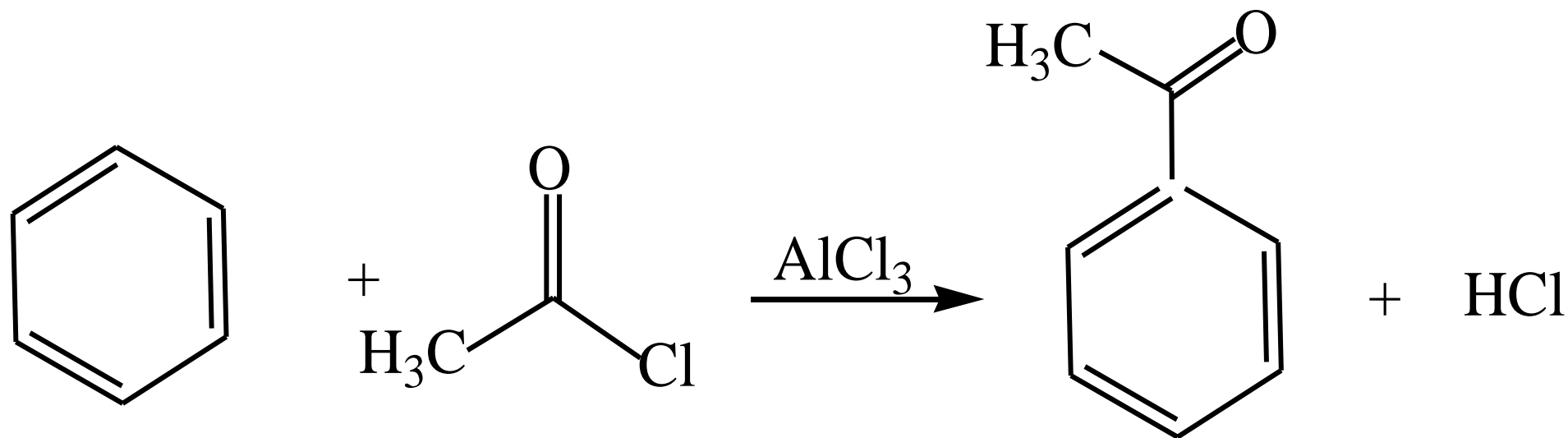
Si RCH_2-X - halogénure primaire



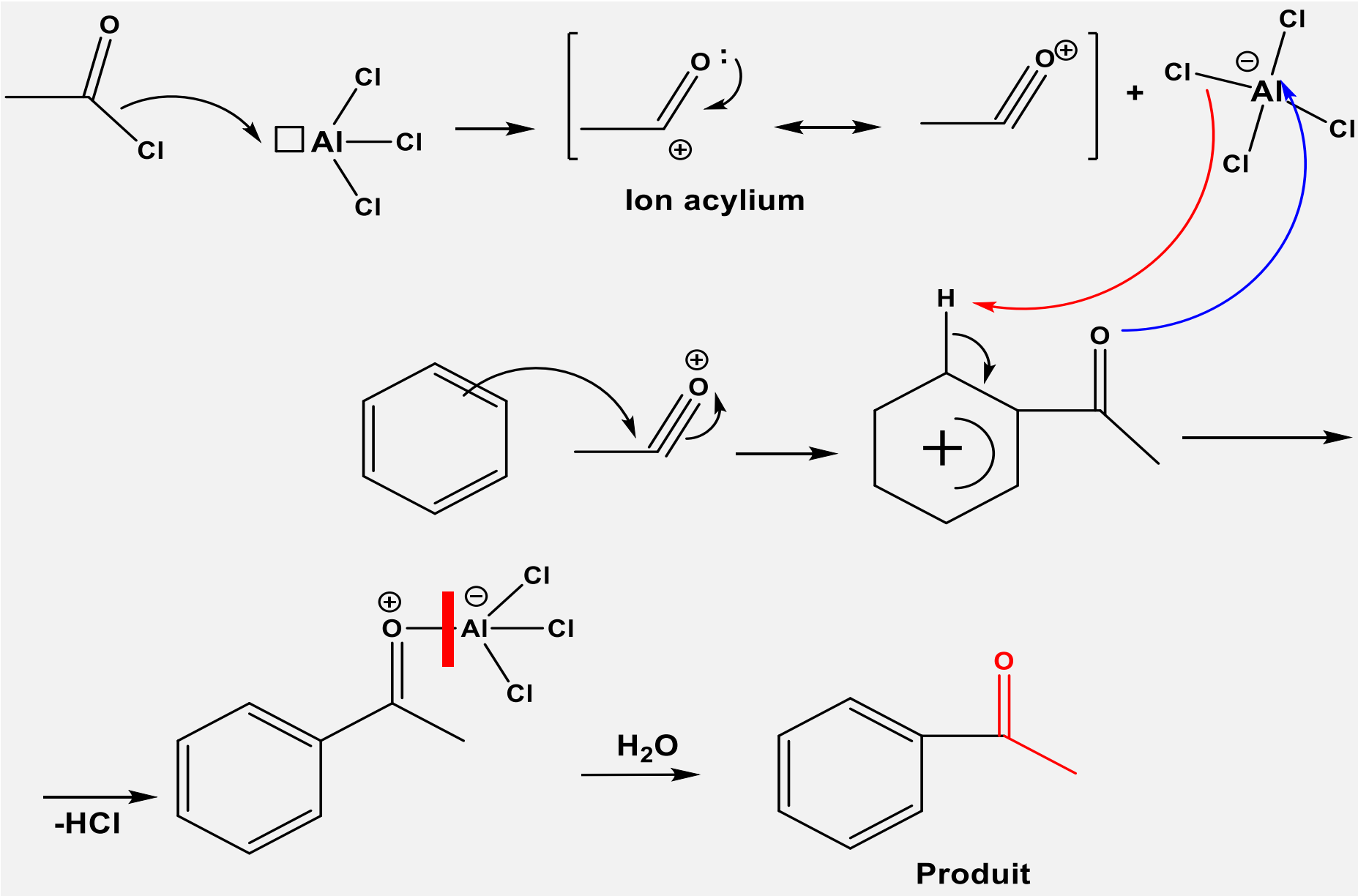
○ Acylation

Acide de Lewis (quantité stœchiométrique = calculée proportionnellement car complexé par le produit de la réaction)

- Pas recycler au cours réaction
- Réactif = **RCOX (Cl, Br, I)**-halogénures d'acide
= **(RCO)₂O** (Anhydrides d'acide)



Mécanisme



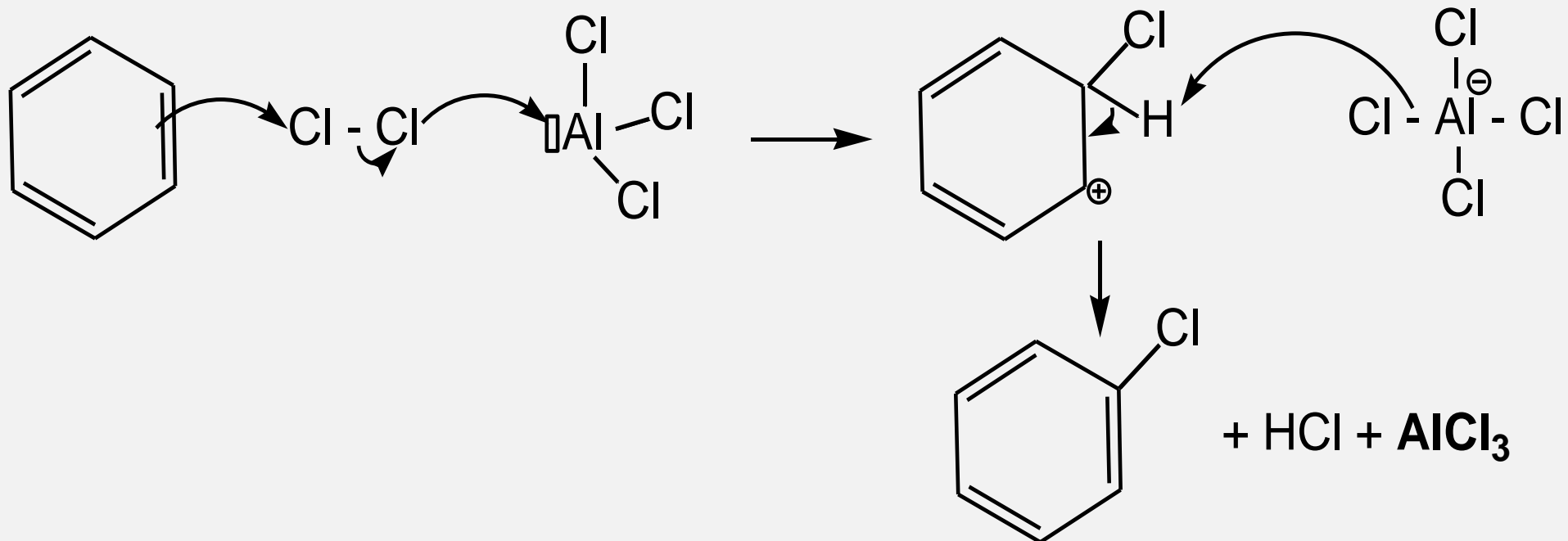
○ Halogénération aromatique

- SE_{Ar} ; Acide de Lewis (quantité catalytique)
- Milieu anhydre



Impossible avec F (puissant oxydant)

Mécanisme

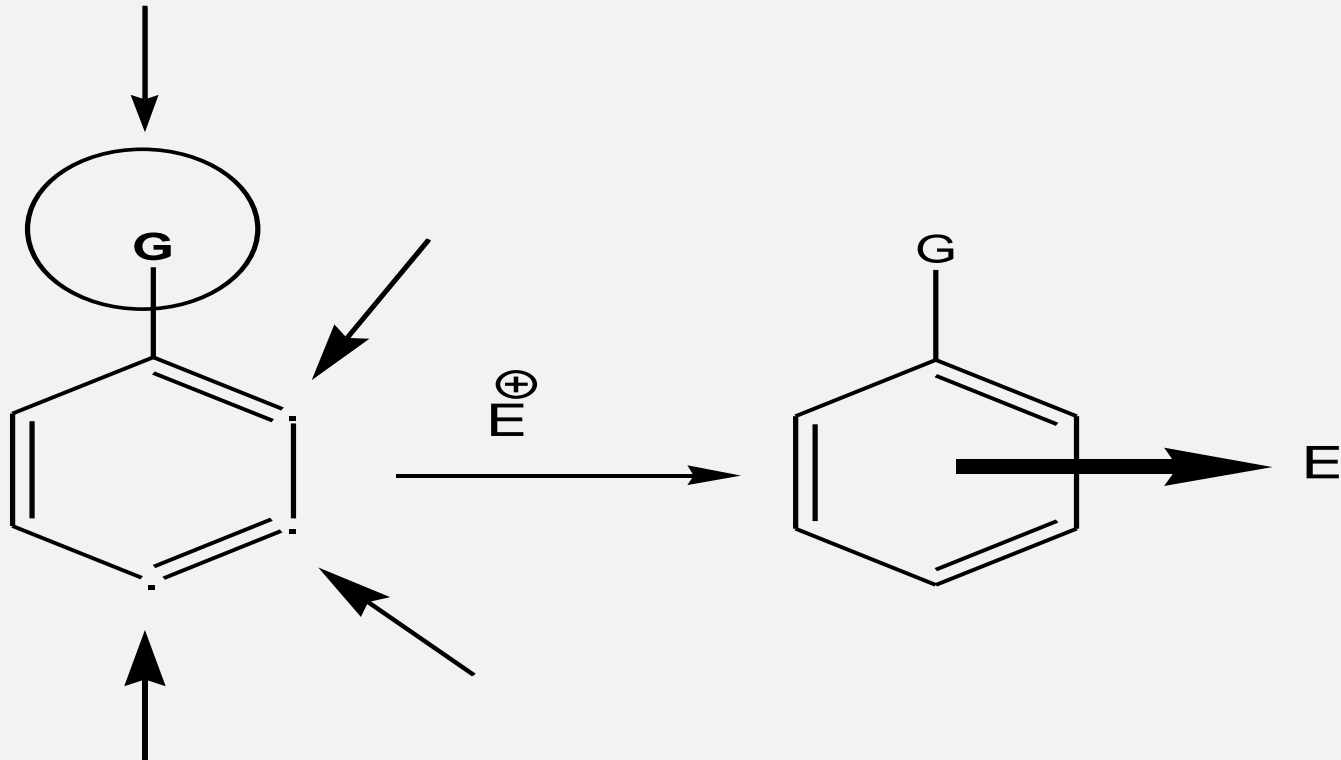


Polysubstitution

Chaque substituant présent dans le cycle affecte la **SE ultérieure** en:

- augmentant ou diminuant le taux de substitution (**réactivité**);
- orientant des substituants entrants dans certaines positions par rapport au substituant déjà existant (**orientation**):

Activant ou désactivant



○ Réactivité vis-à-vis de la polysubstitution

Le groupement présent sur le composé substitué de départ influence fortement sa réactivité. Ces groupements sont classés en 2 catégories :

les activants et les désactivants.

La **régiosélectivité** de la SE_{Ar} est définie par des règles énoncées par Holleman (1910).

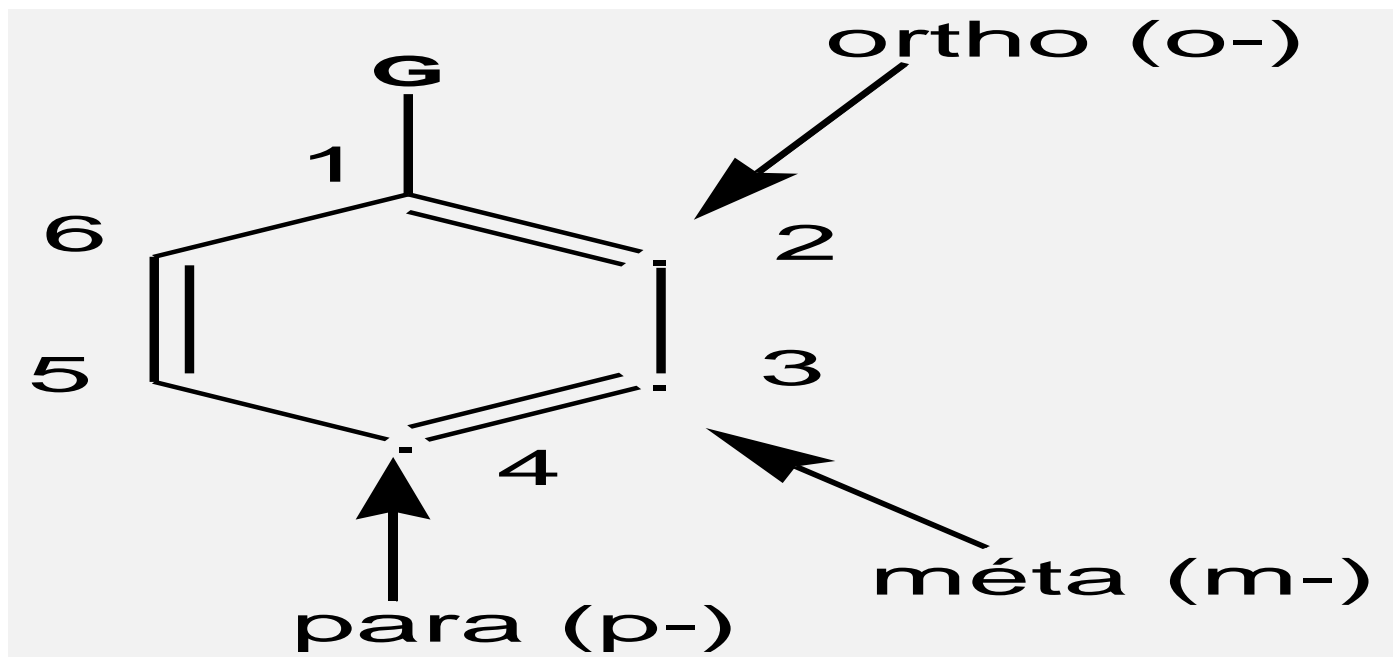
Activant : groupement (+I, +M) qui augmente la réactivité du cycle aromatique vis-à-vis de la SE_{Ar} en stabilisant l'intermédiaire de Wheland.

Désactivant : groupement (-I, -M) qui baisse la réactivité du cycle aromatique vis-à-vis de la SE_{Ar} en destabilisant l'intermédiaire de Wheland.

Réactivité relative de quelques composés substitués

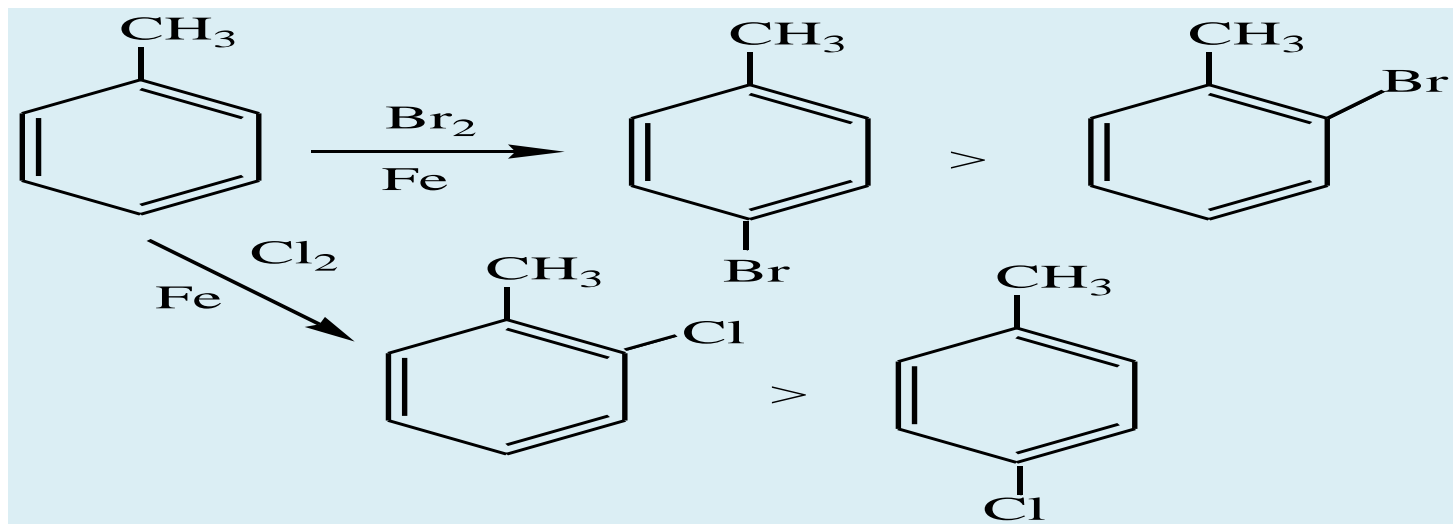
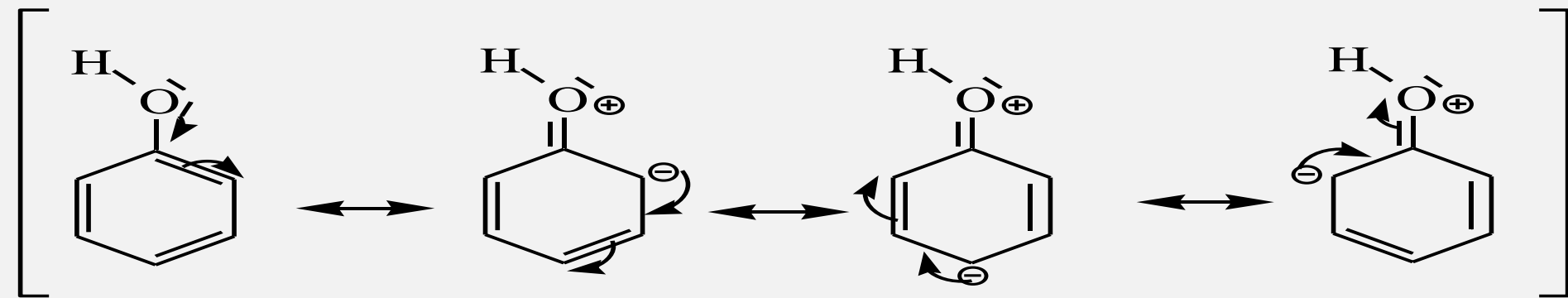
substituant	-N(CH ₃) ₂	-OH	-CH ₃	-H	-Cl	-COOH	-NO ₂
réactivité	9.10 ⁶	10 ³	25	1	3.10 ⁻¹	4.10 ⁻³	10 ⁻⁴

❖ Régiosélectivité de SE_{Ar}

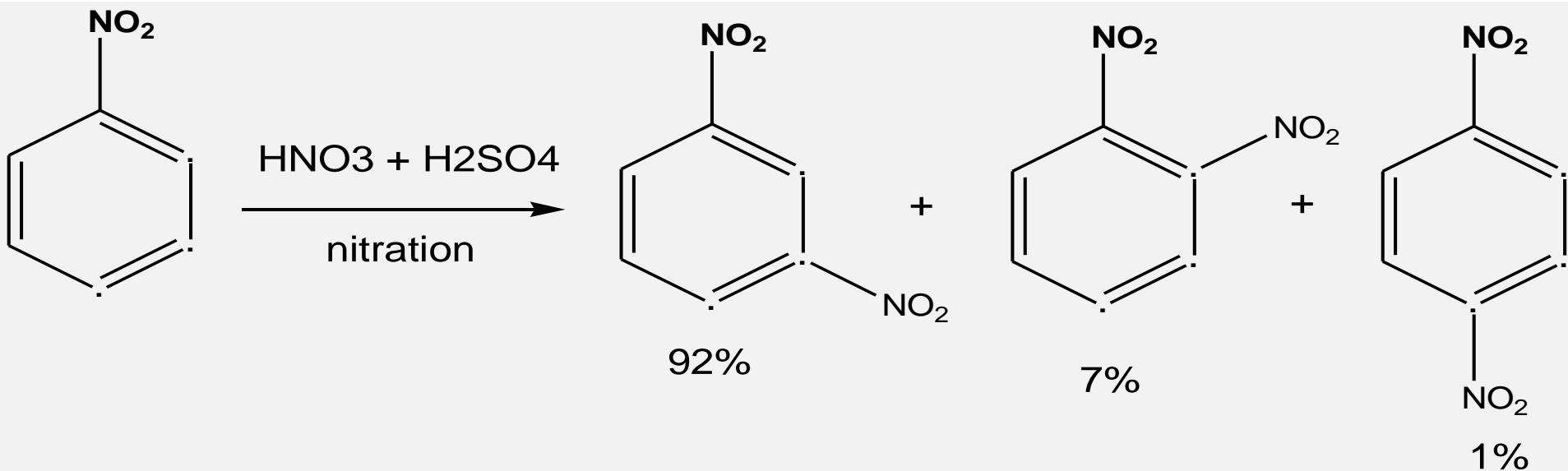
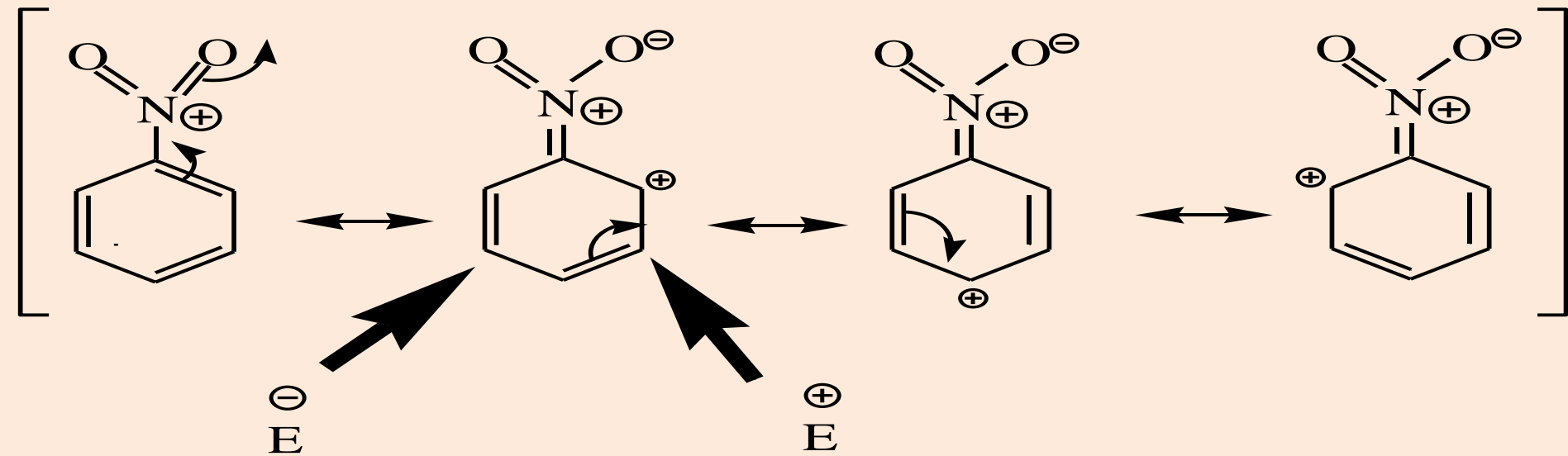


*Les activateurs sont *o*-, *p*-orienteurs (ou du 1^{er} ordre)*

- position *p*-favorable si *o*-encombrée
- si *o*-pas encombrée alors statistiquement favorable (2 *o*- pour 1 *p*-)



Les désactivants sont *m*-orienteurs (ou de 2nd ordre)



Cas particuliers des halogènes

Les halogènes (principalement Cl, Br et I) manifestant à la fois $+M$ (faiblement) et $-I$ (fortement).

Ce sont des **désactivants** faibles mais des *o*-, *p*-**orienteurs**.

Le tableau ci-dessous répertorie les effets sur la réactivité et la **régiosélectivité** de quelques groupements fréquemment utilisés.

o-, *p*- orienteurs

m-orienteurs

Activants

Désactivants

Puissants

**-O⁻, -OH, -NH₂, -
NHR, -NHR₂**

**-NO₂, -NR₃⁺ (R=H ou alkyle),
-CCl₃, -CF₃**

Moyens

**-OR, -NHCOR
(R=alkyle)**

**-CN, -SO₃H, -COOR, -COR
(R=H ou alkyle)**

Faibles

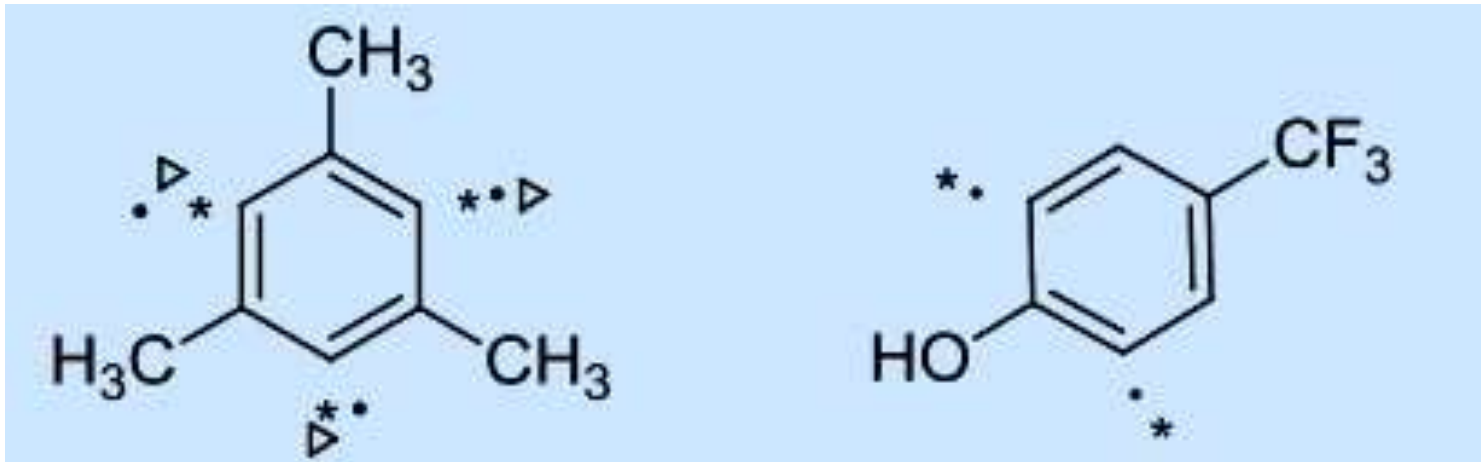
alkyles, aryles

halogènes

***o*-, *p*- orienteurs**

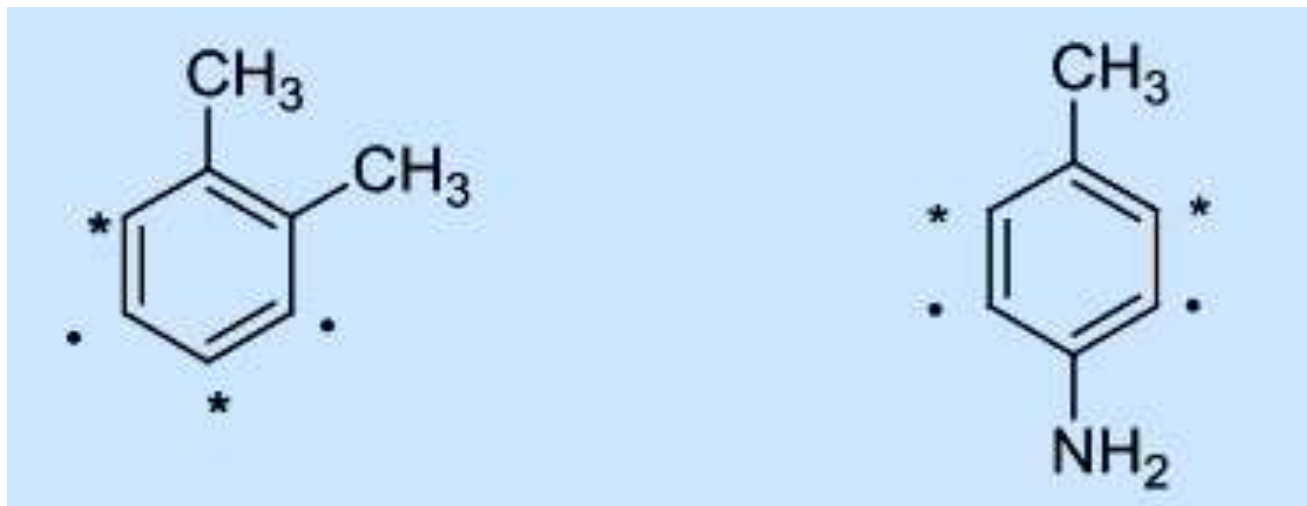
Orientation en présence de deux substituants ou plus

Orientation consensuelle. Lorsque 2 substituants ou plus sont disposés de sorte que l'action d'orientation de l'un renforce l'effet d'orientation de l'autre, il s'agit alors d'une orientation consensuelle (ou coïncidente), par exemple :



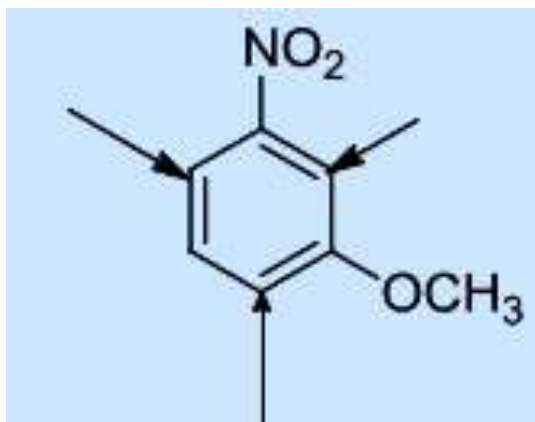
Dans les cas considérés, les substituants du cycle dirigent E⁺ vers les mêmes positions du cycle benzénique.

Orientation non concordante. Si l'influence orientant d'un groupe est opposé à l'influence d'un autre groupe, alors il s'agit d'une orientation non concordante, par exemple:



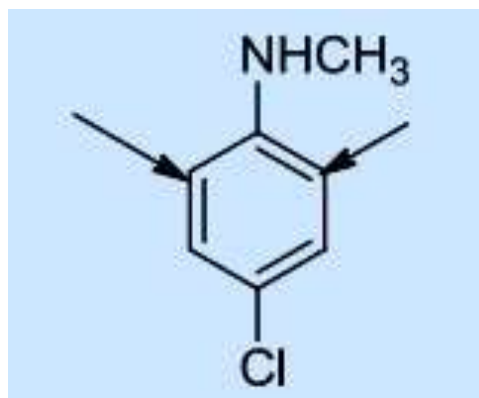
Ainsi, les substituants dirigent E⁺ vers différentes positions sur le cycle. Dans ce cas, la question se pose : lequel des isomères sera obtenu en plus grande quantité? Mais connaissant les règles suivantes, vous pouvez prédire la direction principale de la réaction :

1. La direction de **SE** détermine un substituant à **+M**, si dans le cycle un substituant a un **+M** et l'autre un effet négatif:

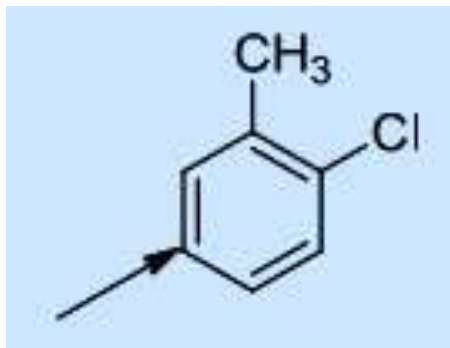


2. Si les 2 substituants ont un +M, la question de la SE préférée est tranchée par le pouvoir donneur d'e- des substituants, qui augmente dans la série suivante :

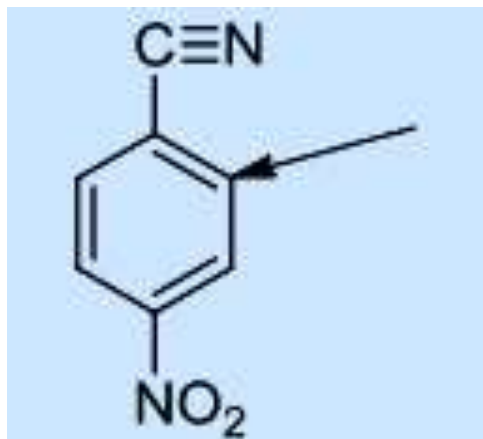
$\text{C}_6\text{H}_5 < \text{CH}_3 < \text{Br} < \text{Cl} < \text{F} < \text{OR} < \text{OH} < \text{NH}_2 < \text{NHR} < \text{NR}_2 < \text{O}-$



3. Si un substituant a un $+I$ et que l'autre a un $+M$, alors le substituant à effet $+I$ a moins d'effet que le substituant à effet $+M$, même s'il s'agit d'un atome d'halogène.

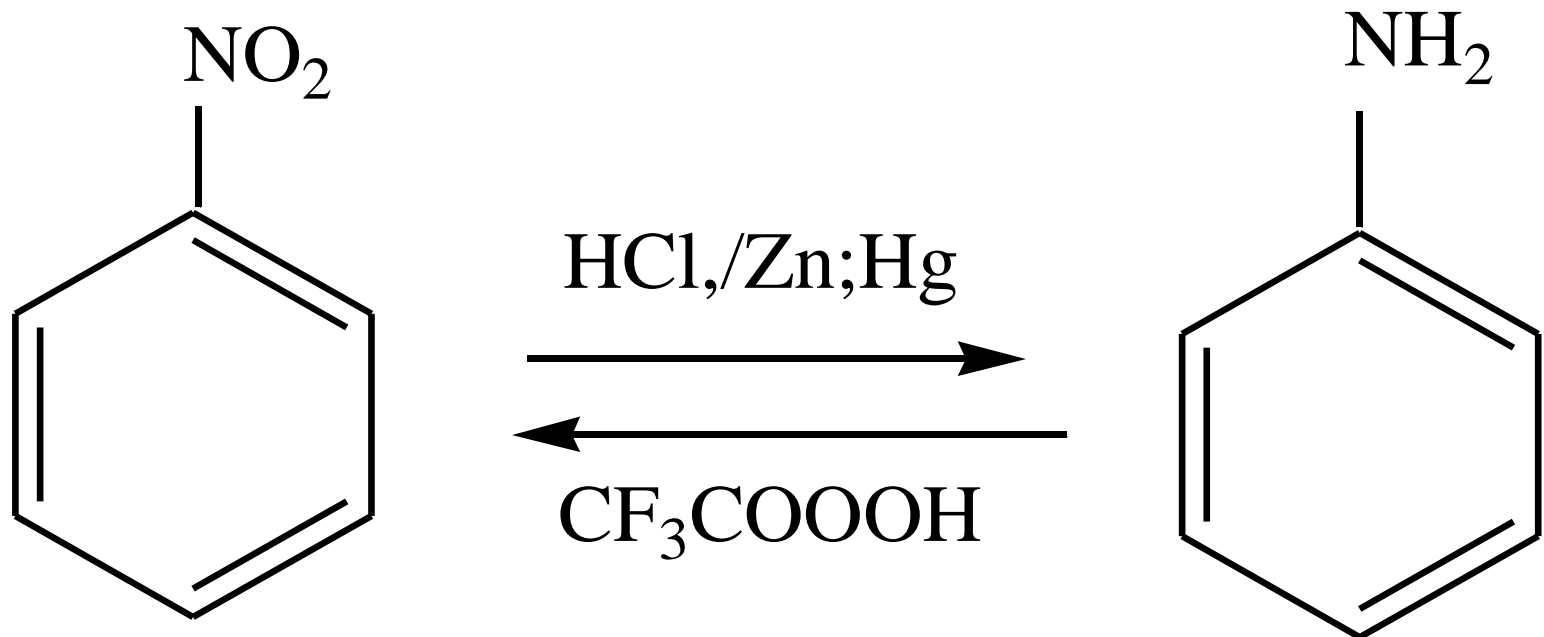


4. S'il y a 2 substituants à $-M$ dans le cycle, la direction de SE est déterminée par la force de l'accepteur d'électrons :

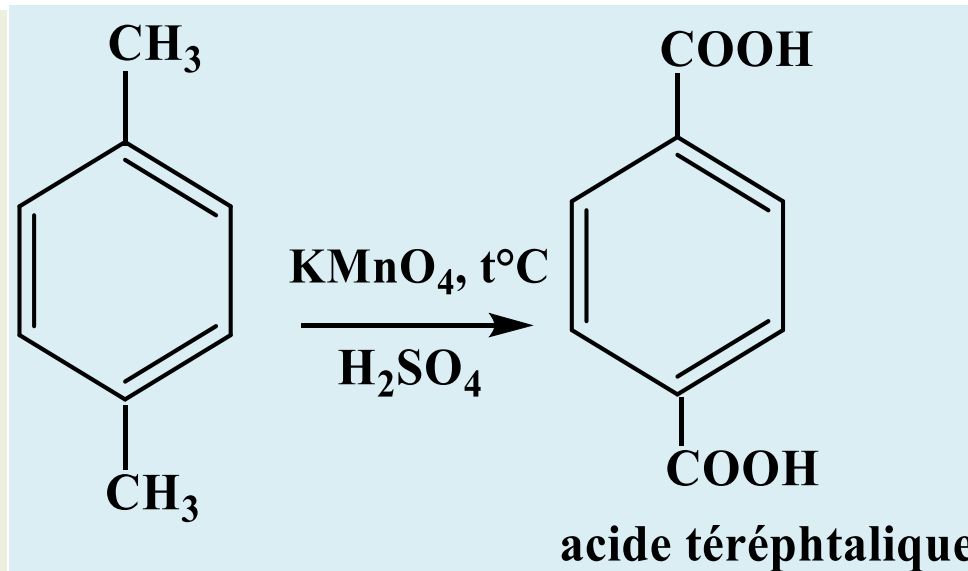
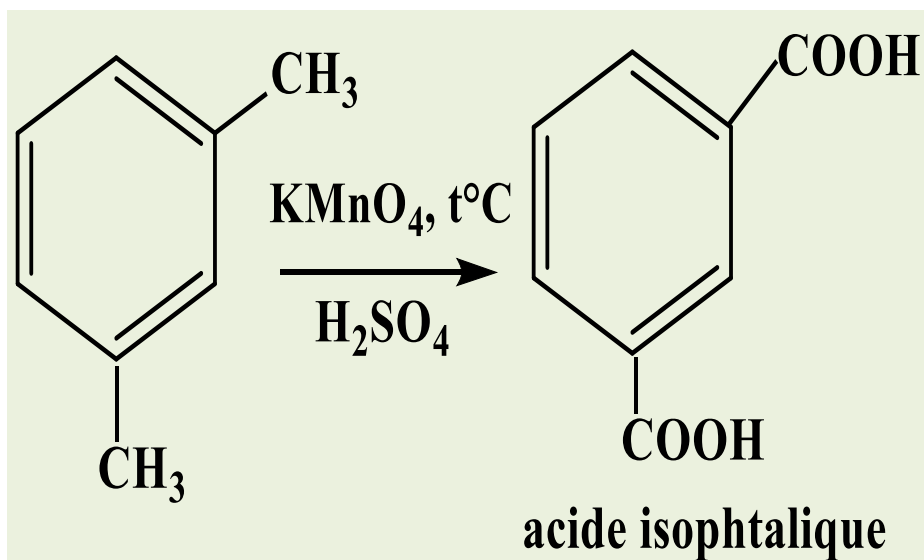
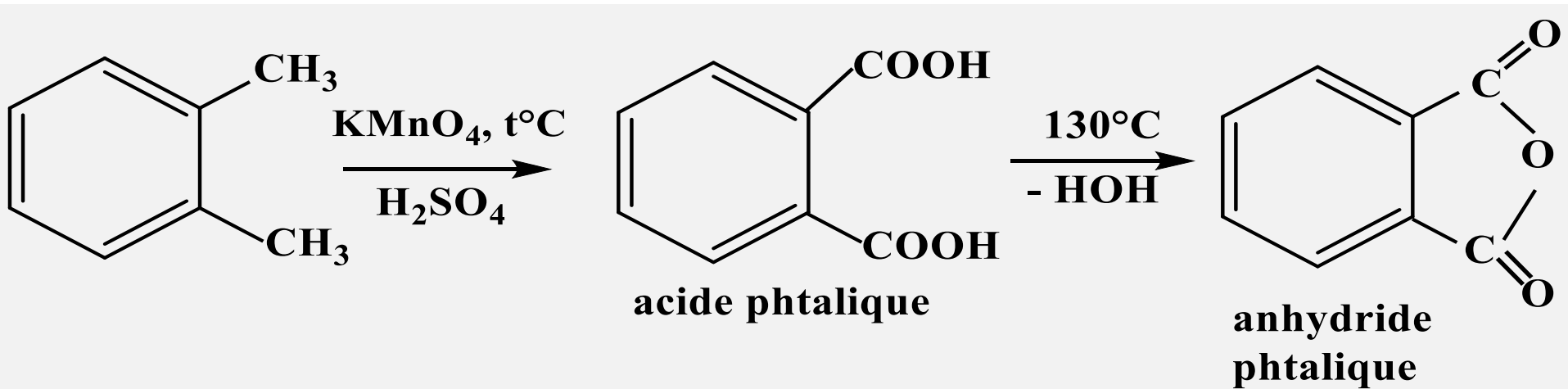


Modification du pouvoir directeur

La réaction suivante montre comment il est possible de modifier le pouvoir directeur d'un groupement fonctionnel afin de diriger la seconde substitution sur un cycle aromatique.

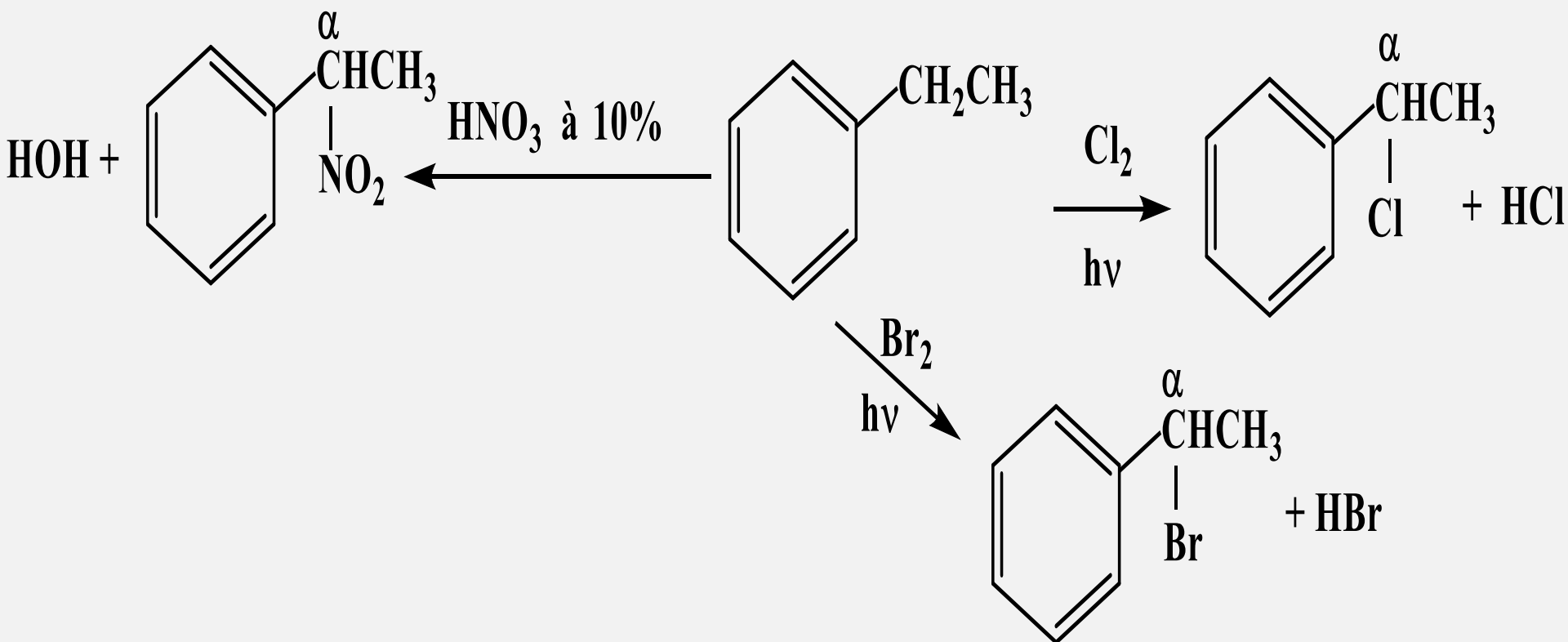


Oxydation: L'oxydation des alkylarènes disubstitués donnent des résultats intéressants.



□ S_r sur la chaîne latérale

Parallèlement aux réactions de SE dans le noyau aromatique, les réactions dans la chaîne latérale sont caractéristiques des alkylbenzènes. Ces réactions procèdent par un **mécanisme radicalaire** des alcanes en chaîne:



COMPOSES

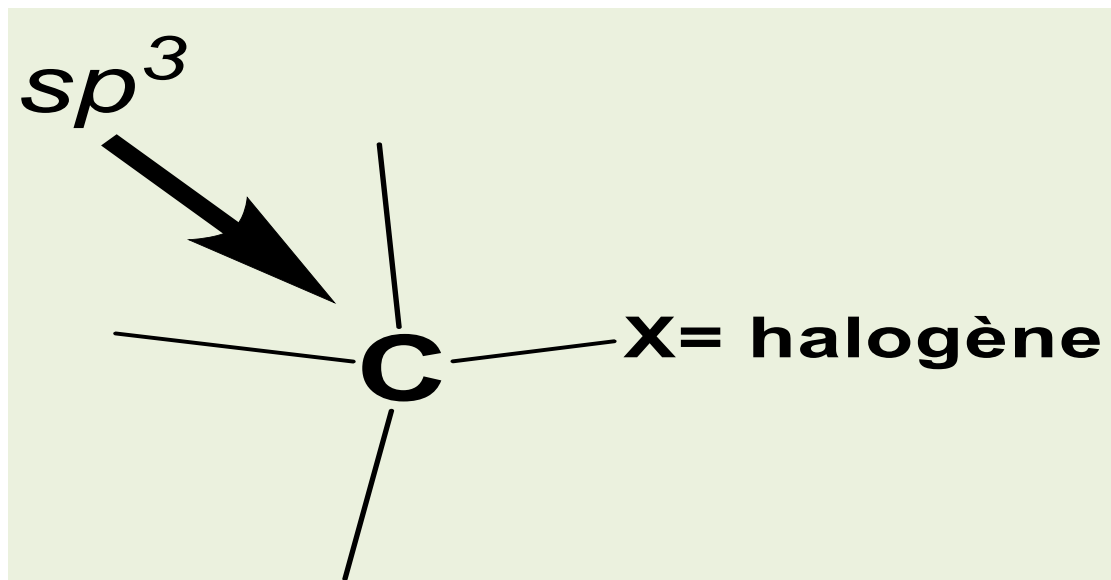
MONOFONCTIONNELS

MONOVALENTS

CHAPITRE VI: DERIVES HALOGENES

Généralité

Dans les halogénures d'alkyle, l'halogène est lié à l'atome de C à l'état hybride sp^3 .



nullire: $\text{CH}_3 - \text{X}$;

primaires: $\text{R}-\text{CH}_2- \text{X}$

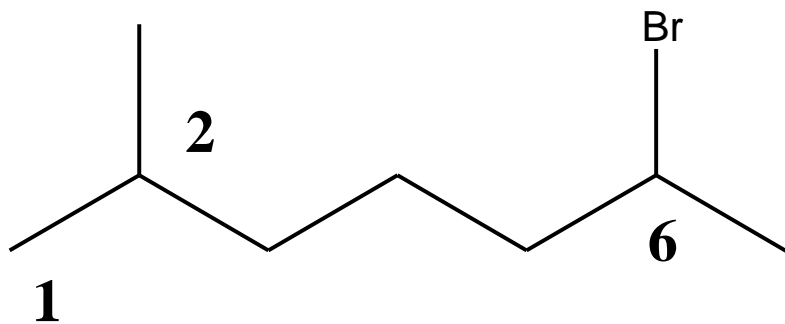
secondaires: $\text{R}' - \underset{\text{R}''}{\text{CH}} - \text{X}$;

tertiaires $\text{R}' - \underset{\text{R}'''}{\overset{\text{R}''}{\text{C}}} - \text{X}$

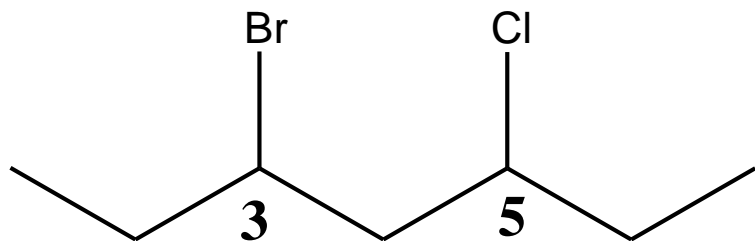
Nomenclature

□ Indice de position + **halogéno** + nom de la chaîne carbonée principale + terminaison ane, ène ou yne.

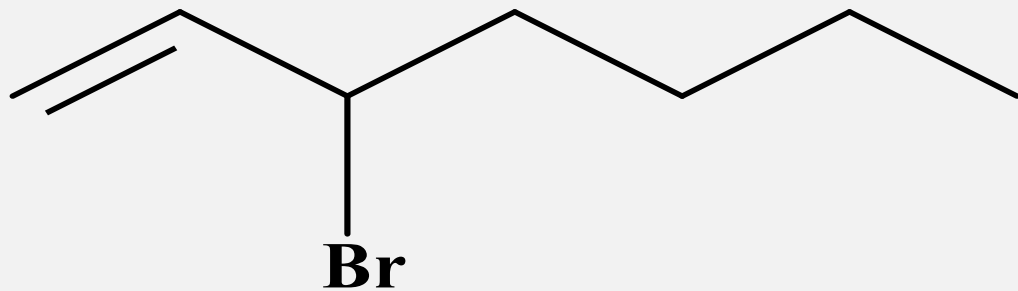
Remarque: L'halogène n'est pas prioritaire sur un substituant alkyle ou une insaturation.



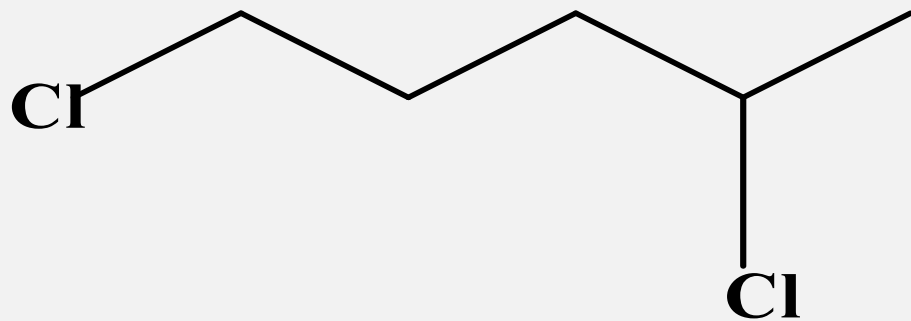
6-Bromo-2-méthylheptane



3-Bromo-5-chloroheptane



3-Bromohept-1-ène

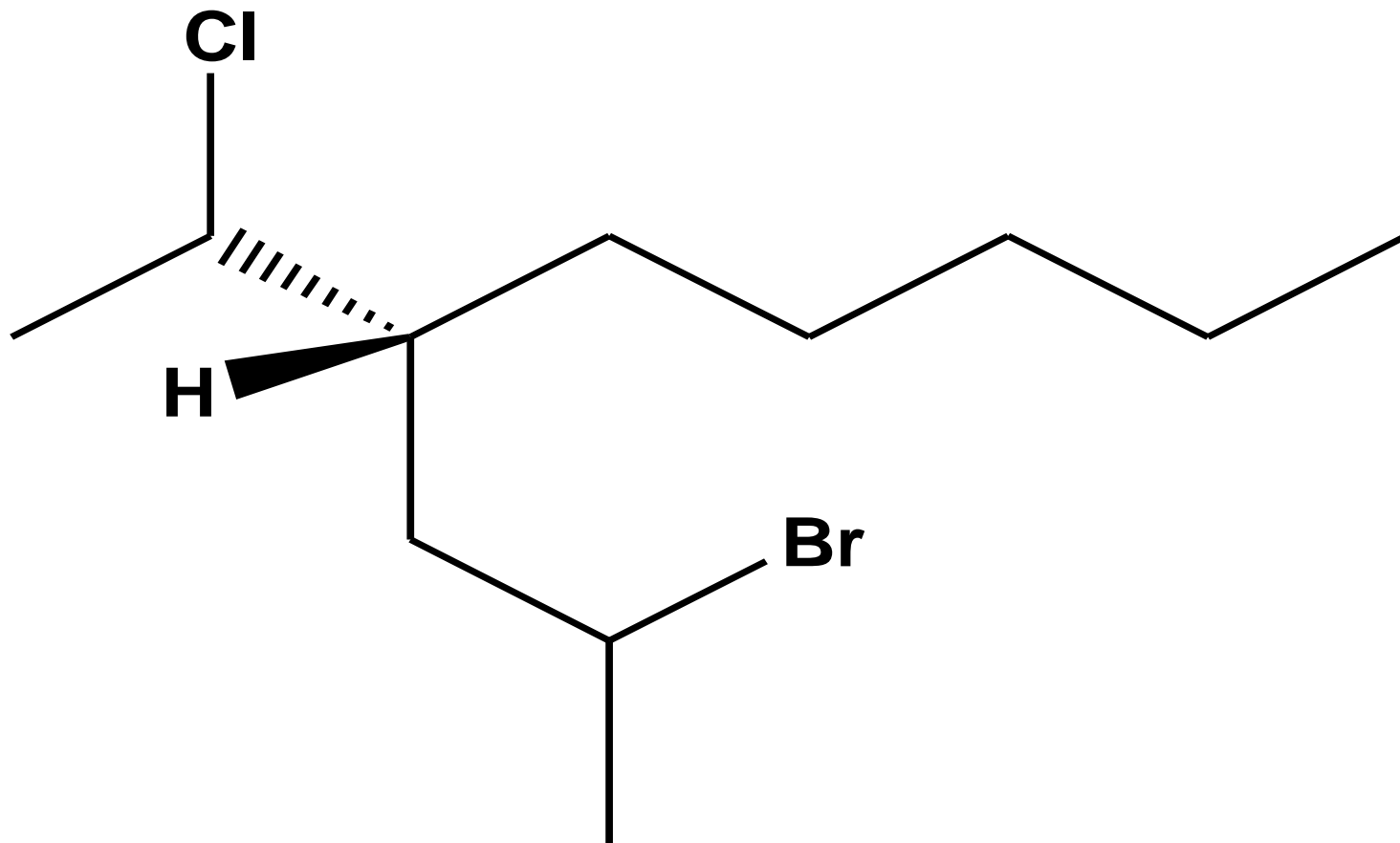


1,4 - Dichloropentane



perfluoropropane

Remarque : le préfixe **per** est utilisé pour un composé totalement halogéné !!!!

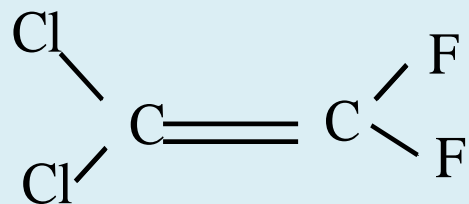


(R)-2-bromo-4-(1-chloroéthyl)nonane

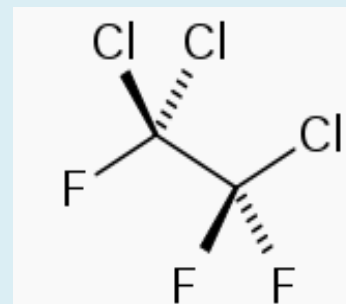
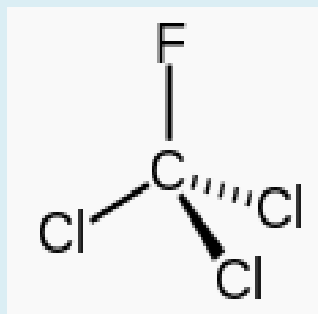
Applications des dérivés halogénés

- **Solvants:** trichloréthylène ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$) ; trichlorométhane ou chloroforme (CHCl_3) (utilisé jadis comme anesthésique aujourd'hui interdit en raison de sa toxicité cardiaque!!!!) ;
- **gaz d'aérosols et fluides frigorifiques:** les chlorofluorocarbones (CFC) détruisent la couche d'ozone. Actuellement, les HFC (HydroFluoroCarbure) sont couramment utilisés comme fluides frigorigènes.

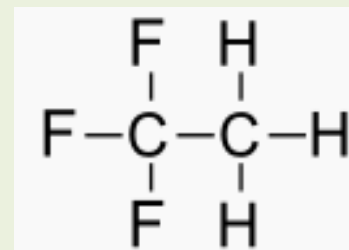
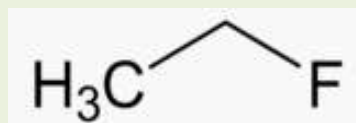
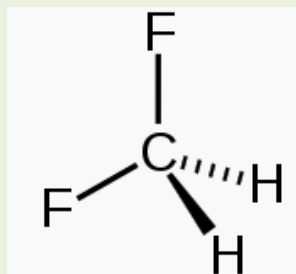
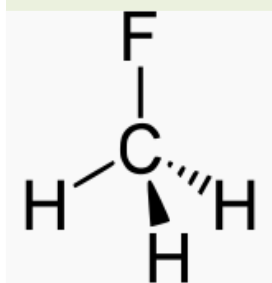
Exemples des CFC :



Exemple : le fréon 12

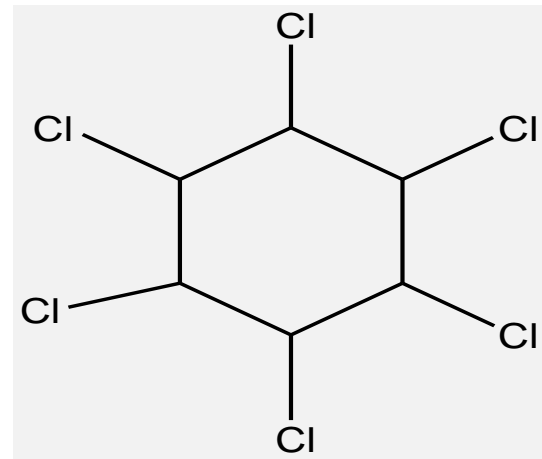


Exemples des HFC :

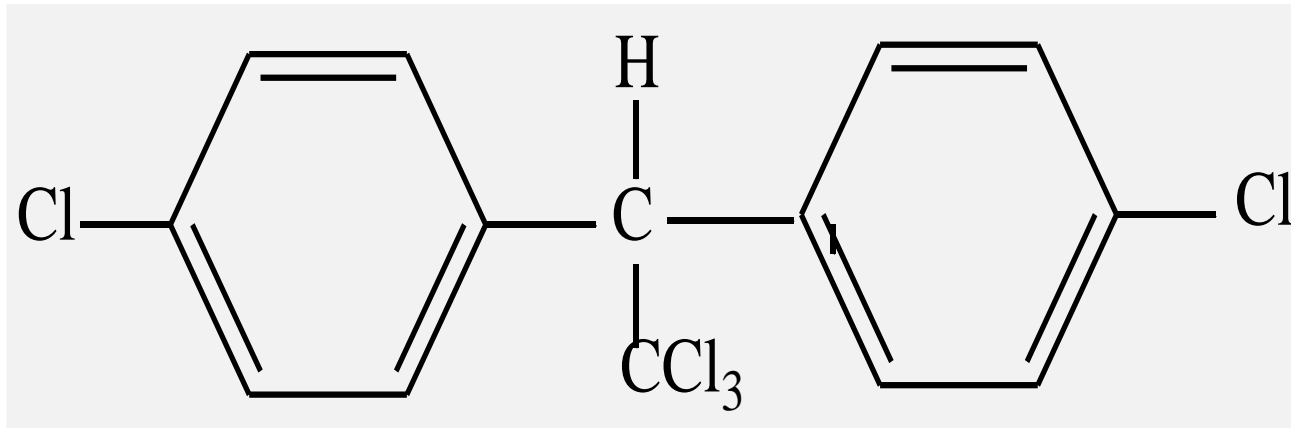


- insecticides très toxiques

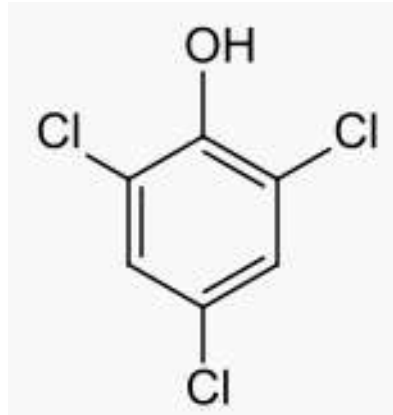
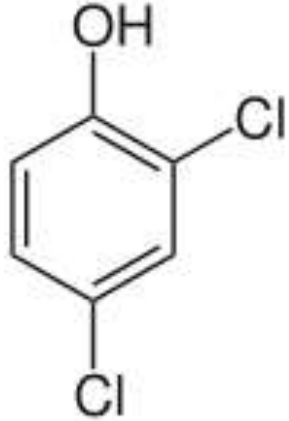
Lindane (hexachlorocyclohexane)



DDT (dichlorodiphényltrichloroéthane, insecticide !!!)



- herbicides: les chlorophénols



- polymères et matières plastiques

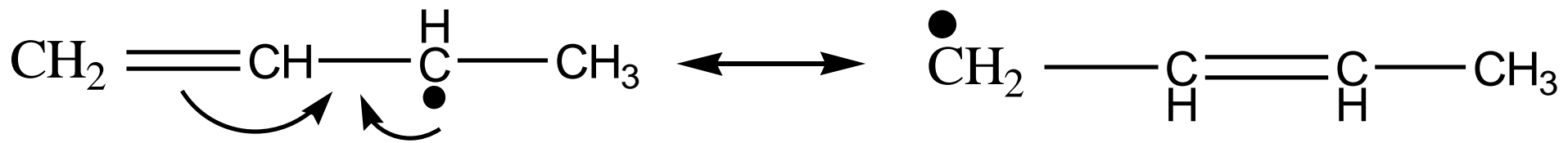
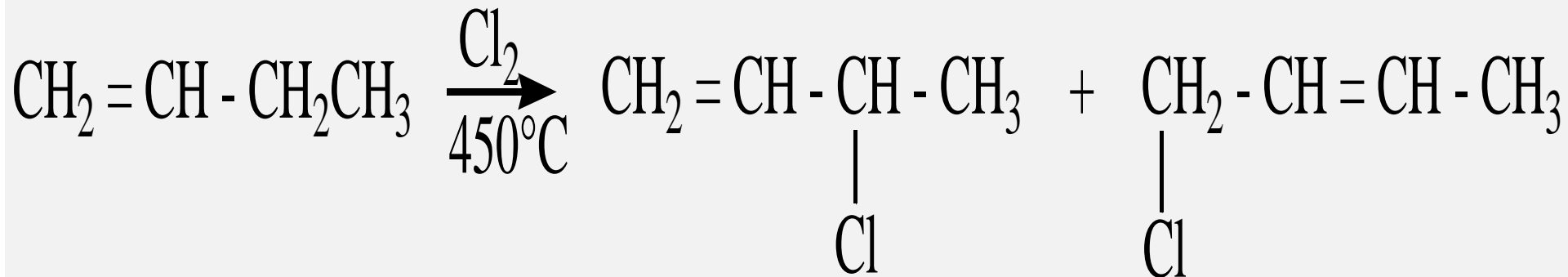
PVC (polychlorure de vinyle) $-\text{[CH}_2\text{-CHCl]}_n$

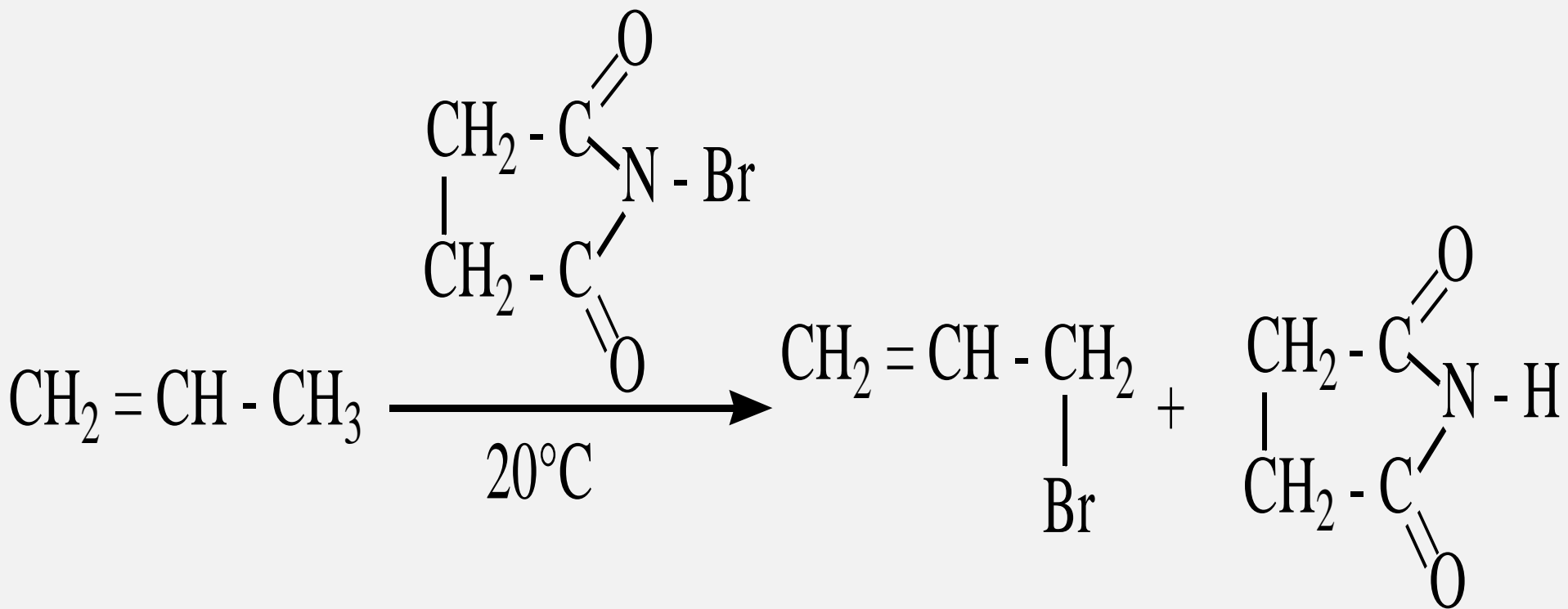
TEFLON (polytetrafluoroéthylène) $-\text{[CF}_2\text{-CF}_2\text{]}_n$

Préparation

Halogénéation radicalaire

- Halogénéation radicalaire des alcanes (Voir Alcanes)
- Halogénéation radicalaire des allylalcane



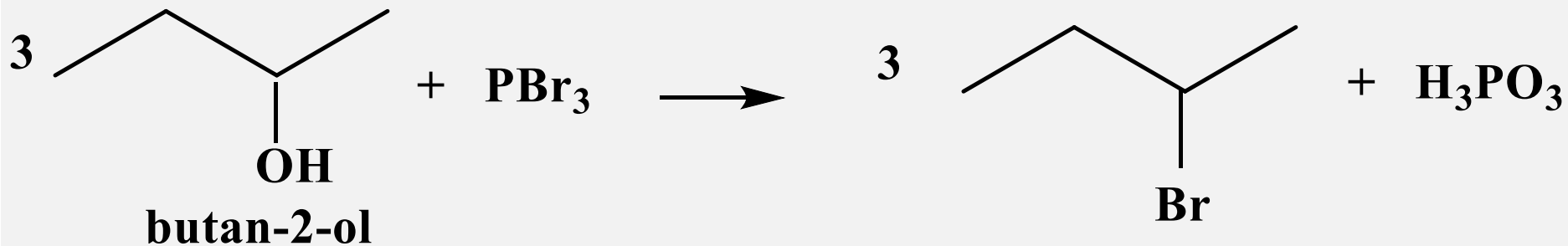


□ Halogénération des hydrocarbures insaturés

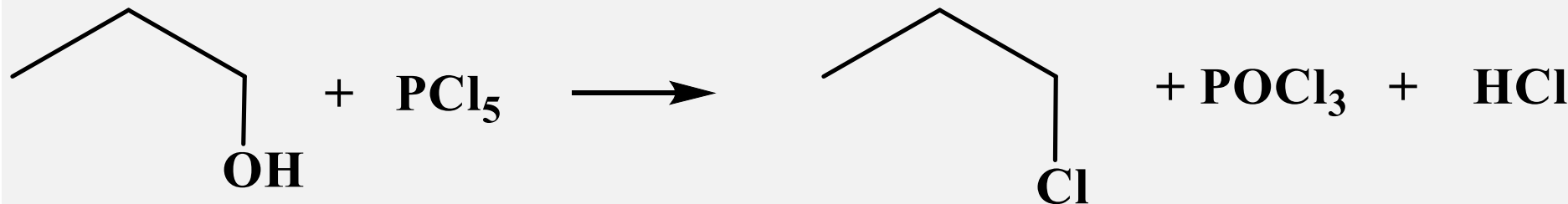
(Voir Alcènes Alcynes)

□ Halogénération des alcools

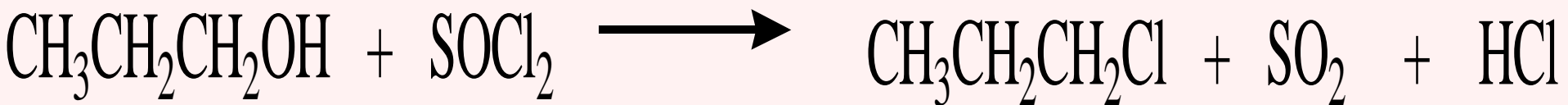
Par un trihalogénure de phosphore



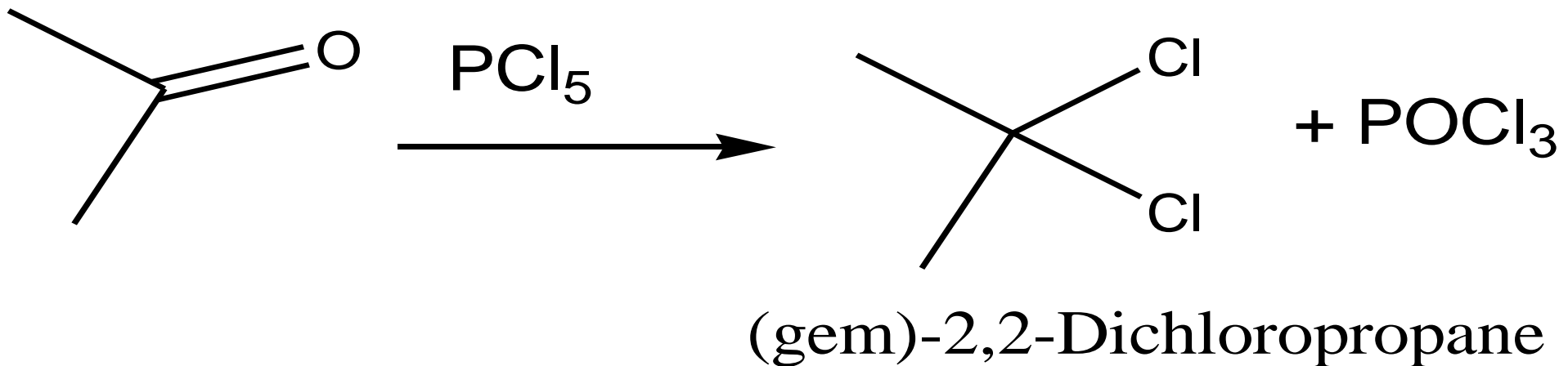
Par un pentahalogénure de phosphore



Par le chlorure de thionyle

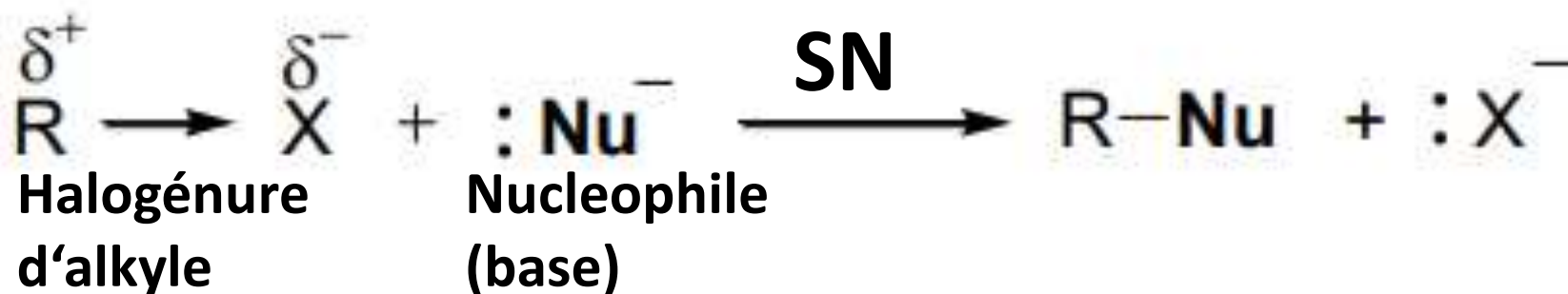


☐ Halogénéation de dérivés carbonylés



Réactivité

L'ion halogénure est une base très faible, de sorte que l'halogène lié au carbone peut facilement être remplacé par une base plus forte:

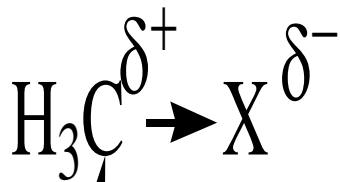


Les réactifs riches en électrons sont appelés **nucléophiles** (du grec – aimer noyau). Les réactions typiques des halogénures d'alkyle sont les réactions de **substitution nucléophile (SN)**.

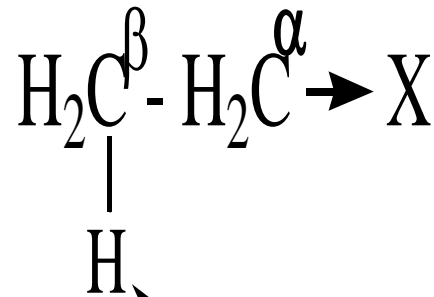
Les halogénures d'alkyle entrent également dans des réactions **d'élimination (E)**.

Les réactions de **SN** et **E** se concurrencent puisqu'elles se déroulent sous l'action des mêmes **réactifs basiques**.

Donc, les halogénures d'alkyles réagissent selon 2 principaux types de réactions : la **SN** de l'halogène par un autre atome ou groupe d'atomes et l'**E** de l'halogène et d'un H porté par le C adjacent avec formation d'une double liaison C=C.



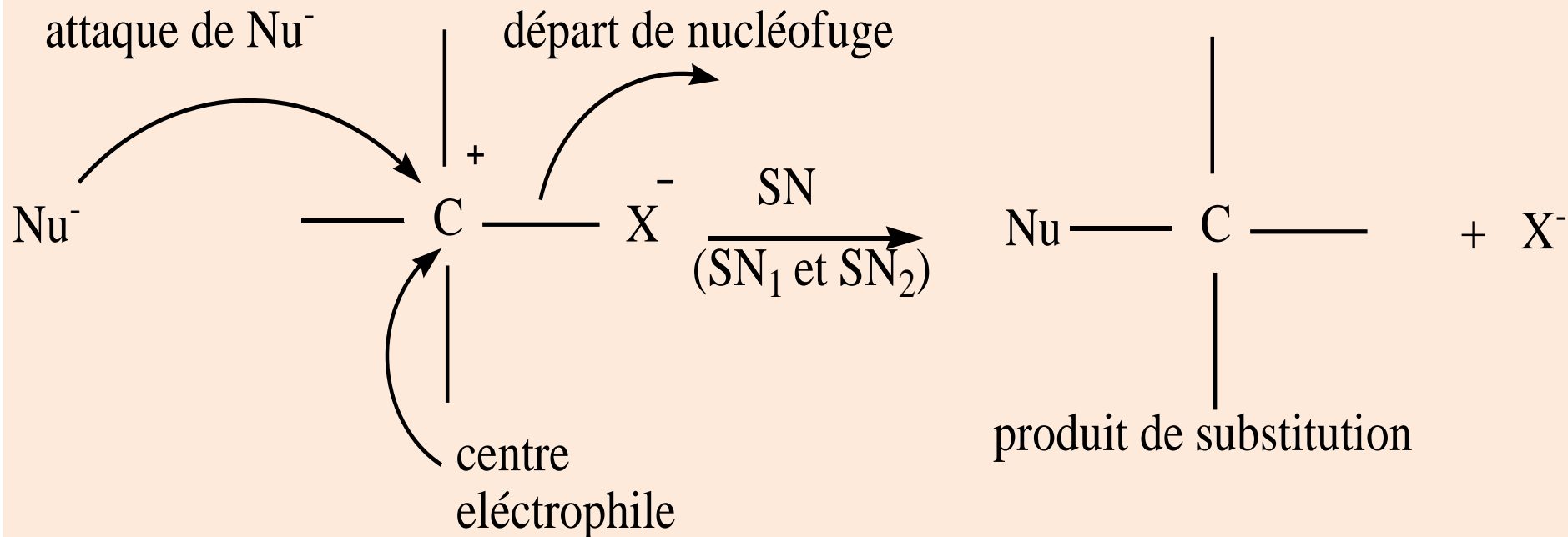
centre électrophile
attaqué par les nucléophiles, SN



centre acide, attaqué par les
bases, élimination

□ Réactivité sur le centre électrophile: Substitution Nucléophile

SN (réaction hétérolytique) se déroule dans des conditions douces (sans élévation de la T°). **SN** dans les halogénures d'alkyle implique la rupture de la liaison **C - X** et la formation d'une nouvelle liaison **C - Nu** :



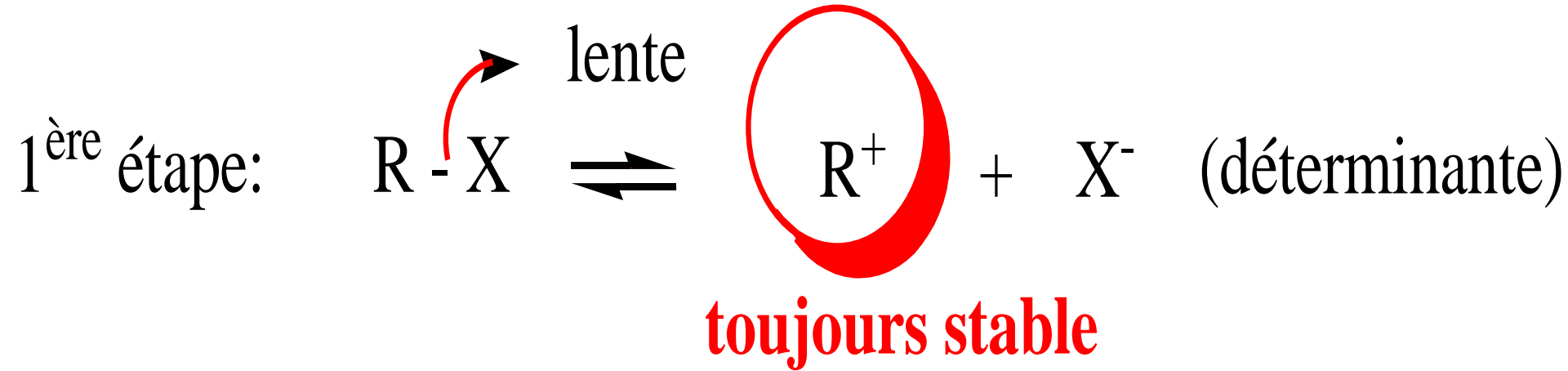
Les processus de rupture de la liaison **C – X** et de formation d'une nouvelle liaison **C – Nu** peuvent se produire simultanément (de manière synchrone) ou séquentiellement (de manière asynchrone). Pour ce type de réaction, deux mécanismes sont les plus courants : **SN1** (synchrone) et **SN2** (asynchrone).

❖ Substitution nucléophile (SN₁)

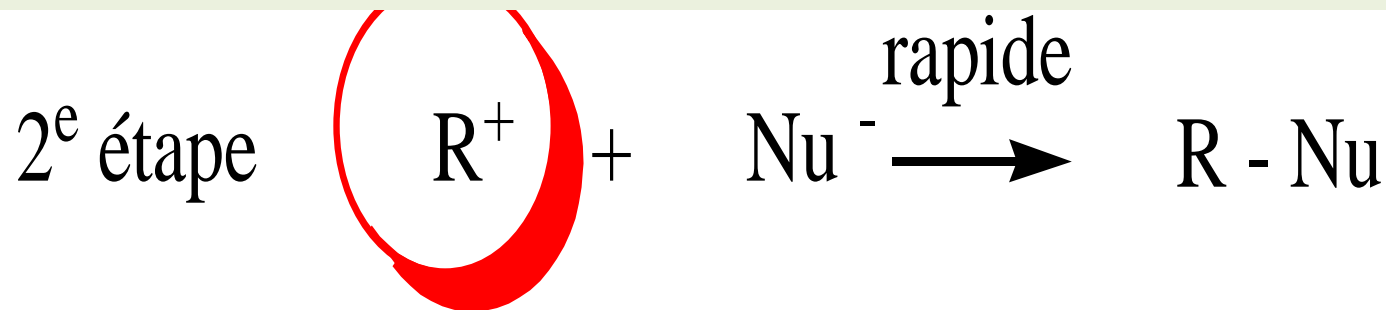
Le mécanisme **SN1** signifie une SN d'ordre **1**, ce qui signifie qu'une seule molécule est impliquée dans l'étape qui détermine la **vitesse** de la réaction.

Le mécanisme SN1 comprend deux étapes:

La 1^{ère} étape (limitante) est un clivage hétérolytique lent de la liaison C–X avec formation d'un carbocation et d'un anion :

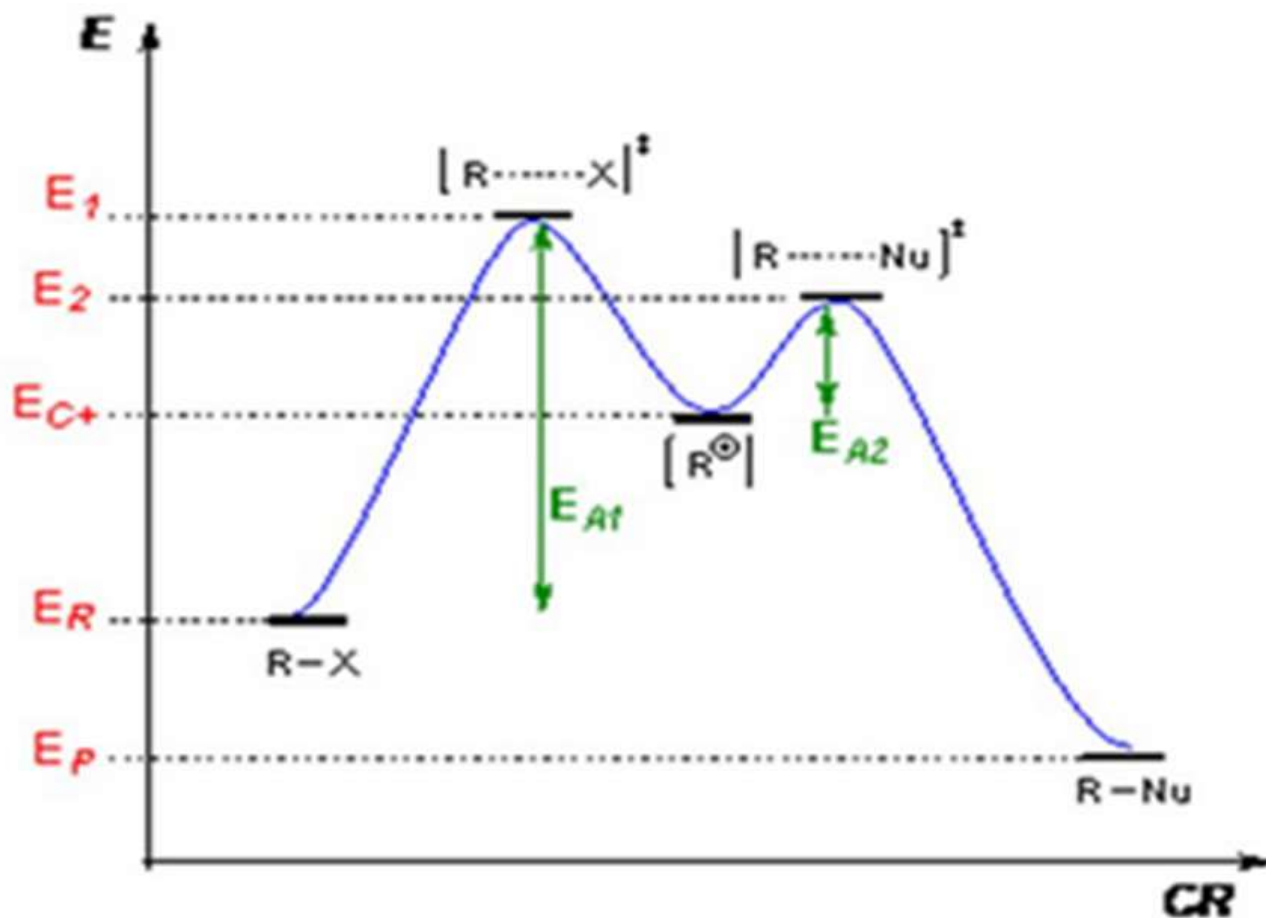


La 2^{ème} étape est l'interaction rapide du carbocation et du nucléophile, conduisant à la formation du produit :

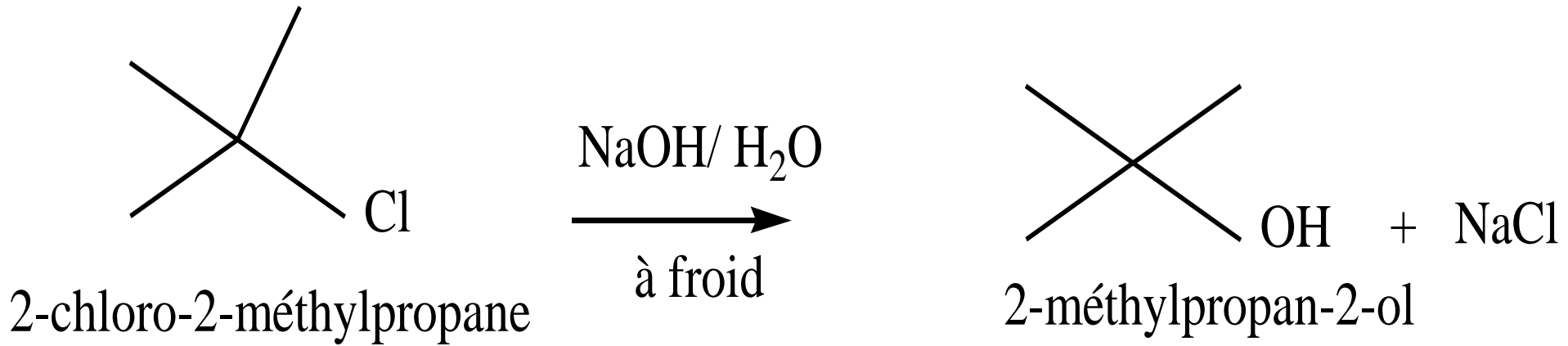


L'étude de la cinétique de SN1 a montré que la vitesse de réaction ne dépend que de la concentration de l'halogénure d'alkyle et est décrite par l'équation: $v = k [RX]$

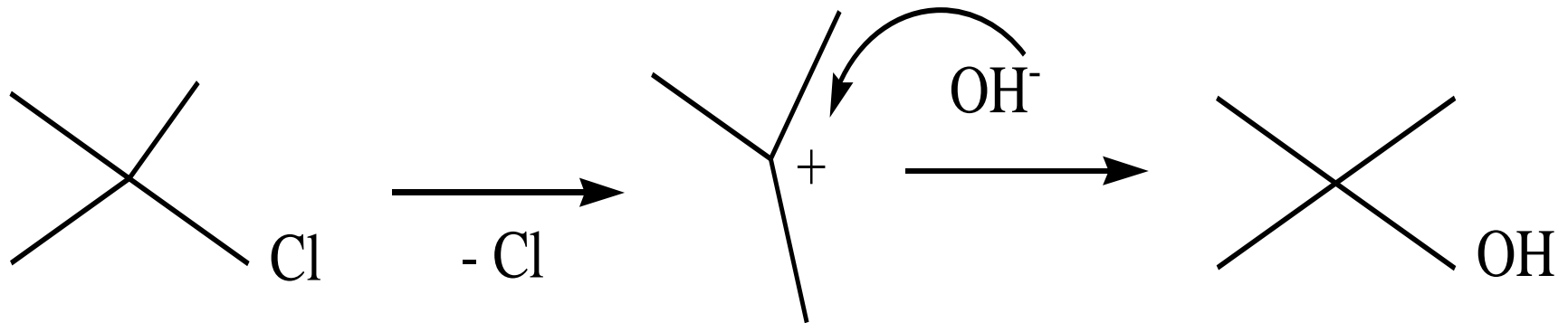
SN1, le profil énergétique :



Exemple 1. substitution sur les halogénures tertiaires

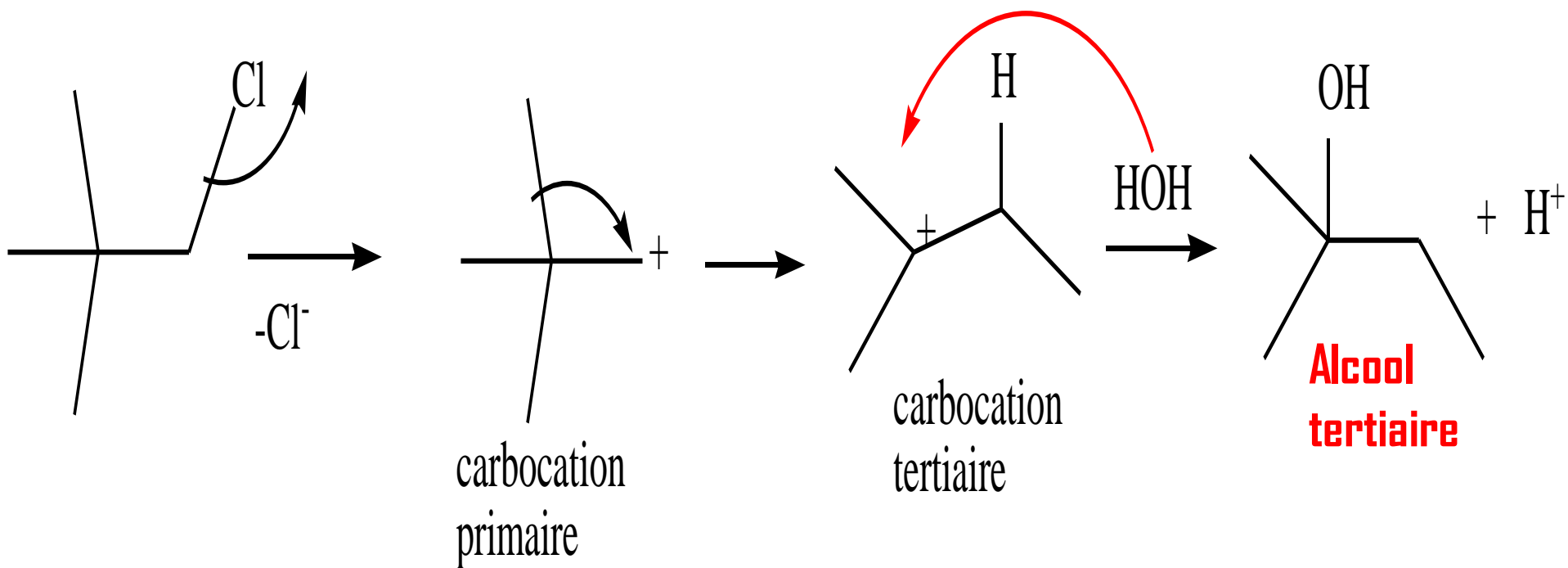


Mécanisme SN1:

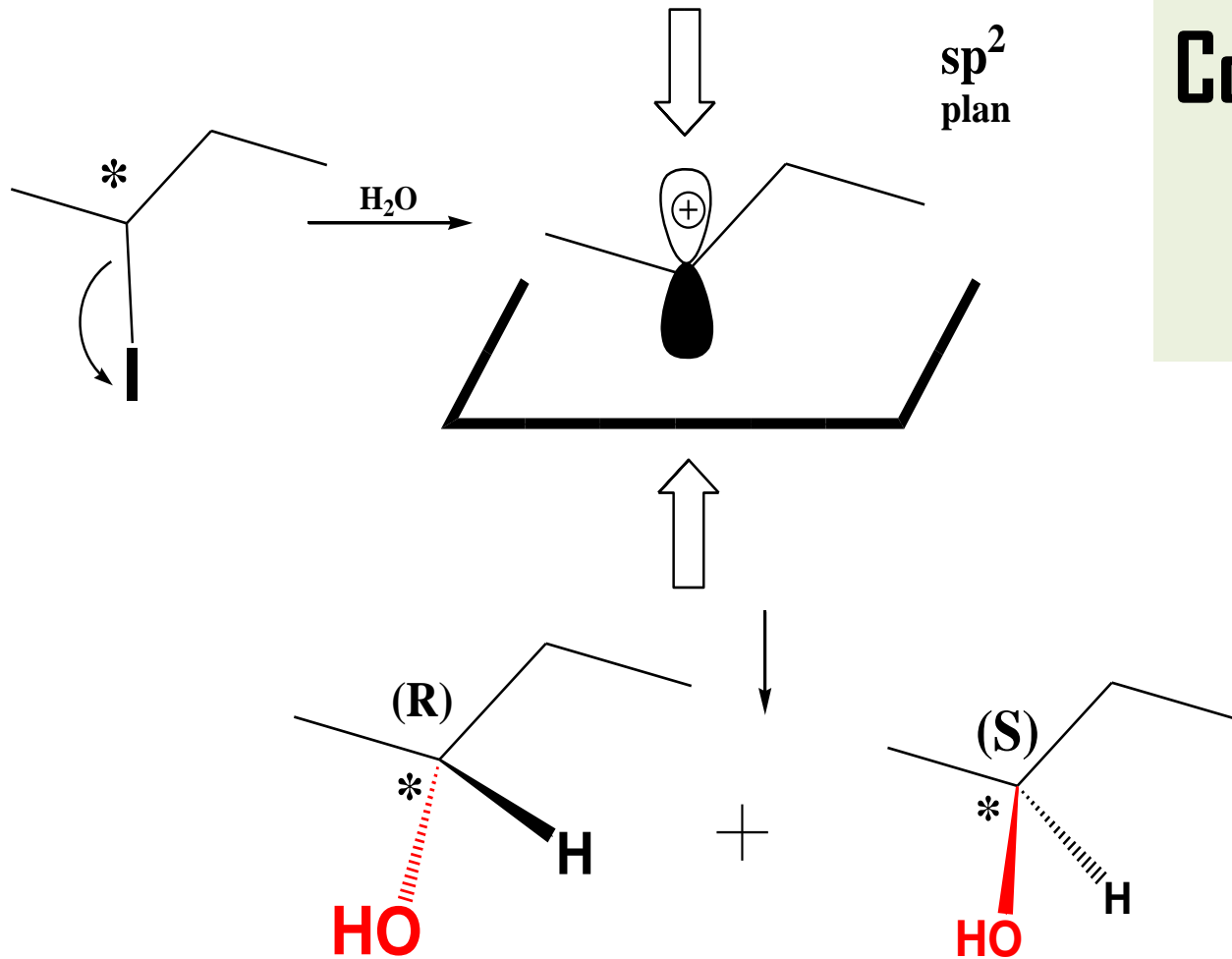


Exemple 2 :

Dans la réaction du chlorure de *sec*-isopentyle avec une solution aqueuse d'alcali, un mélange de 2 alcools isomères est formé avec une prédominance d'un **alcool tertiaire**, qui est obtenu à la suite du **réarrangement** d'un ***sec*-isopentylcarbocation (I)** en un ***tert*-pentylcarbocation (III)** plus stable:



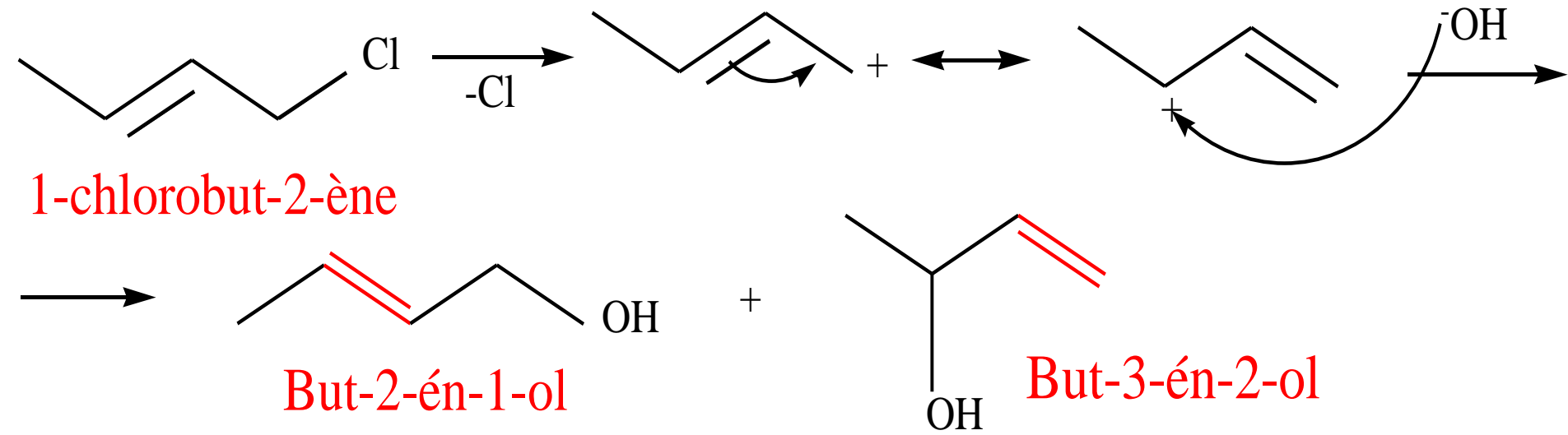
Exemple 3: Si la S_N1 est faite sur un centre stéréogène (C^*), il y a une *racémisation*. La réaction est donc **non stéréospécifique**.



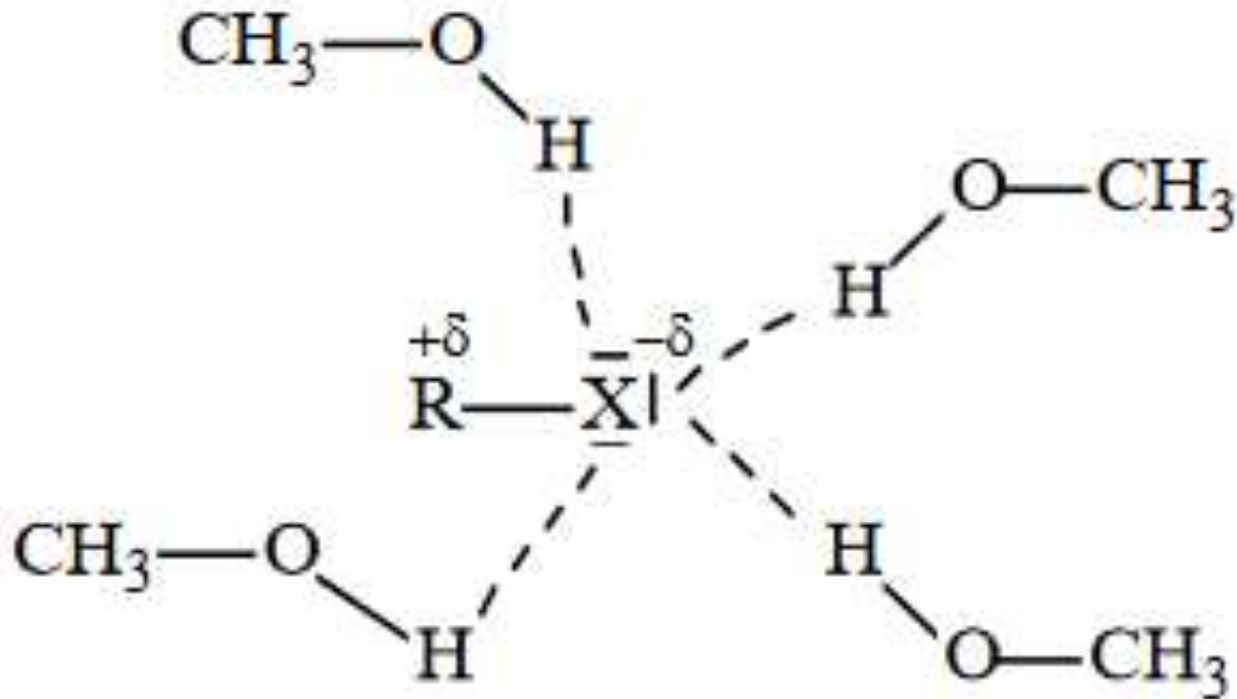
**Conséquence
stéréochimique
de la S_N1**

Racémisation \rightarrow Inversion et rétention de configuration absolue

Exemple 4 : Substitution de l'halogène à la position allyle

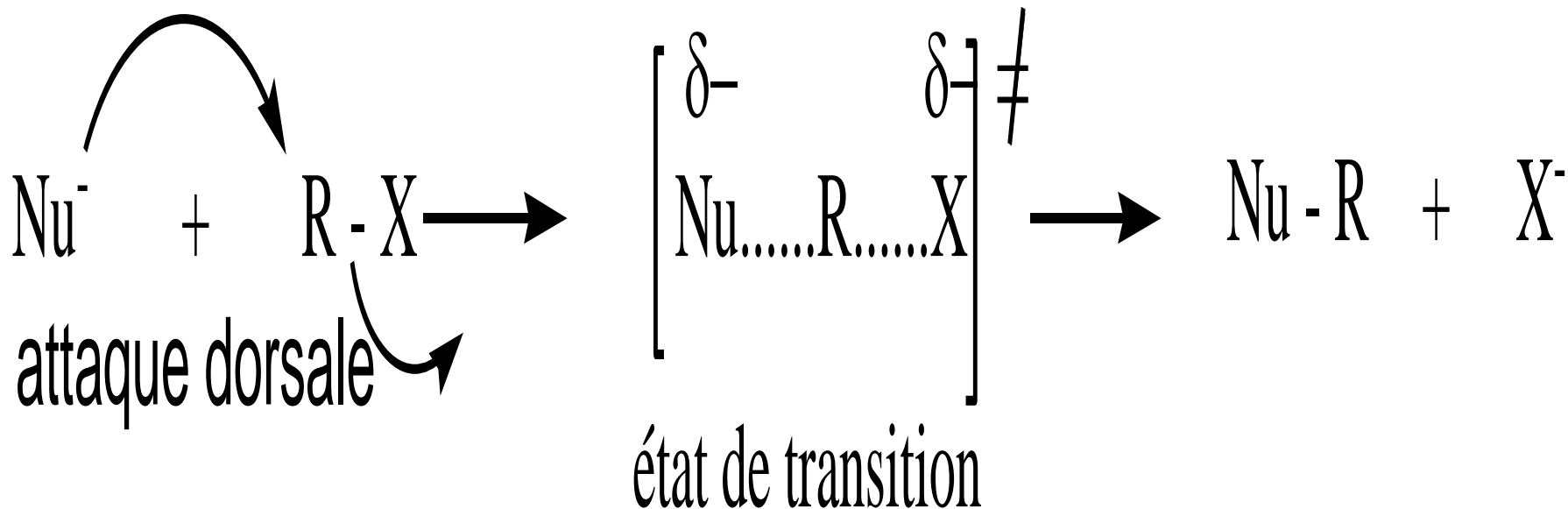


- Les meilleurs solvants pour la réalisation d'une **SN₁** sont des **solvants protiques polaires** car ils facilitent la dissociation du substrat en solvatant par liaisons hydrogènes, le **C⁺(R⁺)** et le groupement partant (GP) ou nucléofuge.



□ Substitution nucléophile bimoléculaire ou d'ordre 2 (S_N2)

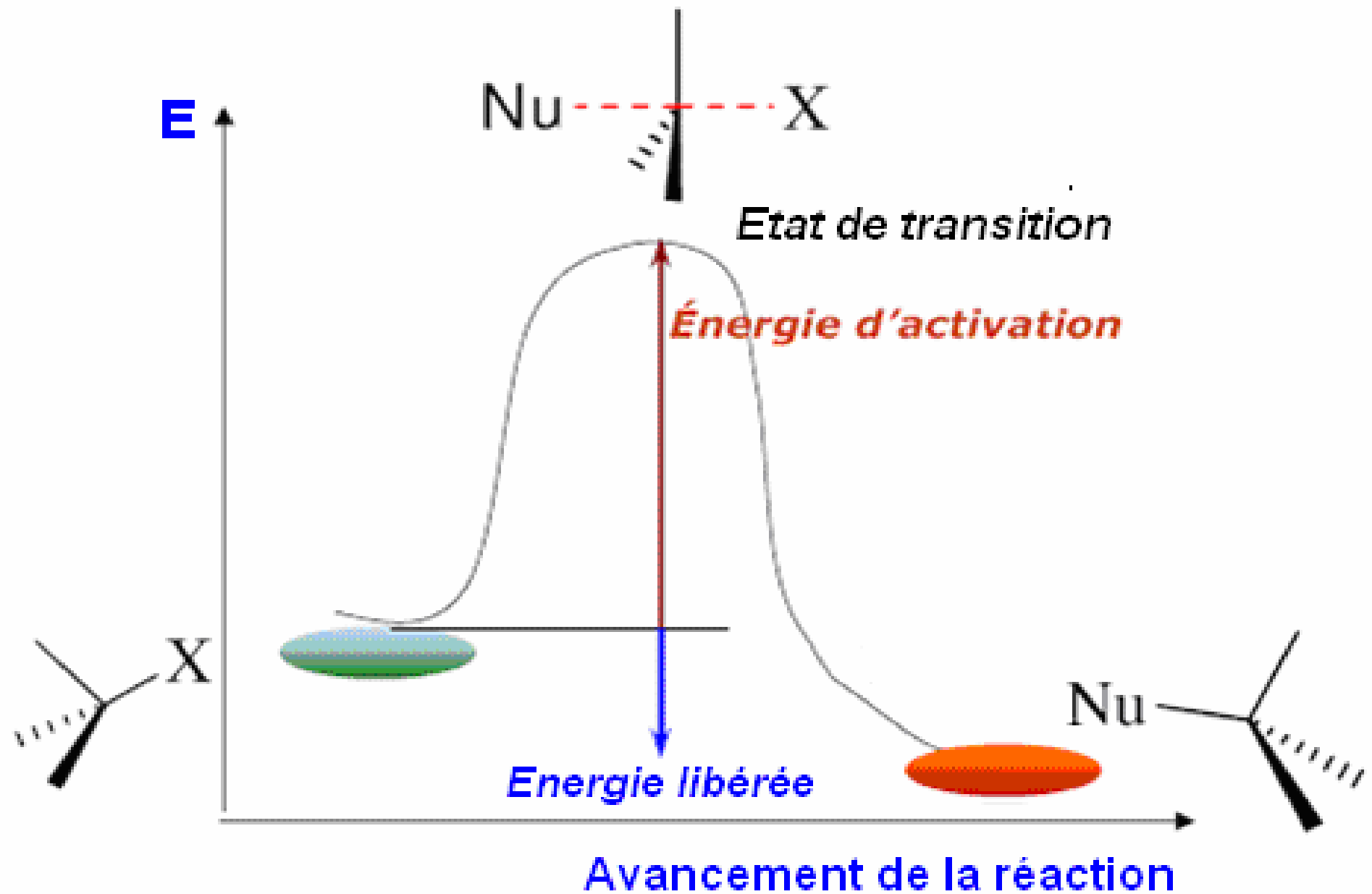
C'est une réaction en un seul «acte concerté ou synchrone».



L'étude cinétique montre que la réaction de S_N2 est d'ordre global 2 : $v = k[RX][Nu^-]$.

Le terme "bimoléculaire" indique que 2 espèces sont impliquées dans l'étape déterminante la vitesse.

Profil énergétique de la S_N2



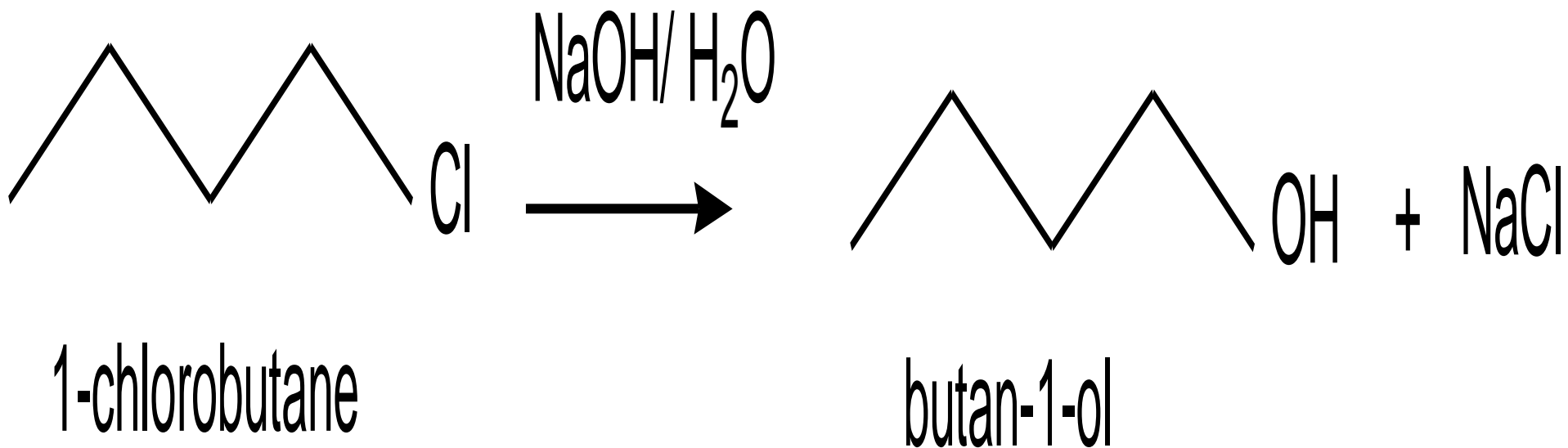
Il a été établi expérimentalement que la réactivité des halogénures d'alkyle diminue dans l'ordre suivant :

CH₃X > primaire > secondaire > tertiaire.

Au fur et à mesure que les atomes d'H sont remplacés par des alkyles, les obstacles stériques autour de l'atome de C lié à l'halogène augmentent. Ces obstacles stériques sont particulièrement visibles à l'ET, où les alkyles sont à proximité immédiate de l'halogène et du Nu-.

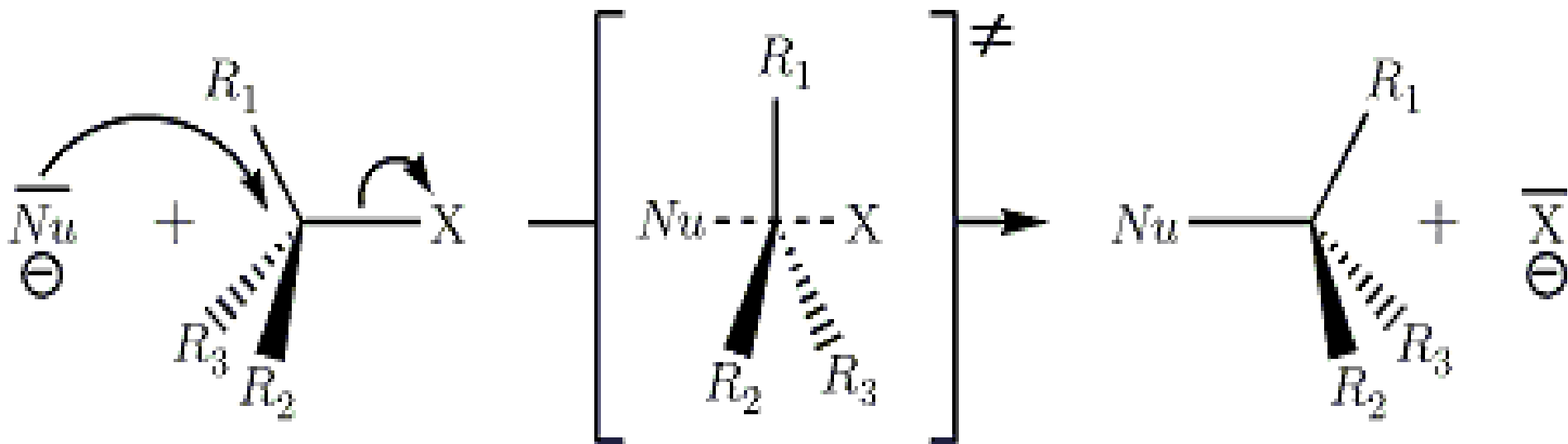
Ainsi, la réaction se déroulant selon SN₂ est **favorable** pour les halogénures d'alkyle **primaires**, moins favorable pour les **secondaires**, et totalement **défavorable** pour les halogénures **d'alkyle tertiaires**.

Exemple: substitution sur les halogénures primaires

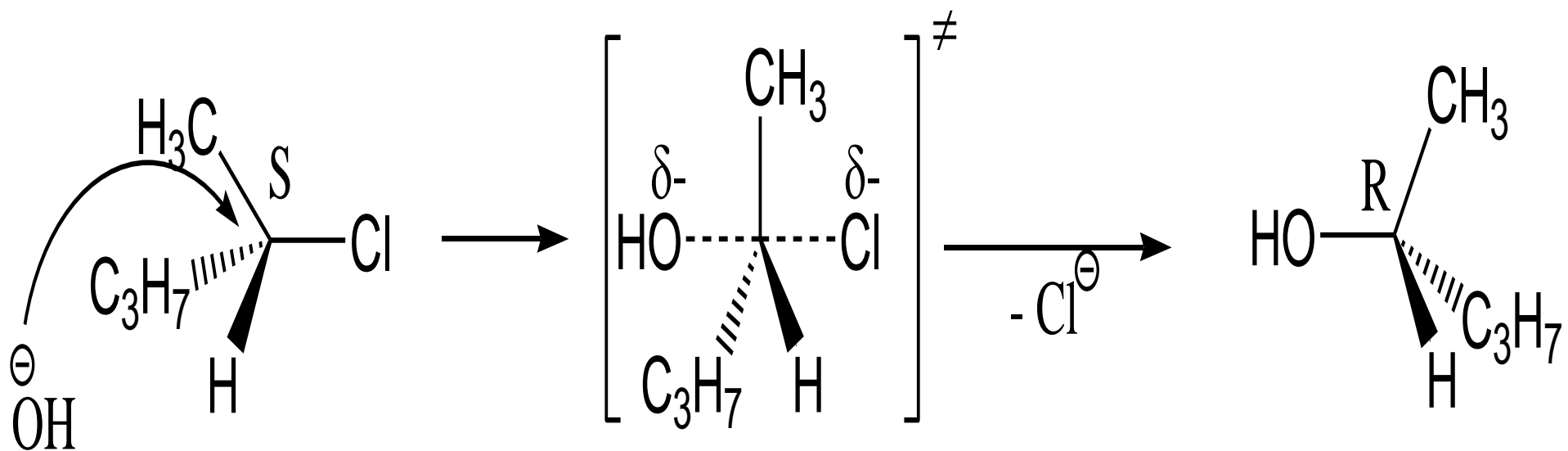


Conséquence stéréochimique: **SN₂ stéréospécifique**

- Inversion de Walden (effet parapluie) toujours observée.



Toutefois, sur un C*, il peut avoir rétention de configuration absolue ou inversion de configuration absolue si et seulement si l'ordre de priorité des groupes est conservé lors du remplacement du nucléofuge par le nucléophile.

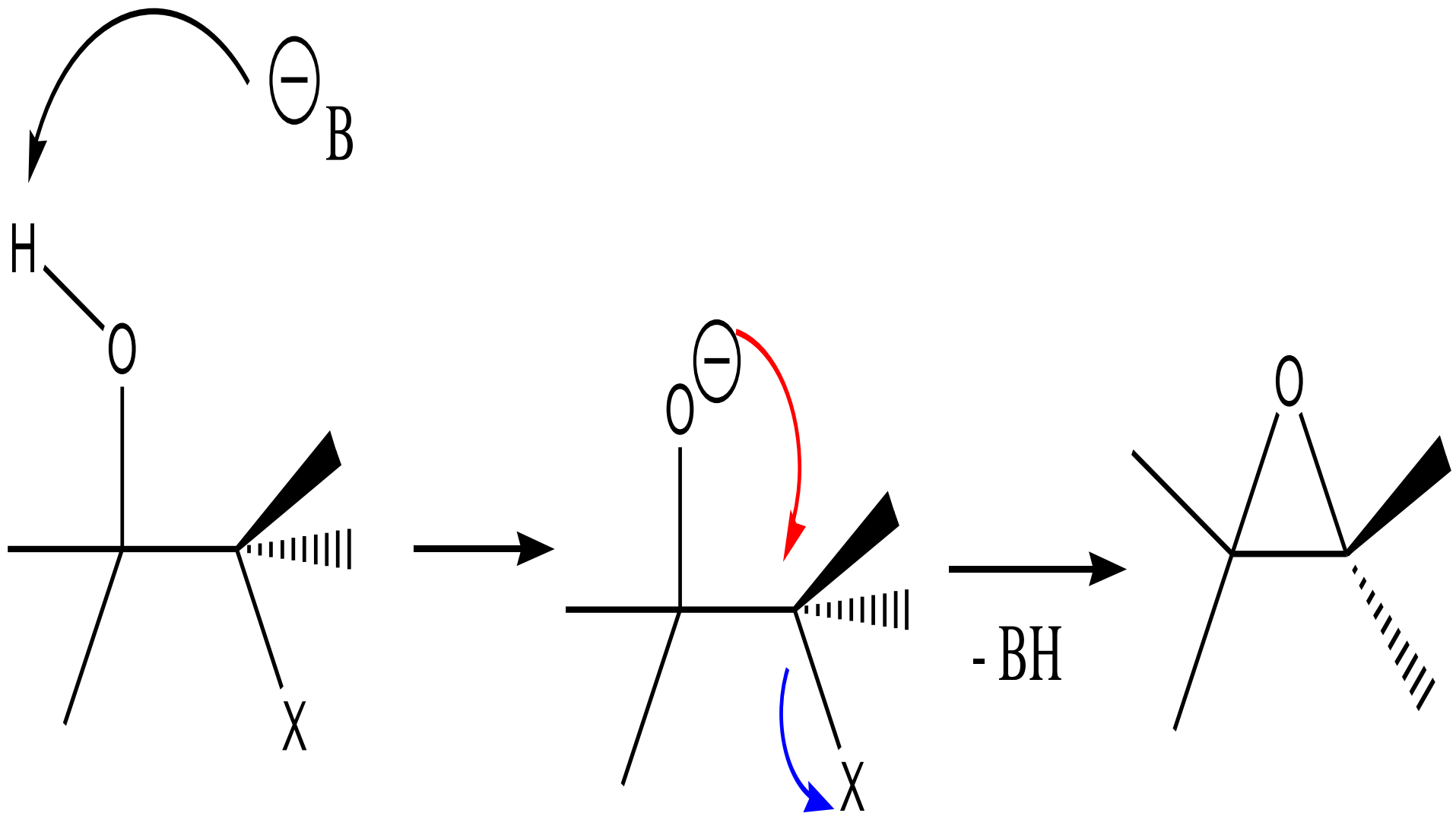


état de transition activé

inversion de Walden observée

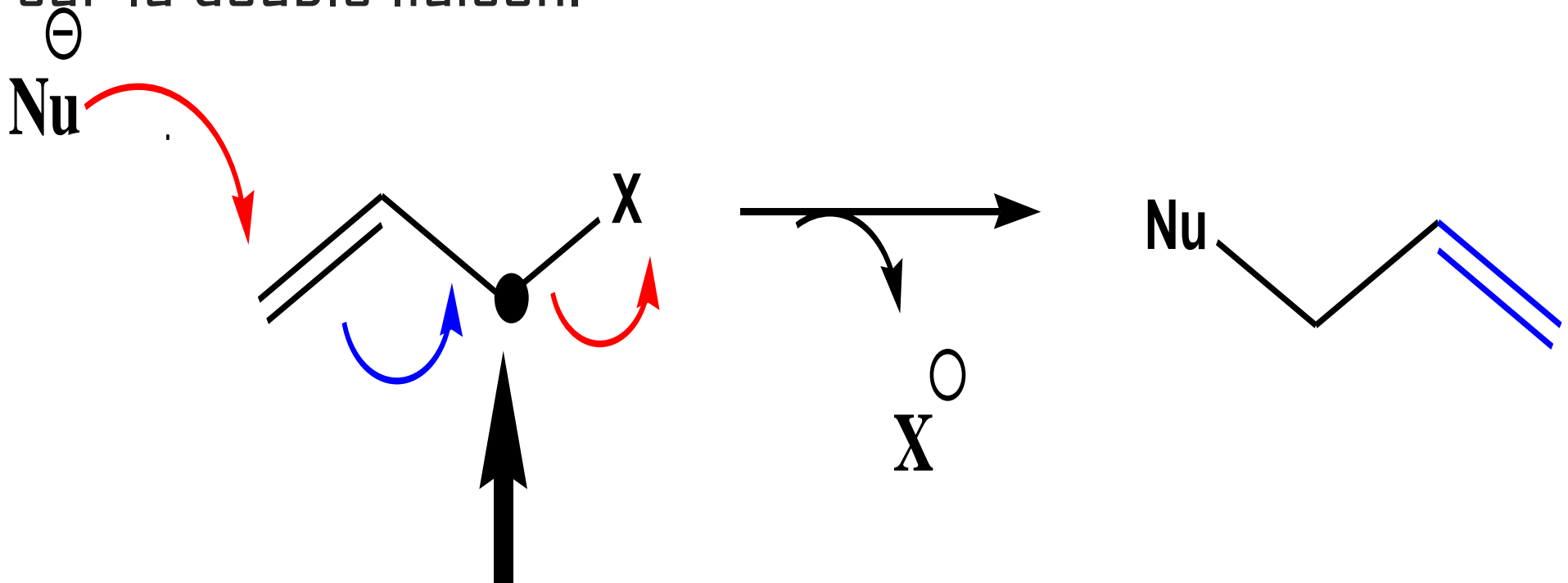
Inversion de configuration absolue de C^* observée

SN₂ intramoléculaire



SN₂ allylique

Le nucléophile n'attaque pas directement le site électrophile mais participe à une addition conjuguée sur la double liaison.



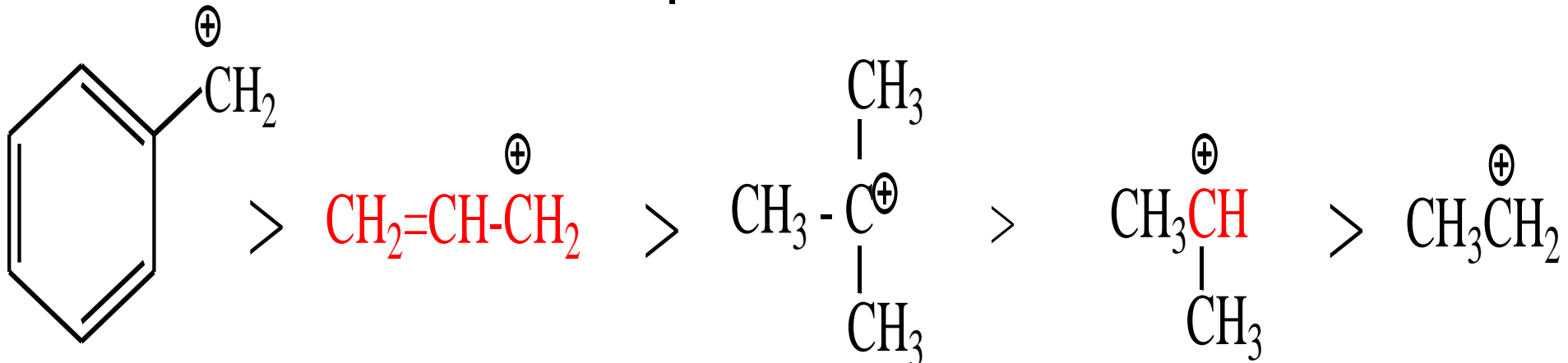
position allyle

Facteurs orientant vers une S_N1 ou S_N2

Structure électronique et stérique du substrat

En S_N2 plus la structure du substrat est complexe plus l'approche du Nu^- est difficile et plus la vitesse diminue.

En S_N1 plus le substrat s'ionise facilement pour former un C^+ stable et plus la réaction est facile.



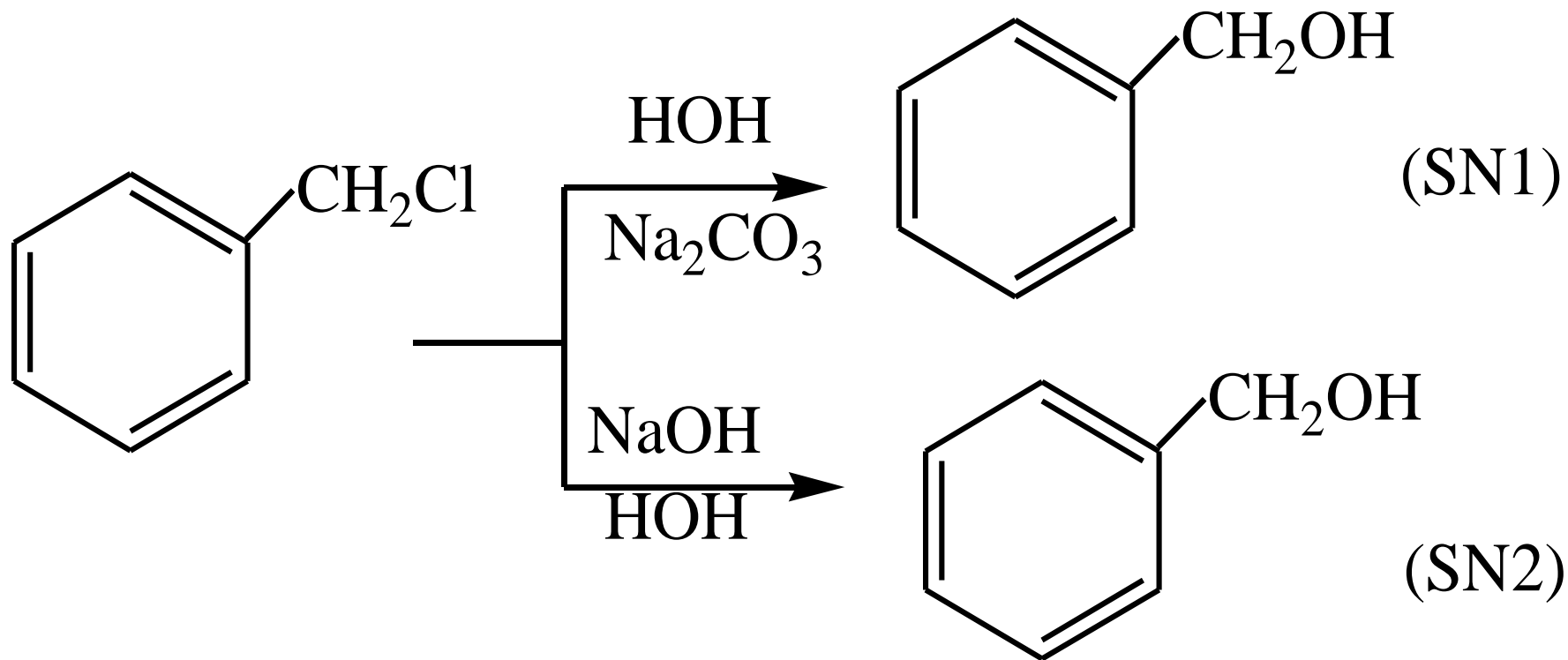
← croissance de la stabilité du carbocation

□ Nature et force du nucléophile

La S_N2 dépend du caractère du Nu^- , plus le Nu^- est fort plus la S_N2 se fait facilement.

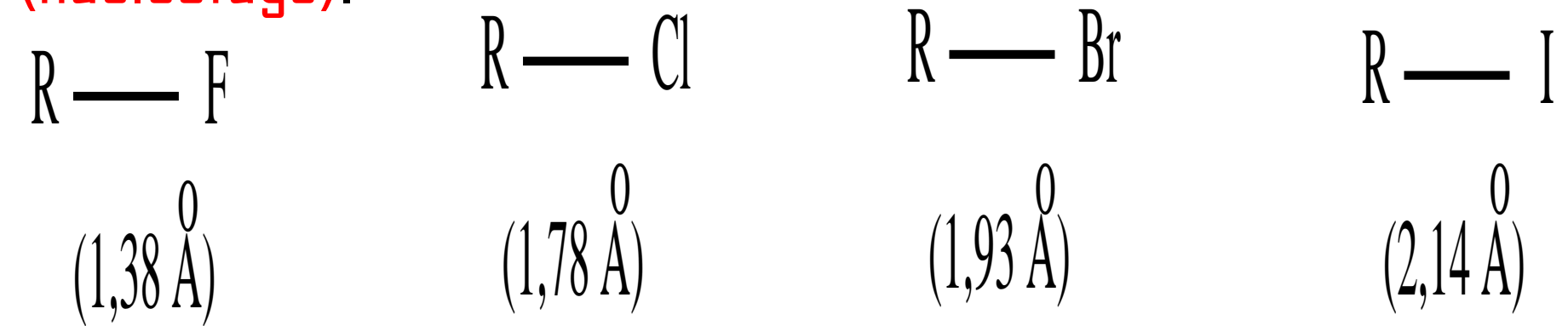
Exemple

1)



□ Nature du nucléofuge

Pour qu'une réaction de substitution ait lieu dans les meilleures conditions, il faut avoir un très bon groupe partant (nucléofuge).



moins réactif
la liaison la
plus solide

Ordre croissant de taille de l'halogène

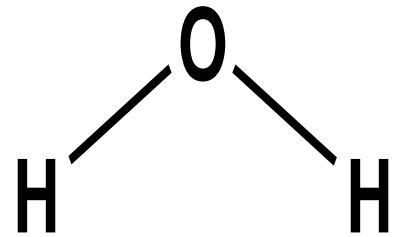


Ordre croissant de réactivité

plus réactif
la liaison moins
solide

☐ Nature du solvant

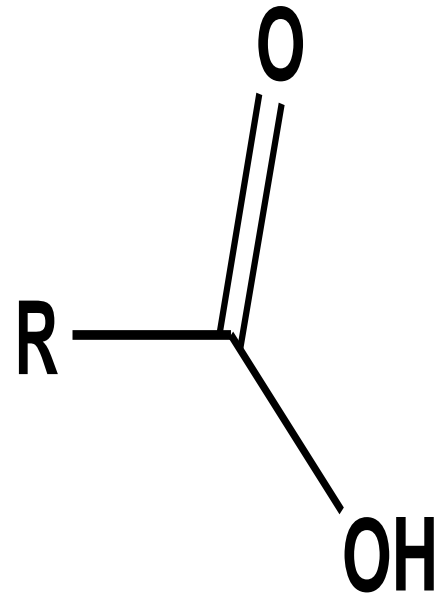
La **SN₁** est favorisée par un **solvant protique polaire**



Eau

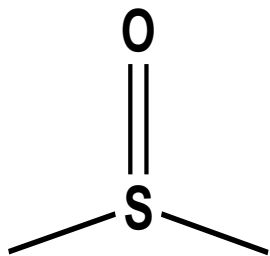


Alcools

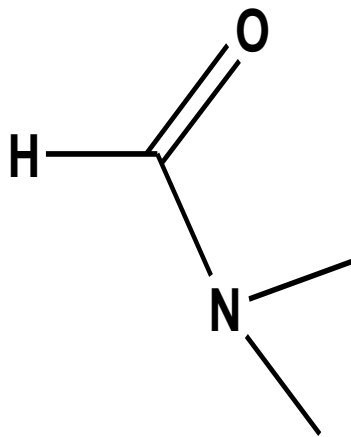


Acides carboxyliques

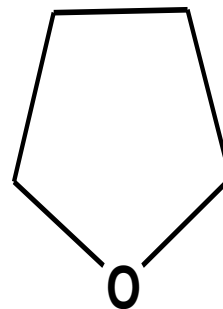
La **SN₂** est favorisée par un **solvant aprotique** car
augmente la nucléophilie du Nu⁻



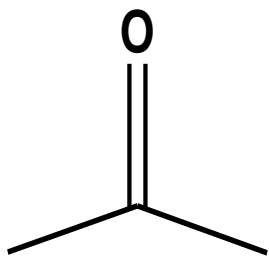
DMSO (Diméthylsulfoxyde)



DMF (Diméthylformamide)



THF (tétrahydrofurane)



Acétone

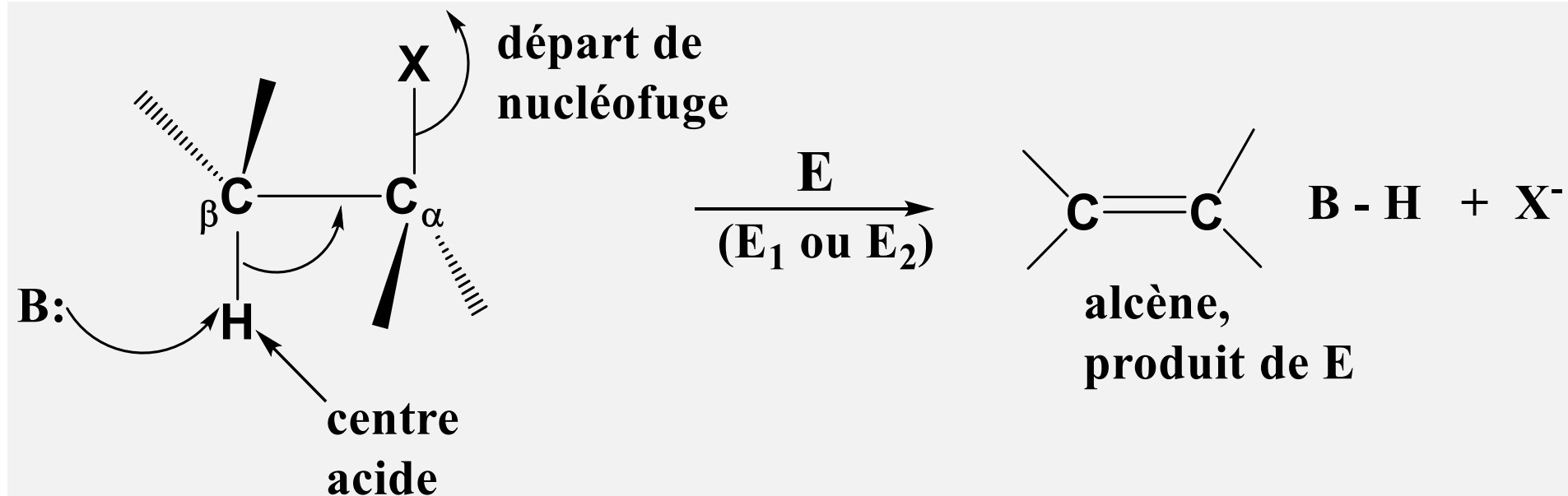


Acétonitrile

Les réactions d'**E** entrent en concurrence avec les réactions de **SN**. Les 2 réactions se produisent sous l'action d'un Nu : une attaque sur un atome de **C** conduit à une **SN**, et une attaque sur un atome d'**H** conduit à une **E**:

Réactivité sur le centre acide C_{β} : β -élimination(E)

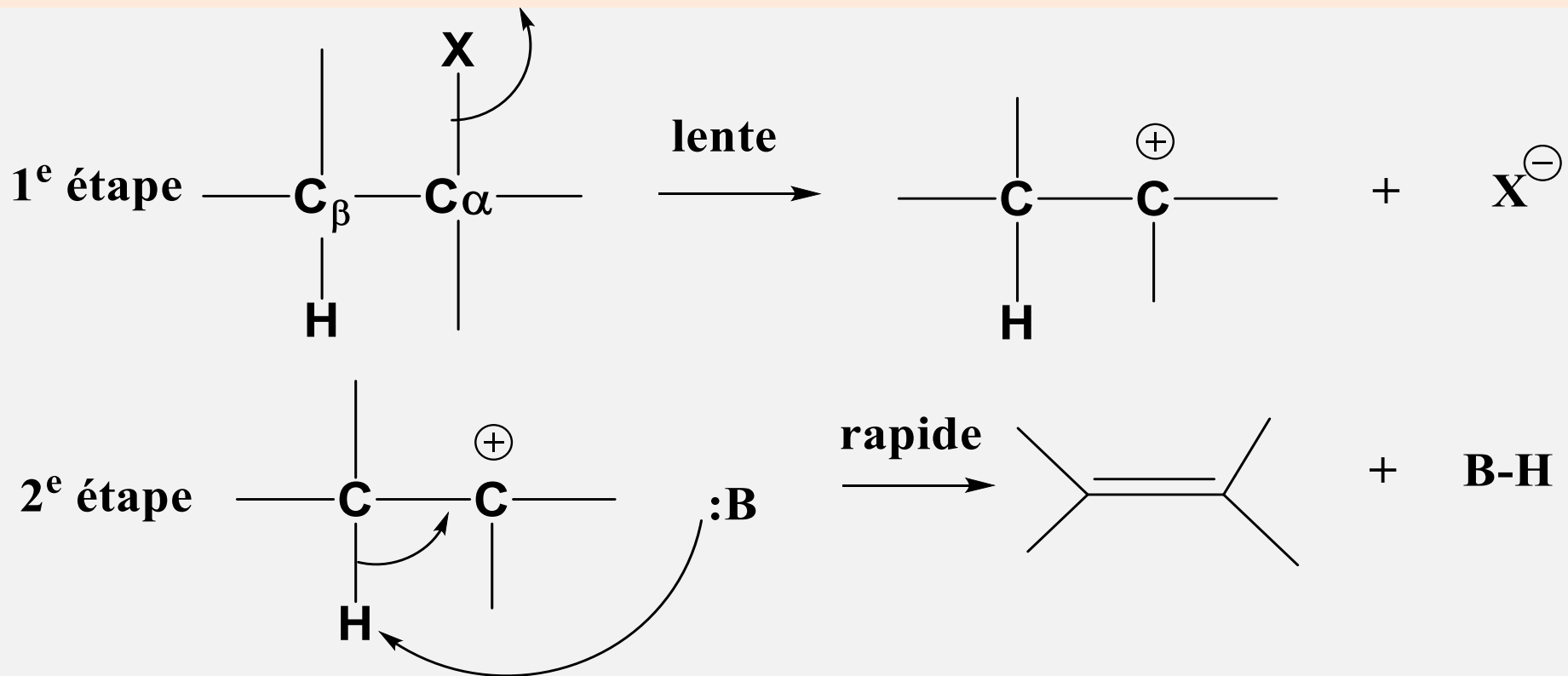
L'élimination peut se produire selon 2 mécanismes désignés par les symboles **E1** et **E2**.



○ Elimination monomoléculaire ou d'ordre 1 (E1)

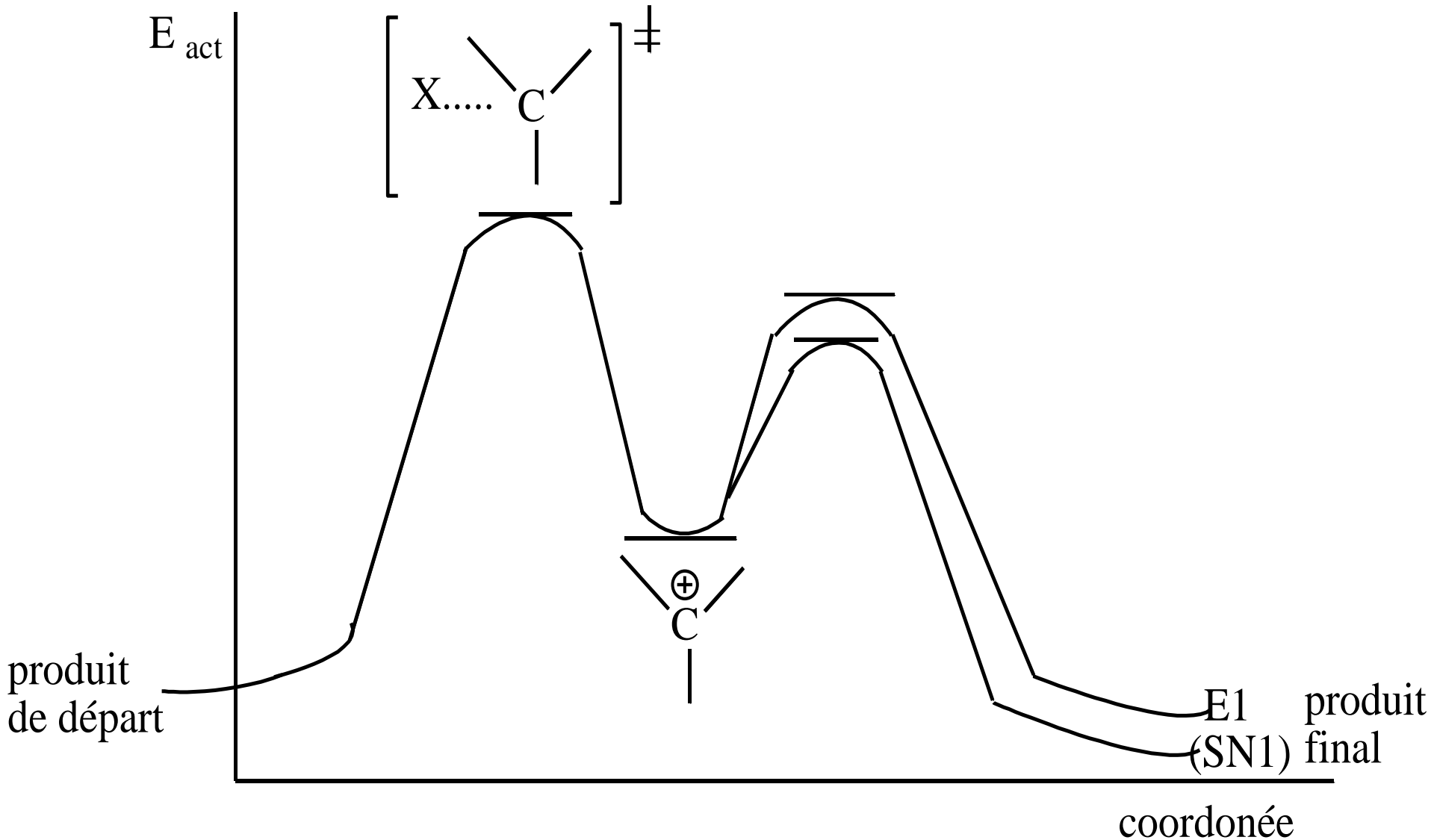
▪ 2 étapes *via* un C⁺ stable.

Les réactions **E1** sont caractéristiques des **R-X (III et II)**. Les mécanismes **E1** et **SN1** ont la même étape déterminante - la formation d'un **carbocation** :



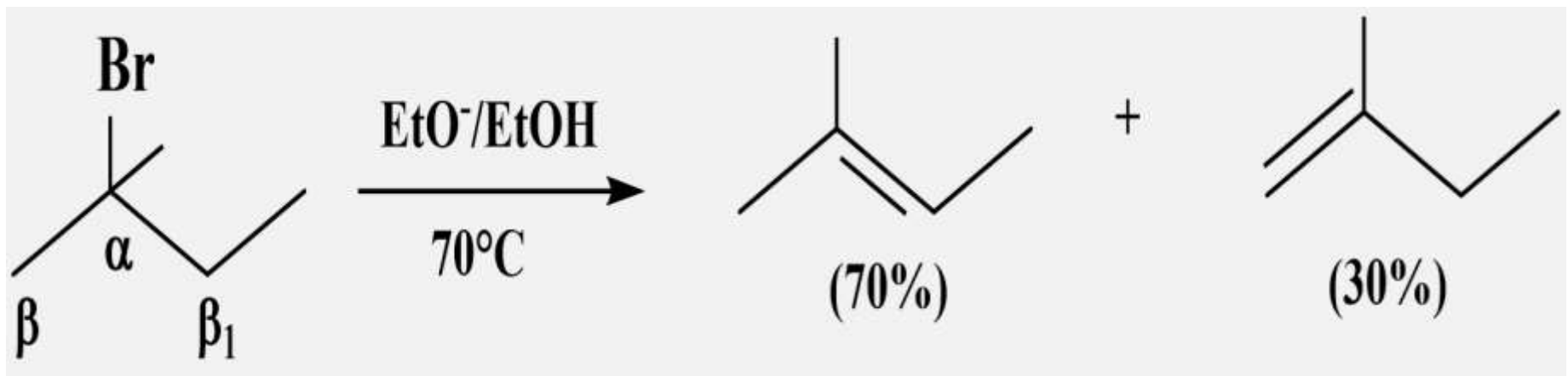
■ Réaction d'ordre 1 : $v=k [R-X]$

Profil énergétique de E1



- **Régiosélectivité de la E1**

S'il y a plusieurs atomes d' H_β disponibles pour l'élimination, alors **un est séparé**, ce qui entraîne la formation d'un **alcène plus stable** (plus substitué au niveau de la double liaison). Ainsi, les **E1** procède généralement selon la **règle de Zaitsev** :

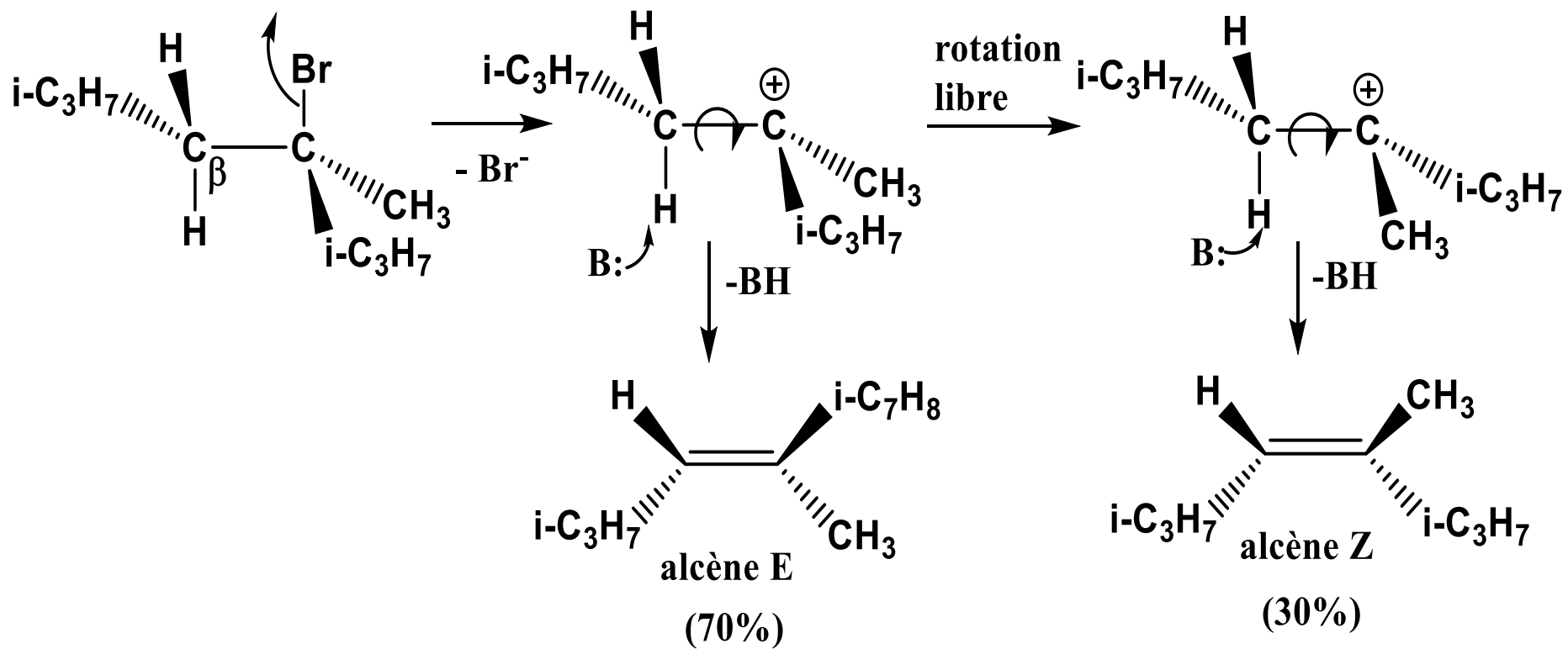


2-méthylbut-2-ène

2-méthylbut-1-ène

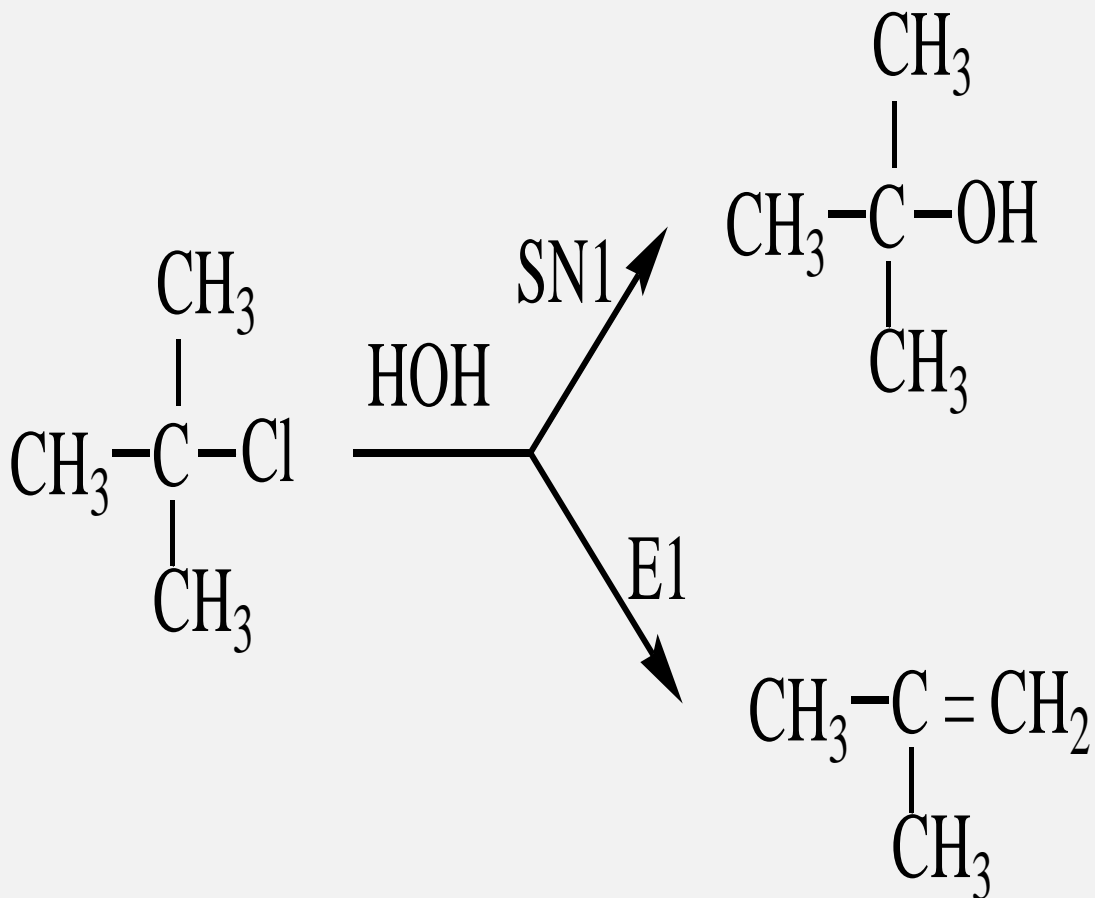
Donc, la E1 est une réaction **régiosélective**.

- Stéréosélectivité de la E1



Alcène E est majoritaire car il est moins encombré stériquement que l'alcène Z, donc la E1 est **stéréosélective**

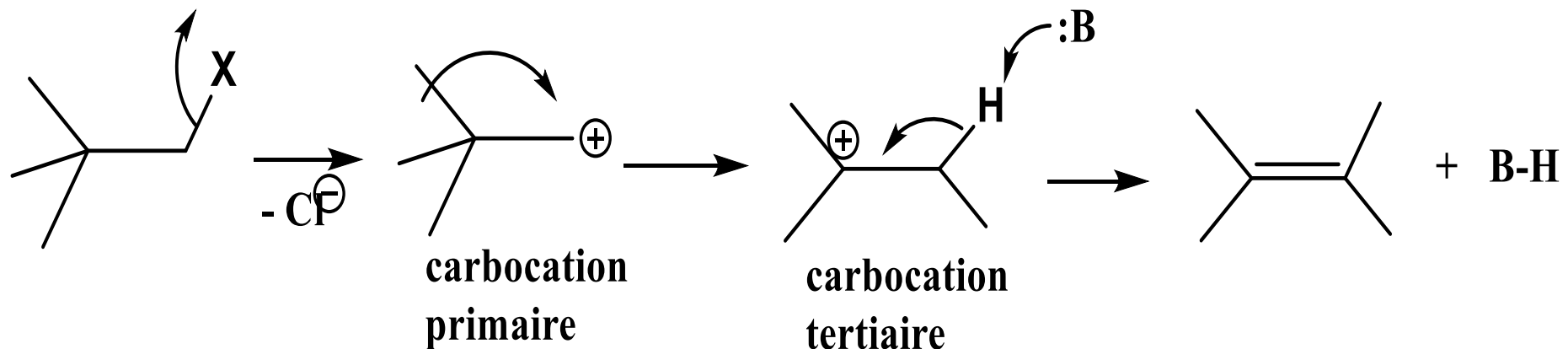
La E1 se passe dans des conditions plus rigoureuses que la SN₁ car l'énergie d'activation de la SN₁ est plus petite que celle de E1 ($E_{\text{act SN1}} < E_{\text{act E1}}$).



t°C	E1	SN1
25°C	19%	81%
65°C	36%	64%
100°C	80%	20%

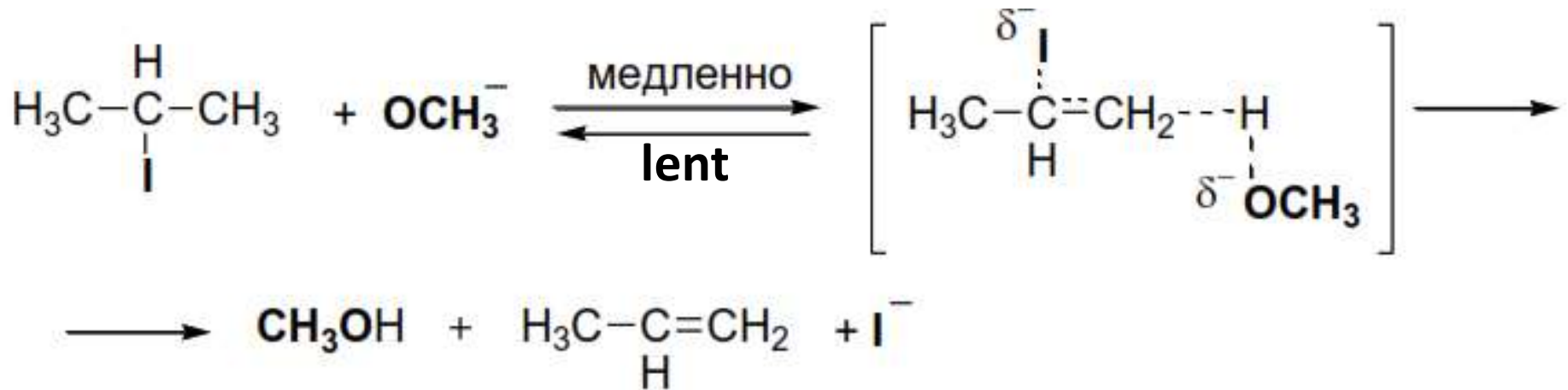
Hormis les températures élevées, la **E1** est favorisée par les mêmes facteurs qui facilitent la **SN1**.

Tout comme en **SN1**, en **E1** le C^+ formé peut se réarranger pour se stabiliser davantage avant la formation du produit d'élimination.



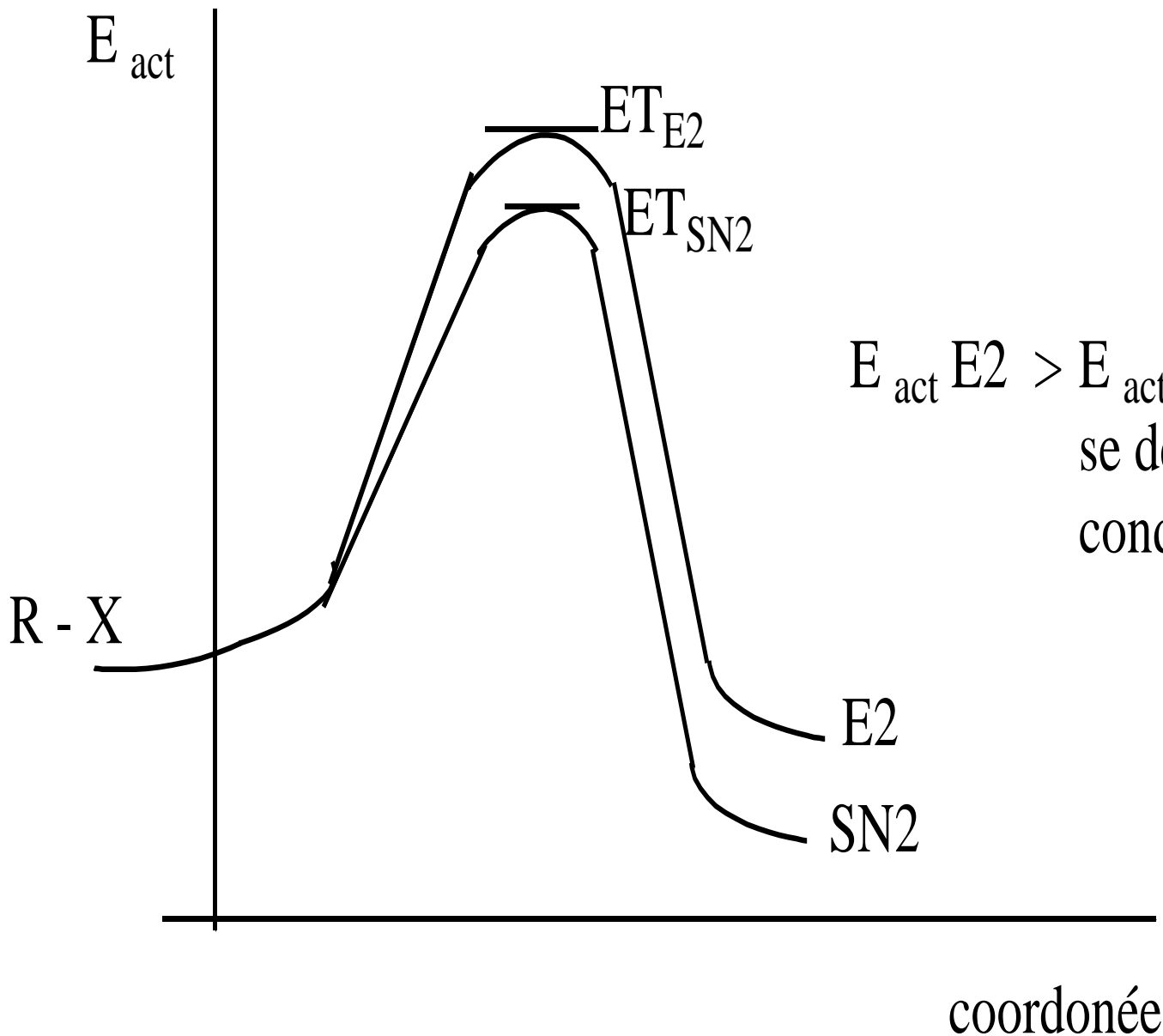
○ Elimination bimoléculaire ou d'ordre 2 (E2)

La réaction **E2** se réalise en seule étape concertée. Le mécanisme de la réaction **E2** peut être représenté comme suit : la base (-OCH_3) arrache **un proton** de l'atome de **C β** simultanément à l'élimination de l'anion halogénure (**I $^-$**) et à la formation d'une **double liaison** :



L'**E2** est une réaction d'ordre 2 avec $v = k [\text{R} - \text{X}] [\text{Base}]$. La vitesse de réaction E2 dépend à la fois de la concentration de l'halogénure d'alkyle et de la concentration de la base

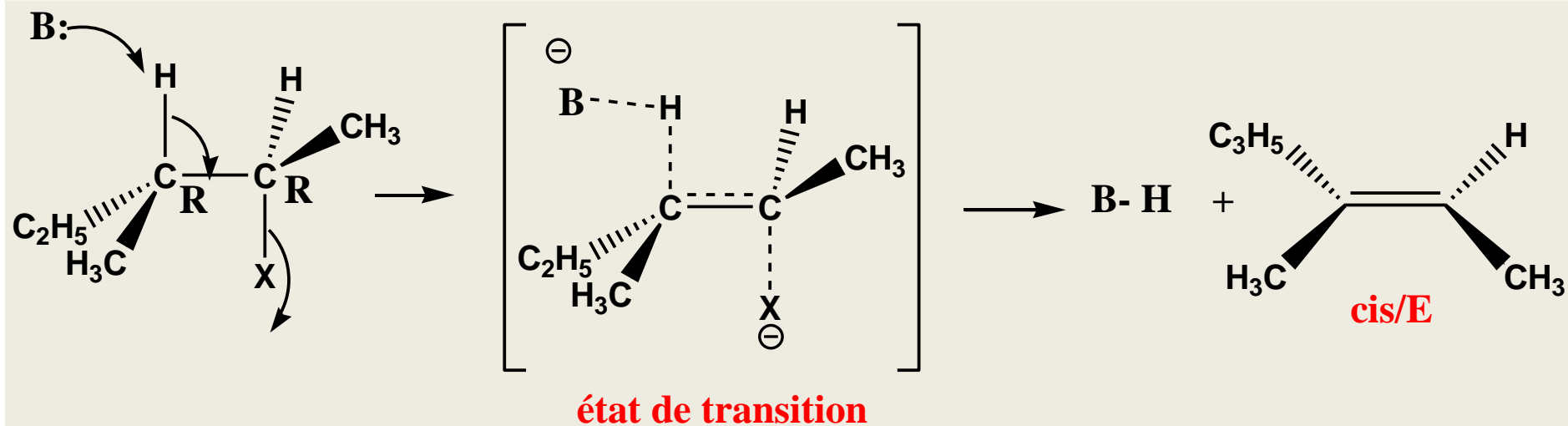
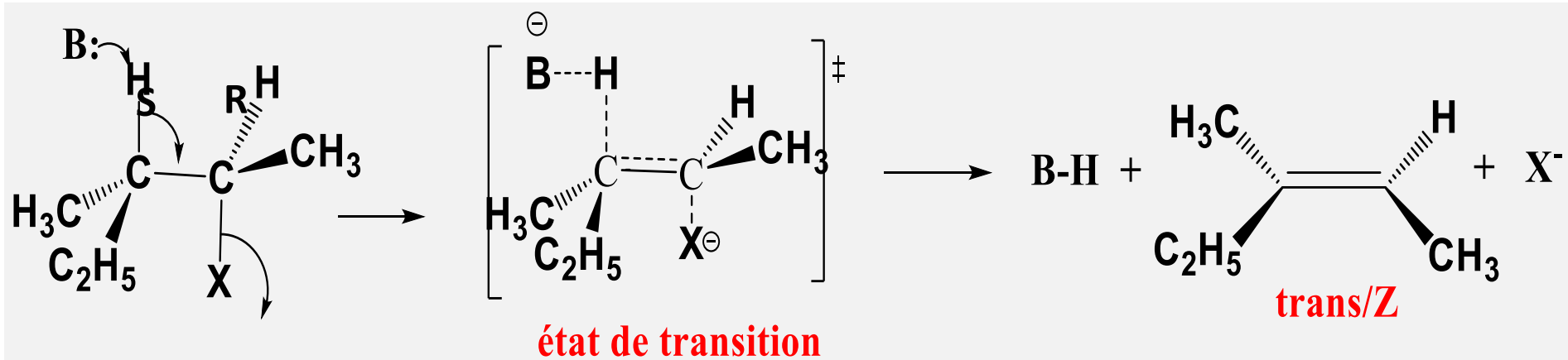
Profil énergétique de la E2



$E_{act} E2 > E_{act} SN2$, donc la E2 se déroule dans les conditions plus rigoureuses

• Stéréospécificité de la E2

C'est une **trans-E** (ou **E-anti**) **stéréospécifique**, en ce sens qu'elle fournit un seul dia- **Z** ou **E** de l'alcène dont la configuration est déterminée par la configuration absolue **R** ou **S** des 2 C^* du substrat.



□ **Compétition entre SN et E**

La réaction **E2** entre en compétition avec la réaction **SN2**. La réaction **E2** nécessite des températures plus élevées et des **bases plus fortes**. Tous les types d'halogénures d'alkyle participent aux réactions selon le mécanisme **E2**, mais ils sont plus caractéristiques des halogénures secondaires et tertiaires. Pour les halogénures d'alkyle primaires, la réaction **SN2** se produit avec une plus grande prédominance.

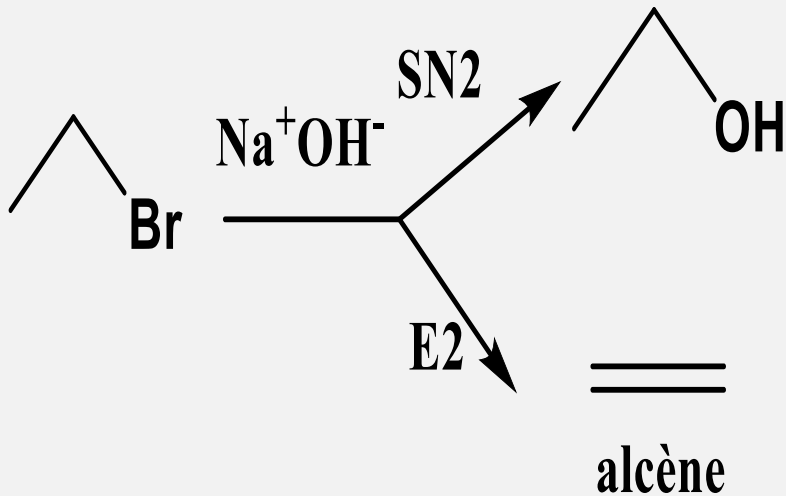
- Avec le R – X primaire

Nu⁻ : HO⁻ forte

Base : HO⁻ forte

SN2

E2

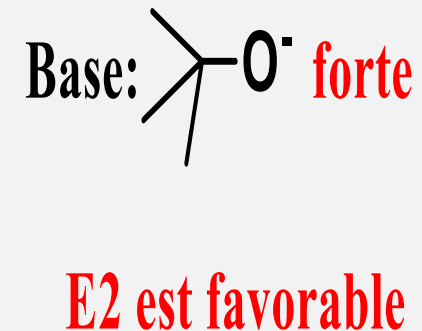
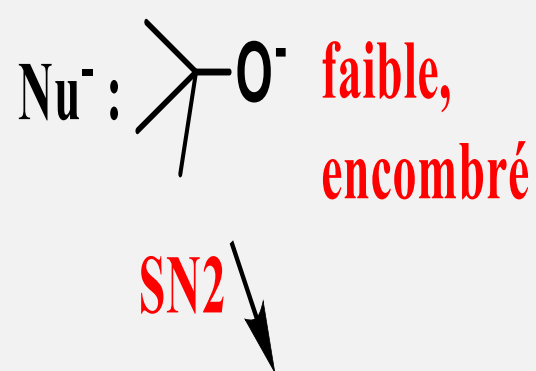
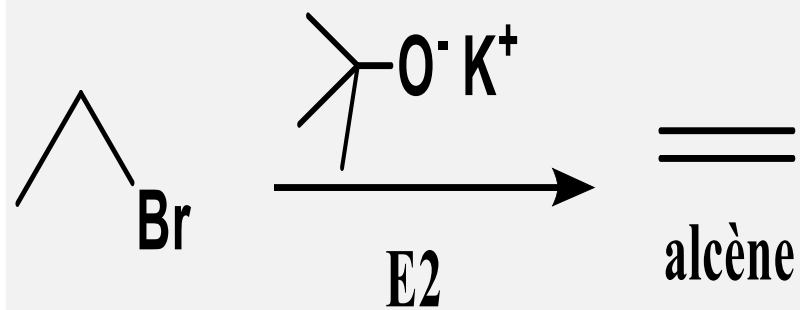


sous controle cinétique:

la SN2 est rapide, produit de SN2 est **majoritaire**,
et le produit de E2 est **minoritaire**

sous controle thermodynamique, T ↗

le produit de E2 est majoritaire

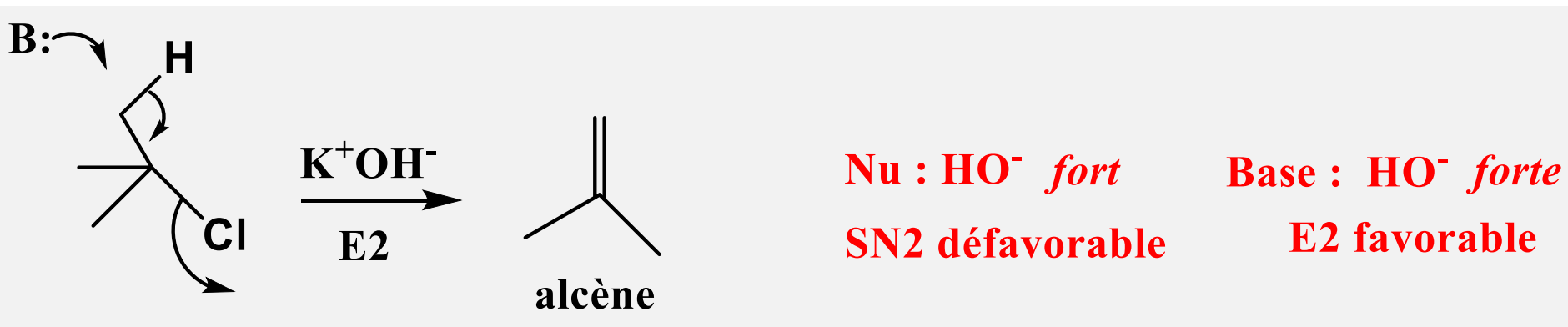


Ainsi, avec R - X primaire: SN2 / E2

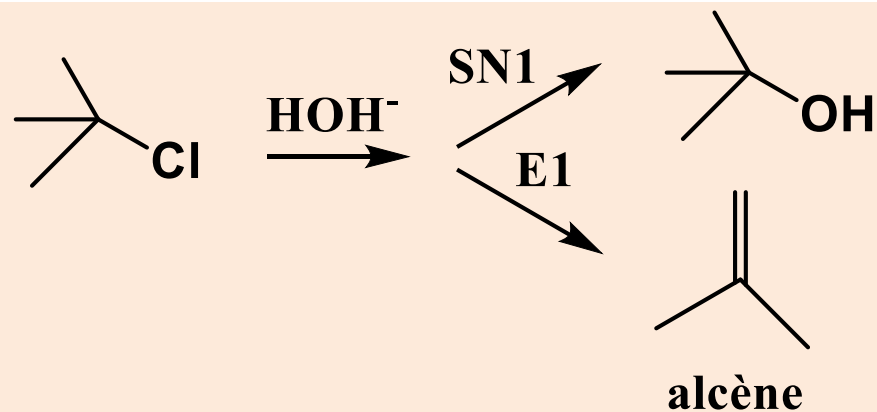
1. Nu⁻ faible, base forte

2. T ↗

- Avec le R -X tertiaire**



Nu : HOH faible **Base : HOH faible**
SN1 favorable **E1 favorable**
donc, SN1 / E1



Résumé:

	T ↗	
	┌───────────┐	└───────────┘
	SN1 / E1	E2
	Nu faible	Base forte
	Base faible	

- Avec le R -X secondaire (SN1, SN2, E1, E2)**

Nu : ^-SH *fort*

Base : ^-SH *faible*

Solvant : DMSO polaire, aprotique

SN2

E1

SN2



Nu : *faible*

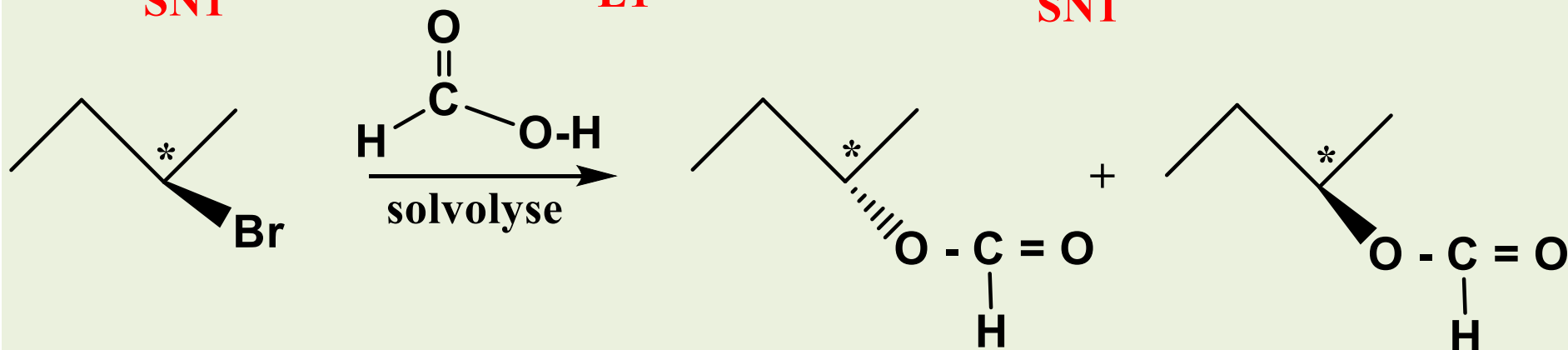
Base : *faible*

Solvant : polaire, protique

SN1

E1

SN1



Nu : fort

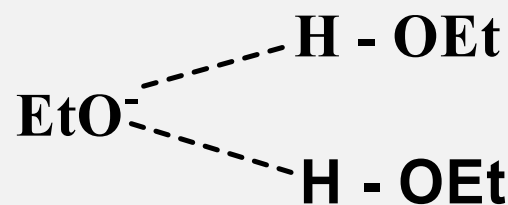
Base : forte

Solvant : polaire, protique

SN2

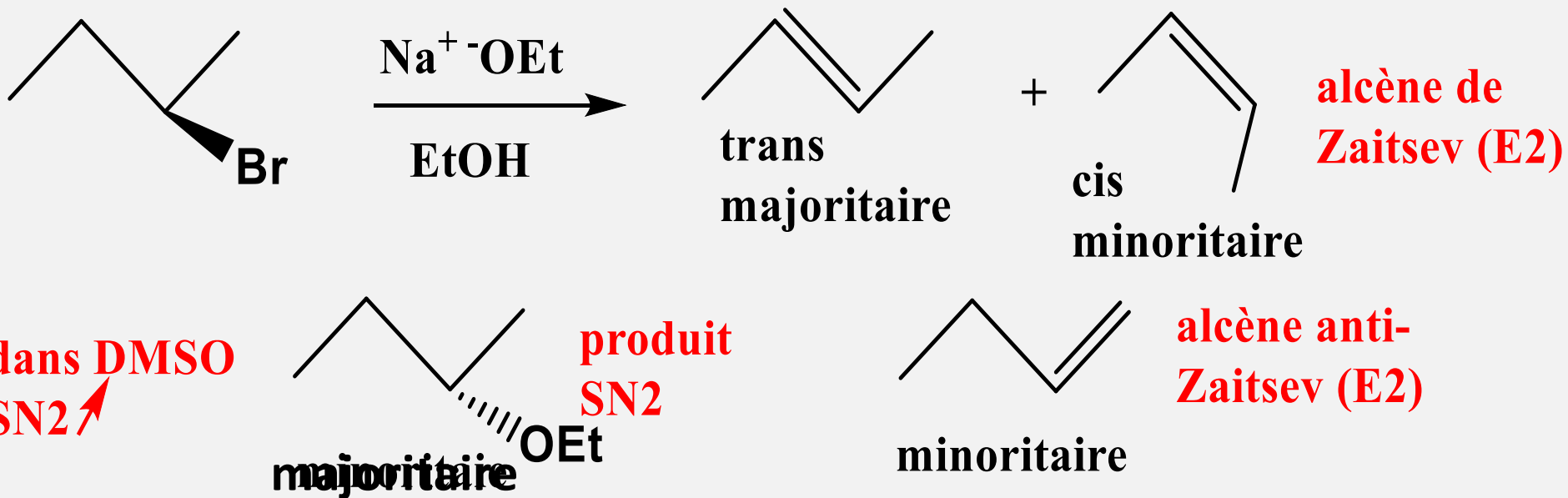
E2

SN2 ↘

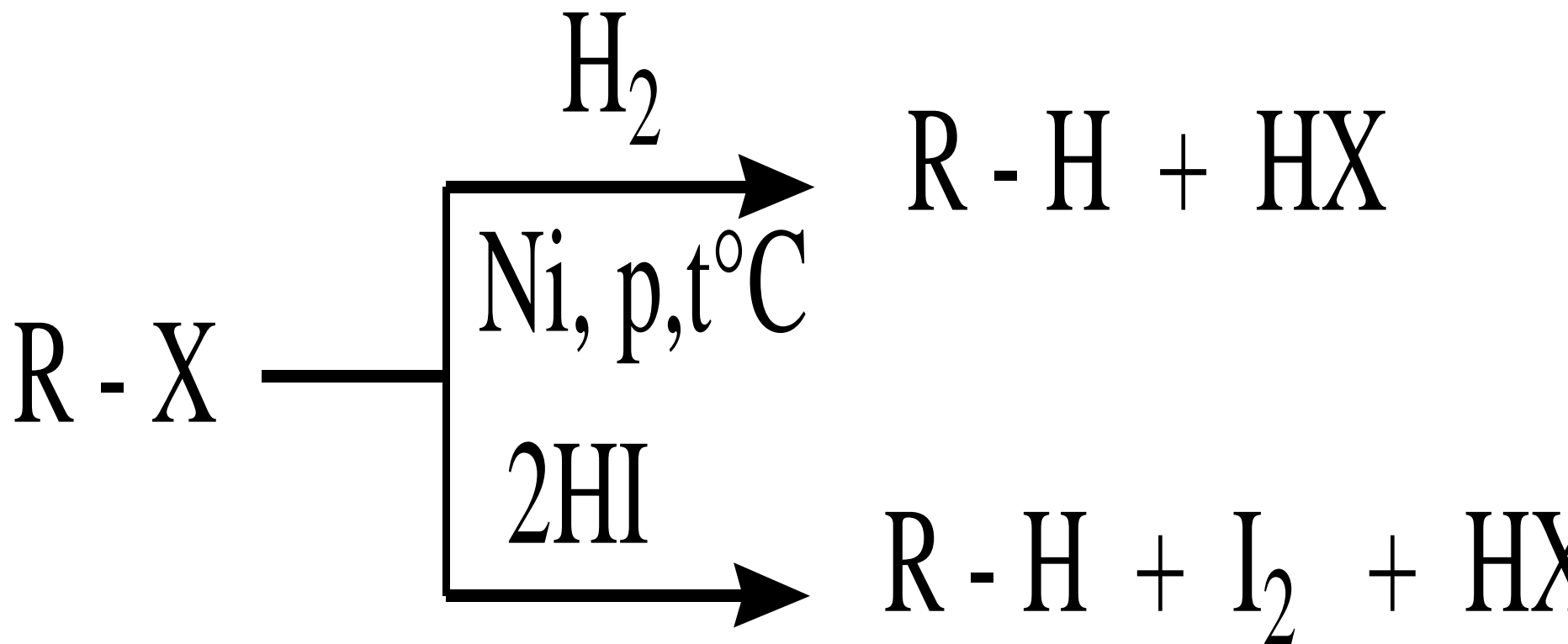


solvation du Nu⁻

donc, la E2 est favorable:

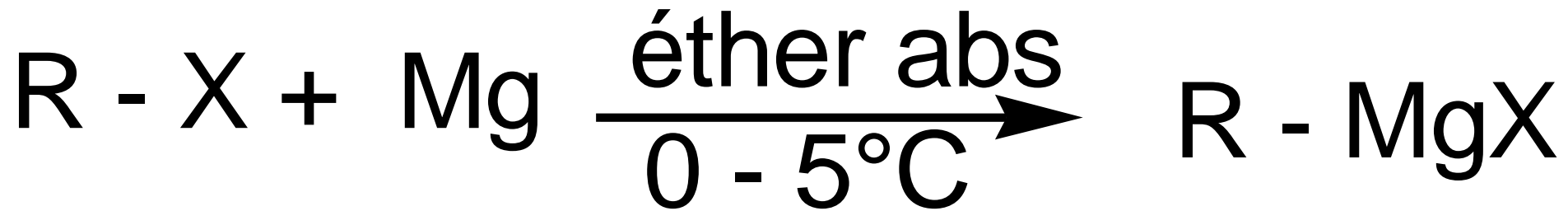


Réduction



Organomagnésiens mixtes ou réactifs de GRIGNARD

Méthode universelle (1901) de préparation de composés organomagnésiens :

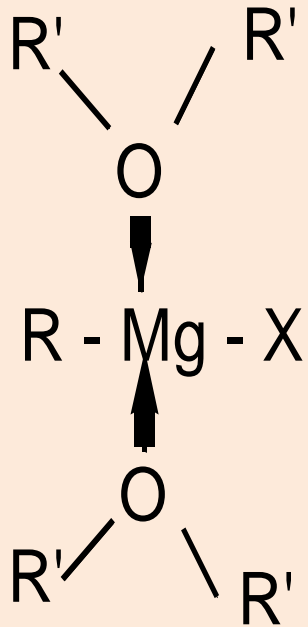


$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

R-MgX n'existent pas à l'état naturel.

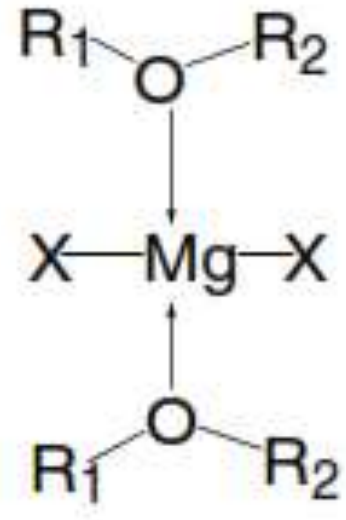
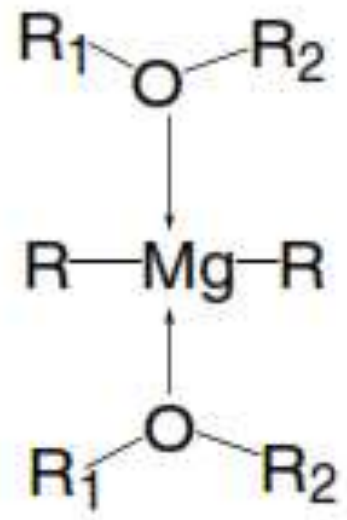
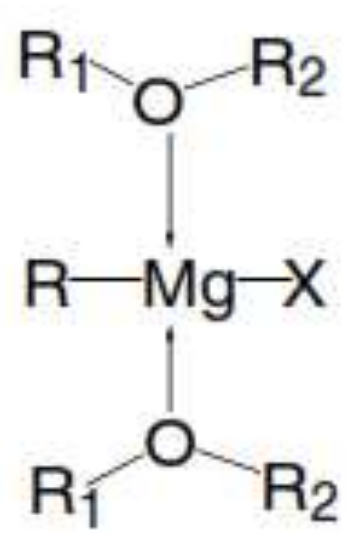
Comme solvant, l'on utilise de l'éther diéthylique ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$), THF (Tétrahydrofurane) **anhydre**, etc.

- Le solvant doit complexer le **Mg**, le rendant ainsi plus stable car la liaison **C-Mg** est à la fois ionique et covalente:



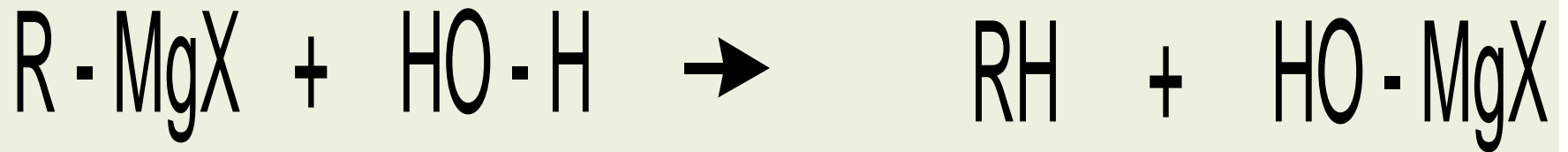
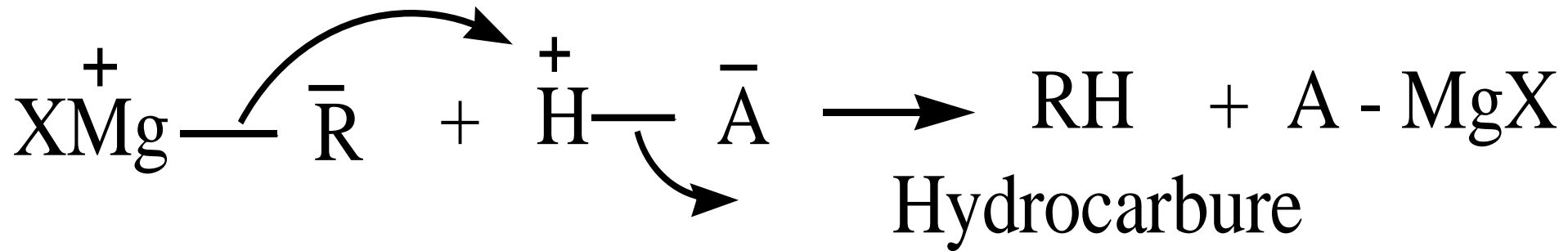
On utilise plus souvent l'ether ordinaire: Et - O - Et

Il est important de rappeler que les organomagnésiens **RMgX** font en réalité partie d'un équilibre, appelé **équilibre de Schlenk**, avec **R₂Mg** et **MgX₂** eux mêmes en équilibre avec leur complexe:



Remarque: par convention on écrira **RMgX** pour matérialiser l'organomagnésien car la réactivité des organomagnésiens mixte et symétrique est la même.

- Le solvant à utiliser ne doit pas contenir de H^+ (destruction du magnésien).

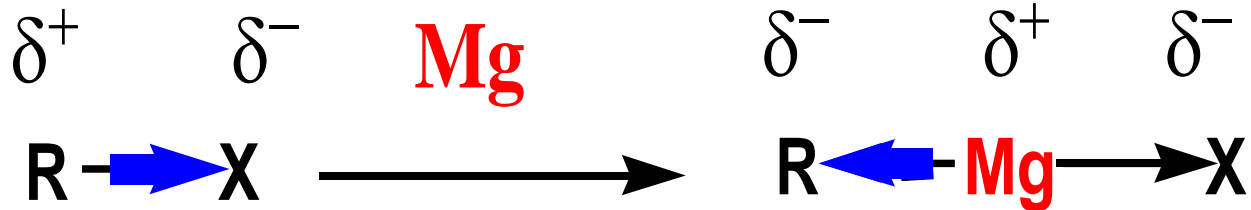


Nomenclature

$\text{C}_2\text{H}_5\text{MgI}$ - iodure d'éthylmagnésium ou bien iodoéthanemagnésien.

$\text{C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ - bromure de propylmagnésium ou bien bromopropylmagnésien.

Réactivité

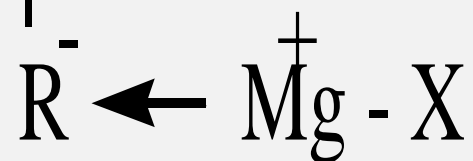


On constate une inversion de polarité encore appelée *Umpolung* qui va déterminer sa réactivité

$R^- Mg^+ X = \text{carbanion (base de Lewis)}$

basique

réactions avec les H acides



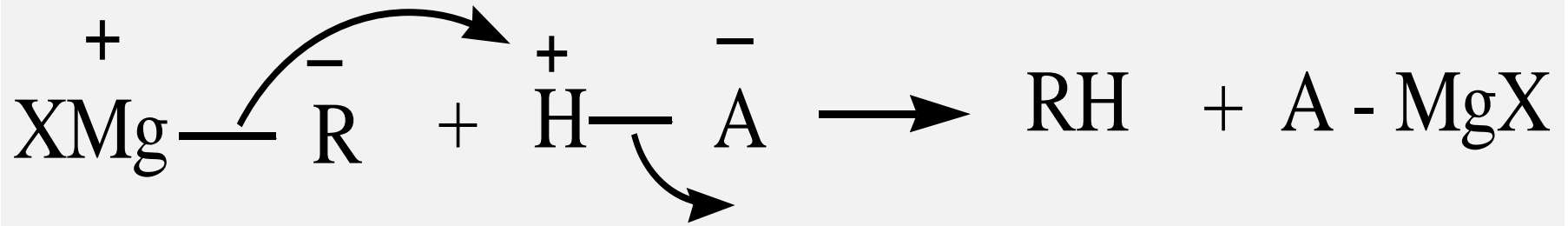
nucléophile

Sur $C^{\delta+} sp^3$ saturé: substitution

Sur $C^{\delta+} sp^2$: addition

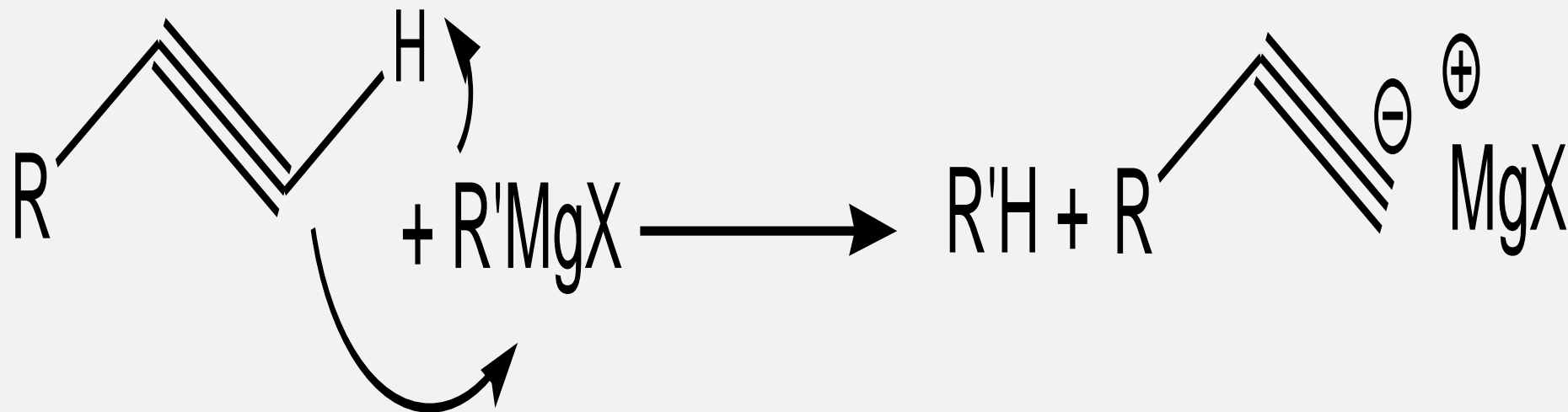
☐ Réactions avec les composés à H labile (acide)

• Pas d'intérêt



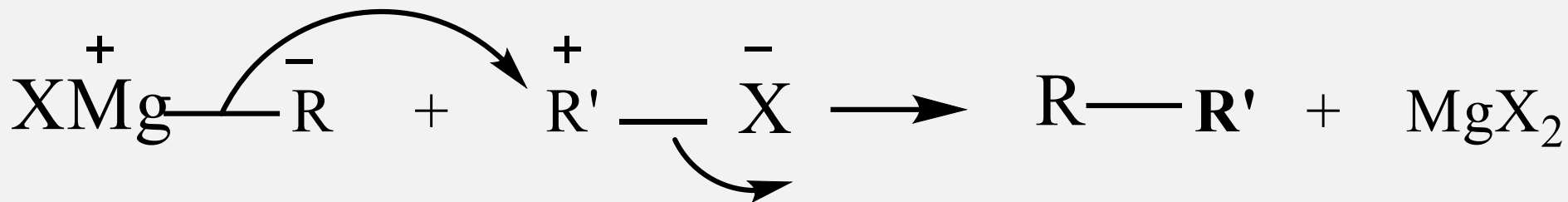
Eau	$\text{R}-\text{MgX} + \text{HO}-\text{H}$	\rightarrow	$\text{RH} + \text{HO}-\text{MgX}$
Hydracide	$\text{R}-\text{MgX} + \text{X}-\text{H}$	\rightarrow	$\text{RH} + \text{X}-\text{MgX}$
Alcool	$\text{R}-\text{MgX} + \text{RO}-\text{H}$	\rightarrow	$\text{RH} + \text{RO}-\text{MgX}$
Phénol	$\text{R}-\text{MgX} + \text{ArO}-\text{H}$	\rightarrow	$\text{RH} + \text{ArO}-\text{MgX}$
Acide carboxylique	$\text{R}-\text{MgX} + \text{R}-\text{COO}-\text{H}$	\rightarrow	$\text{RH} + \text{R}-\text{COO}-\text{MgX}$
Alcyne vrai	$\text{R}-\text{MgX} + \text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$	\rightarrow	$\text{RH} + \text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{MgX}$
Ammoniac	$\text{R}-\text{MgX} + \text{NH}_2-\text{H}$	\rightarrow	$\text{RH} + \text{NH}_2-\text{MgX}$
Amine primaire	$\text{R}-\text{MgX} + \text{R}-\text{NH}-\text{H}$	\rightarrow	$\text{RH} + \text{R}-\text{NH}-\text{MgX}$

• Intérêt en synthèse organique avec alcynes vrais car formation nouveaux organomagnésiens acétyléniques

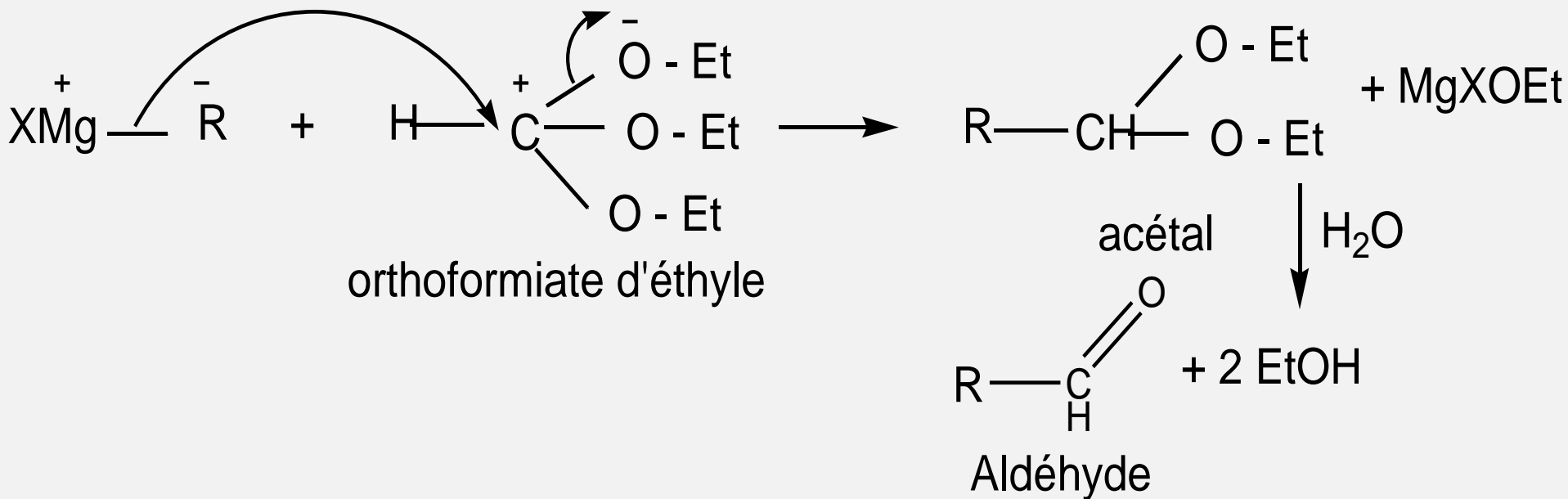


Réactions de SN

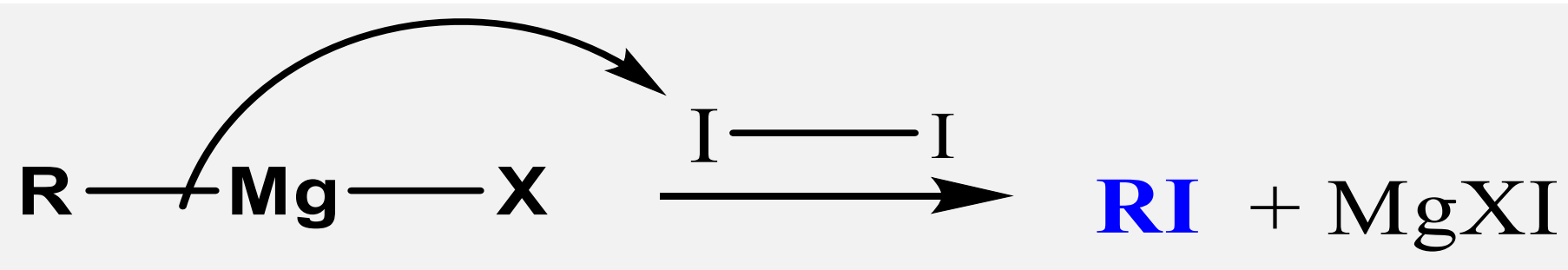
- Avec les dérivés halogénés



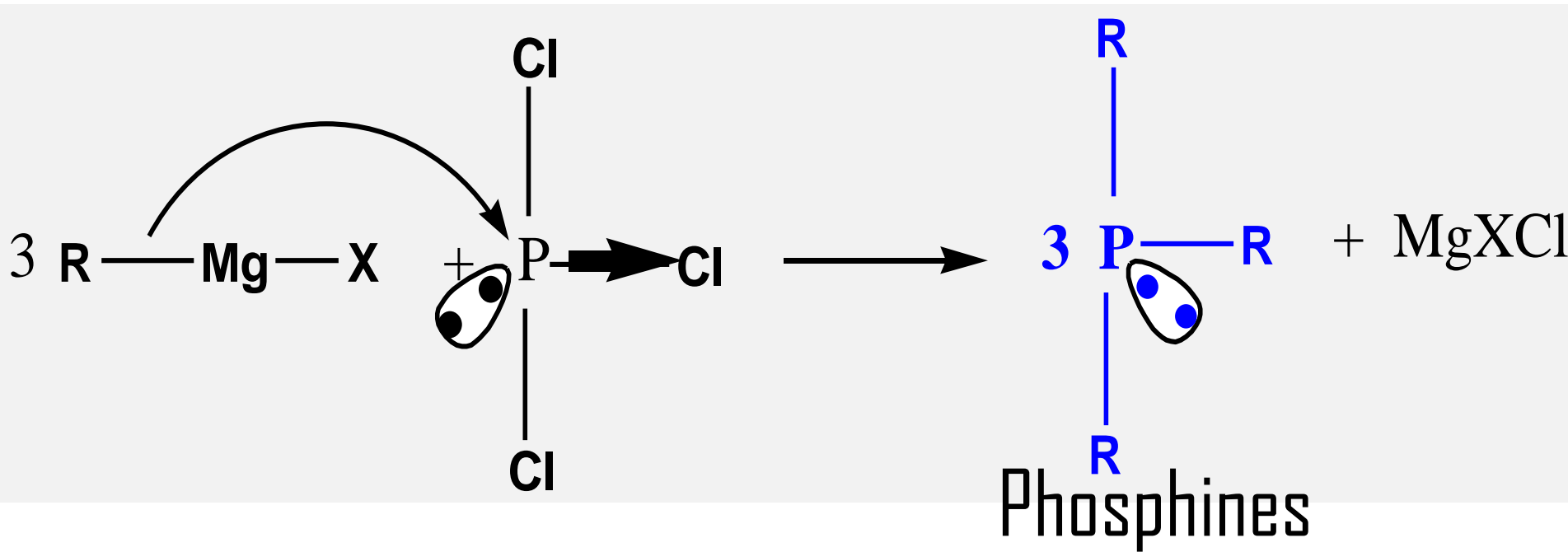
- Avec l'orthoformiate d'éthyle (réaction de **BODROUX-TCHITCHIBABINE**)



▪ Avec les halogènes

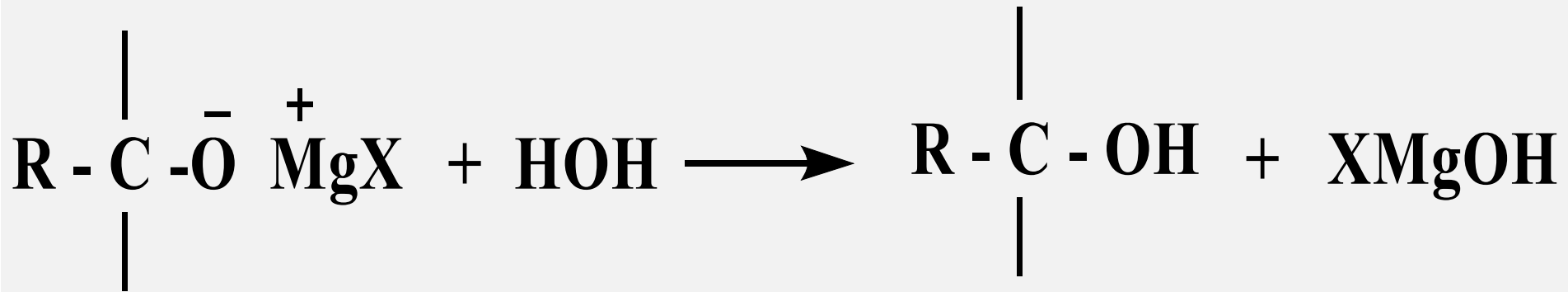
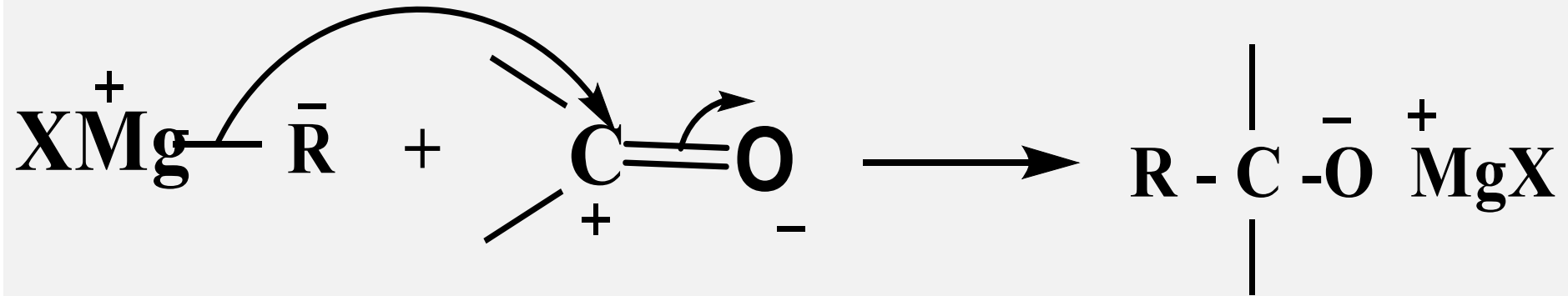


▪ Avec PCl₃ (Trichlorure de phosphore)

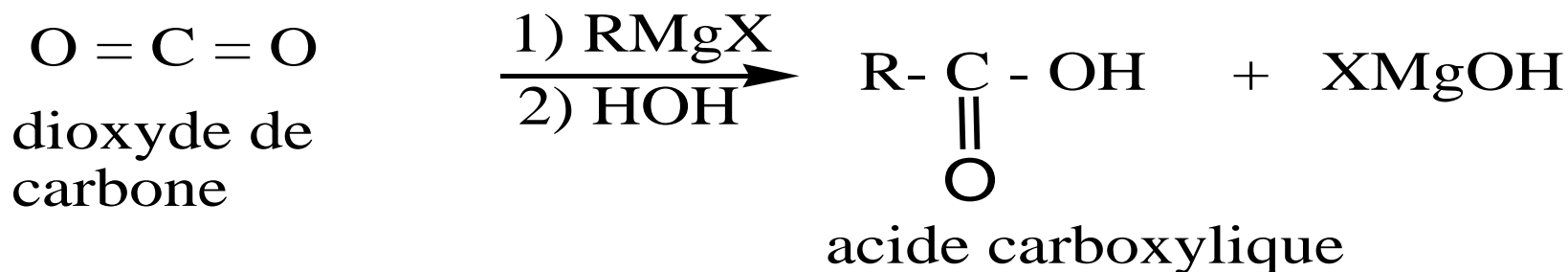
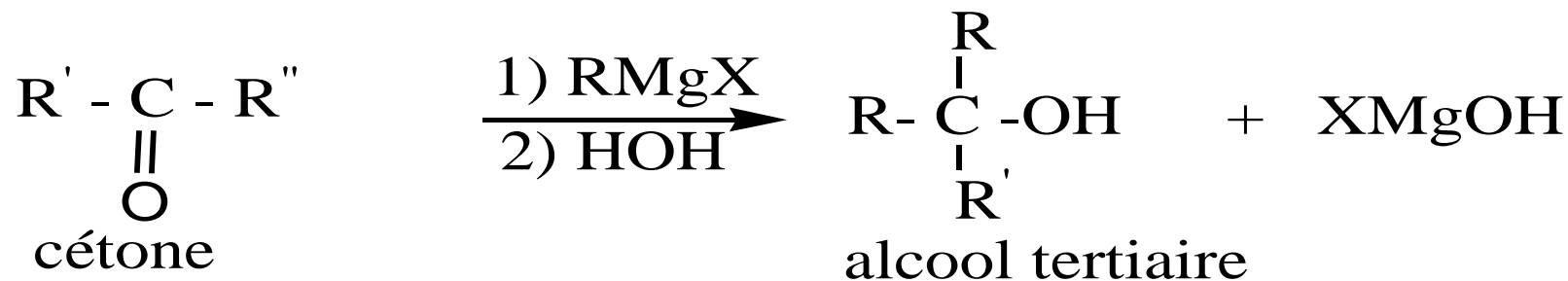
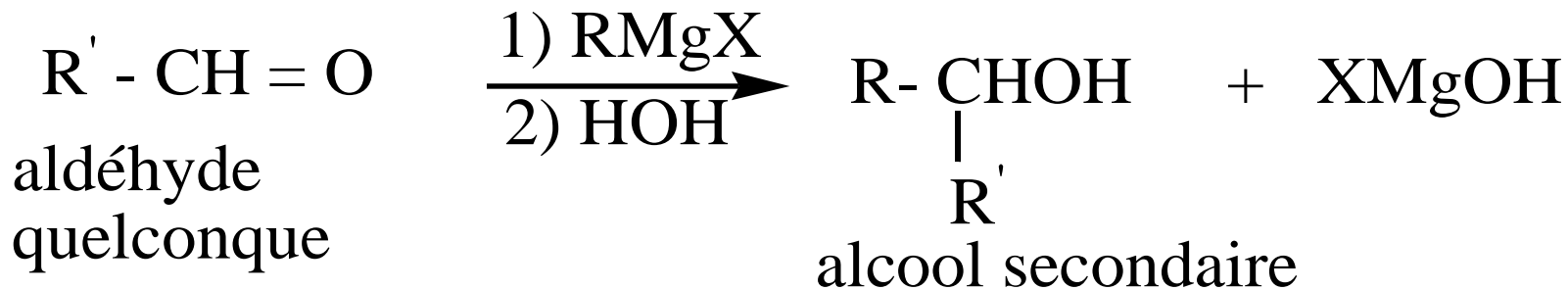
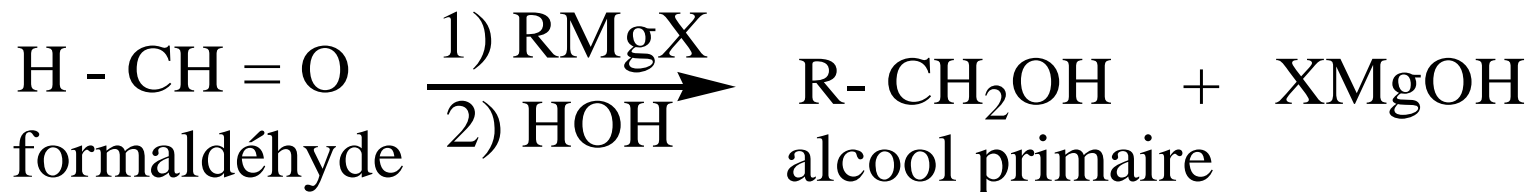


☐ Réactions d'AN

- Sur aldéhydes, cétones et dioxyde de carbone

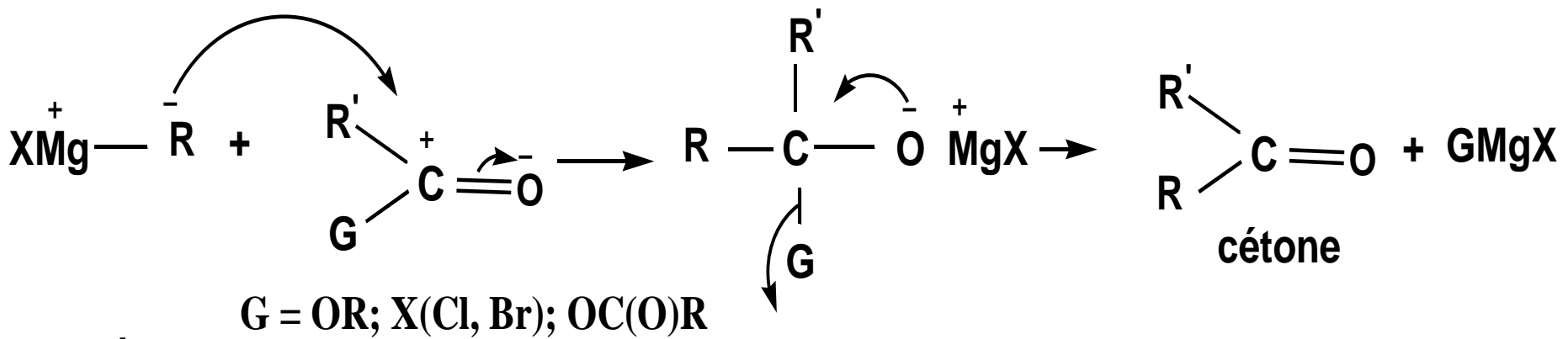


Exemples:

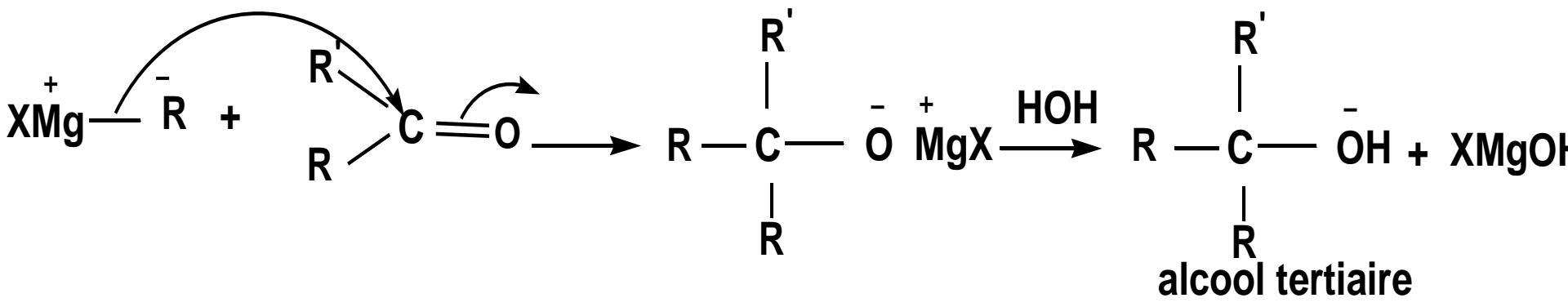


Sur les esters, chlorures et anhydrides d'acides

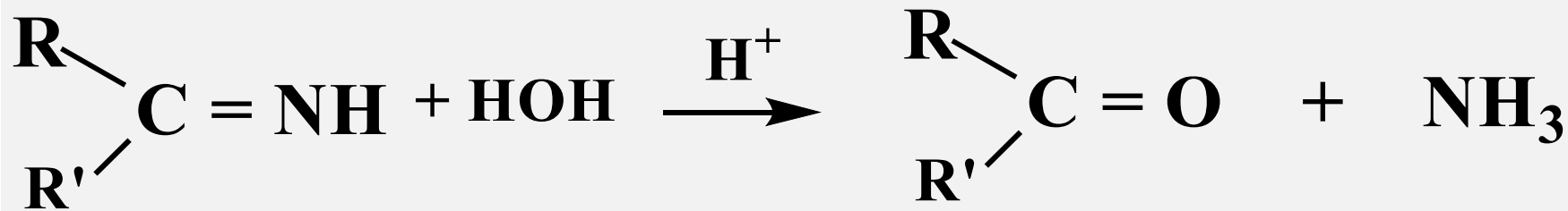
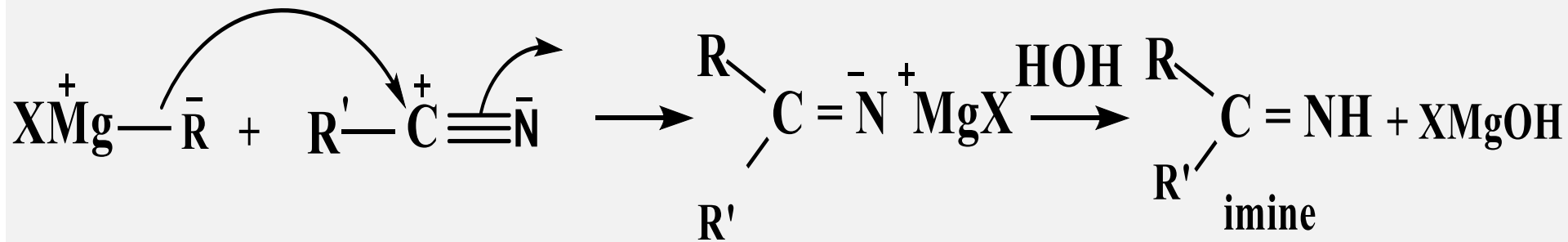
Double addition du magnésien



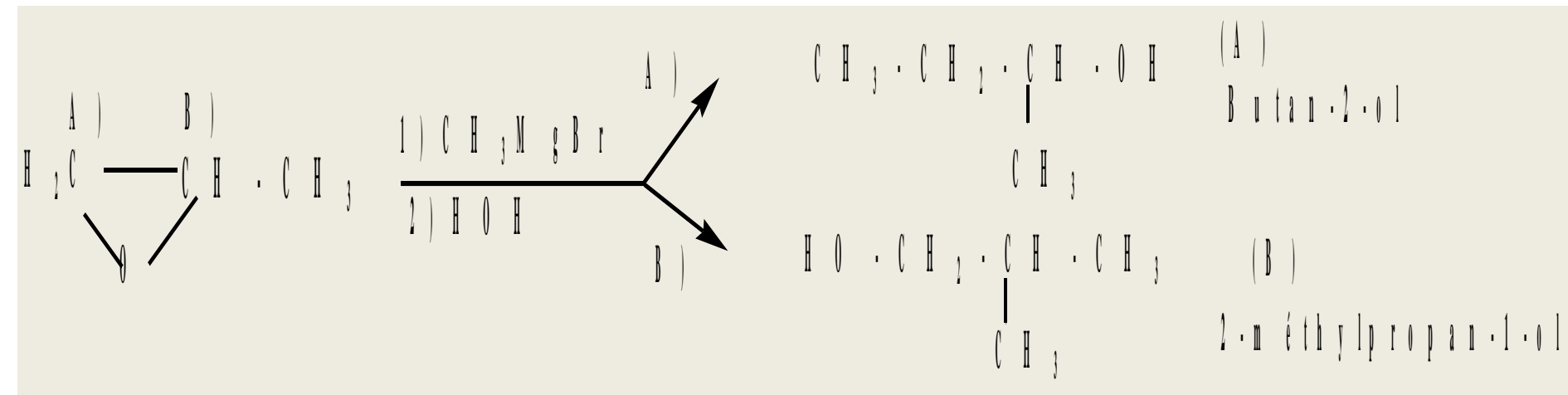
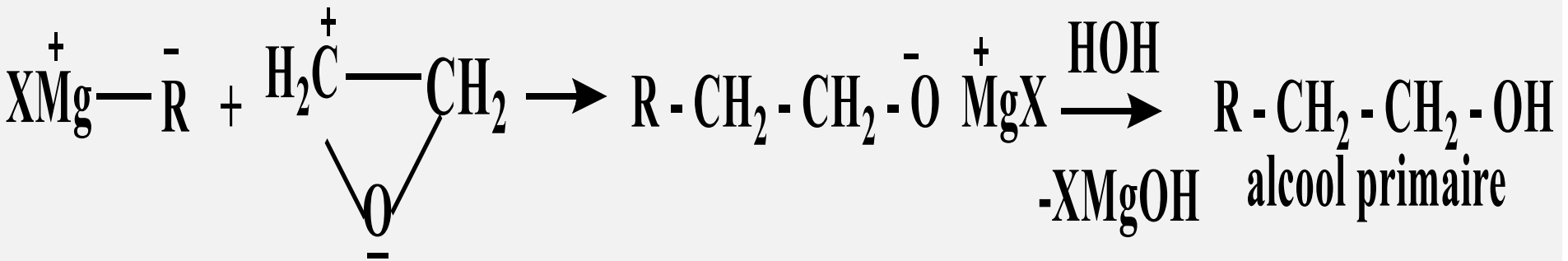
puis



• Sur les nitriles

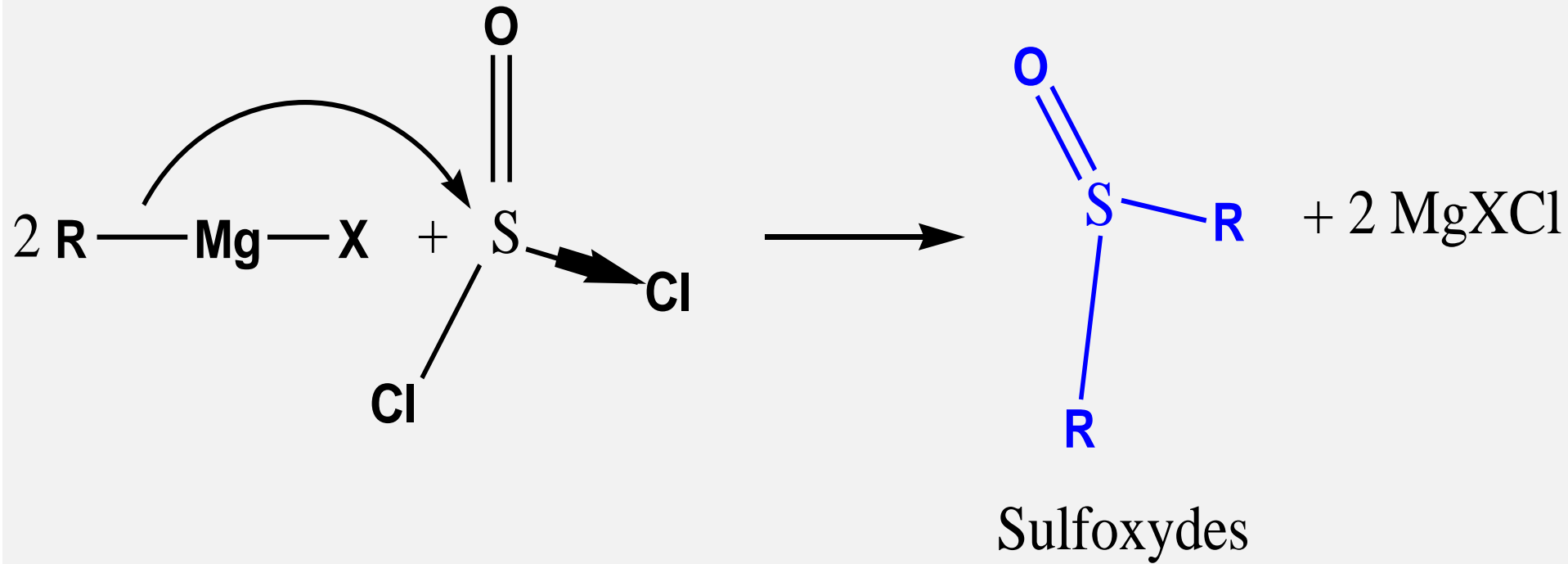


Sur les époxydes



Réaction est **régiosélective**

• Sur SOCl_2 (Chlorure de thionyle)

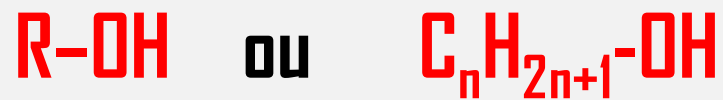


Chapitre VIII.

ALCOOLS

Généralité

Un alcool est une substance organique dont l'un des C sp^3 porte un OH (**fonction hydroxyle ou bien fonction alcool**) de formule générale :

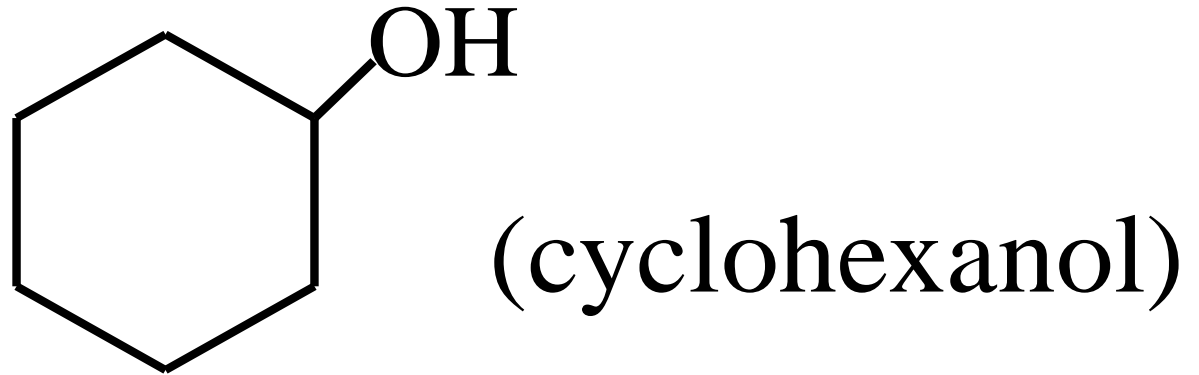


□ Classification

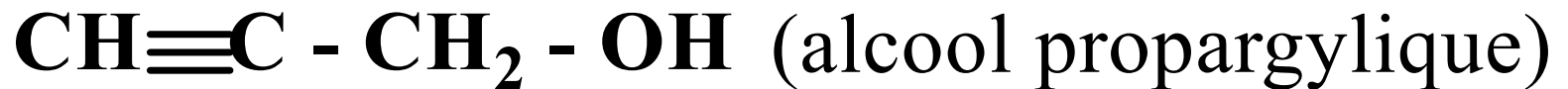
- **Selon le nombre de OH, alcools:**
 - *monoatomiques* CH_3CH_2-OH (éthanol)
 - *diatomiques* $HO-CH_2-CH_2-OH$ (éthylène glycol ou éthane-1,2-diol)
 - *triatomiques* $HO-CH_2-CH(OH)-CH_2-OH$ (glycérine ou glycérol ou propane-1,2,3-triol)

- Selon la nature du radical R

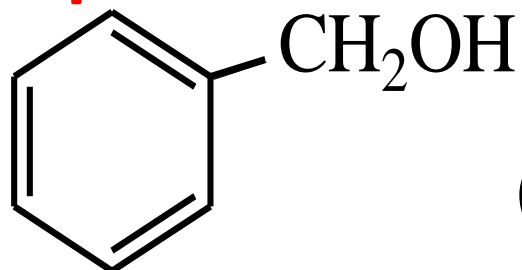
Alcools saturés



Alcools insaturés



Alcools aromatiques



(alcool benzylique)

- selon la position de OH
3 classes d'alcools



alcools primaires



alcool nulnaire



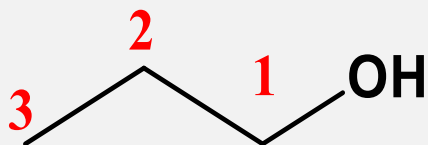
alcools secondaires



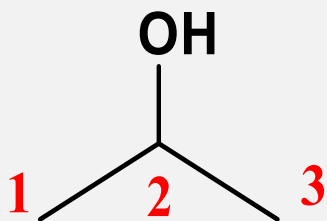
alcools tertiaires

Nomenclature

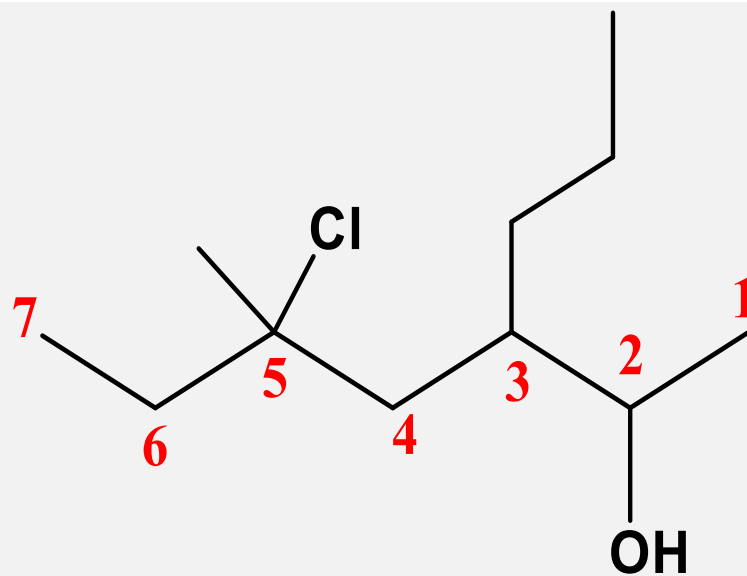
Pour nommer un alcool, on choisit la chaîne carbonée principale comportant la fonction **OH**. Si **OH** est la fonction prioritaire, on la désigne par la terminaison **-ol**. La numérotation est effectuée de telle manière que le suffixe désignant **OH** ait le plus petit indice numérique. **OH** est prioritaire sur un halogène.



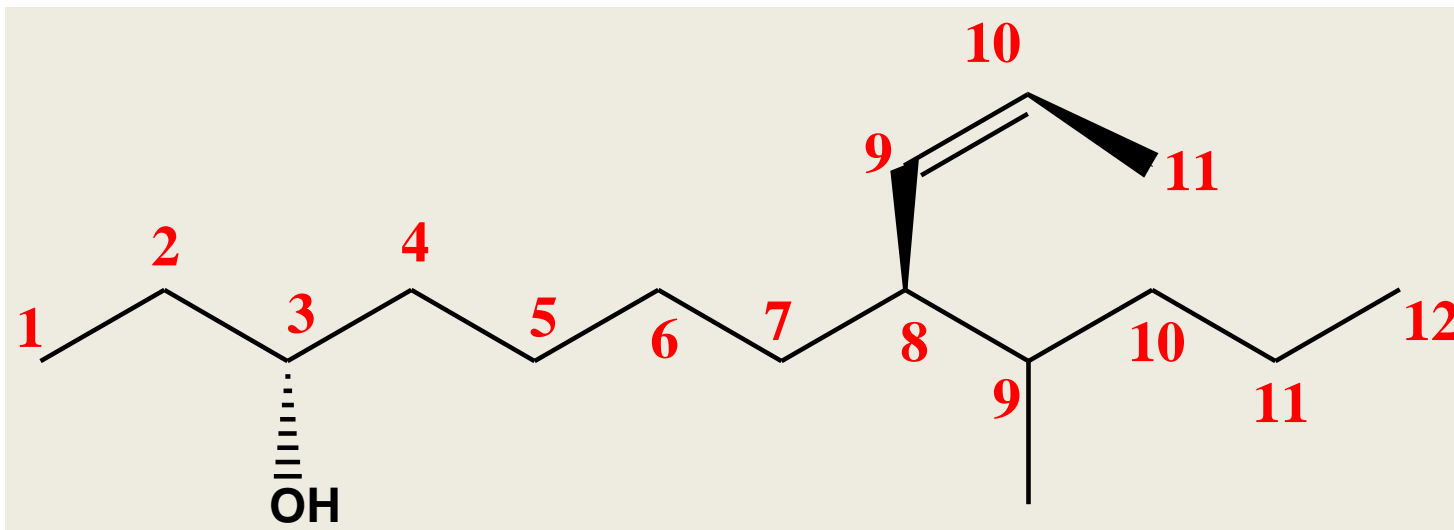
Propan-1-ol
alcool I^e



Propan-2-ol
alcool II^e



5-chloro-5-méthyl-3-propylheptan-2-ol



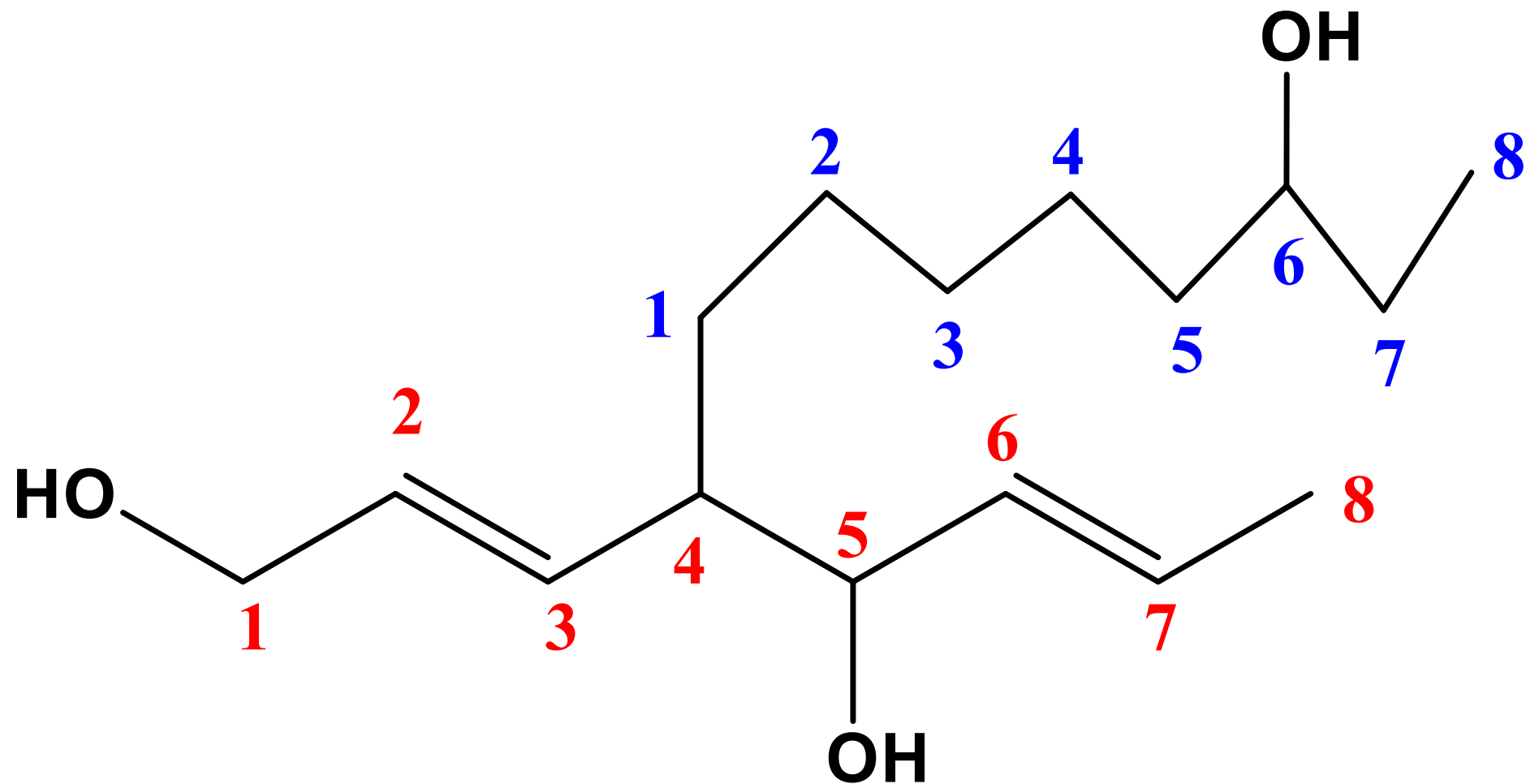
Chaîne principale: **undec-9-én-3-ol**

Configuration autour 3C*: **3R** Configuration autour 8C*: **8S**

Chaîne latérale: **1-methylbutyle**

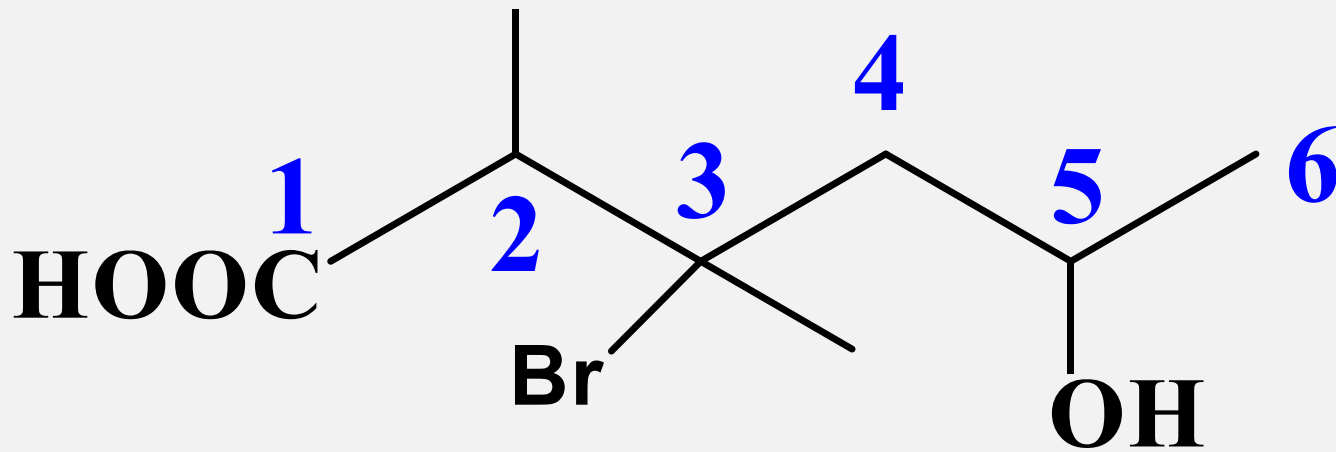
Configuration autour de la double liaison : **9Z**

Nom: **(3R, 8S, 9Z)- 8-(1-méthylbutyl)undec-9-én-3-ol**



4-(6-hydroxyoctyl)octa-2,6-diène-1,5-diol

Si **OH** n'est pas une fonction prioritaire, on la désigne par le suffixe « **hydroxy** ». Les fonctions carboxyle (**O=C-OH**) et carbonyle (**-C=O**) sont respectivement prioritaires sur OH.



Acide 3-bromo-5-hydroxy-2,3-diméthylhexanoïque

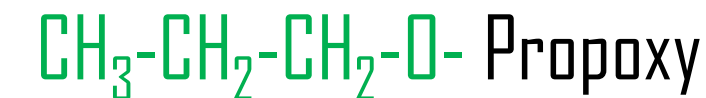
□ Radicaux univalents dérivés des alcools

Les radicaux univalents obtenus à partir des alcools par enlèvement formel de l'atome d'hydrogène du groupe -OH sont nommés en ajoutant le suffixe *oxy* au nom du reste carboné monovalent porté par l'atome d'oxygène avec élision du "*e*" final.

- Exemple:

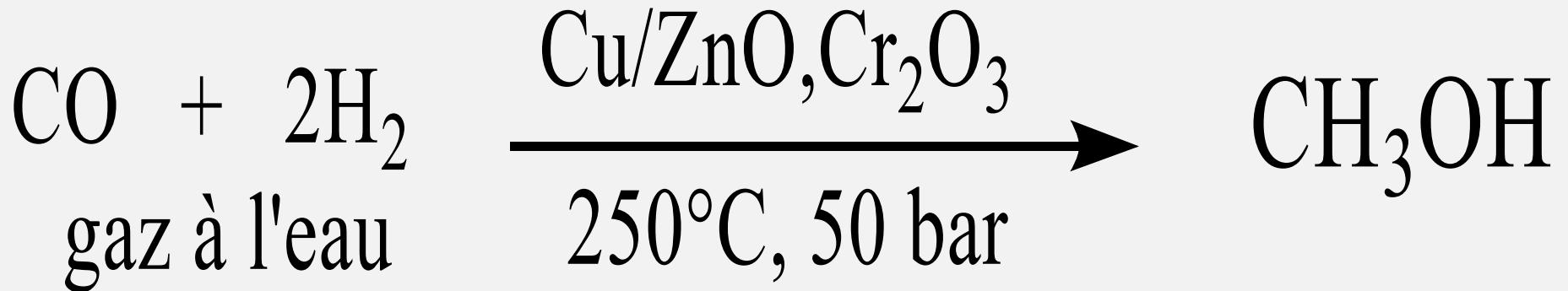


- Exceptions:

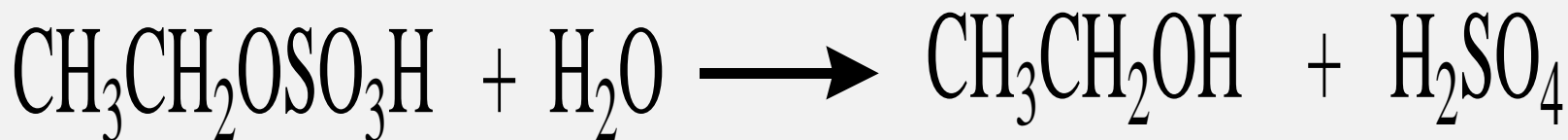
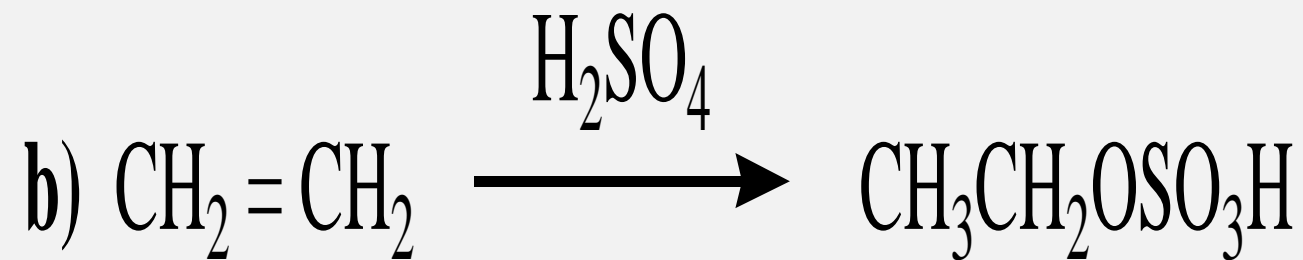
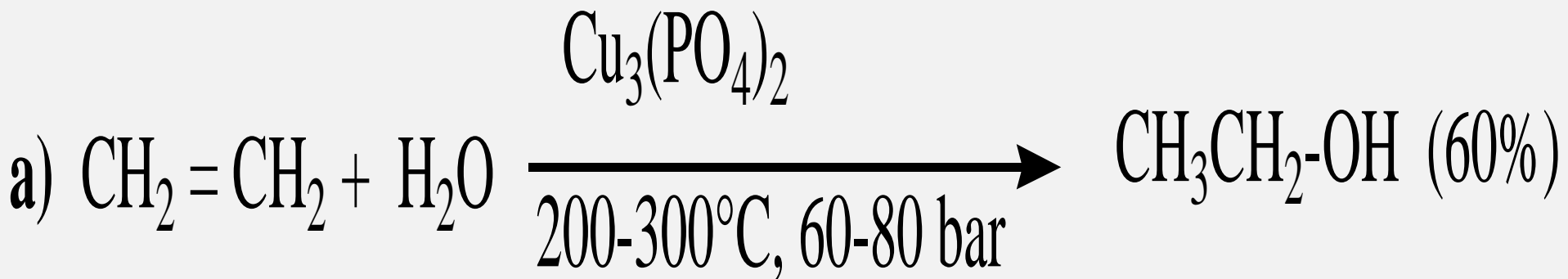


Préparations

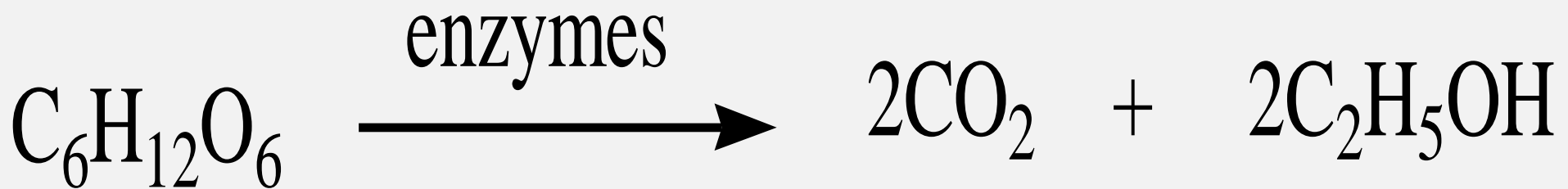
- **En industrie**, l'alcool dont le tonnage produit est plus élevé est le **méthanol** (**esprit de bois/ poison**). On l'obtient par la **réaction de DUSSAN**



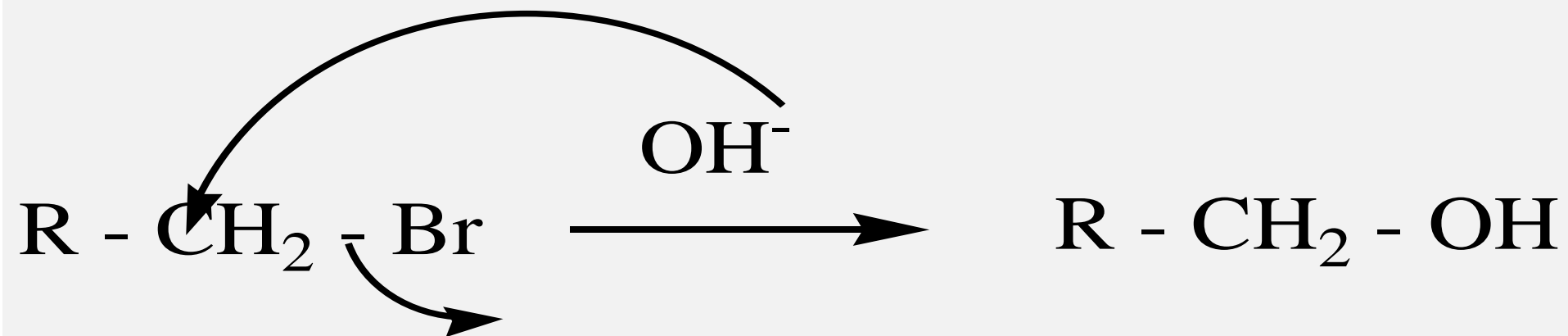
○ Les principales méthodes d'obtention de l'éthanol (esprit de vin)



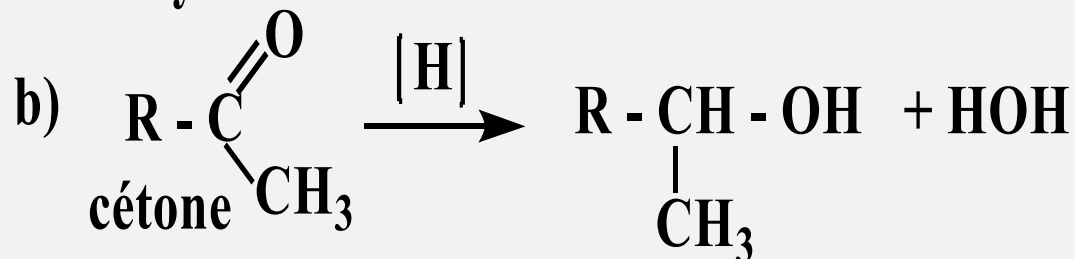
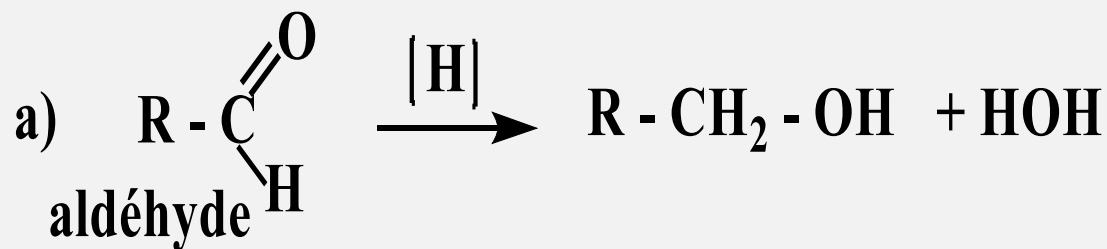
- **fermentation des sucres** (on utilise des céréales, pommes de terre et d'autres produits contenant les glucides ou hydrates de carbone)



- **La synthèse des alcools à partir d'un dérivé halogéné par SN** (*Voir chapitre « Dérivés halogénés »*)



○ Réduction des dérivés carbonylés

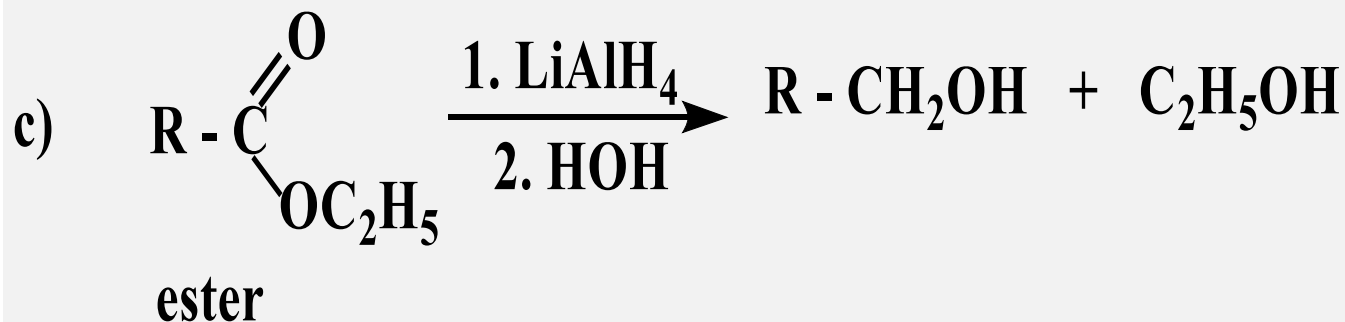


[H] : 1. Na dans alcool

2. Hg/Na + HOH

3. Zn+HCl, Fe+HCl

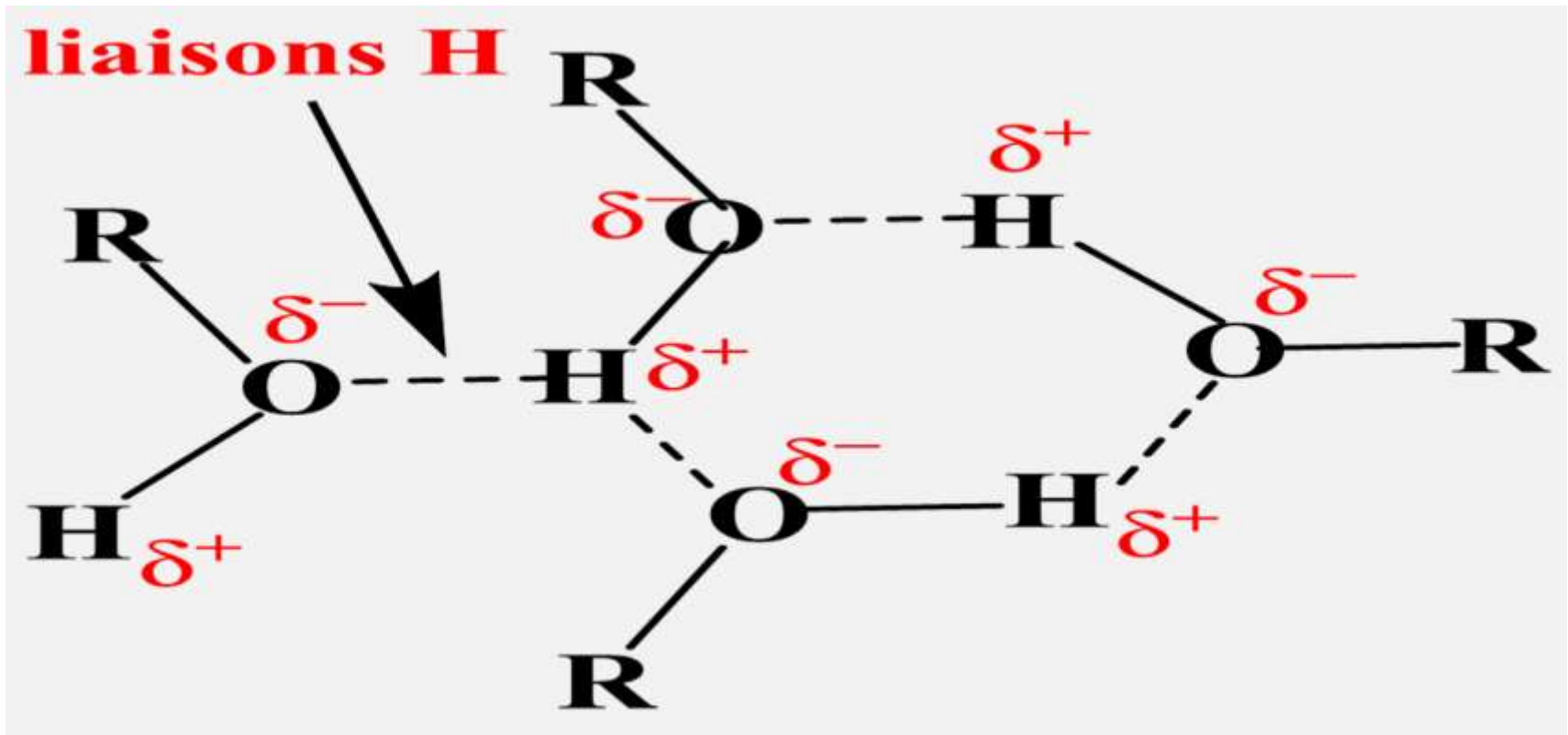
4. NaH, NaBH₄, LiAlH₄



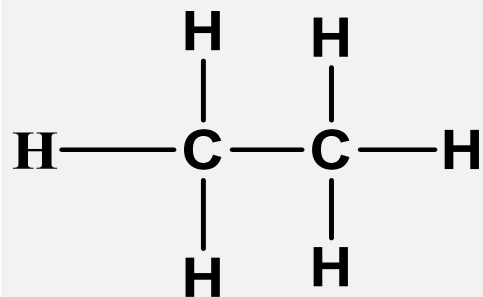
○ Oxydation d'alcènes (Voir « Alcènes »)

□ Propriétés physiques - liaison hydrogène

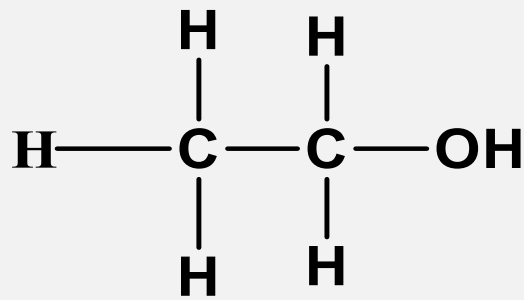
Les molécules d'alcool forment des liaisons H en raison de leur groupe **-OH**, qui sont des liaisons intermoléculaires plus fortes que les interactions de Van der Waals présentes dans les alcanes. Cela signifie qu'il faut apporter plus d'énergie thermique pour rompre ces interactions et provoquer un changement d'état.



En raison de la présence de ces liaisons H, les alcools ont des T_{eb}° plus élevées que les alcanes correspondants:



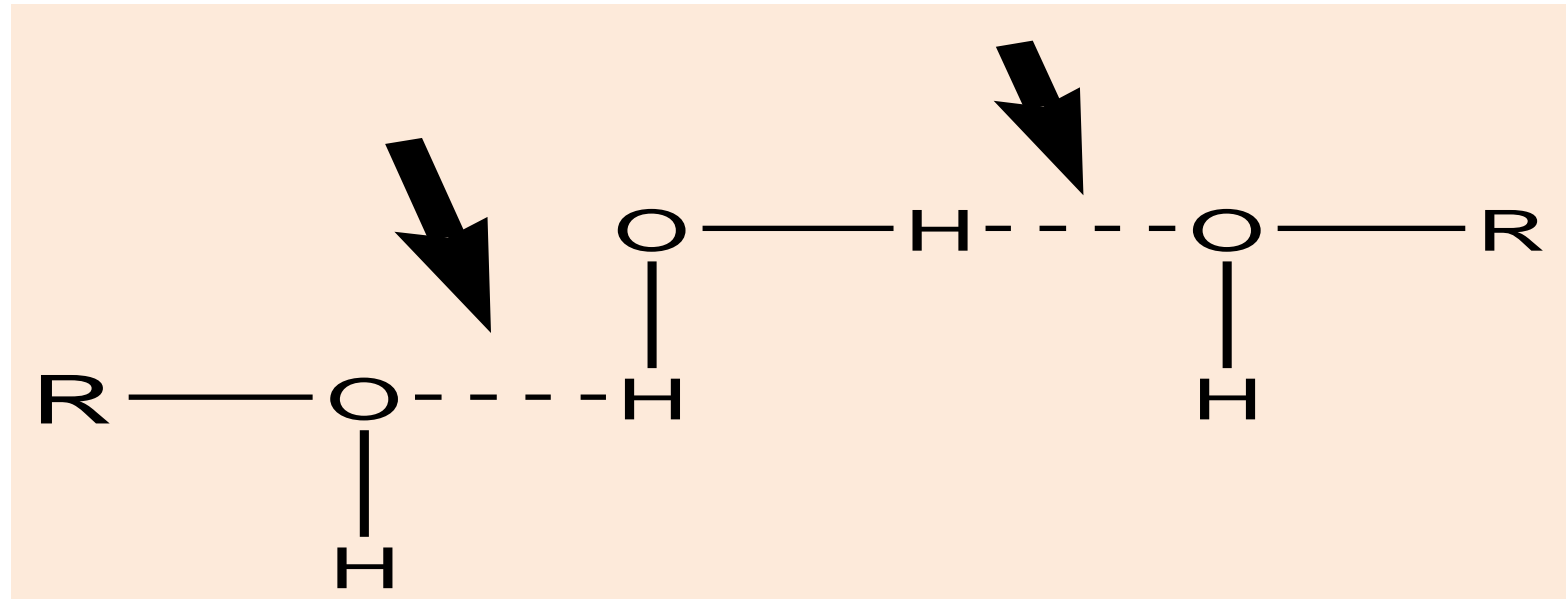
éthane (gaz) **$T_{eb} = -89^{\circ}\text{C}$**



éthanol (liquide) **$T_{eb} = 78^{\circ}\text{C}$**

• Solubilité des alcools à l'eau

Les premiers termes des alcools sont solubles dans l'eau grâce à l'établissement de liaisons **H** mixtes entre les groupes **OH** des molécules d'alcool et de **H** de l'eau.



Mais la solubilité diminue avec l'augmentation de **R**.

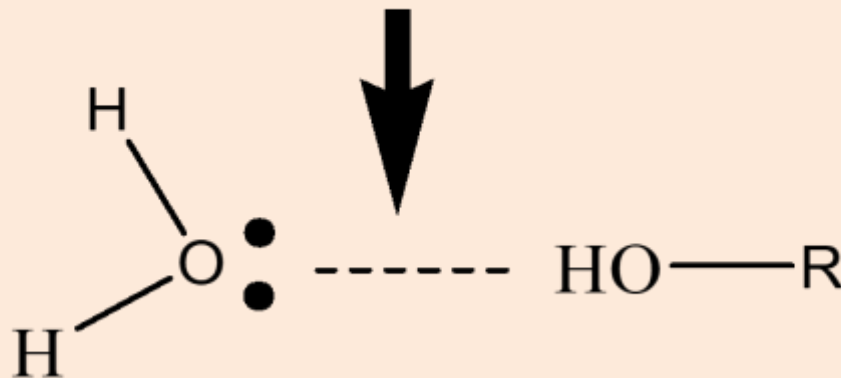
Miscibilité

La **miscibilité** est utilisée pour décrire la capacité de deux liquides à se mélanger pour former un mélange homogène.

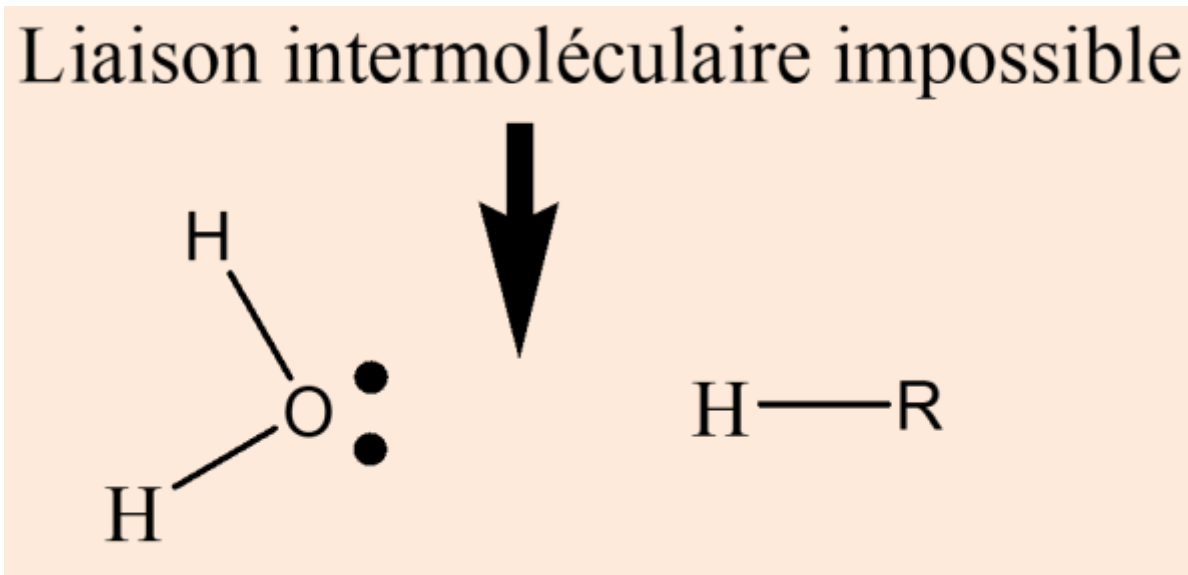
La **miscibilité** d'une molécule dans l'eau dépend de la présence de deux types de groupes :

- ❑ **Les groupes hydrophiles** ("qui aiment l'eau") : polaires ou chargés électriquement, ces groupes peuvent établir des liaisons H avec les molécules d'eau. C'est le cas du groupe hydroxyle $-OH$.

Liaison intermoléculaire possible



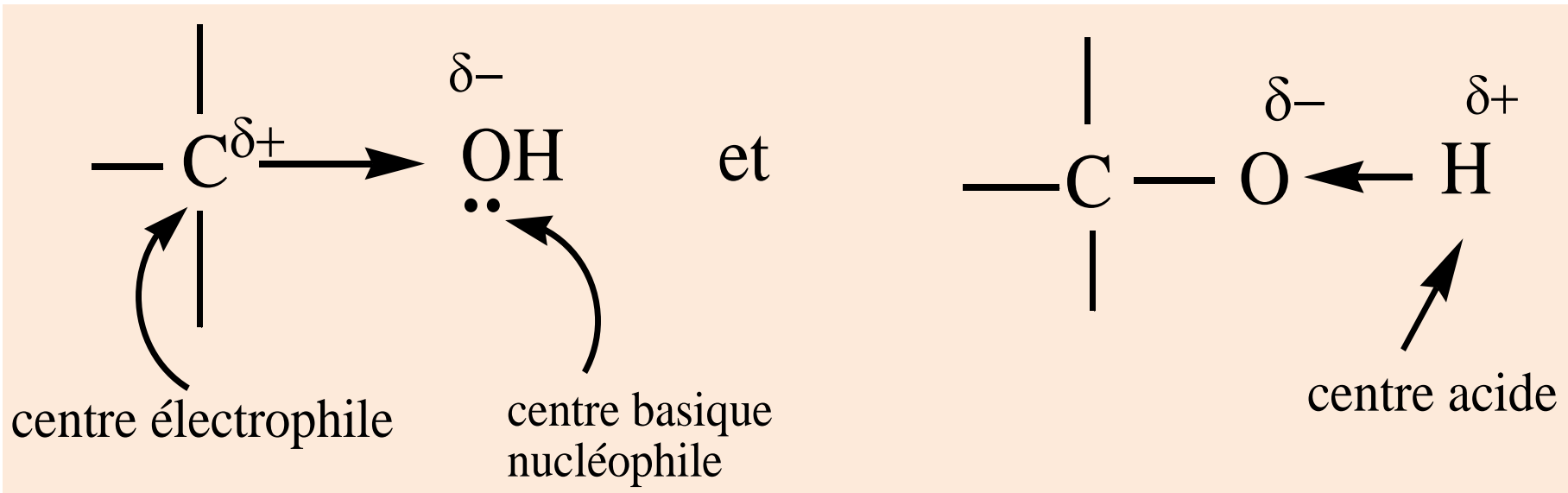
❑ Les groupes hydrophobes ("qui n'aiment pas l'eau") : apolaires, ces groupes ne peuvent pas établir des liaisons H avec les molécules d'eau. C'est le cas des chaînes carbonées (R).



❖ Ainsi, La miscibilité dans l'eau des alcanes diminue quand la longueur de la chaîne carbonée augmente.

Réactivité

Deux caractéristiques du hydroxyle déterminent la réactivité : *la polarisation des liaisons C-O et O-H*, due à la forte électronégativité de l'O et la présence de *deux doublets libres*.

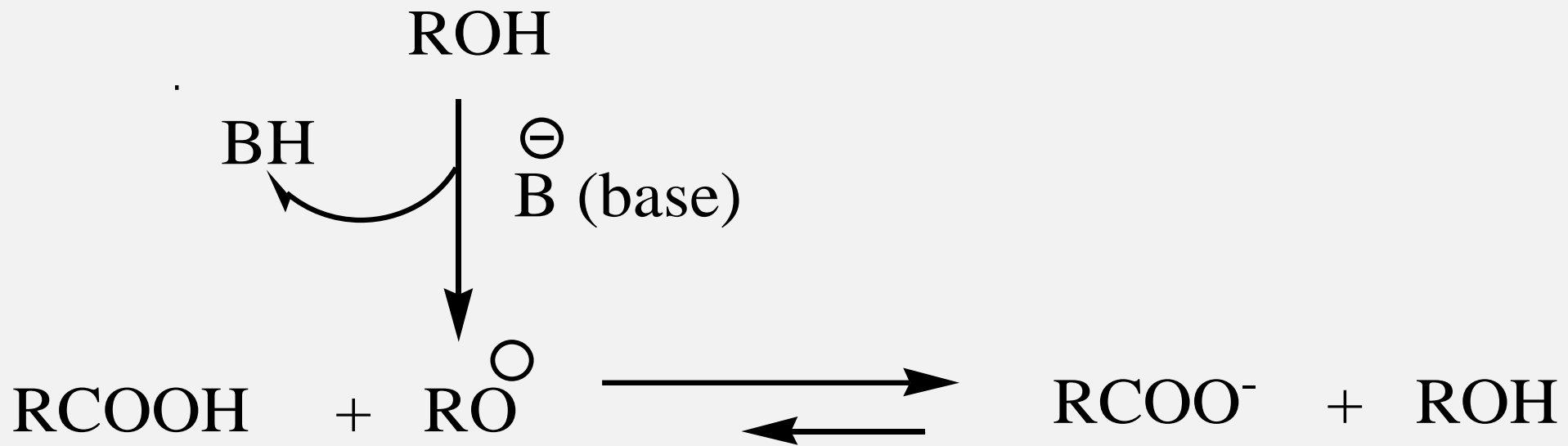


□ Propriétés acido-basiques: Les alcools sont amphotères

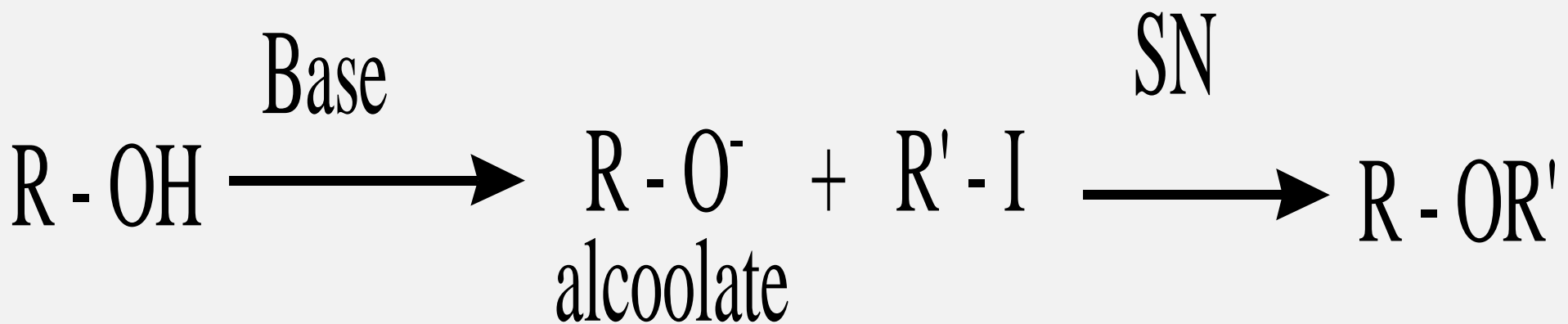
- en milieu basique OH^- : déprotonation
- en milieu acide H^+ : protonation E1/E2
- avec les Nu^- : $\text{SN1}/\text{SN2}$

○ Comme acides faibles

En milieu basique, l'alcool se transforme en sa base conjuguée forte appelée l'alcoolate (RO^-) qui peut déprotoner divers composés organiques :

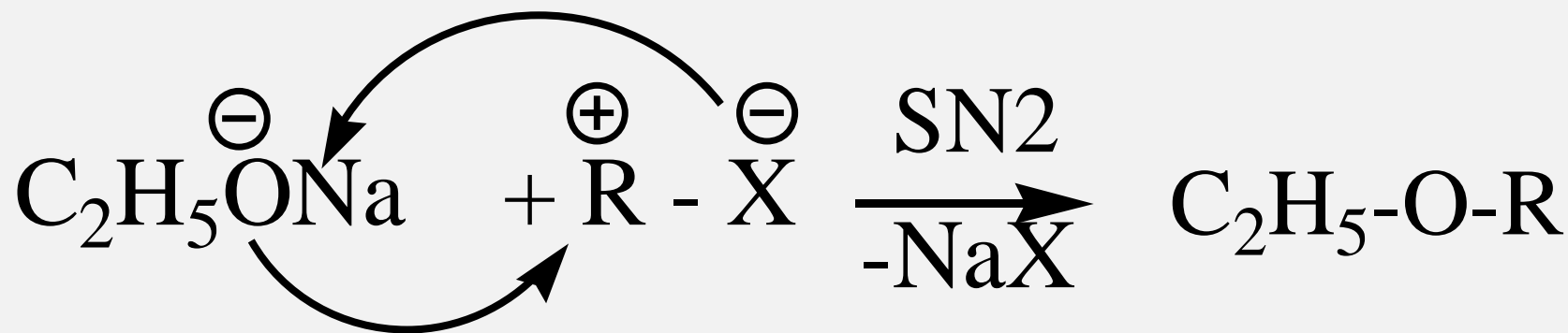
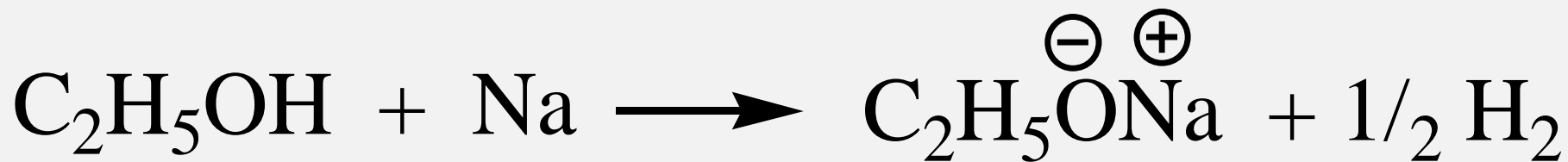


ou aussi jouer le rôle de Nu⁻ fort dans des réactions SN



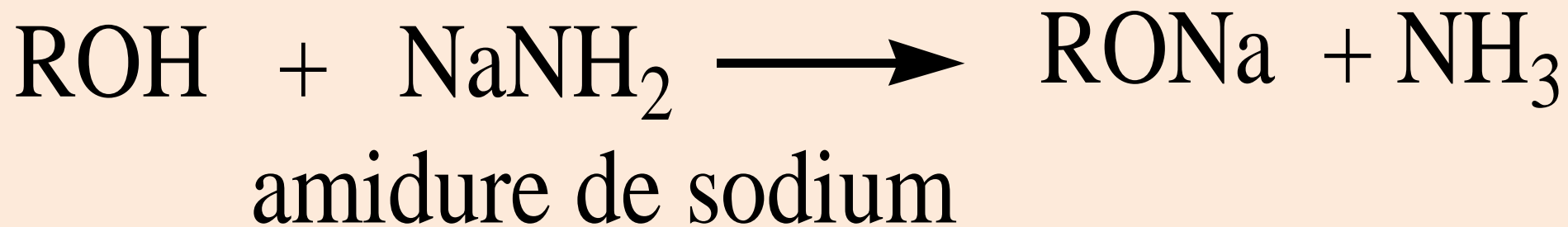
Exemple:

Réaction de Williamson (1850): Cette synthèse permet de préparer des éthers oxydes par des réactions de SN : **c'est une O-alkylation.**

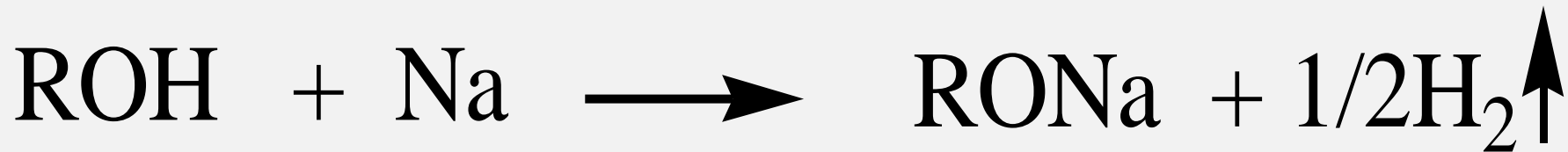




La réaction est incomplète: RO^- est plus forte que OH^-

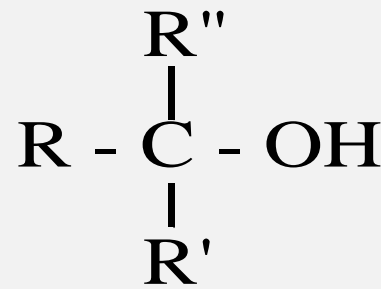
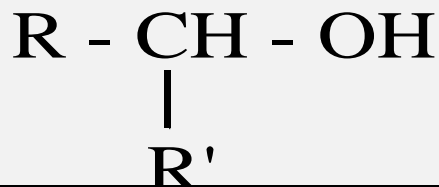


NaNH_2 une base plus forte que RO^- , la réaction totale



La réaction avec **Na** est totale et sert de test de la classification des alcools en rapport avec leur acidité. Plus le volume de H_2 dégagé est important plus la réaction est rapide et plus l'alcool est acide.

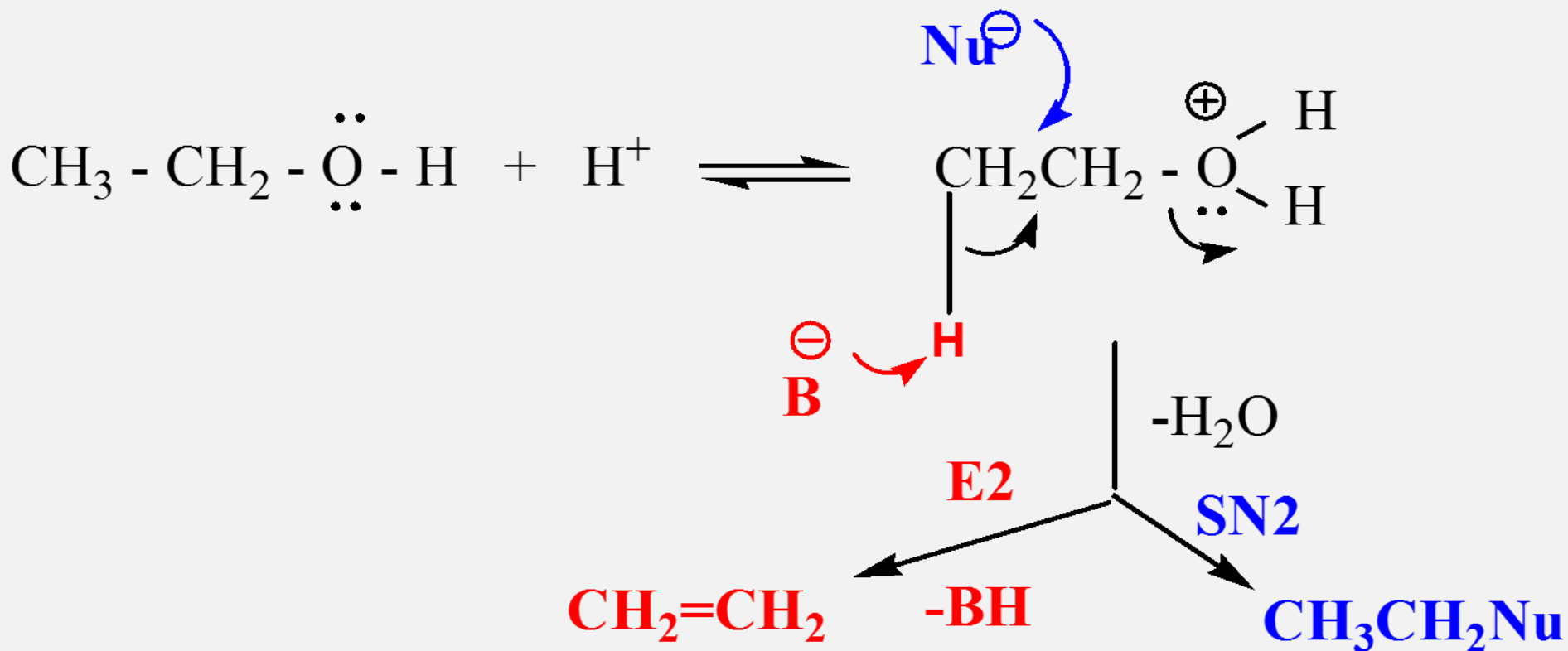
la basicité diminue



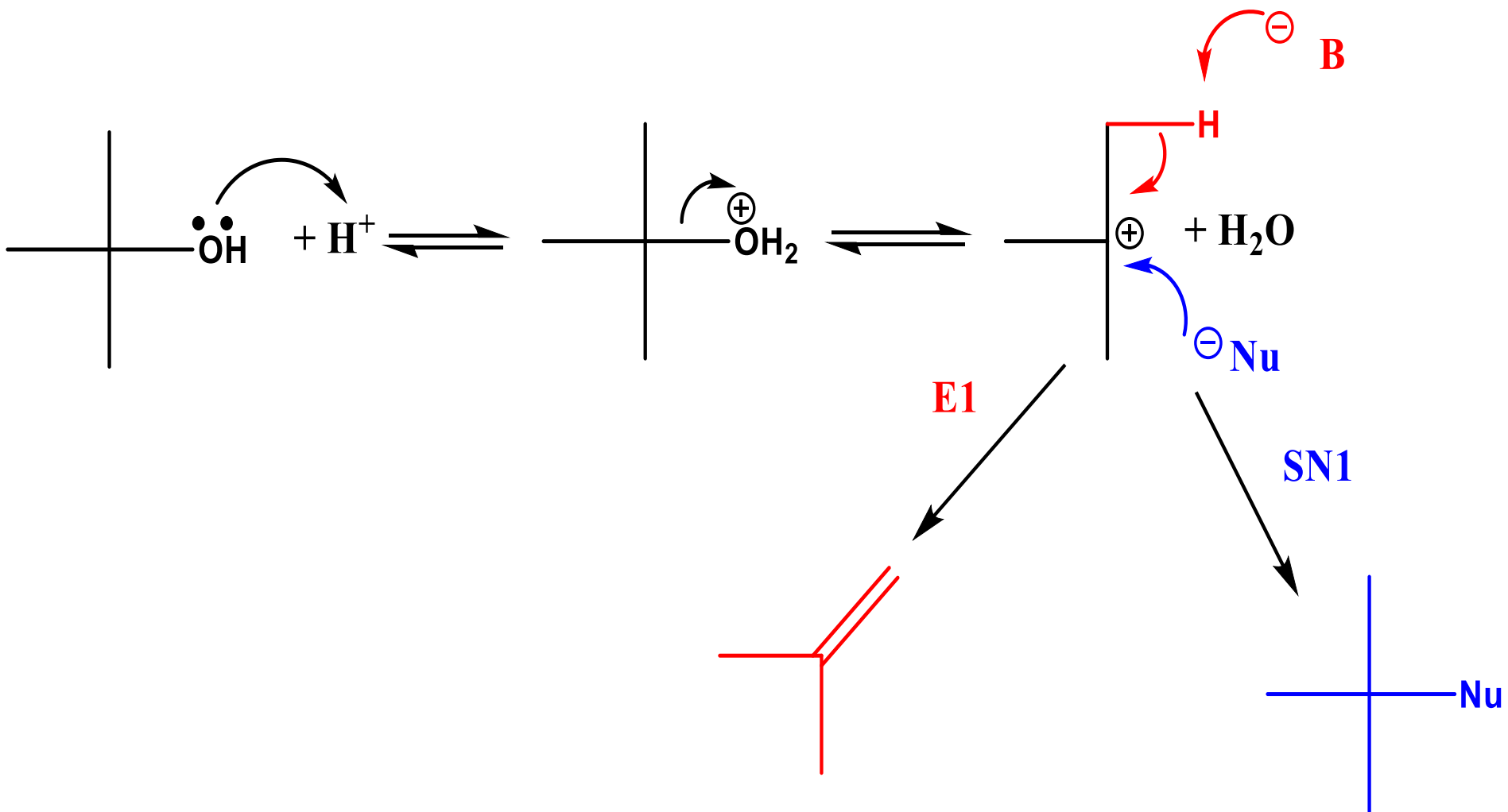
l'acidité diminue

○ Comme bases:

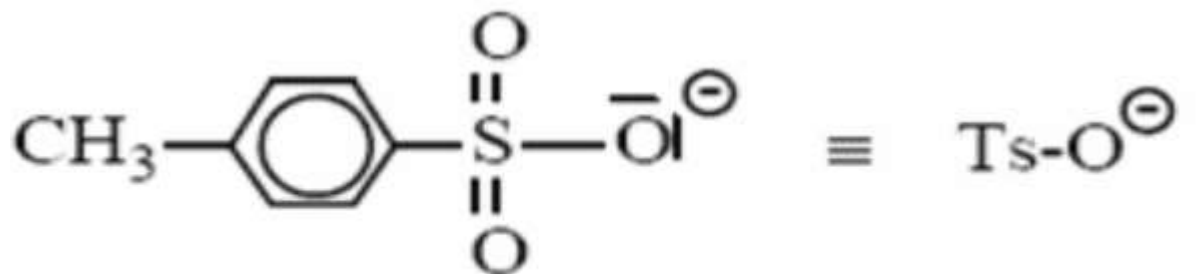
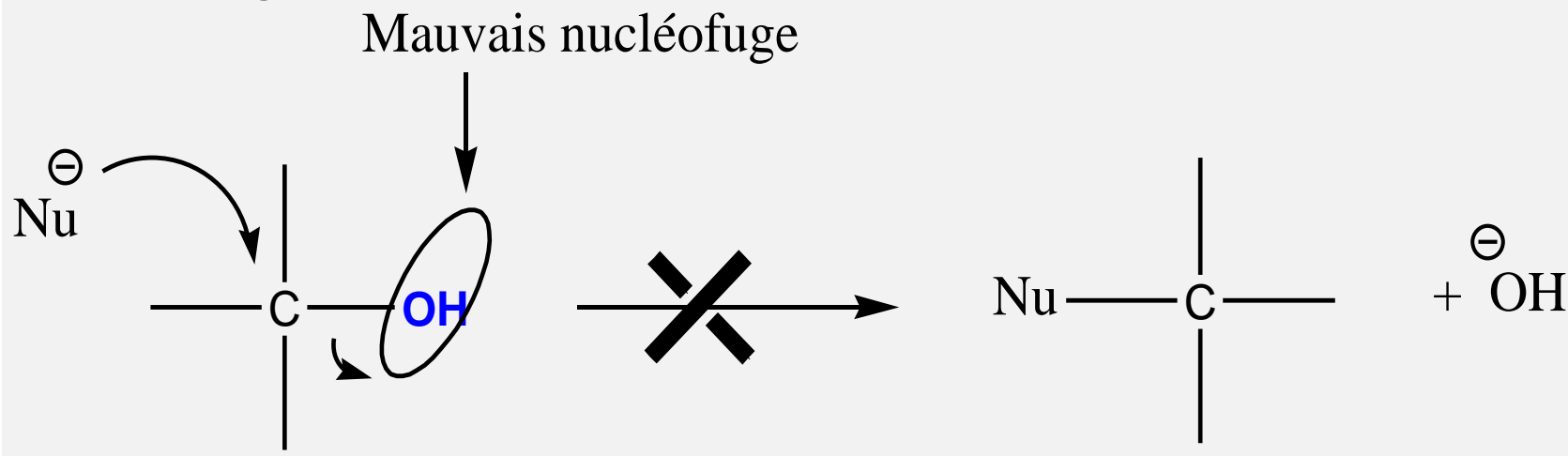
En milieu acide, on observe protonation d'alcool qui conduit au départ de molécule d'eau formé (bon nucléofuge), suivi de l'attaque du Nu⁻. Il s'agit de réactions de substitution. Ou suivi de l'attaque d'une base (élimination)



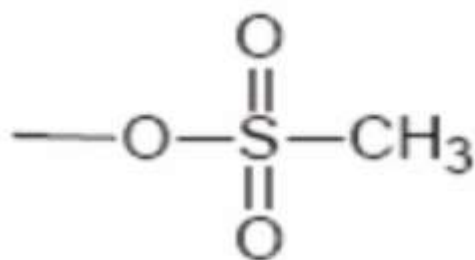
Exemple :



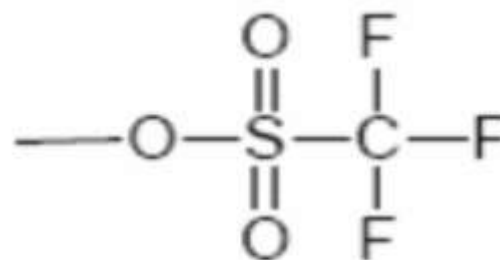
Remarque:



p-toluènesulfonate \equiv tosylate



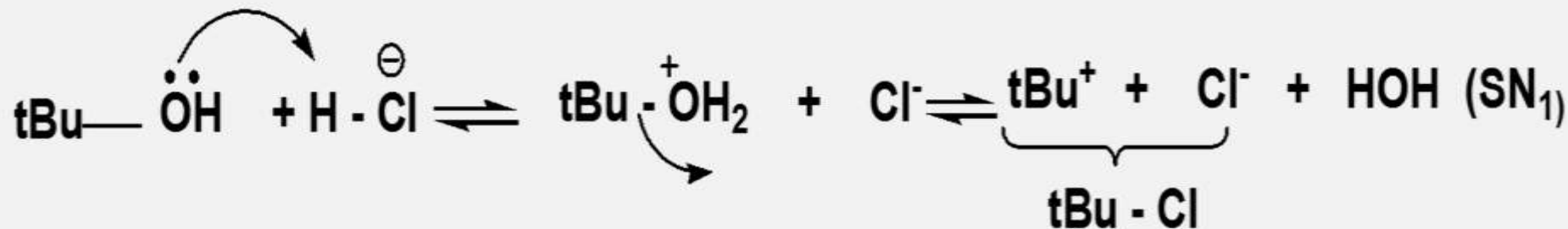
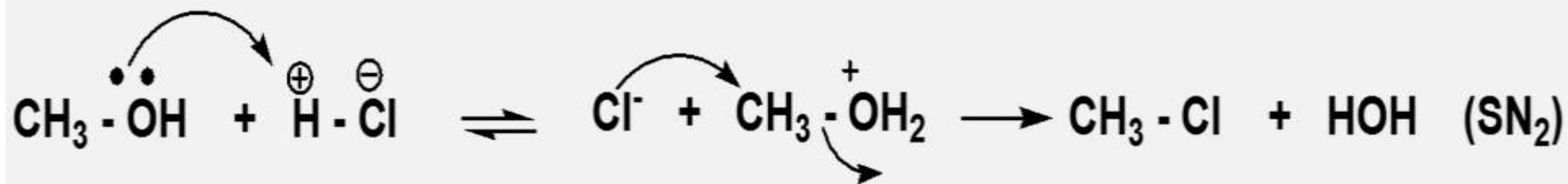
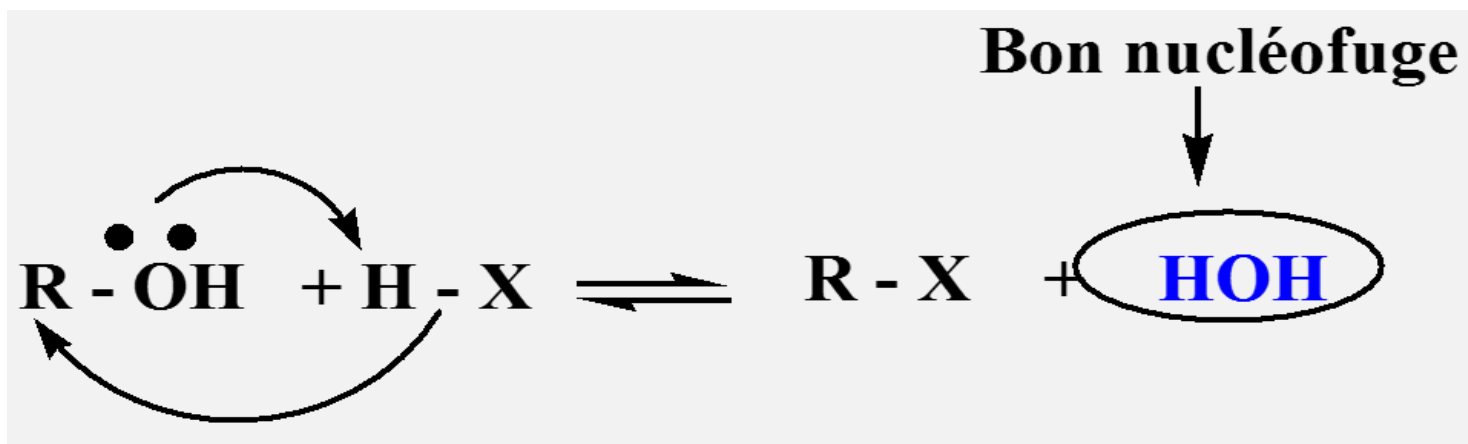
mésylate



triflate

○ Substitution

Les hydracides HX ($X=Cl, Br, I$) réagissent avec les alcools pour donner des dérivés halogénés.



○ Déshydratation des alcools : Elimination

- Un alcool peut facilement être déshydraté en présence d'acide (H_2SO_4 à 170°C , H_3PO_4 à 160°C ; AlCl_3 , 400°C)

- L'alcool tertiaire se déshydrate selon E_1 .

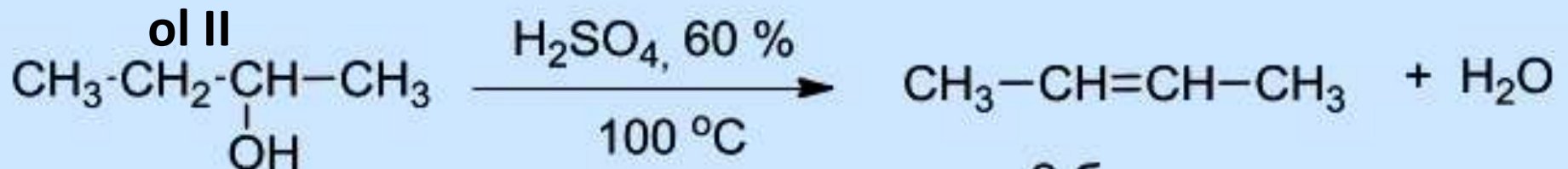
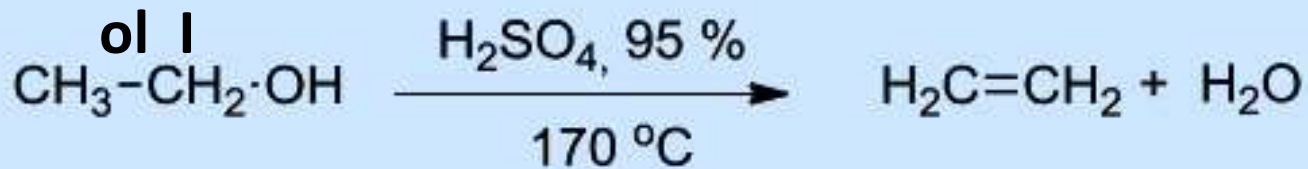
- L'alcool secondaire, E_1 ou E_2 en fonction des conditions opératoires.

- L'alcool primaire se déshydrate selon E_2 .

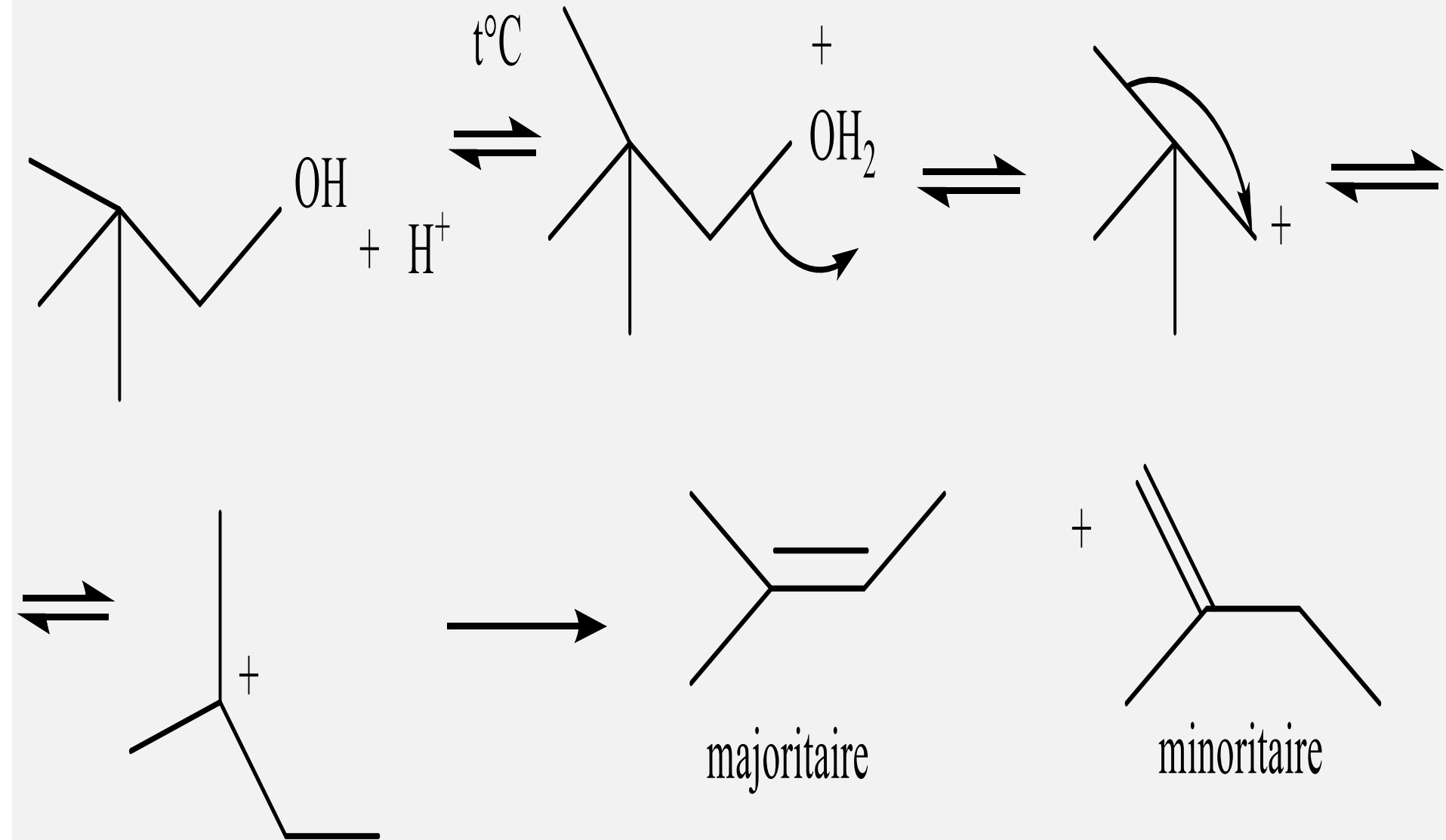
- Si plusieurs alcènes peuvent être formés, la déshydratation est **régiosélective** et la **règle de Zaytsev** s'applique : l'alcène le plus substitué se forme majoritairement.

La réactivité des alcools pour la déshydratation dépend de leurs classes et évolue dans l'ordre suivant :

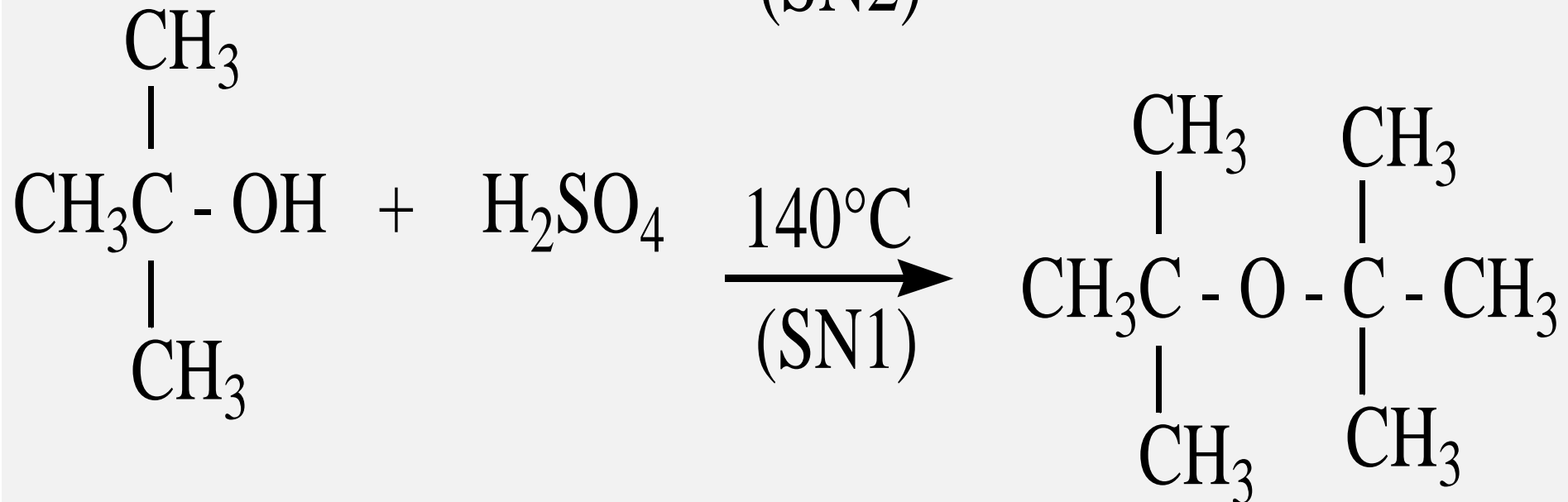
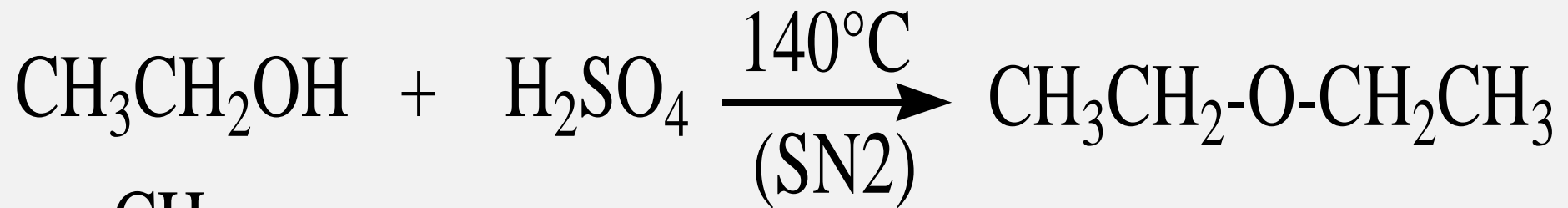
primaire < secondaire < tertiaire



La formation d'alcène est une **déshydratation intramoléculaire**



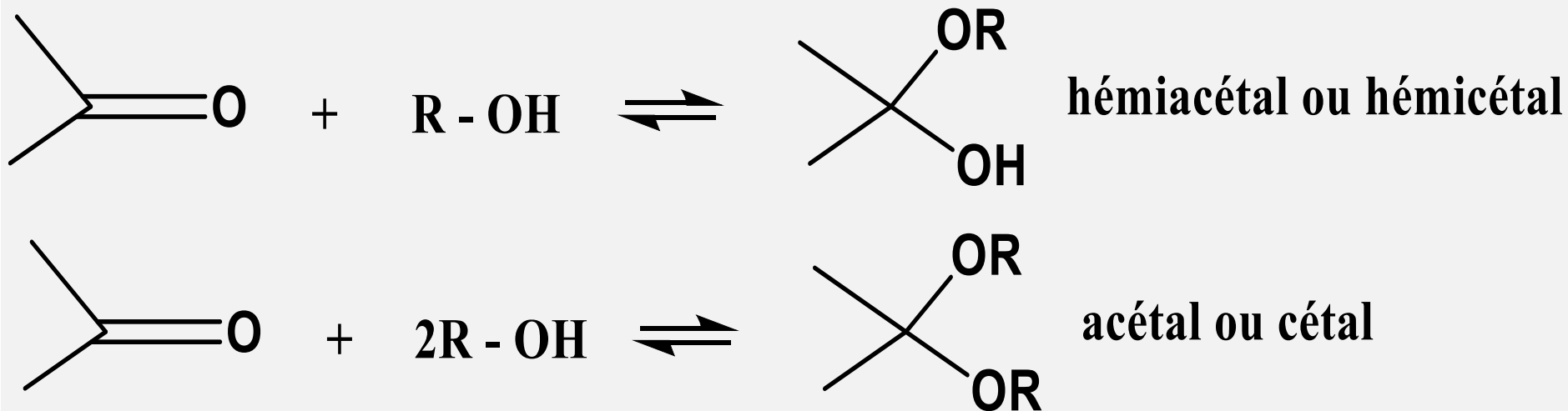
Dans certaines conditions (AlCl_3 , 250°C ou H_2SO_4 , 140°C) 2 molécules d'alcools peuvent se déshydrater afin de former une fonction éther (SN), on parle alors de **déshydratation intermoléculaire**



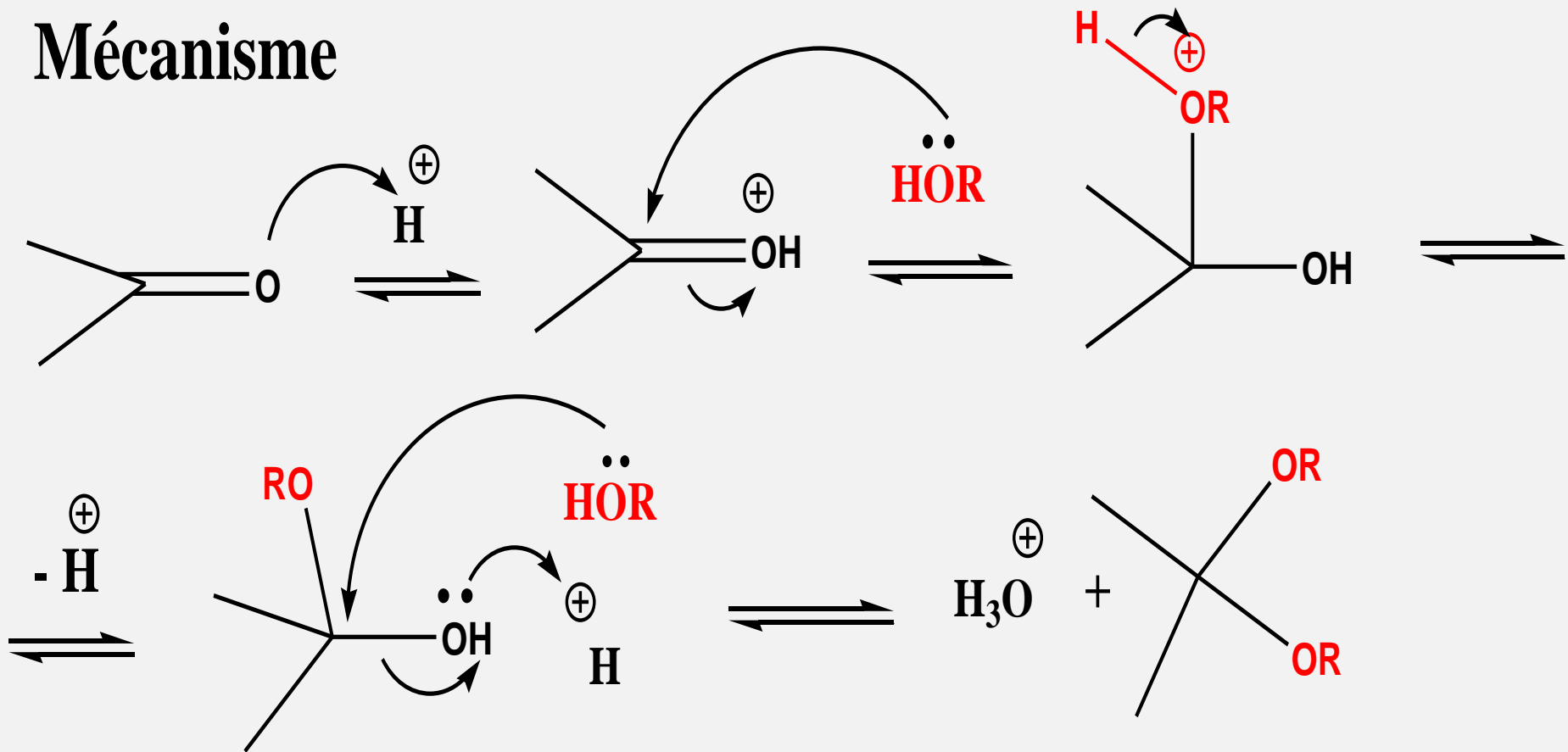
□ Caractère nucléophile des alcools

- **Les ROH sont des Nu⁻ (bases de Lewis)** qui réagissent sur des C électrophiles des **dérivés carbonylés** (1) ou des dérivés **d'acides carboxyliques** (2) pour créer des liaisons C-O.
- **Acétalisation, cétylisation : protection de OH**

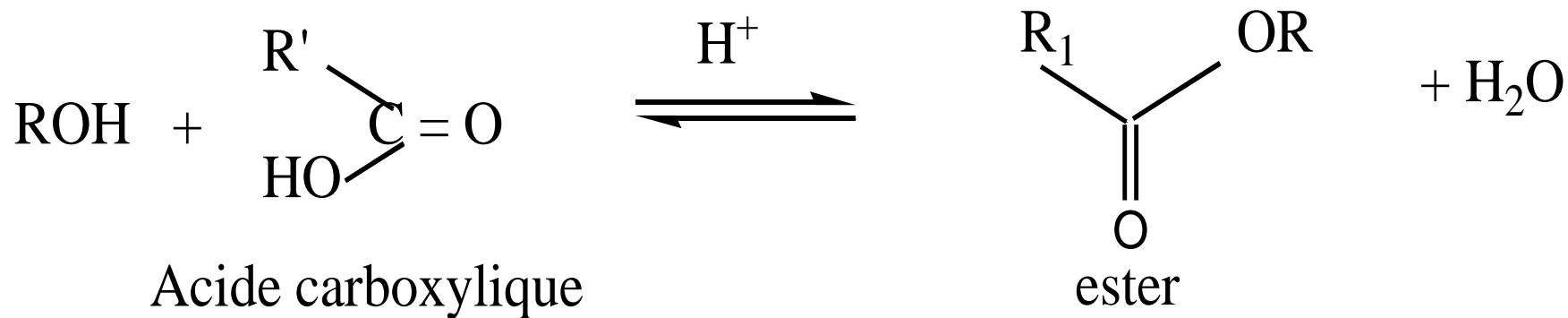
avec aldéhyde \rightleftharpoons acétalisation
avec cétone \rightleftharpoons cétylisation



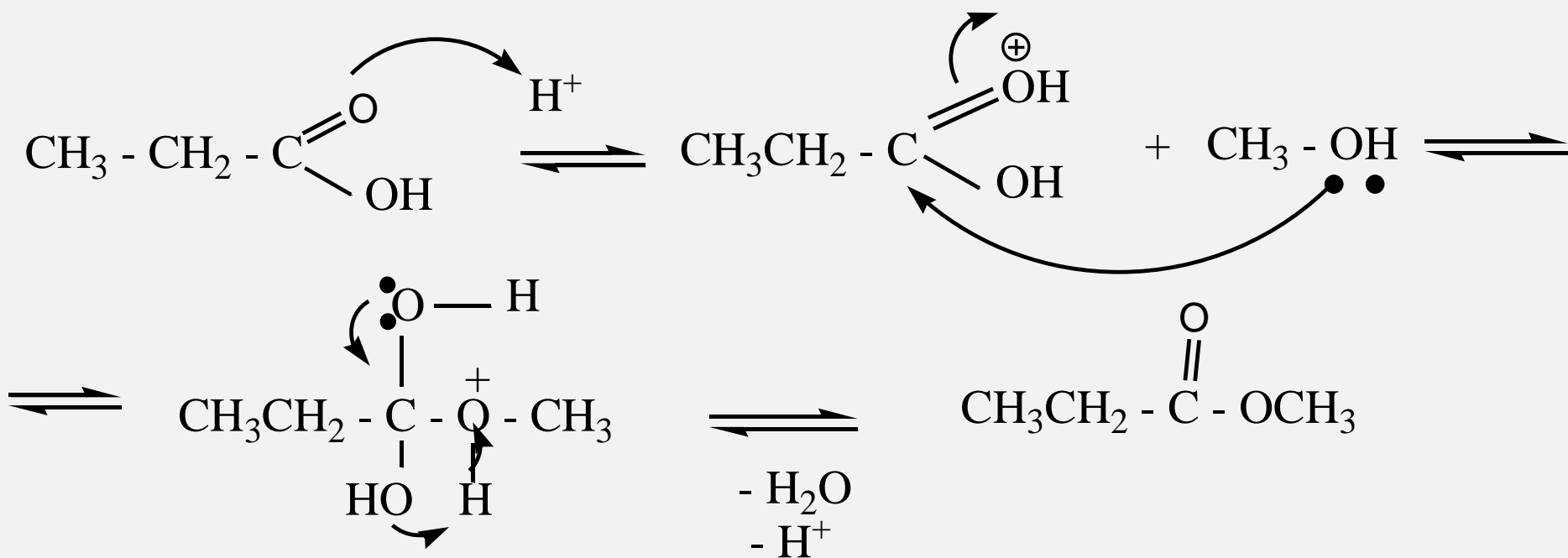
Mécanisme



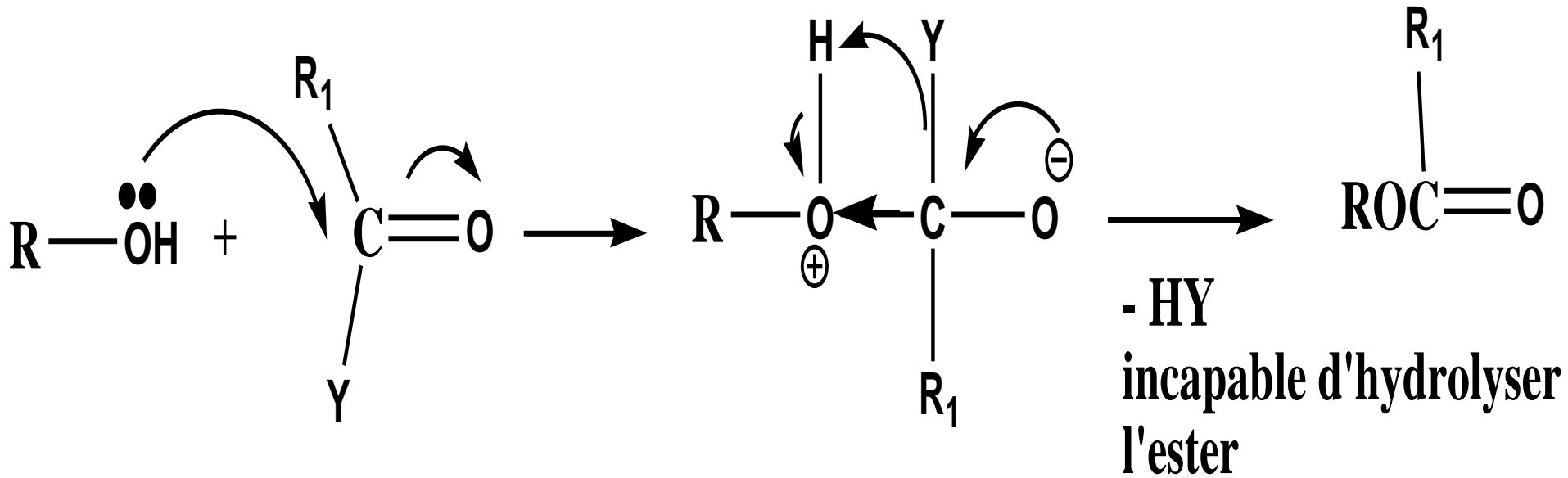
• Estérification partielle



Mécanisme:



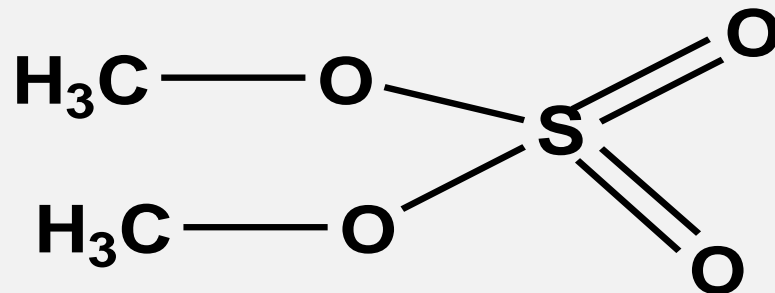
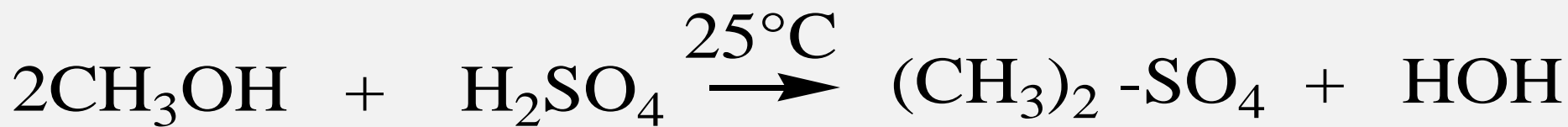
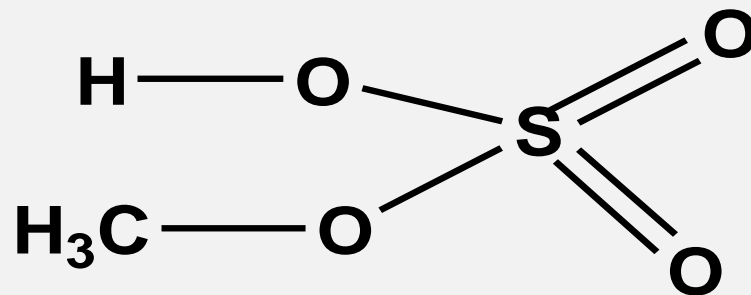
○ Estérification totale



Y = Halogènes = Cl, Br, I (Halogénures d'acides)

= OCOR₂ (anhydrides d'acide)

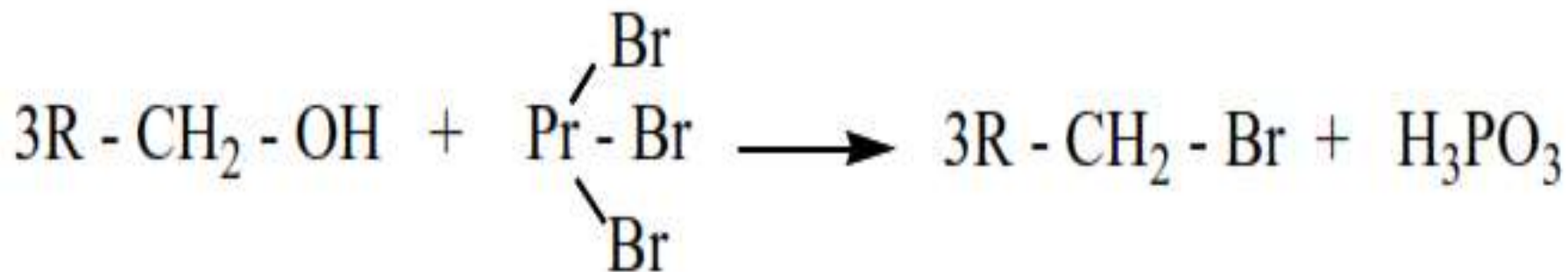
○ Obtention d'esters d'acides minéraux



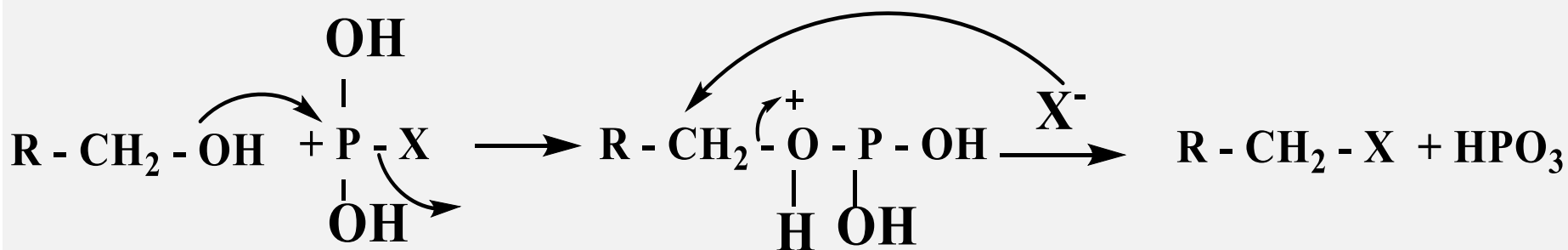
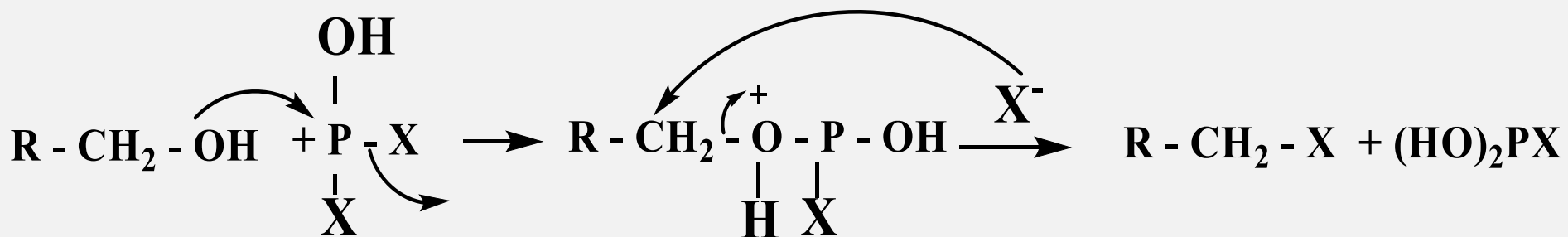
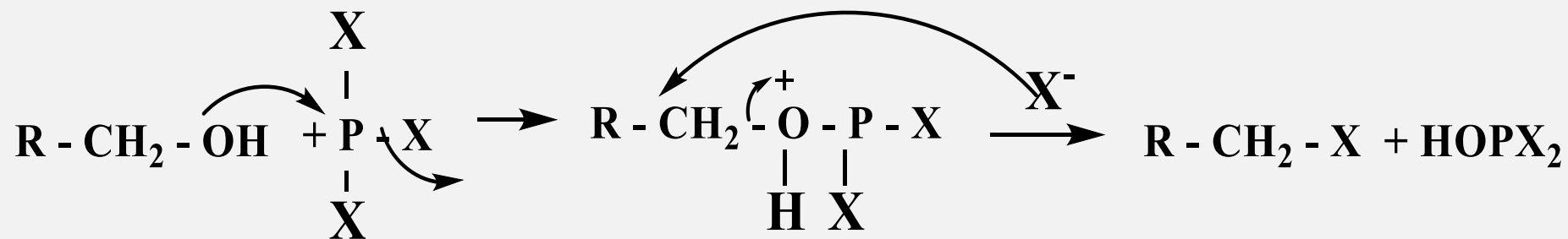
□ Halogénéation des alcools : Substitution

L'halogénéation permet de remplacer la fonction hydroxyle (**-OH**) par une fonction halogénée (**-Cl, Br, -I, -F**). Les agents d'halogénéation sont :

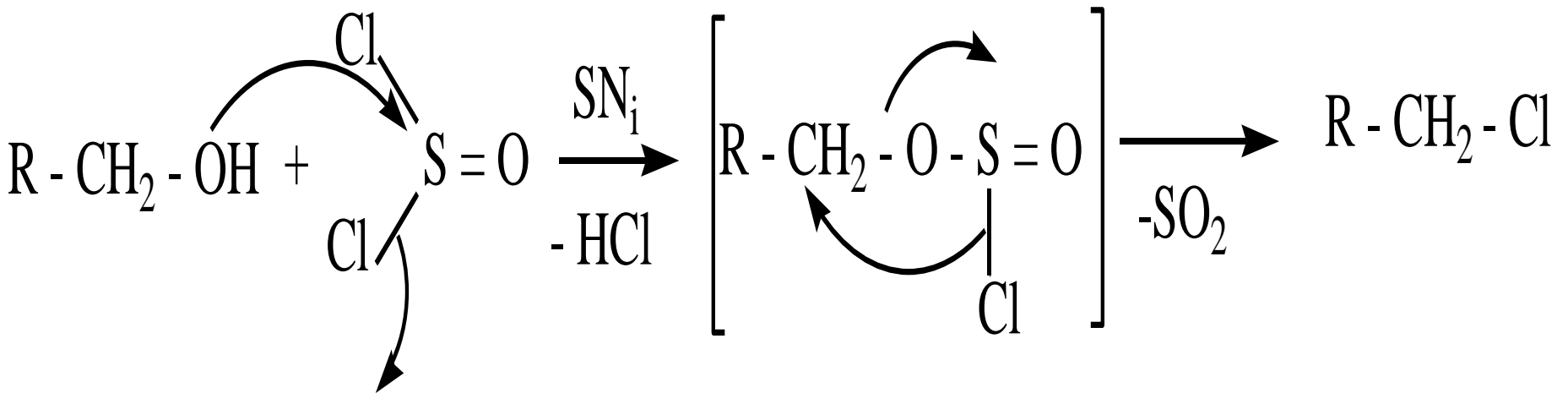
- Agents de chloration : **PCl₃, POCl₃, PCl₅, SOCl₂, ...**
- Agent de bromation : **PBr₃.**



Mécanisme:



- Halogénération par SOX₂**

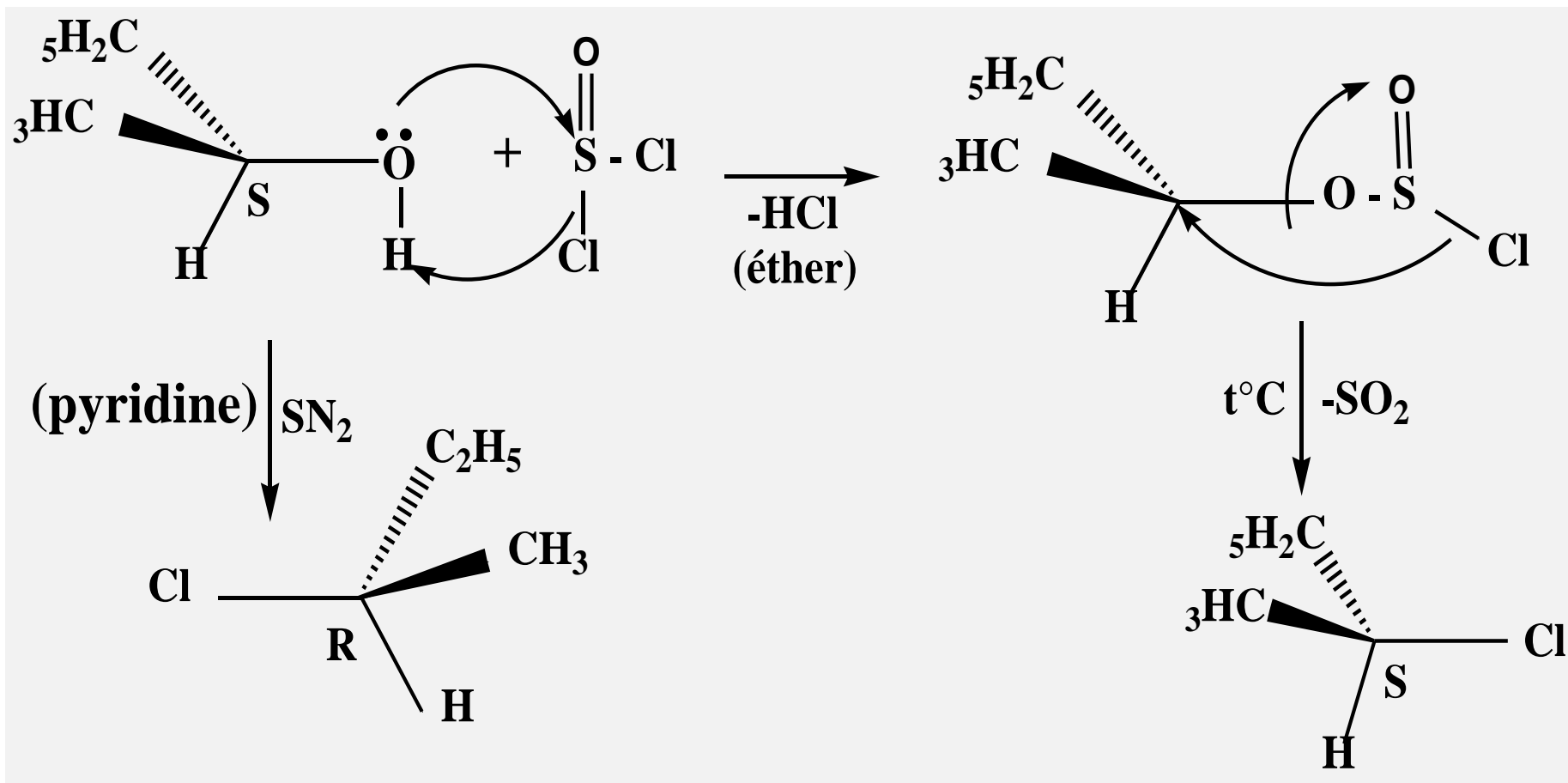


Exemple de chloration d'un alcool sur un C*:

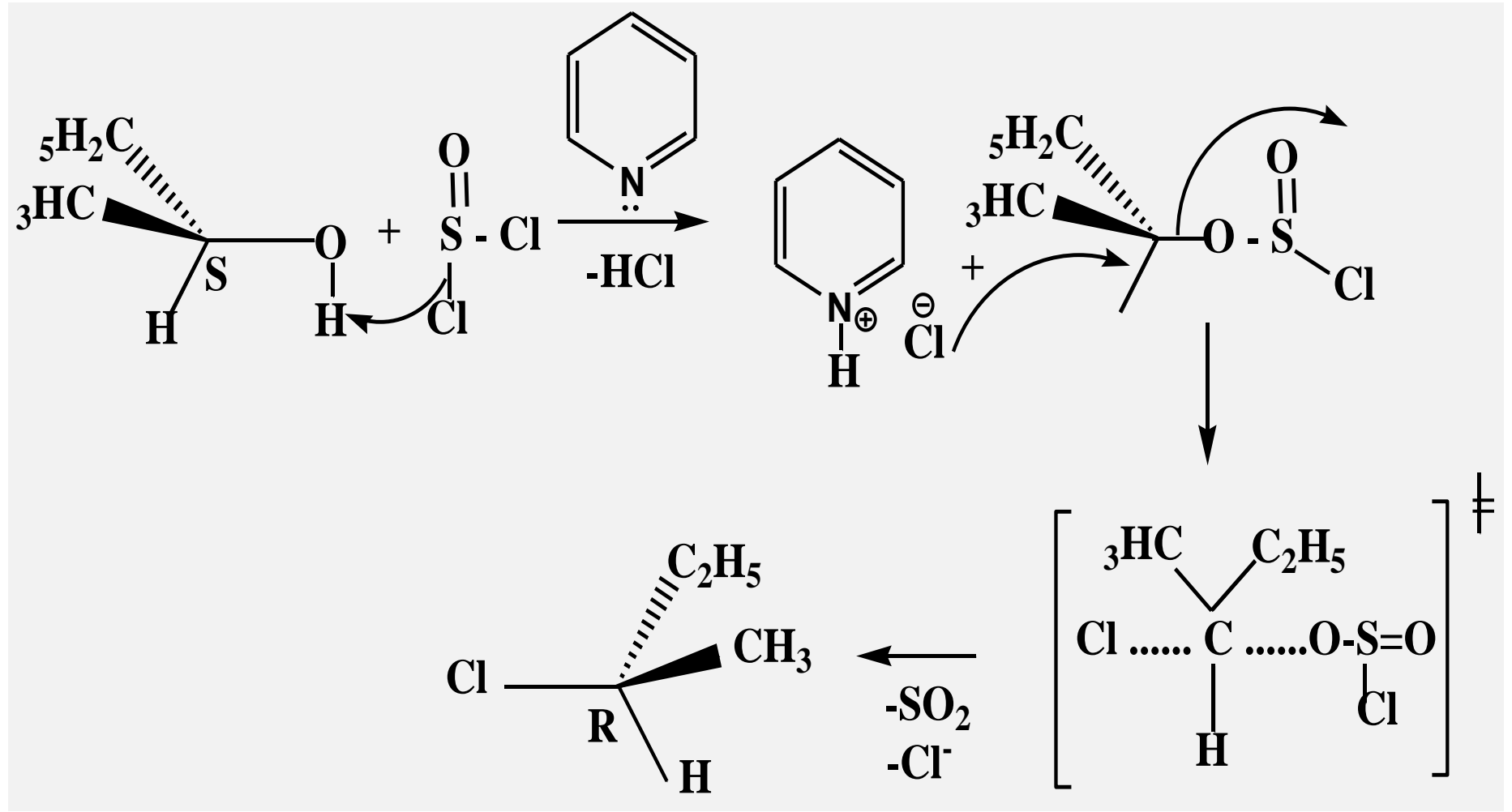
Dans le cas d'une SN₂ classique, on observe une *inversion* ou une rétention de la configuration absolue.

Dans le cas d'une SN_i, on observe une *rétention de la configuration absolue*.

Mécanisme S_Ni :



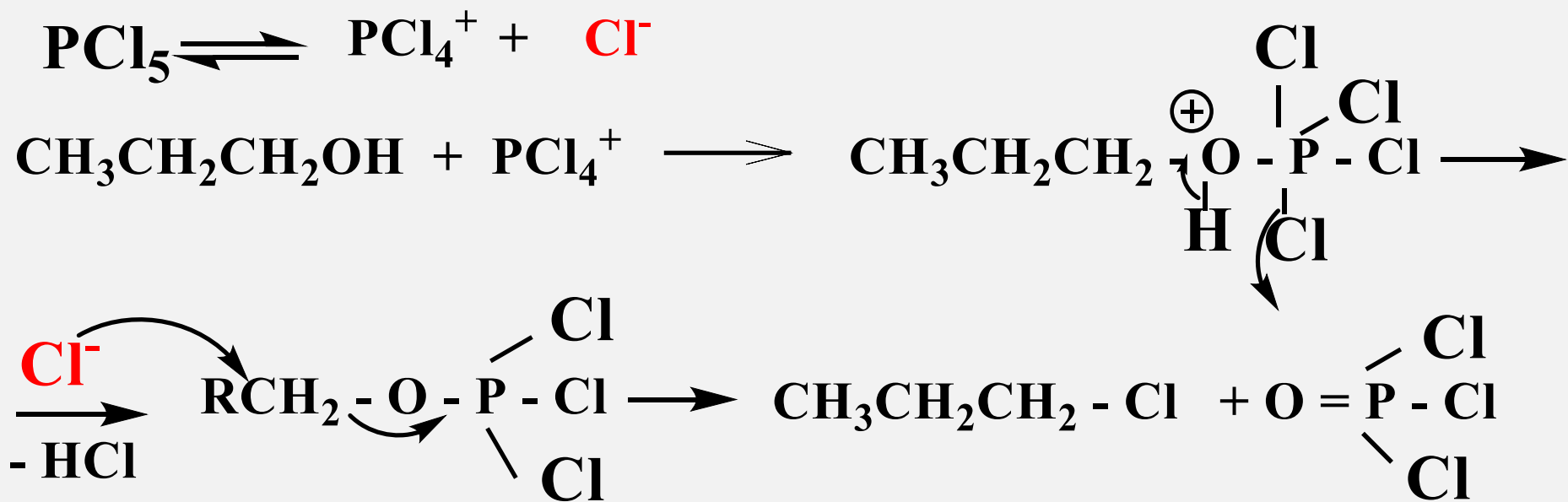
Cette réaction se fait selon S_N2 dans la *pyridine* avec inversion de la configuration absolue du C^* de l'alcool.



• Halogénéation par PCl_5

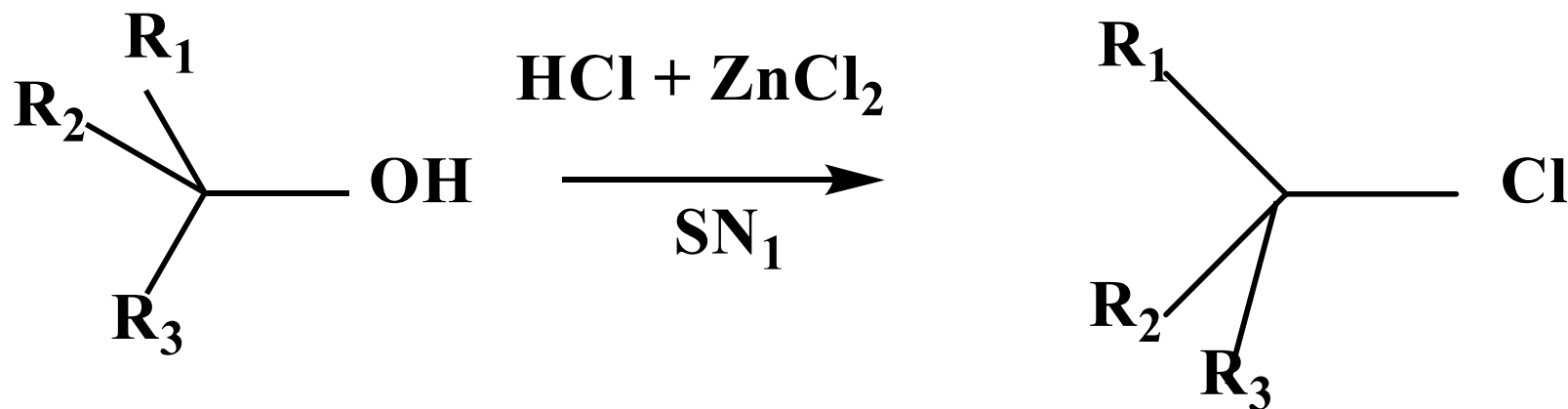


Mécanisme : $\text{S}_\text{N}2$



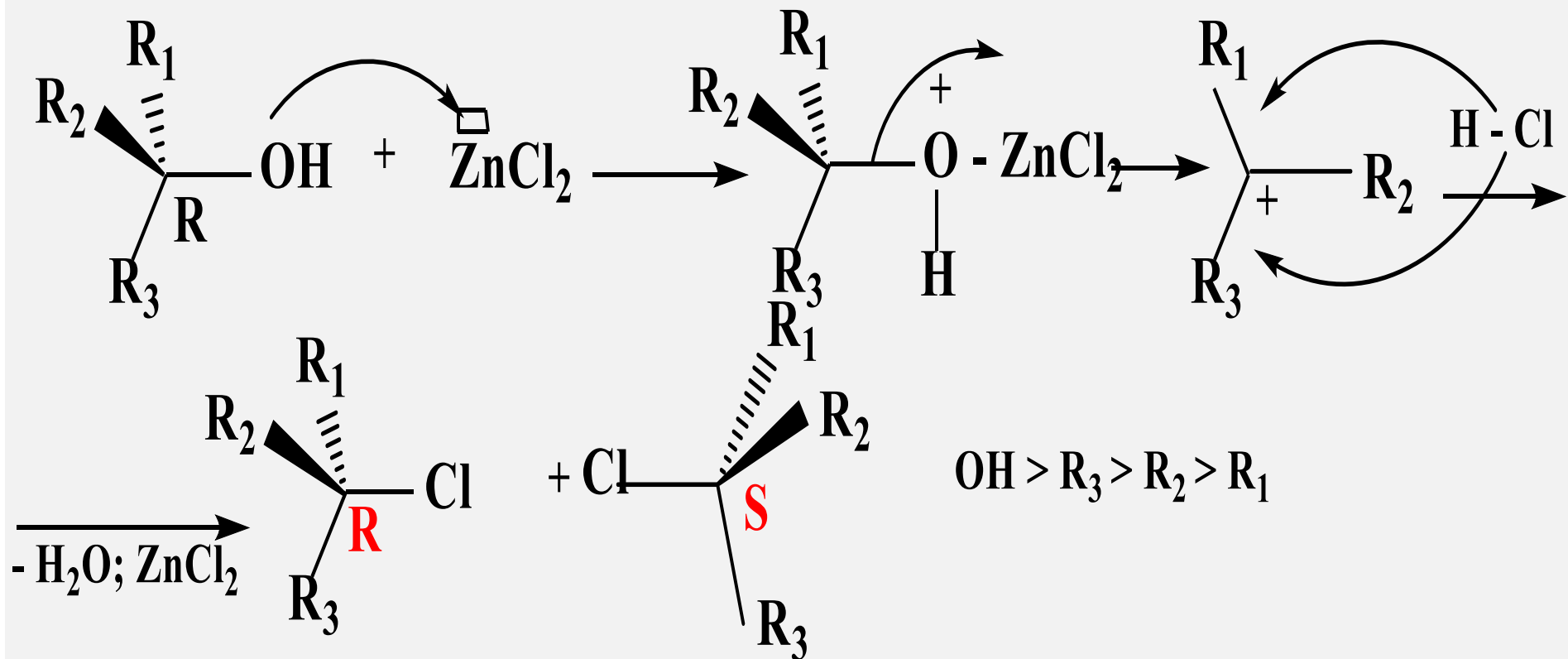
L'alcool ayant un centre stéréogène (chiral) subit dans cette réaction une inversion de configuration

- **Halogénéation par le réactif de Lucas**



Le test de LUCAS permet d'identifier la classe d'alcool. L'OH (I) ne réagit pas, OH (II) réagit lentement, OH (III) réagit rapidement

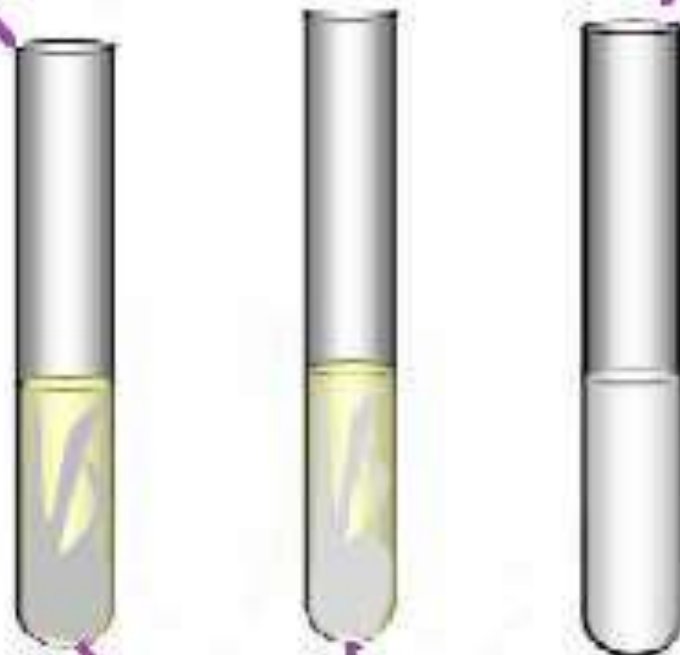
Mécanisme:



Butan-2-ol

Butan-1-ol

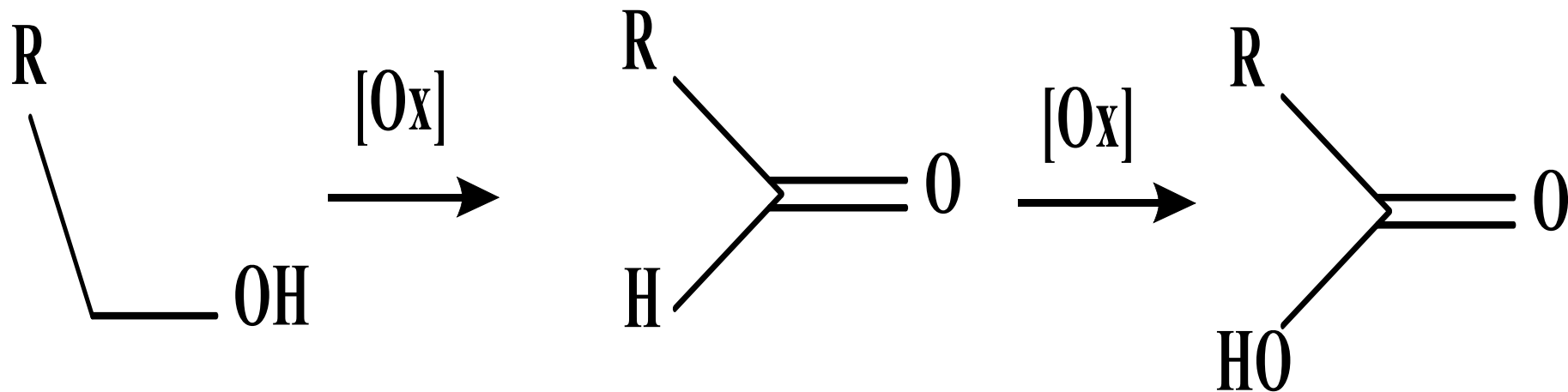
2-méthylpropan-2-ol



Réactif de Lucas

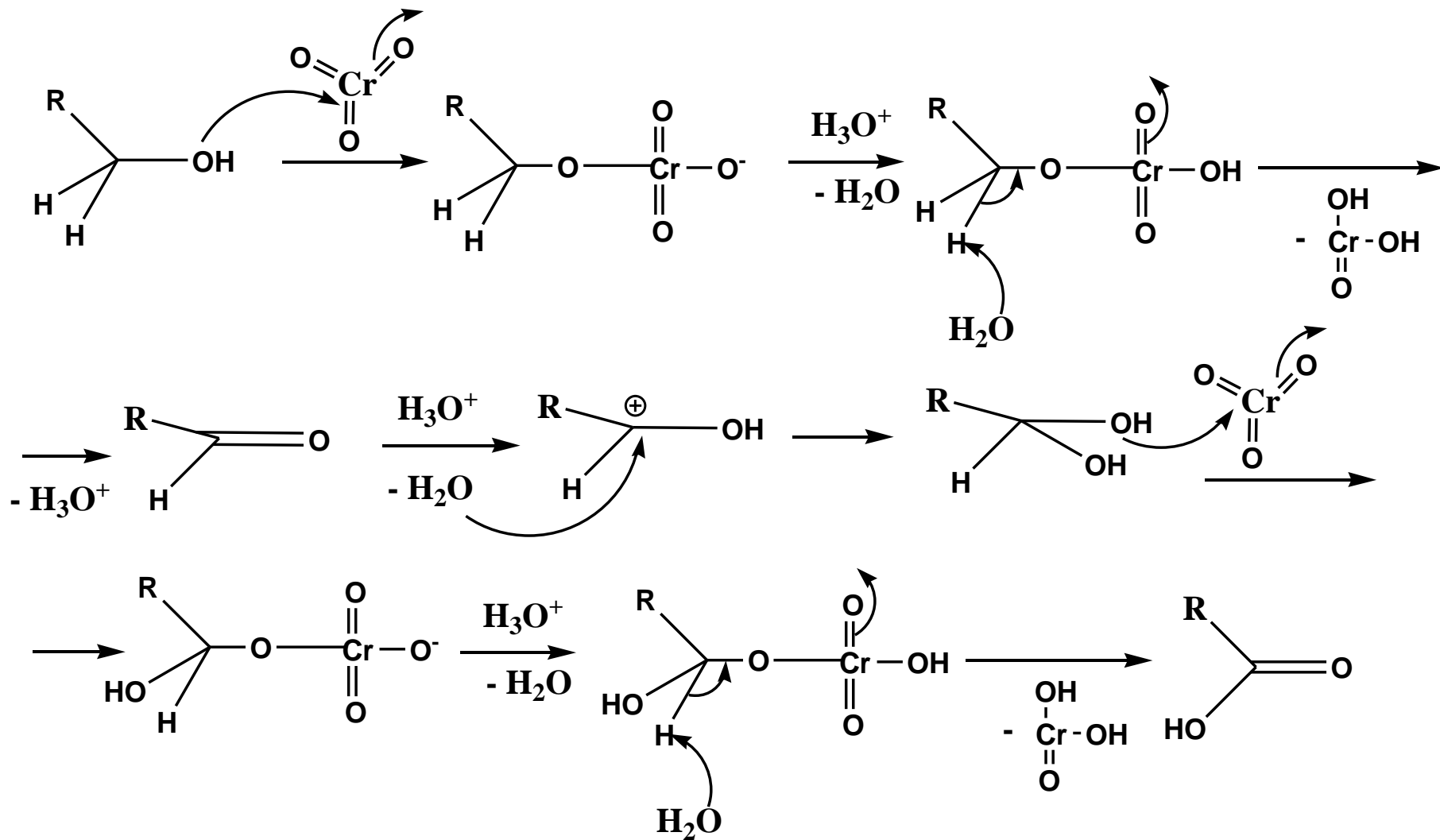
HCl cc+ ZnCl₂ anhydre

□ Oxydation des alcools et des glycols



○ Les **ols (1)** s'oxydent (**conditions de Jones: $\text{CrO}_{3\text{aq}}/\text{H}_2\text{SO}_4$ dans acétone,**) en acide carboxylique via l'aldéhyde.

Mécanisme d'oxydation par le réactif de Jones:

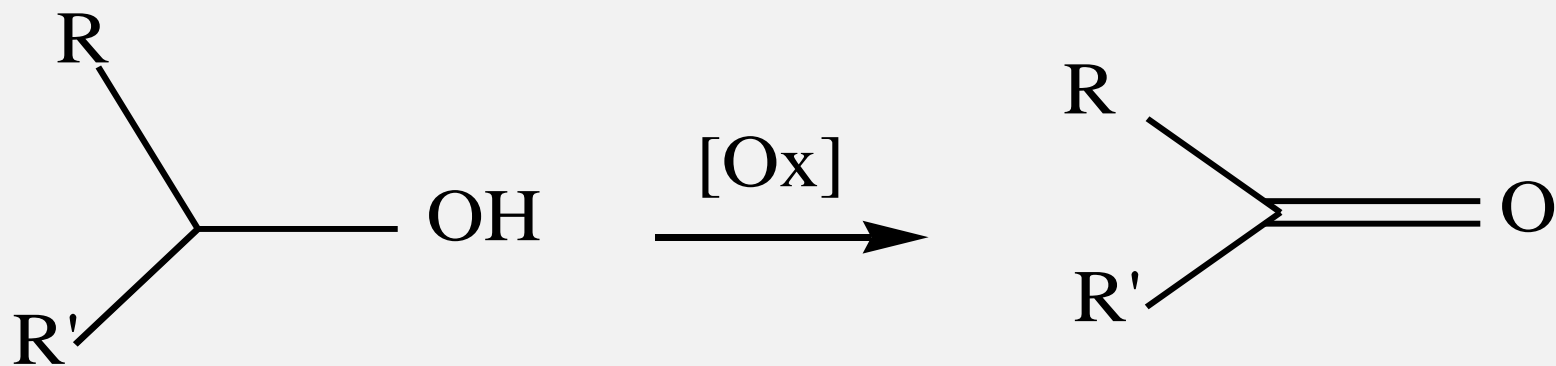


Pour éviter l'oxydation de l'aldéhyde jusqu'à l'acide carboxylique, on utilise des conditions opératoires plus douces (**réactif de Collins: $\text{CrO}_3/\text{Pyridine}$; $\text{H}_2\text{CrO}_4/t^\circ$; $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/15-20^\circ\text{C}$; $\text{MnO}_2, 25^\circ\text{C}$)**)

MnO_2 est un oxydant spécifique car oxyde seulement la fonction OH allylique.

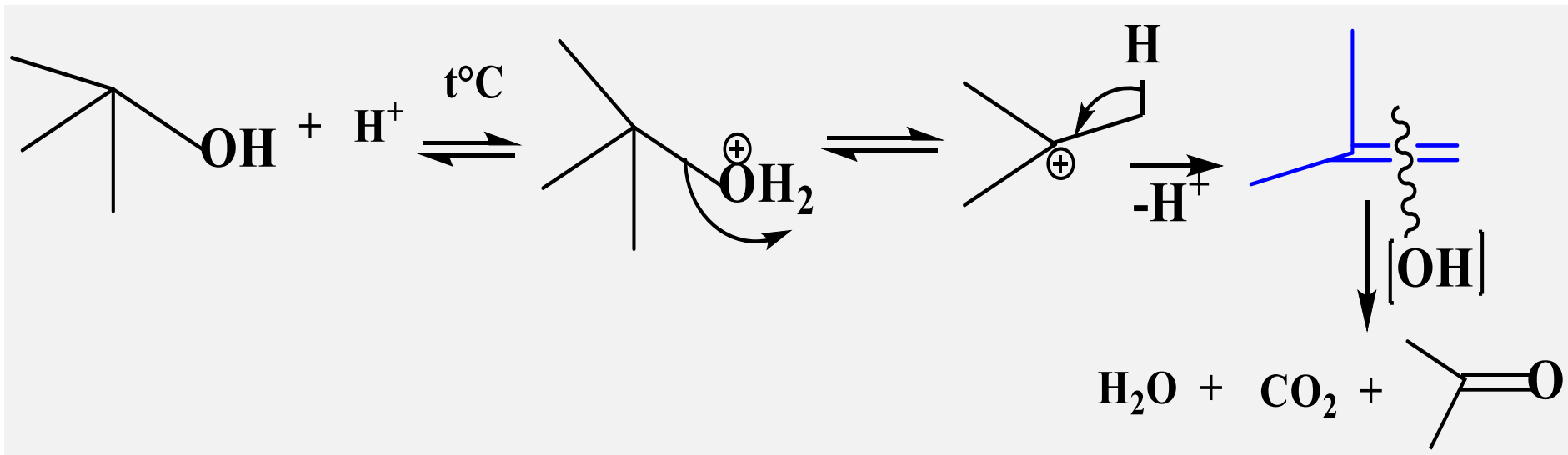


○ **Les ols (II)** s'oxydent en cétone en présence du réactif de Jones et d'oxydants classiques (KMnO_4 , H^+/OH^- , T°C ; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$)

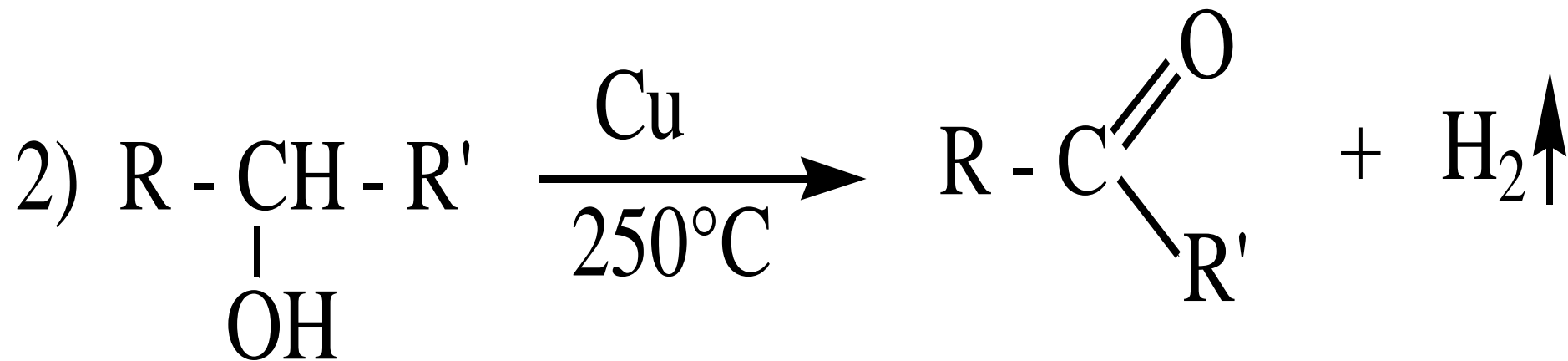
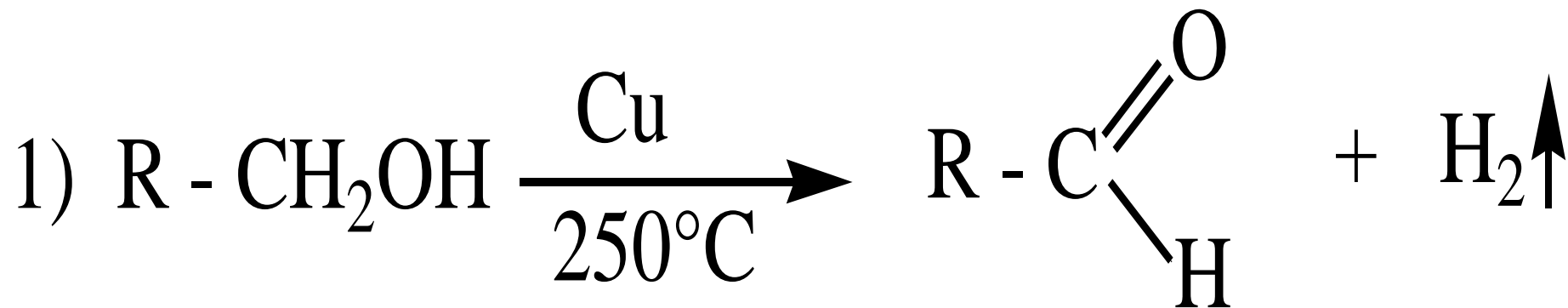


○ Les **ols (III)** ne s'oxydent pas.

Toutefois, en H^+ ils se déshydratent pour donner naissance aux alcènes qui ultérieurement s'oxydent



□ Déshydrogénation des alcools



COMPOSES
MONOFONCTIONNELS
DIVALENTS

CHAPITRE IX.
COMPOSES CARBONYLES

Généralités

- Sous le nom de dérivés carbonylés sont regroupés les aldéhydes et les cétones qui ont le même groupe fonctionnel **-C=O**, appelé **fonction carbonyle ou oxo**.

	Aldéhyde	Cétone
Formule générale	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}_1-\text{C}-\text{R}_2 \end{array}$
	Avec R groupe alkyle ou H	Avec R ₁ et R ₂ sont différents de H

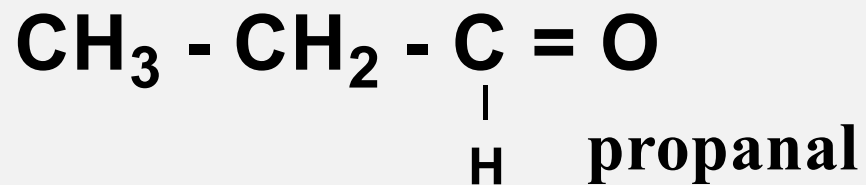
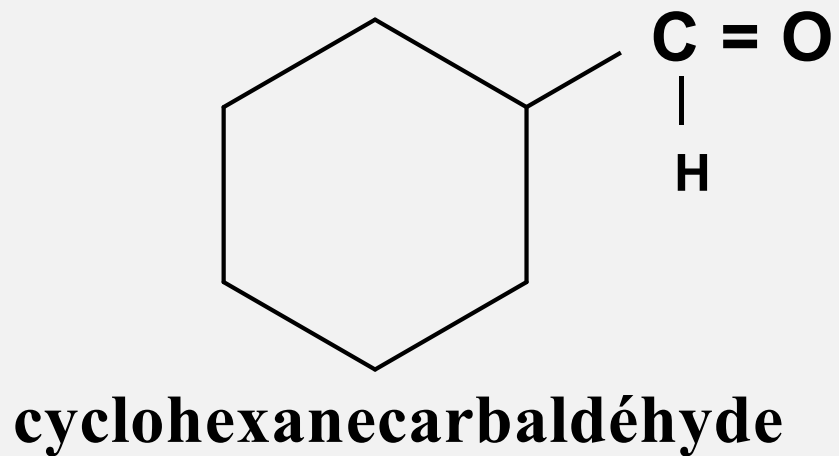
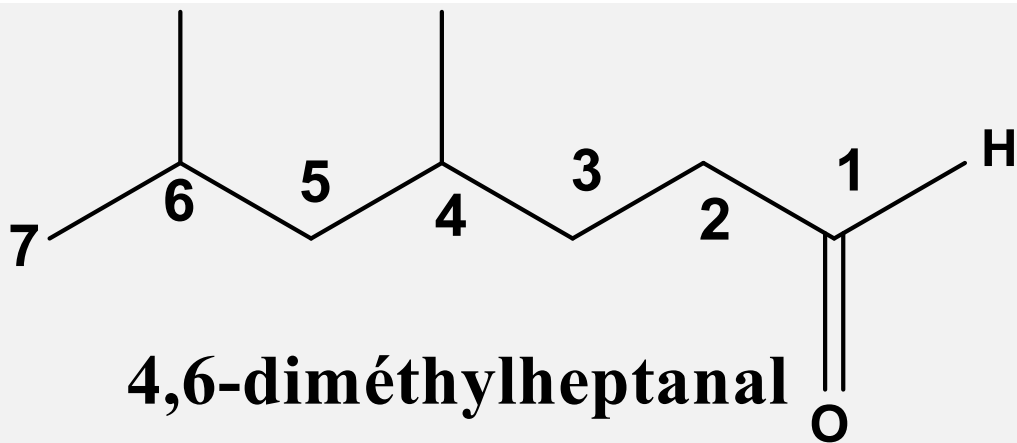
• Nomenclature

Selon la nomenclature IUPAC, les noms des aldéhydes proviennent du nom des **alcane**s avec l'ajout de la terminaison "**al**". Le groupement aldéhyde **CHO** étant toujours en bout de chaîne, il n'est pas nécessaire de préciser la position de ce groupement, mais le carbone du groupe **CH=O** porte toujours l'indice numérique **1**.

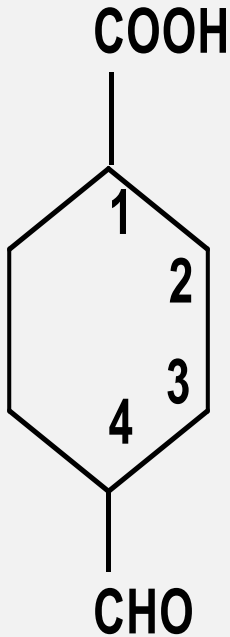
Groupe principal: Suffixe = **-al**
-carbaldéhyde

Le suffixe **-al** est utilisé lorsque le **C** du groupe aldéhyde fait partie de la chaîne carbonée de base.

Le suffixe **-carbaldéhyde** est utilisé lorsque le C du groupe aldéhyde ne fait pas partie de la chaîne carbonée de base.



Groupe secondaire : Préfixe = **formyl-**



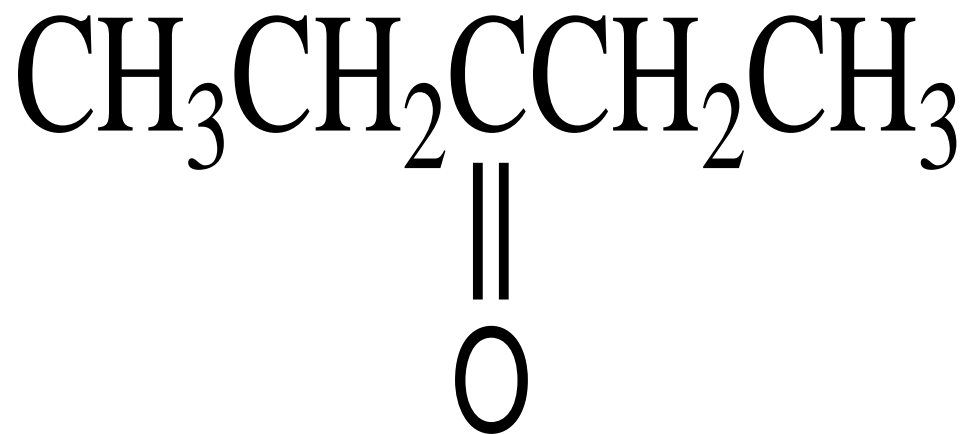
Groupe principal : acide carboxylique \Rightarrow acide ...carboxylique

Groupe secondaire : aldéhyde \Rightarrow formyl-

Groupe de base : cyclohexane

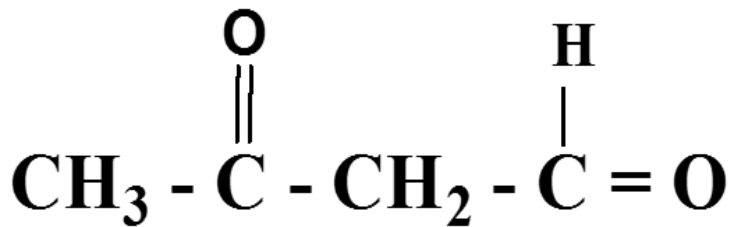
Acide 4-formylcyclohexanecarboxylique

Le nom d'une *cétone* se forme en ajoutant la terminaison **-one**, précédée d'un indice de position à celui de l'hydrocarbure correspondant. La chaîne principale la plus longue contient le groupe **C=O**.

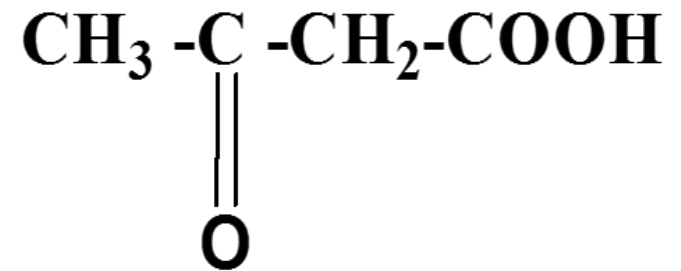


pentan-3-one

Le préfixe **oxo** est utilisé lorsque la fonction cétone est secondaire.

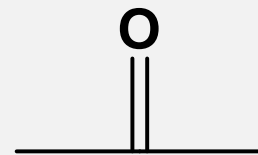
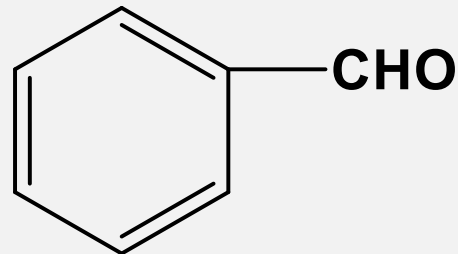
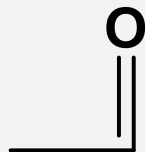


3-oxobutanal



acide 3-oxobutanoïque

NB:



IUPAC

Méthanal

Ethanal

Benzène-carbaldéhyde

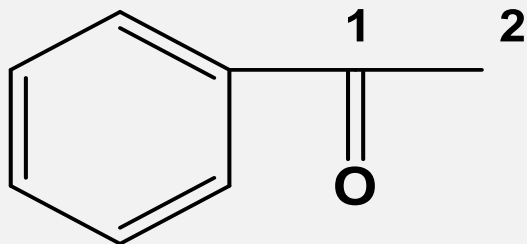
Propanone

Nom trival
(usage) Formaldéhyde

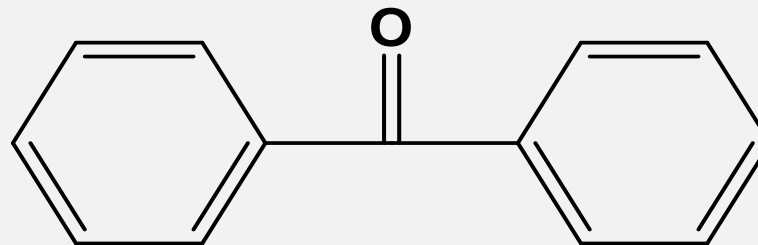
Acétaldéhyde

Benzaldéhyde

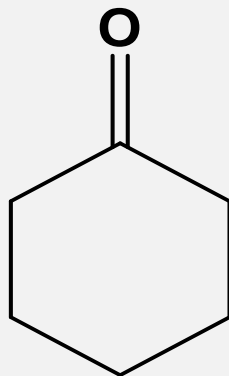
Acétone



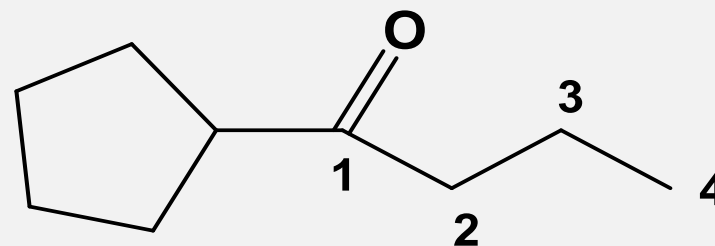
1-Phényléthanone
Acétophénone



Diphénylcétone
Benzophénone



Cyclohexanone

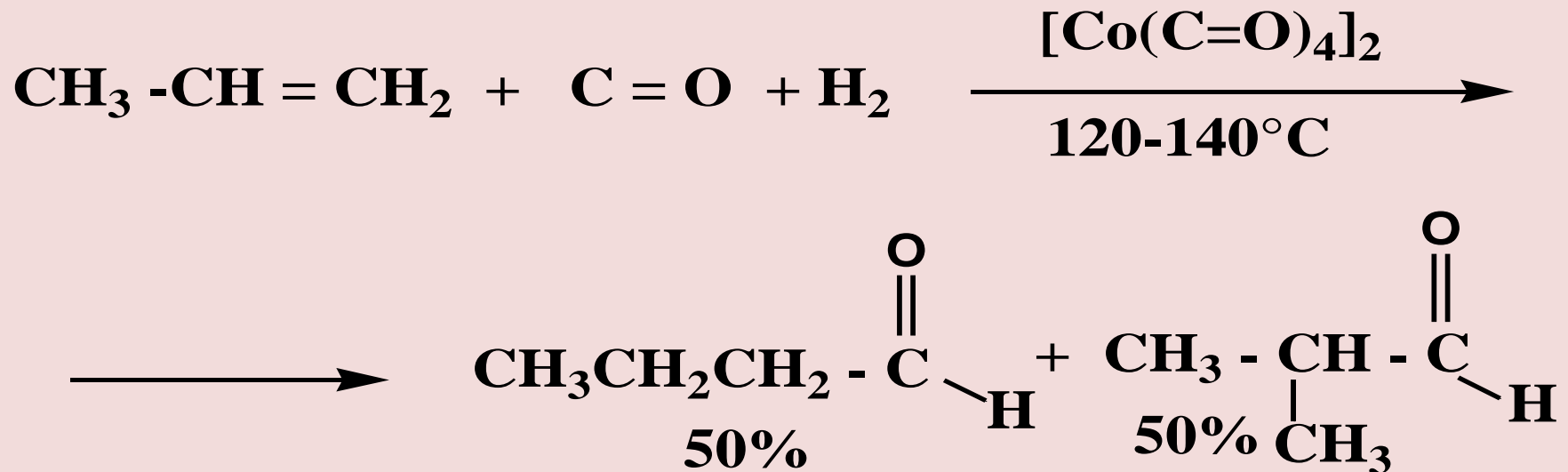
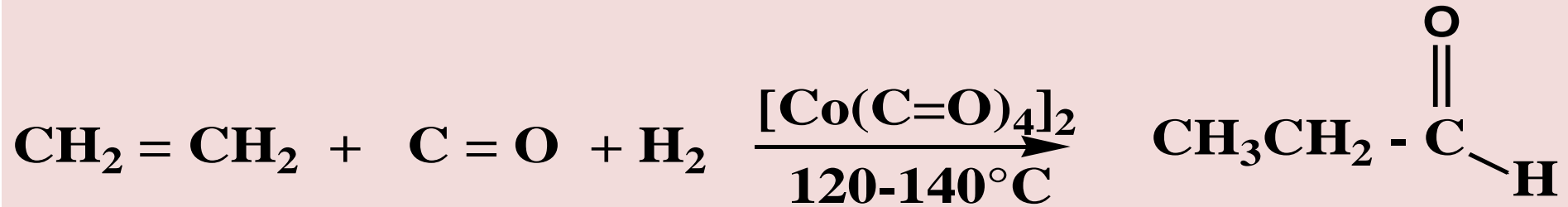


1-Cyclopentylbutanone

Préparation

1. A partir des alcènes

1.1. Avec le gaz de synthèse (gaz à l'eau)



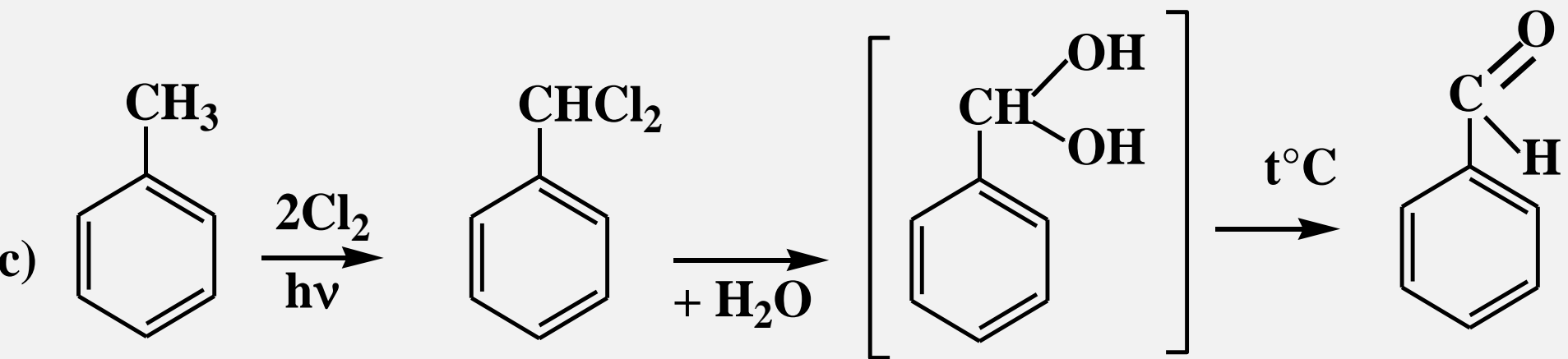
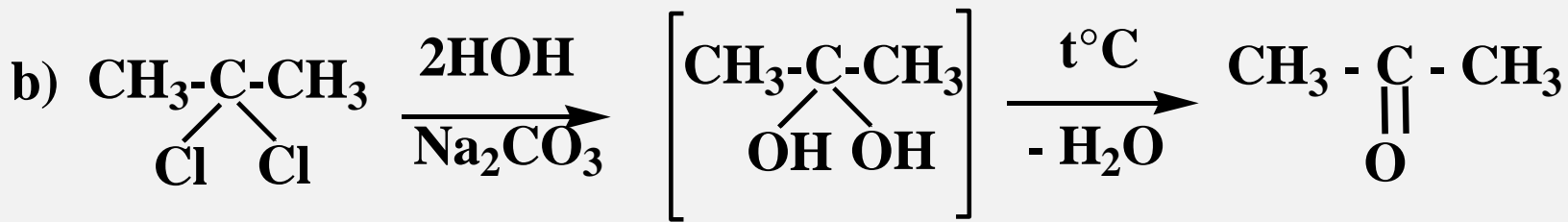
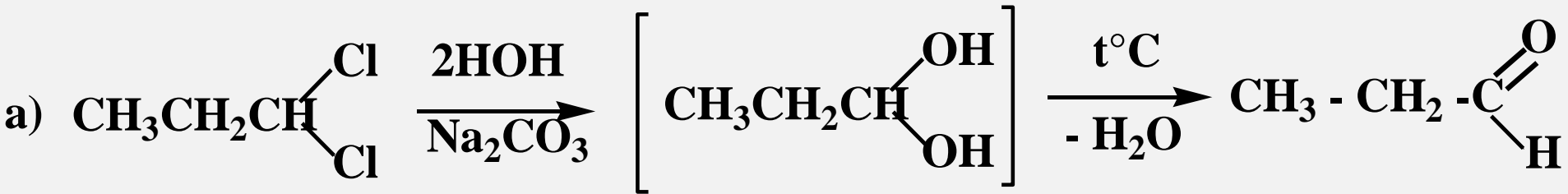
1.2. Ozonolyse (*voir chap. Alcènes*)

2. Hydratation d'un alcyne :
réaction de KOUTCHÉROV (*voir chap. Alcynes*)

**5. A l'aide du réactif de GRIGNARD (Voir
synthèse magnésienne)**

**6. Réaction de Friedel-Crafts (voir chap.
benzène et dérivés)**

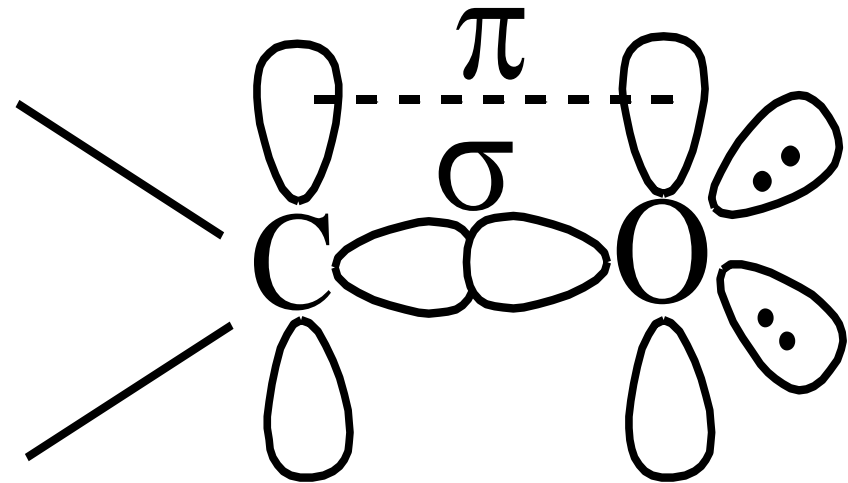
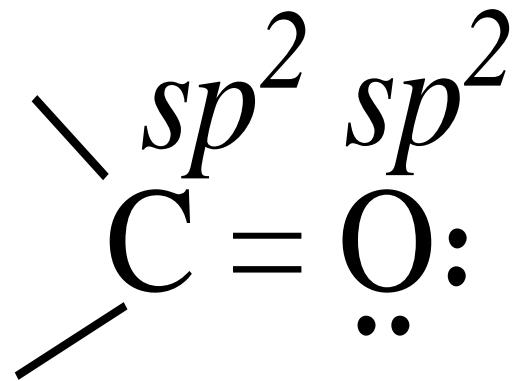
7. A partir des halogéno-alcanes géminés



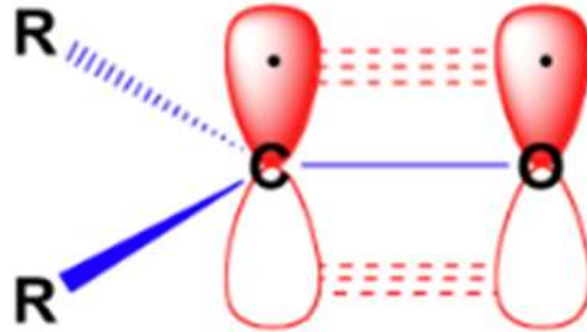
Structure - Réactivité

Les éléments structuraux déterminant la réactivité des aldéhydes et des cétones sont :

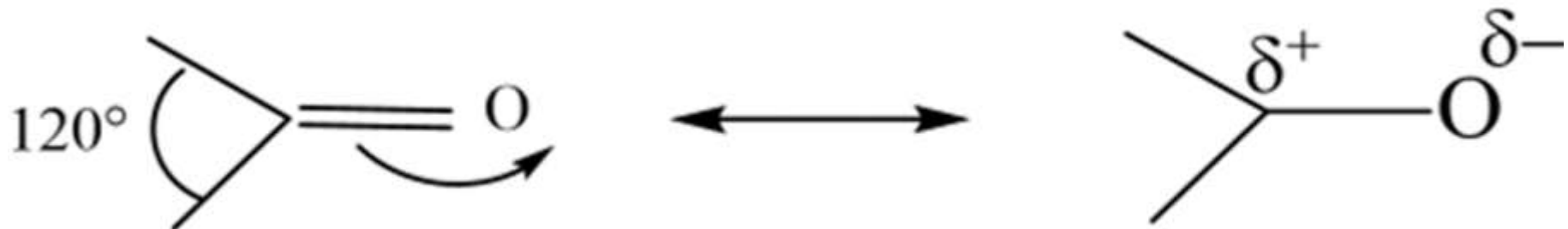
- L'existence d'une liaison σ et d'une liaison π entre C et O
- La présence de deux doublets libres sur O



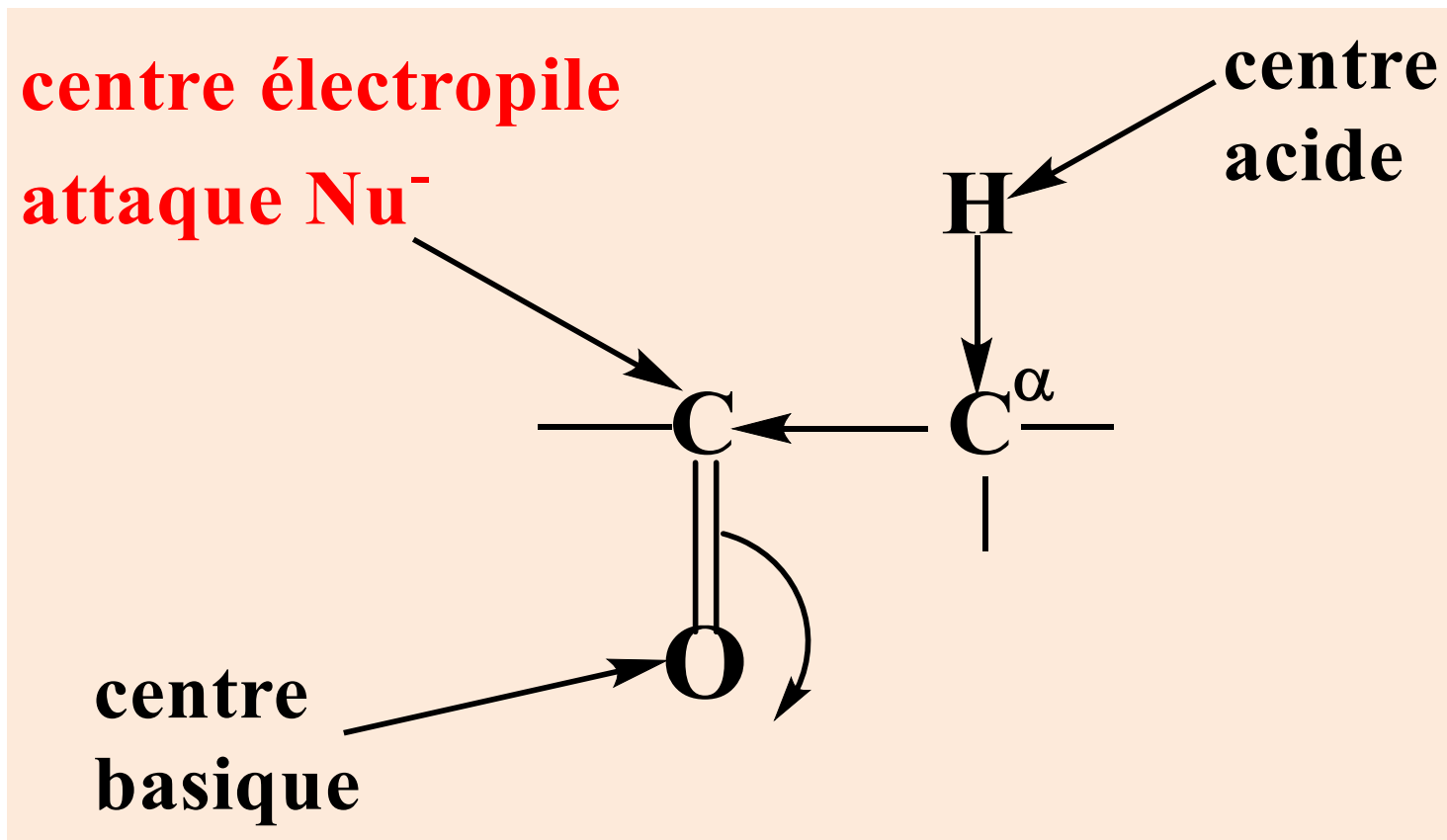
- Dans le carbonyle, **C** forme **3** liaisons σ avec les **OAH** sp^2 . La liaison π dans le **C=O** résulte du chevauchement des **OA** p pures du **C** et de **O**.



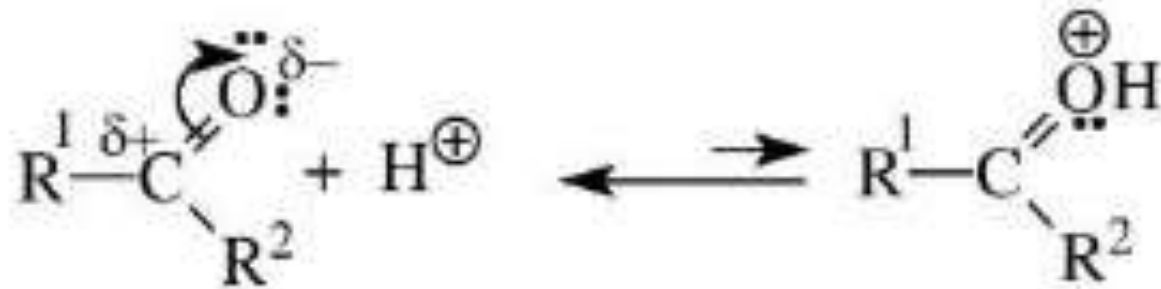
- La différence d'électronégativité entre C et O, entraînant la polarisation de la double liaison:



La différence d'électronégativité entre C et O, entraînant la polarisation de la double liaison et un effet inductif **attracteur** sur les liaisons voisines. Ainsi, le groupement carbonyle présente les centres réactifs suivants :



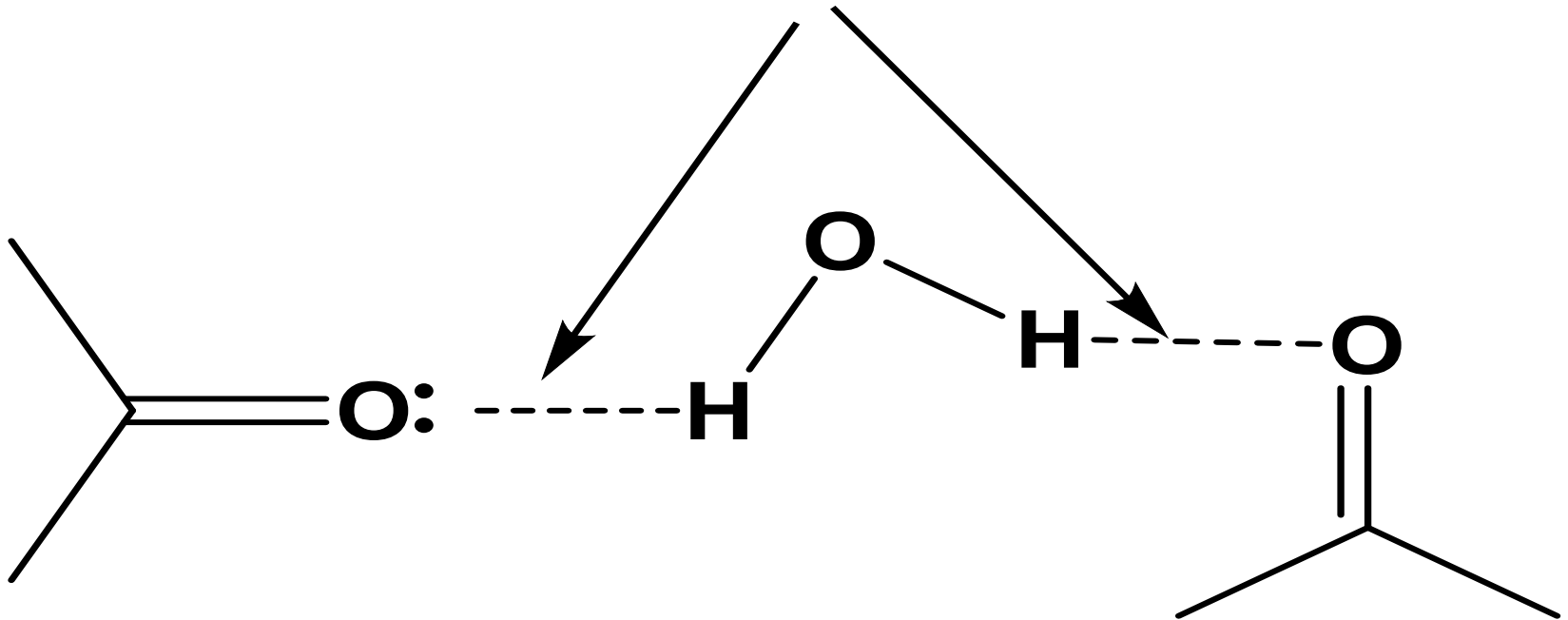
Les paires d'électrons libres de l'O confèrent au C=O les propriétés d'une base de Lewis faible. Les aldéhydes et les cétones en milieu acide sont protonés pour former un cation oxonium :



Les composés carbonylés font partie des bases très faibles, beaucoup plus faibles que l'eau et les alcools. Cependant, les faibles propriétés basiques du groupe carbonyle jouent un rôle extrêmement important dans l'interprétation des propriétés chimiques des aldéhydes et des cétones.

La basicité des aldéhydes et cétones en font des accepteurs de ponts hydrogène; par conséquent les dérivés carbonylés de faibles masses moléculaires sont solubles dans l'eau.

liasons hydrogène



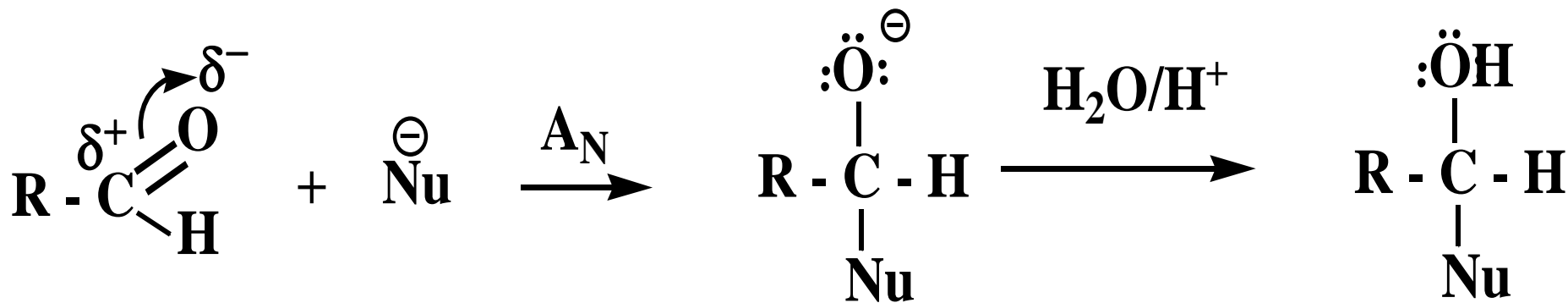
Ainsi, les réactions des composés carbonylés peuvent être divisées en trois grands groupes :

1) réactions d'addition nucléophile (A_N) sur un groupe carbonyle ;

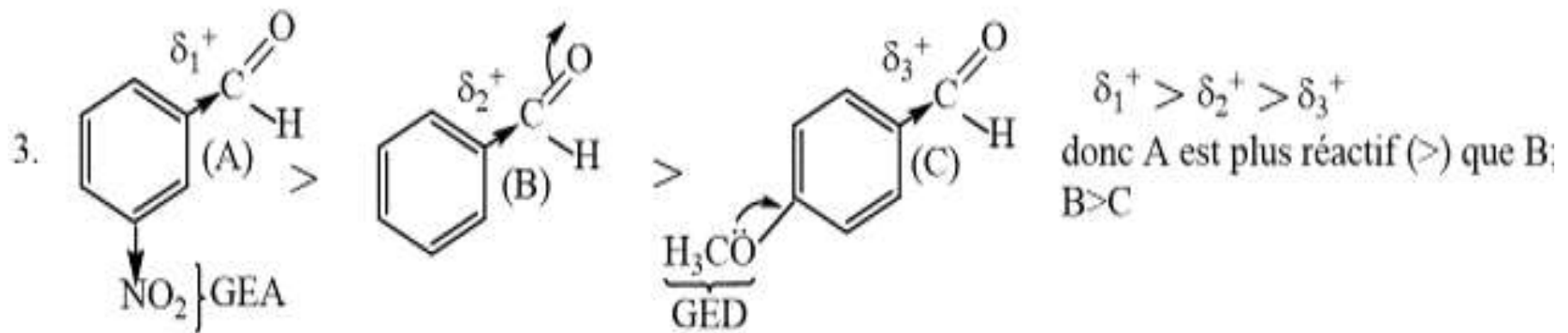
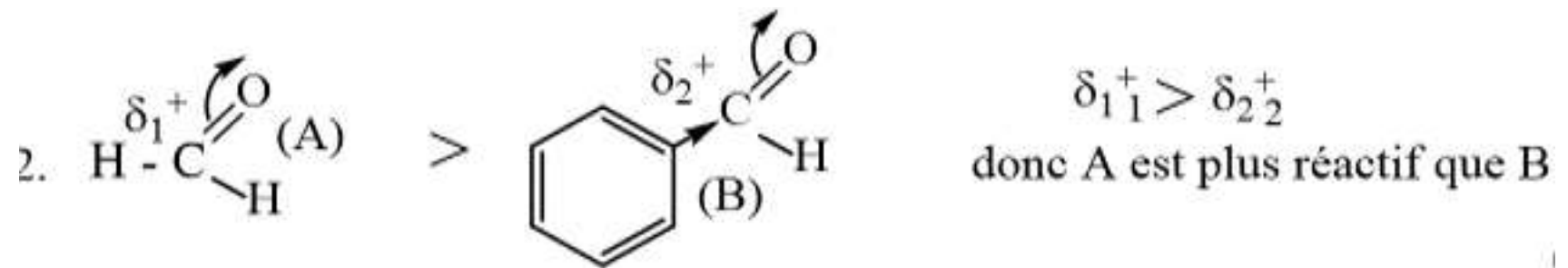
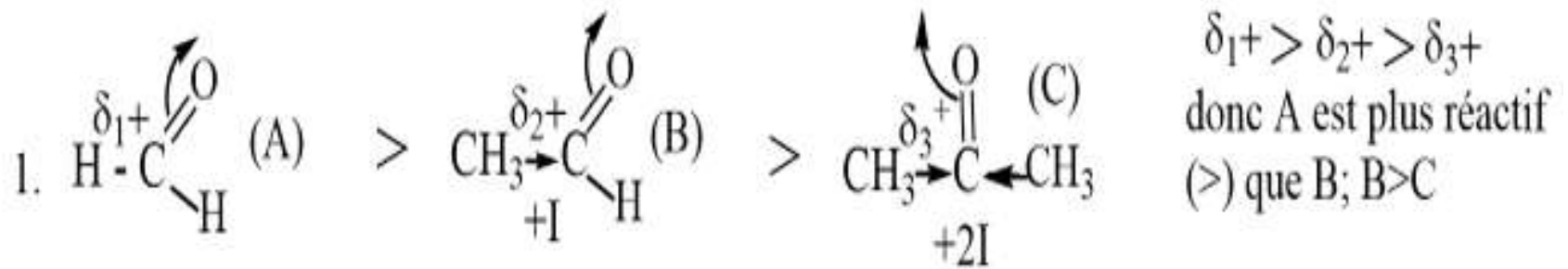
2) réactions de substitution au niveau de l'atome de $C\alpha$;

3) condensation de composés carbonylés.

□ Réactions sur le site électrophile : A_N sur $C=O$

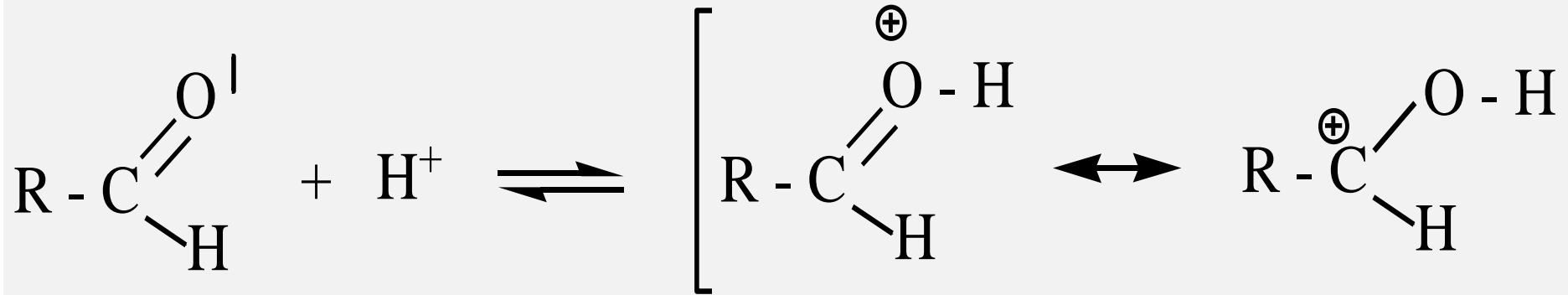


La nature du composé carbonylé et la force du Nu^- influencent la vitesse de l' A_N . Ainsi, plus δ^+ est grande plus l' A_N est facile ; et δ^+ dépend de la structure du $C=O$: les GEA augmentent δ^+ et les GED diminuent δ^+ .



La **catalyse** accélère aussi la vitesse de l' A_N .

• La catalyse **acide** augmente δ^+ sur l'atome de C

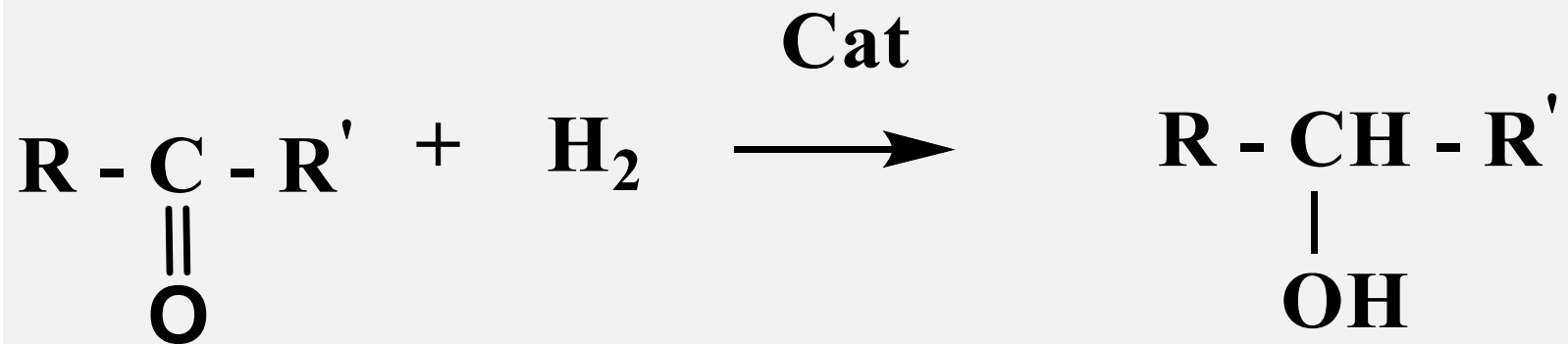


• La catalyse **basique** fait accroître la force **du** Nu^-



□ Addition de H₂ (réduction)

Un aldéhyde fournit un alcool primaire et une cétone fournit un alcool secondaire.



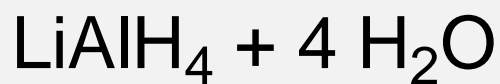
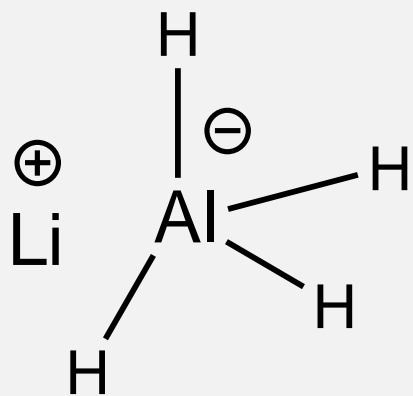
Cat = Ni/Raney, Pt, Pd

□ Addition d'ions hydrures (H^-) : réduction

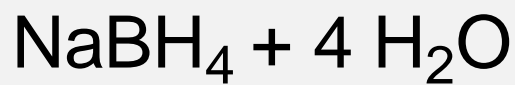
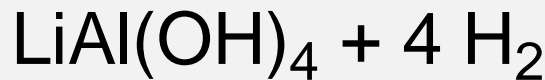
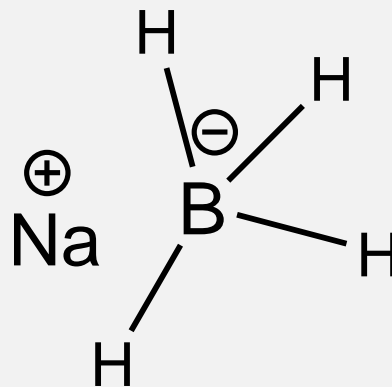
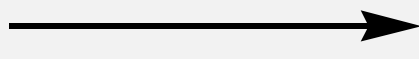
L'ion hydrure est fourni par le borohydrure de sodium (NaBH_4) et l'aluminohydrure de lithium (LiAlH_4). Le produit est obtenu après hydrolyse.

LiAlH_4 réagit violemment avec H_2O ou ROH . Il est donc plus difficile à manipuler que NaBH_4 qui ne réagit que très lentement.

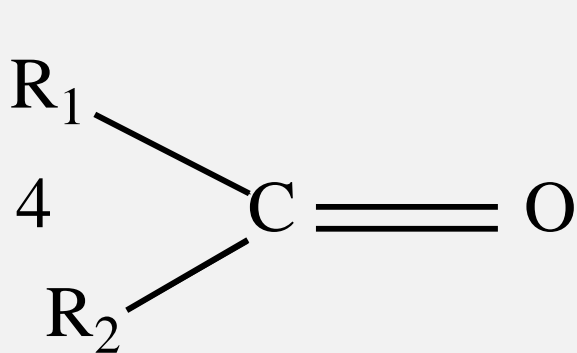
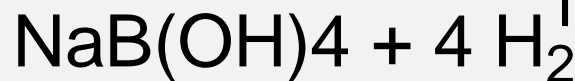
NB : LiAlH_4 est utilisé dans un solvant aprotique (éther ; THF) ensuite hydrolyse acide avec précaution.



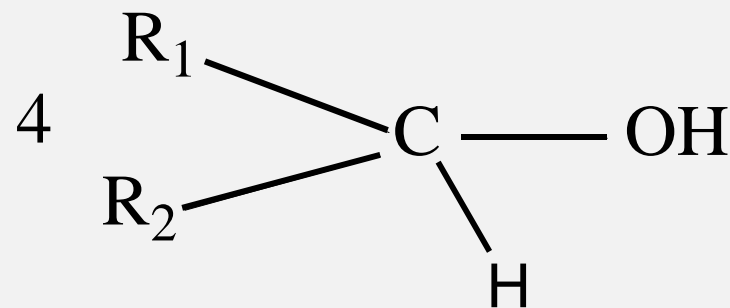
explosion



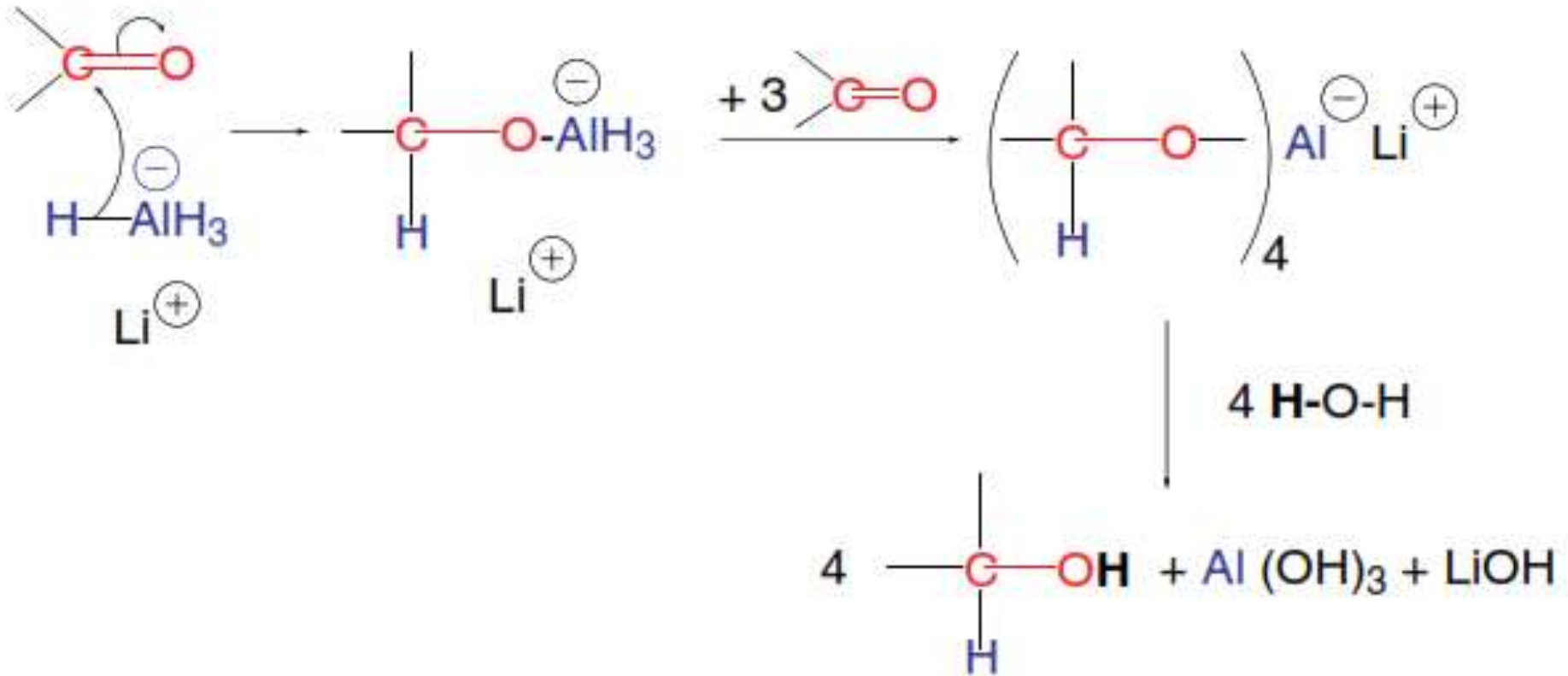
lente



LiAlH_4
ou NaBH_4

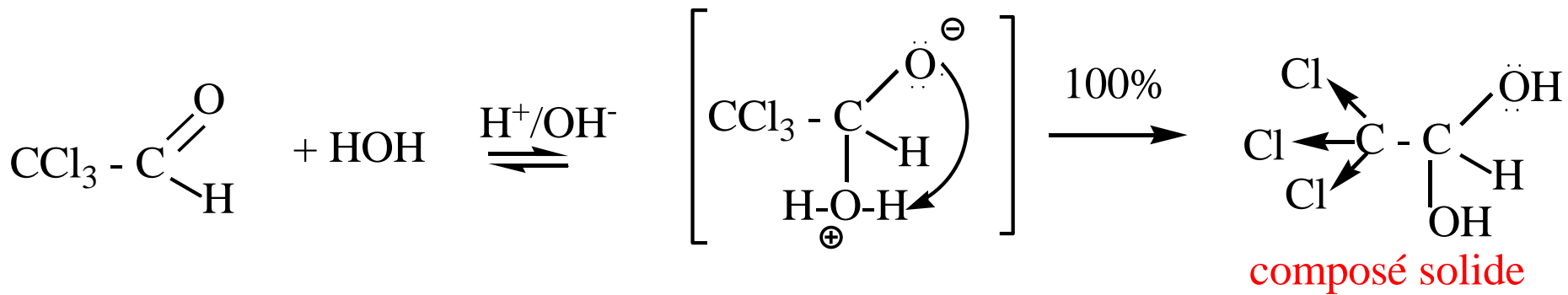
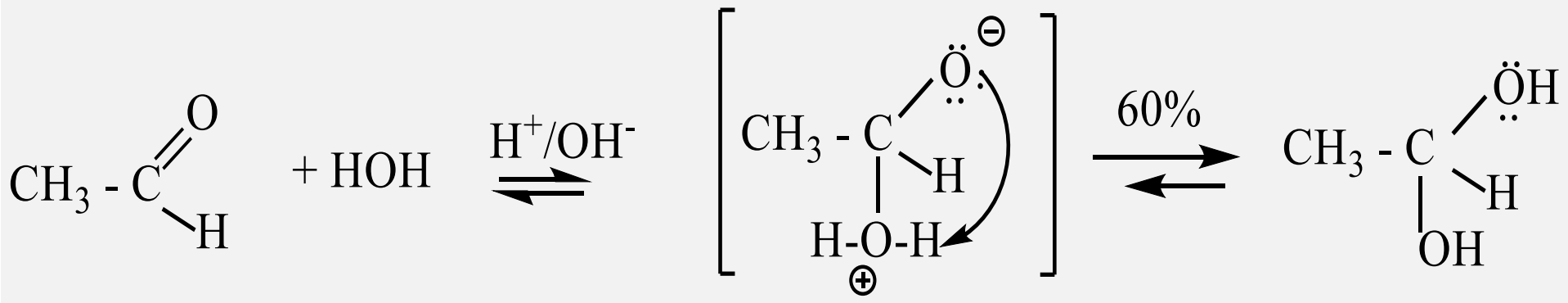
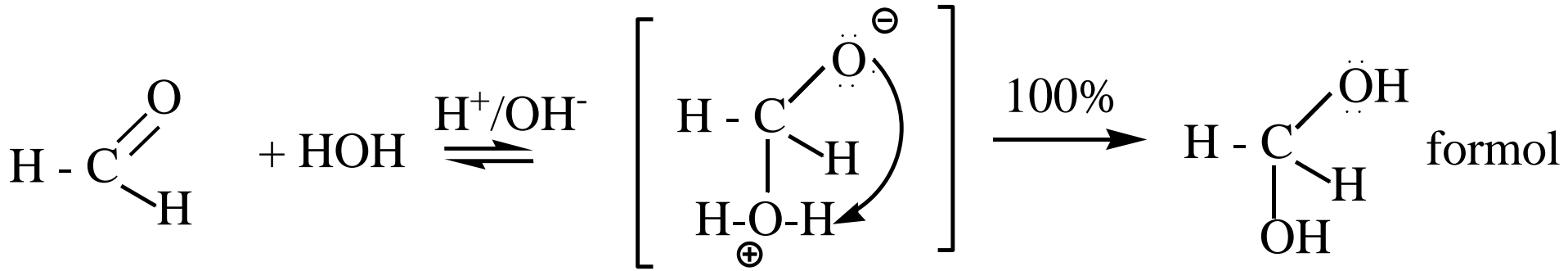


Mécanisme



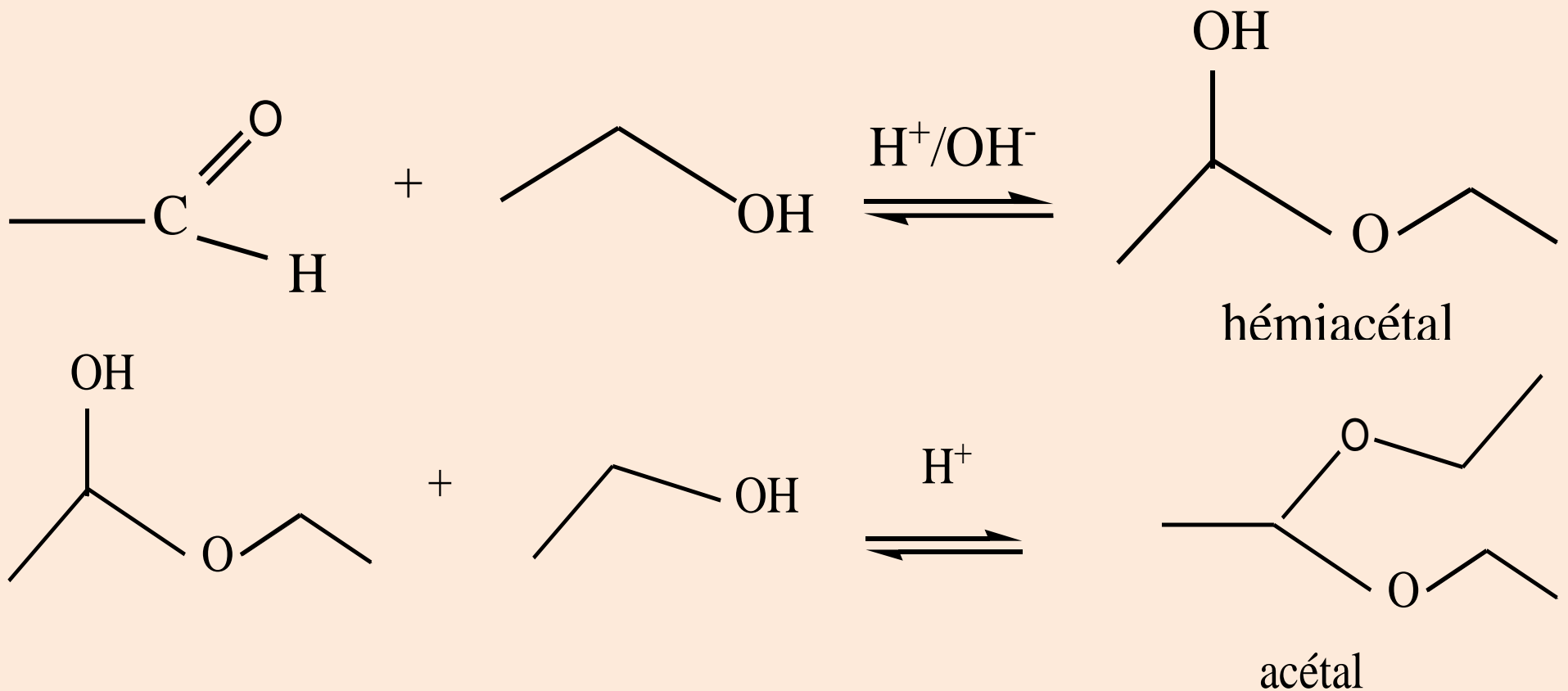
Une molécule de LiAlH_4 réduit 4 molécules de composés carbonylés. Les aldéhydes se réduisent en alcools **primaires** et les cétones en alcools **secondaires**.

□ A_N d'eau (hydratation)

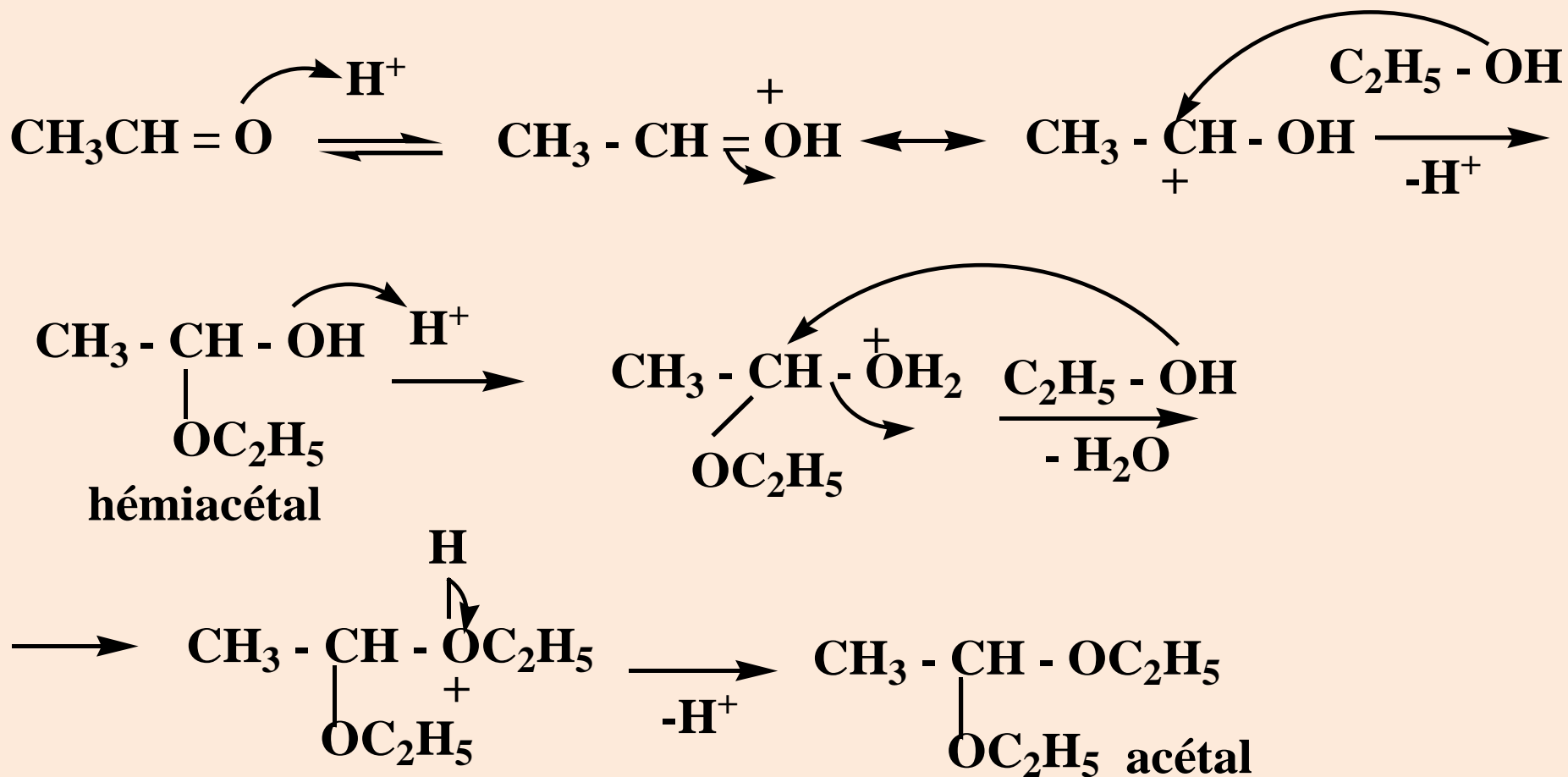


□ A_N d'alcools (acétalisation)

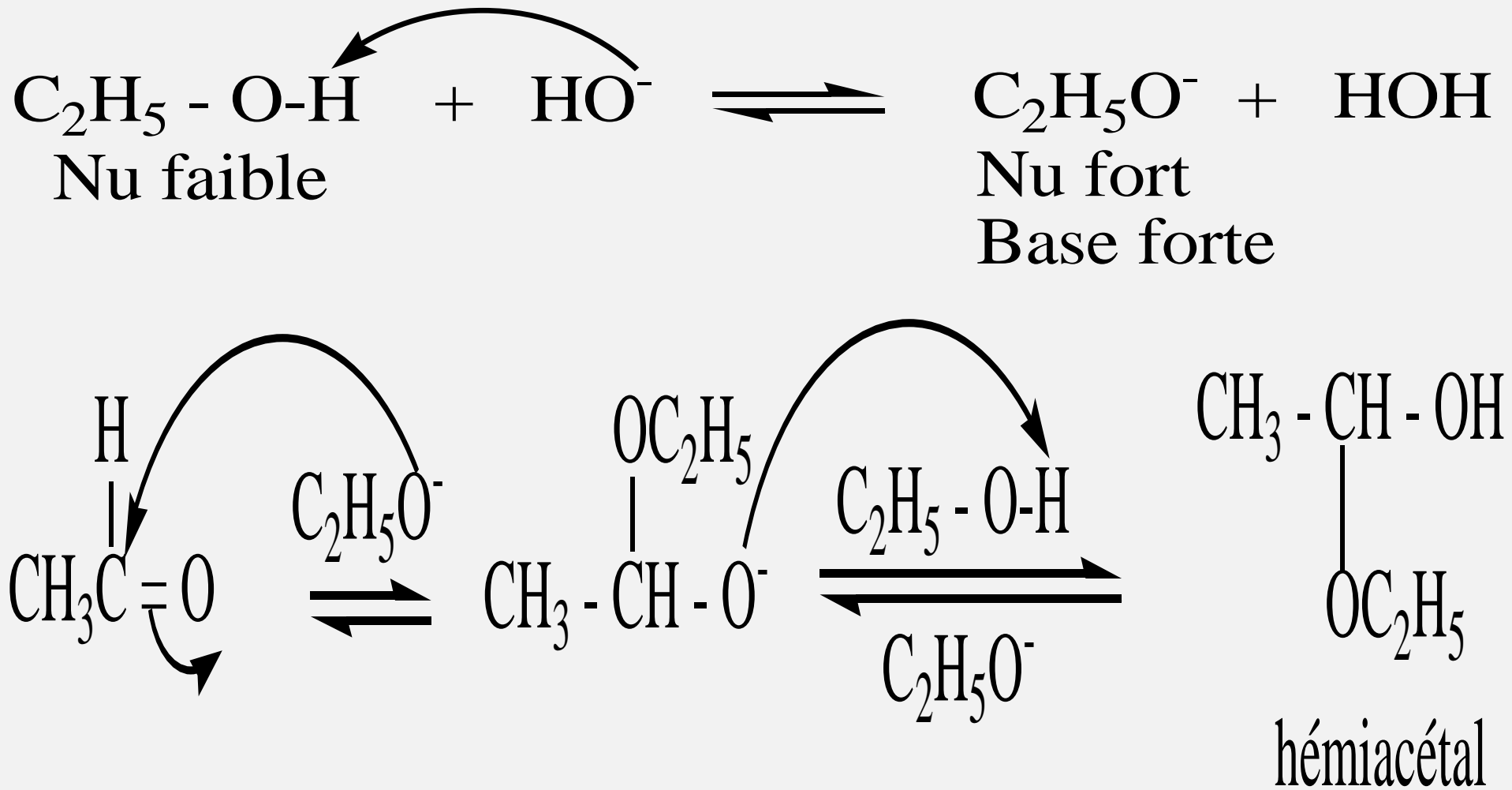
Les aldéhydes s'additionnent sur les alcools pour donner un **hémiacétal** instable qui peut ensuite se condenser avec une autre molécule d'alcool pour donner un **acétal**.



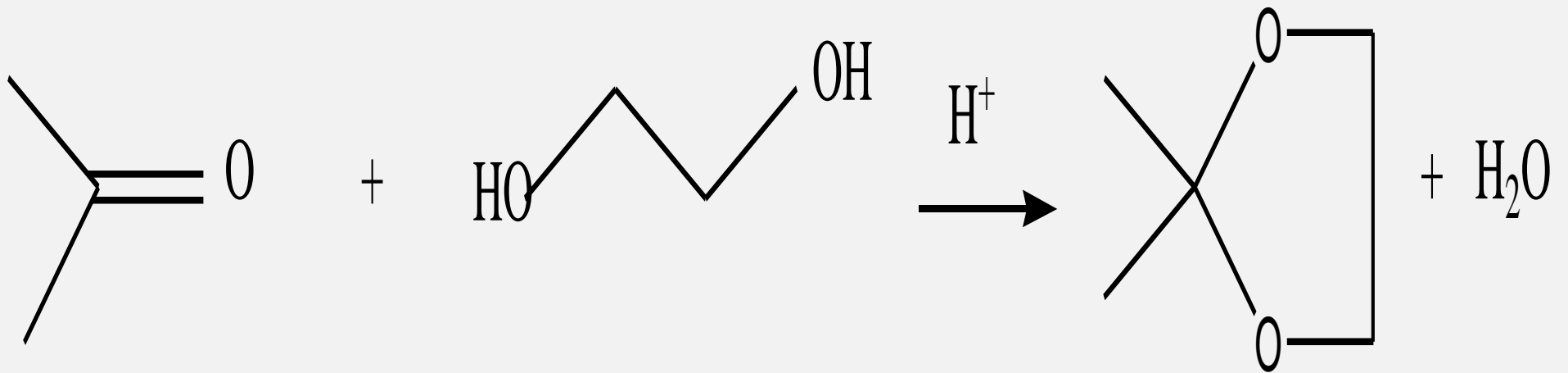
En milieu acide:



en milieu basique (OH⁻), la réaction s'arrête à la formation de l'hémiacétal

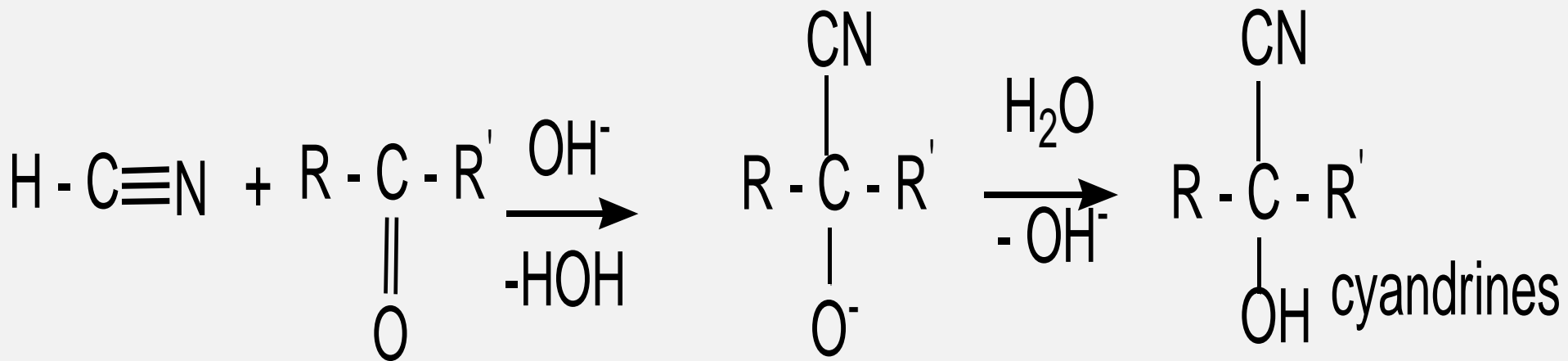


Les **cétones** ne donnent pas d'hémicétals et cétals acycliques. Par contre, la formation de cétals cycliques est possible avec **α -diols** (glycols).

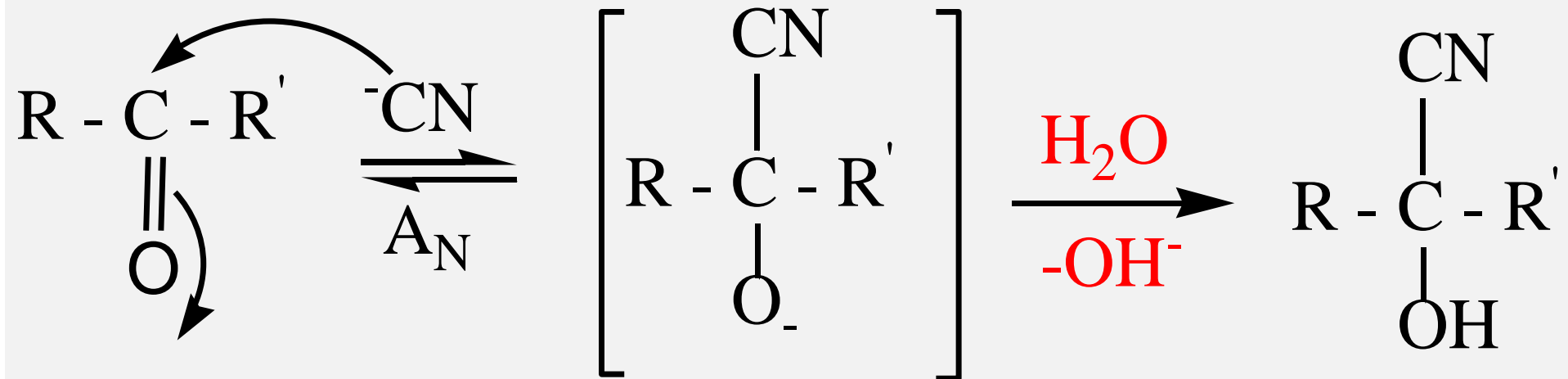
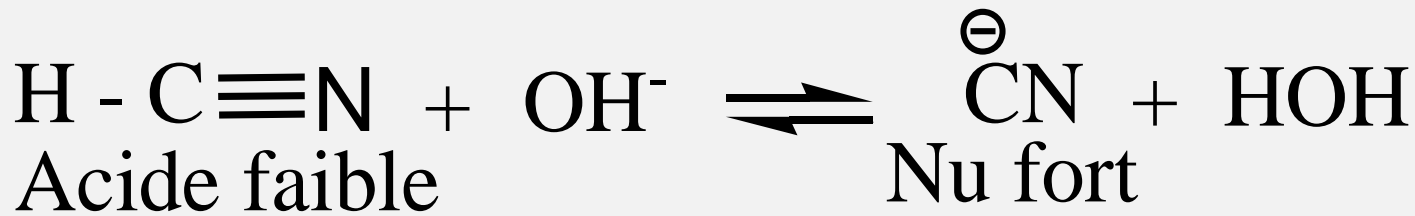


2,2-diméthyl-1,3- dioxacyclopentane

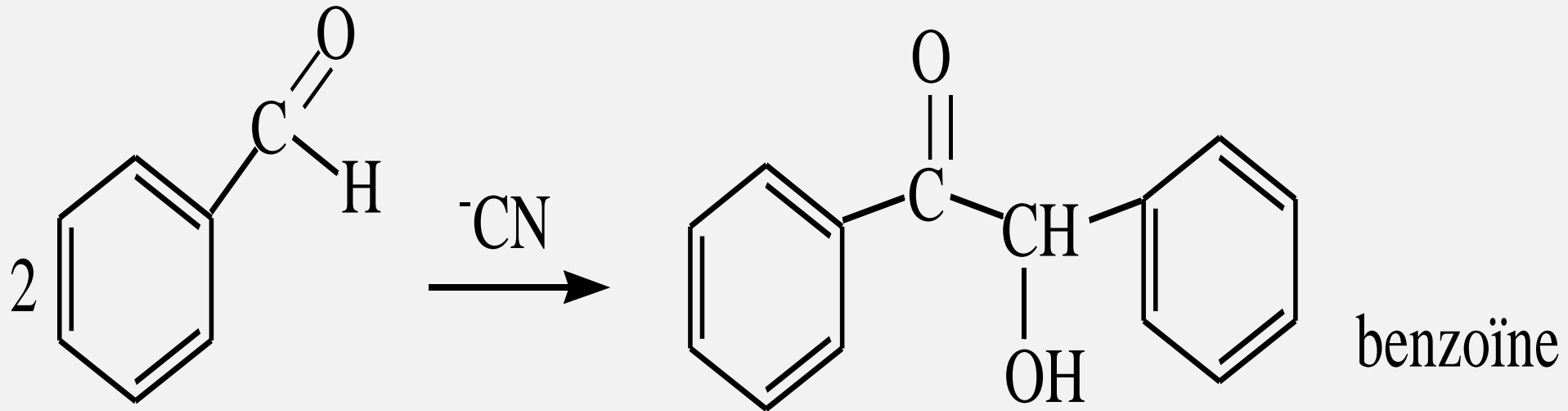
□ A_N du cyanure d'hydrogène



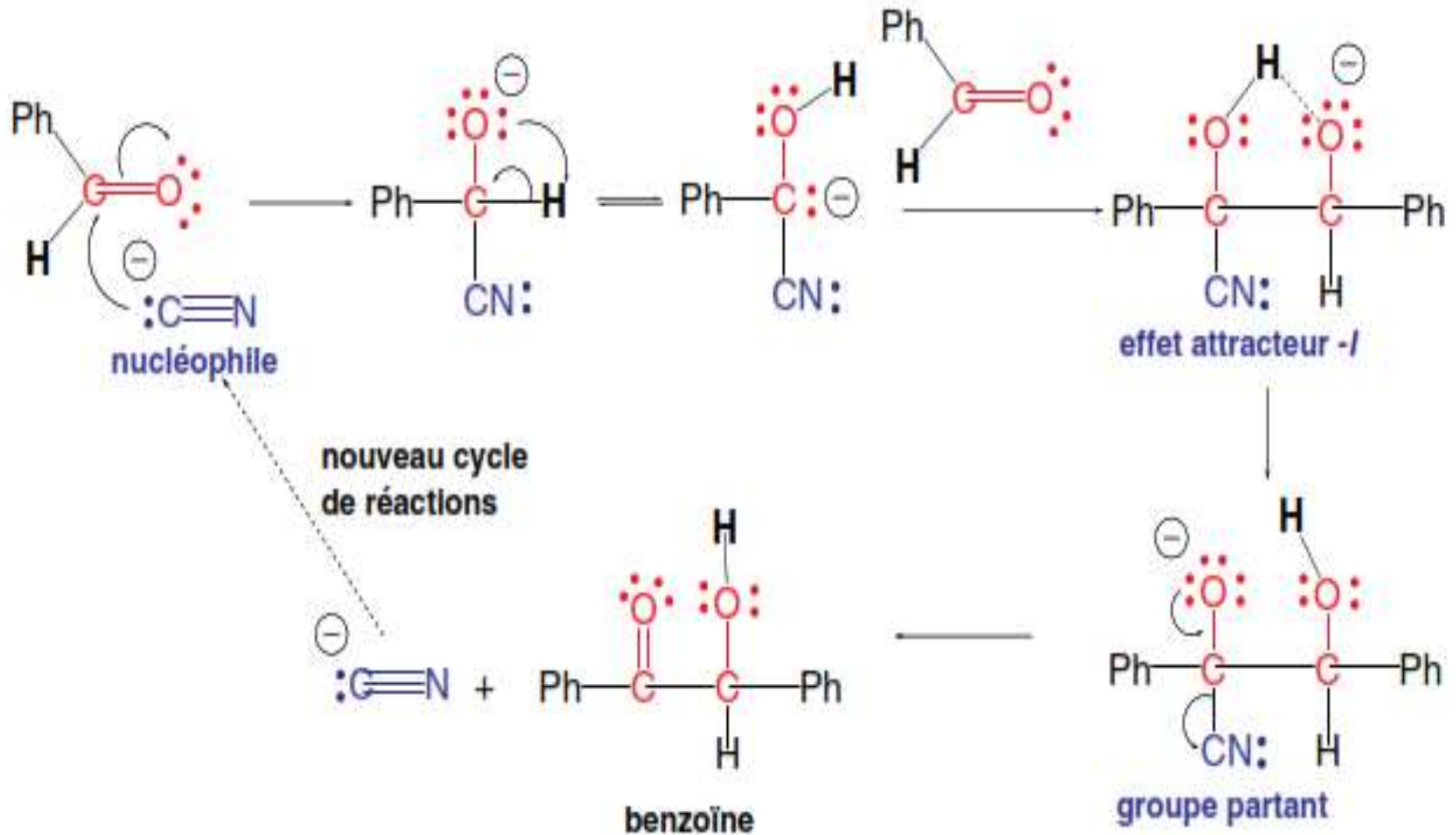
Cette réaction se déroule aisément avec les aldéhydes, cétones aliphatiques et les cétones cycliques. Dans le cas des cétones mixtes (Ar-CO-R), la réaction se déroule avec un faible rendement. Sur les cétones aromatiques (Ar-CO-Ar), HCN ne s'additionne pas.



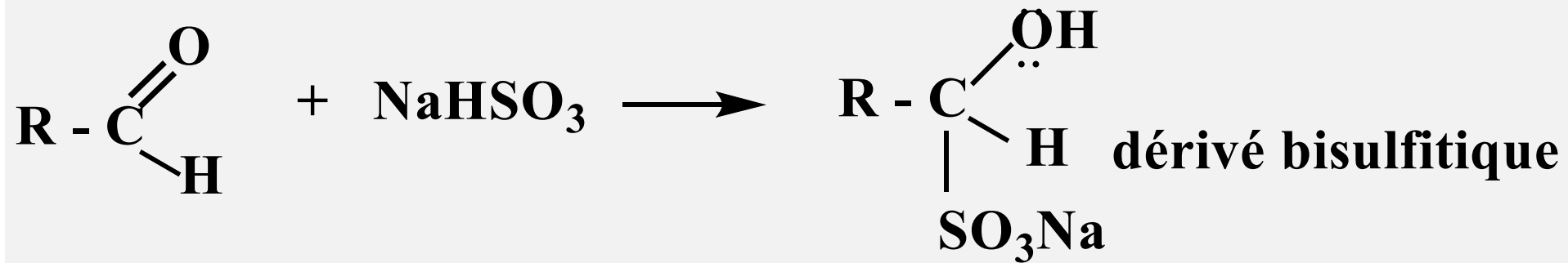
Les aldéhydes aromatiques dans les conditions de cette réaction forment des benzoïnes : **c'est la condensation benzoïne.**



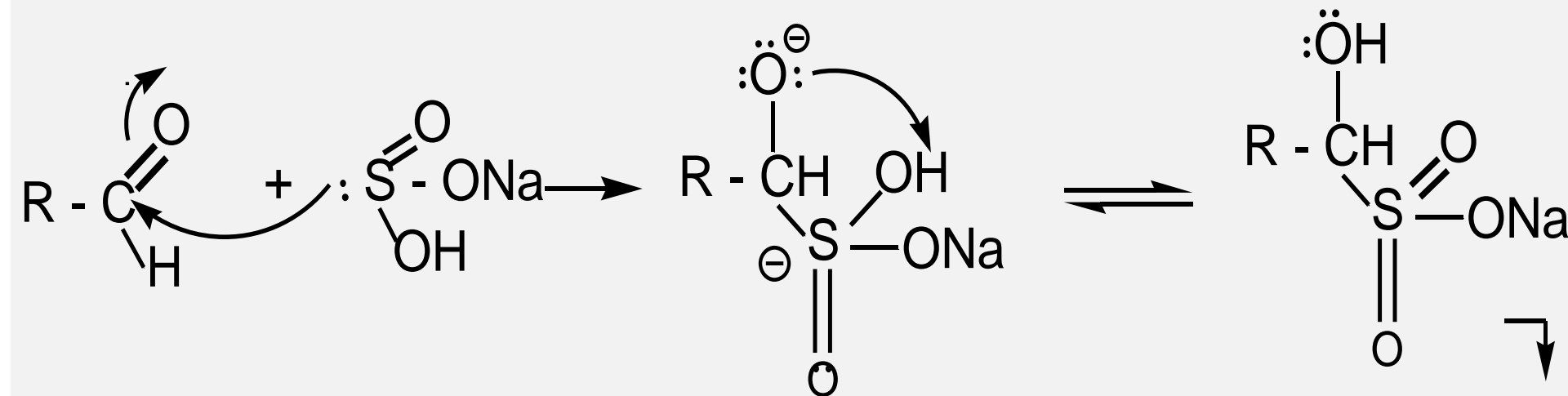
Mécanisme:



□ A_N des S-Nu

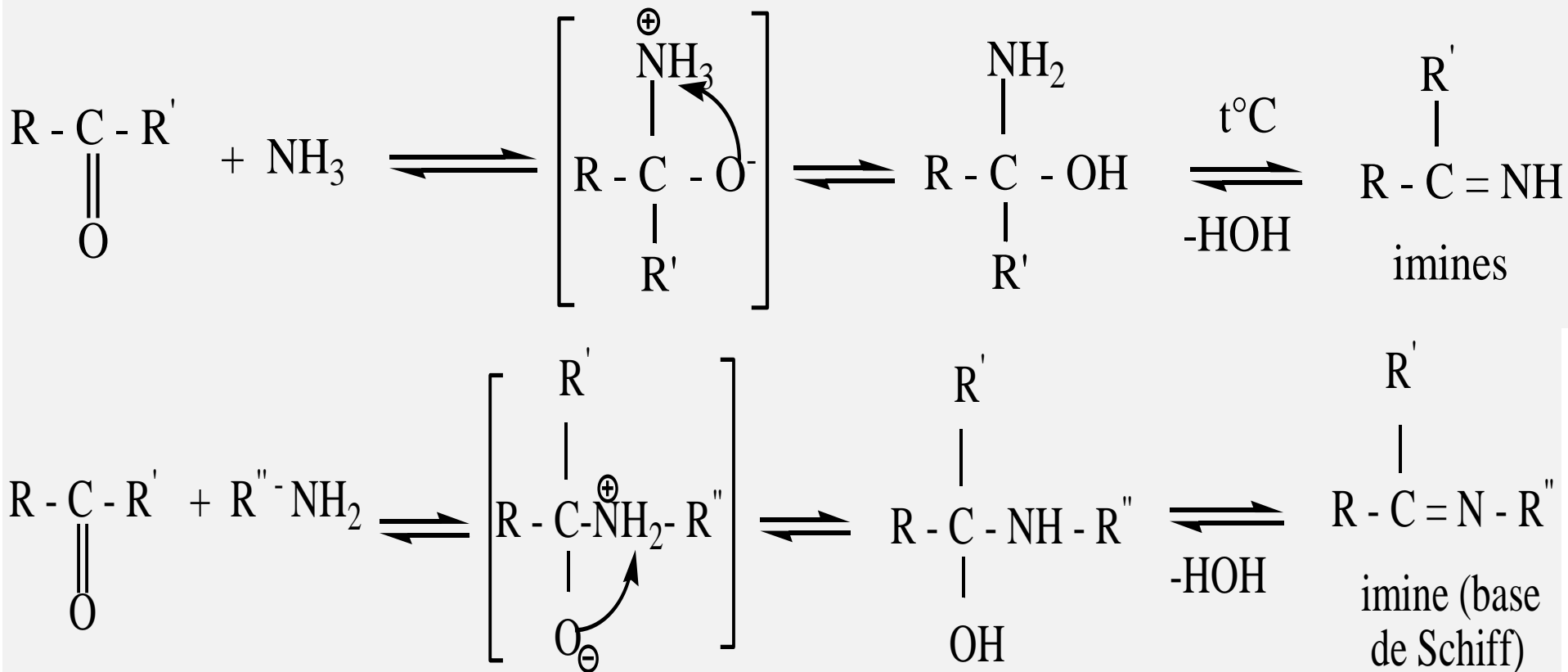


Cette réaction est utilisée pour extraire les composés carbonylés **des milieux complexes**, car **les** bisulfites sont des produits solides.

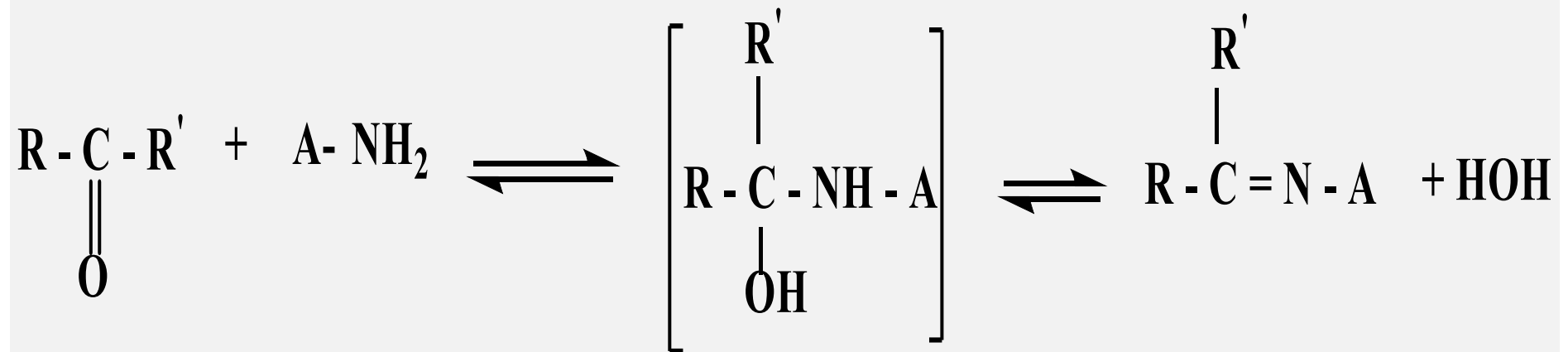


□ A_N d'amines et réactifs azotés divers

NH₃ et les amines primaires R-NH₂ donnent avec les aldéhydes et les cétones des **imines**, à la suite d'une addition sur le C=O conduisant dans un premier temps à un aminoalcool.



La même réaction est possible avec divers composés azotés de la forme **A-NH₂** selon le bilan :



A**réactif****produit**

HO -

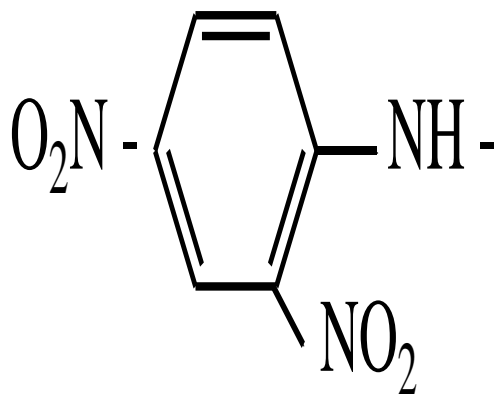
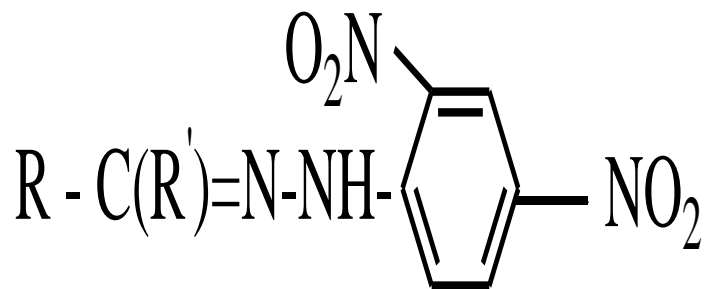
hydroxylamine

 $R - C(R')=N-OH$ (Oxime) $H_2N -$

hydrazine

 $R - C(R')=N-NH_2$ (hydrazone) $C_6H_5-NH -$

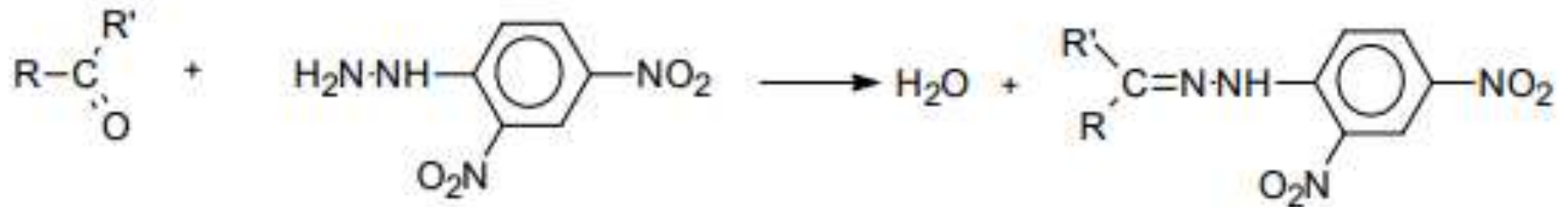
phénylhydrazine

 $R - C(R')=N-NH-C_6H_5$ (phénylhydrazone)2,4-dinitro
phénylhydrazine2,4-dinitro
phénylhydrazone

L'intérêt principal de ces réactions est de conduire à des dérivés généralement solides (cristallisés) et faciles à obtenir purs, très utiles pour contribuer à la caractérisation et à l'identification d'un aldéhyde ou d'une cétone par la détermination de leur **point de fusion**.

Composé carbonylé	t°_{fus} de la 2,4-dinitrophénylhydrazone
méthanal	166
éthanal	168
propanal	155
butanal	123
2-méthylpropanal	187
hexanal	107
heptanal	108
aldéhyde benzoïque	237
aldéhyde salicylique	252
propanone (acétone)	128
butanone	115
pentan-2-one	144
3-méthylbutan-2-one	120
pentan-3-one-	156
cyclopentanone	146
cyclohexanone	162

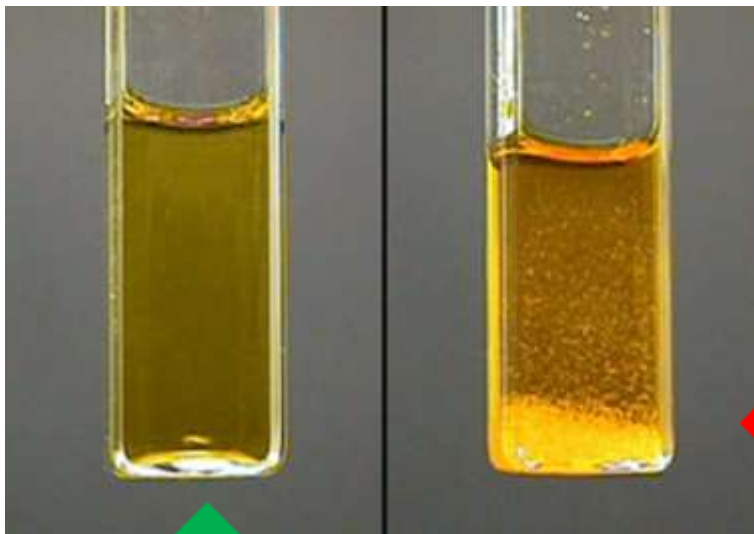
Test au 2,4-DNPH (Réactif de BRADY)



aldéhyde (R' = H)
ou cétone

2,4-dinitrophénylhydrazine

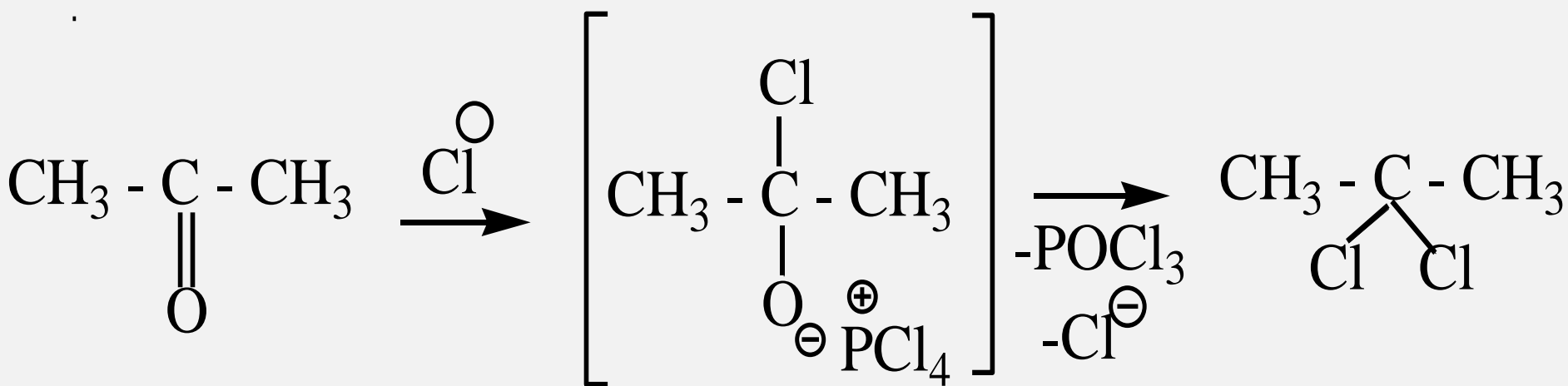
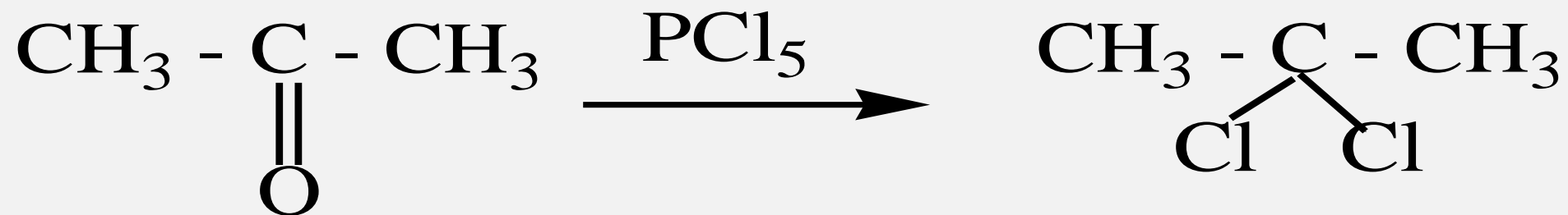
2,4-dinitrophénylhydrazone



Témoin

Formation de précipité coloré
indique un test positif donc
présence de C=O

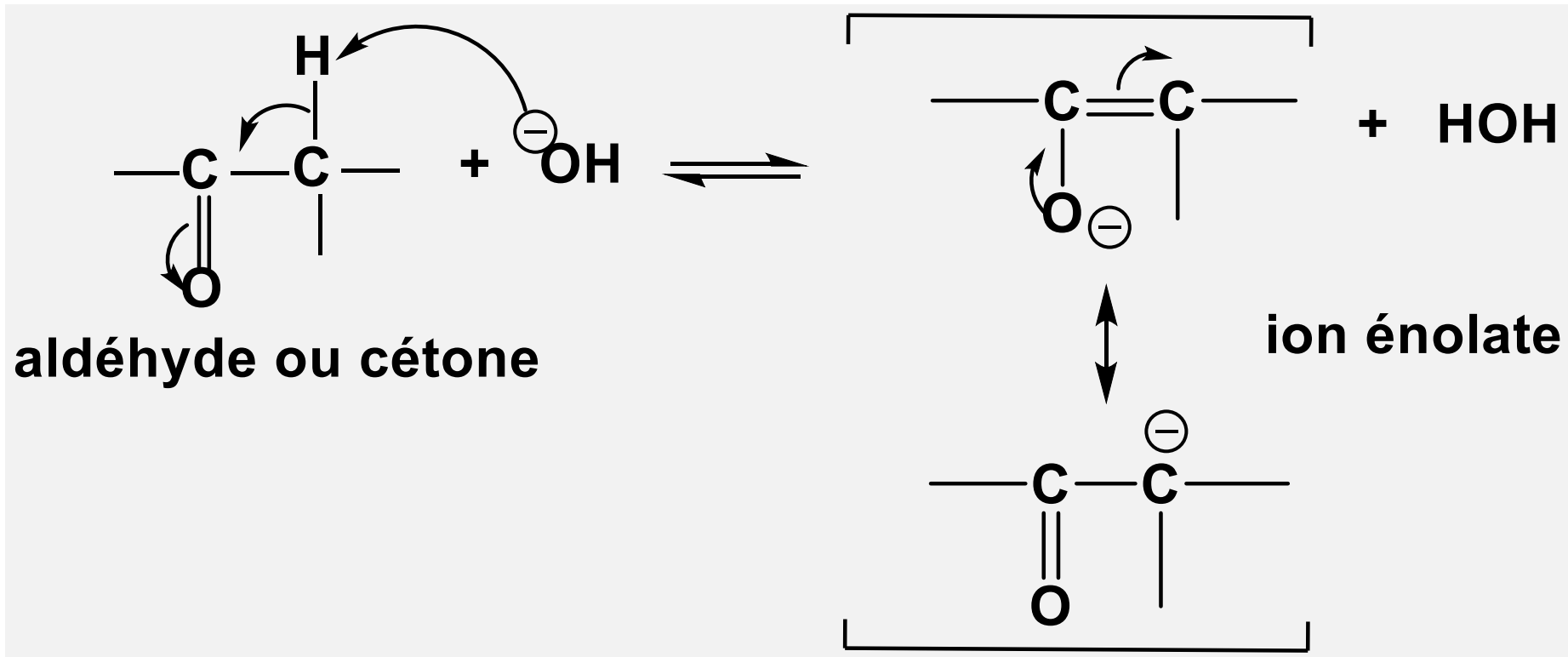
□ Réaction avec PCl_5



□ Réaction avec les organomagnésiens (Voir
Dérivés halogénés)

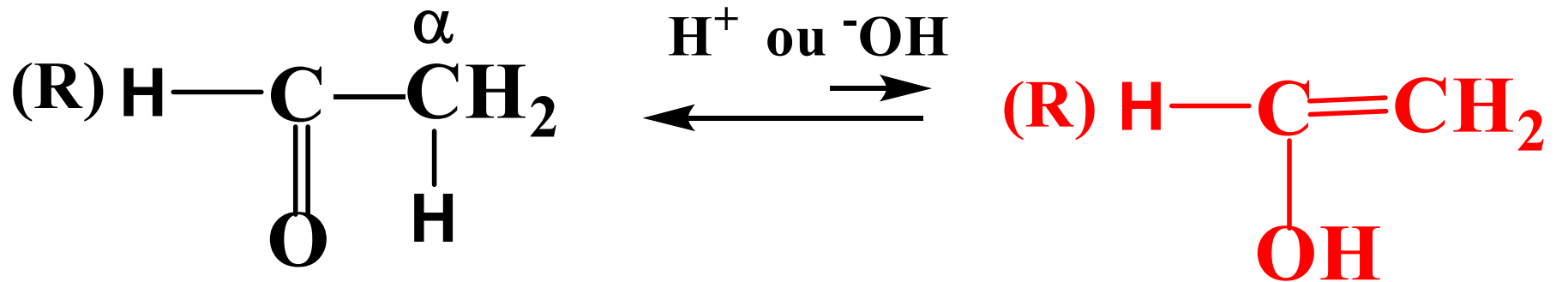
☐ Réactions liées à la mobilité de H en position α de C=O:

Les atomes d'H portés par un C en α du C=O sont labiles (acides) et peuvent être arrachés par une base (OH^- , RO^- , NH_2^-).



○ Equilibre oxo-énolique (tautomérie) : **isomérisation particulière**

Les aldéhydes et cétones en milieu acide ou basique peuvent exister sous deux formes *tautomères* en équilibre l'une avec l'autre : la forme **oxo** et **énolique**. Ils sont dits énolisables.

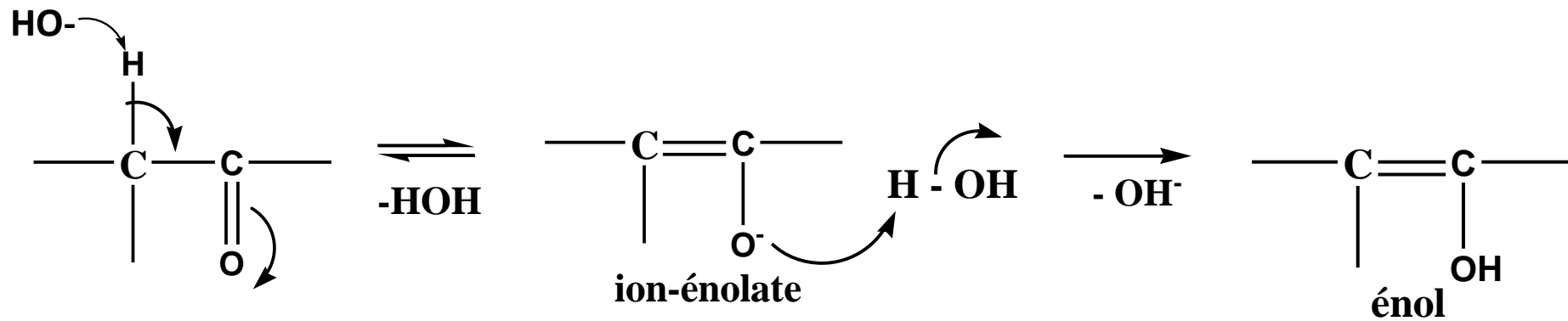


forme oxo, 99,9%
(aldéhyde ou cétone)

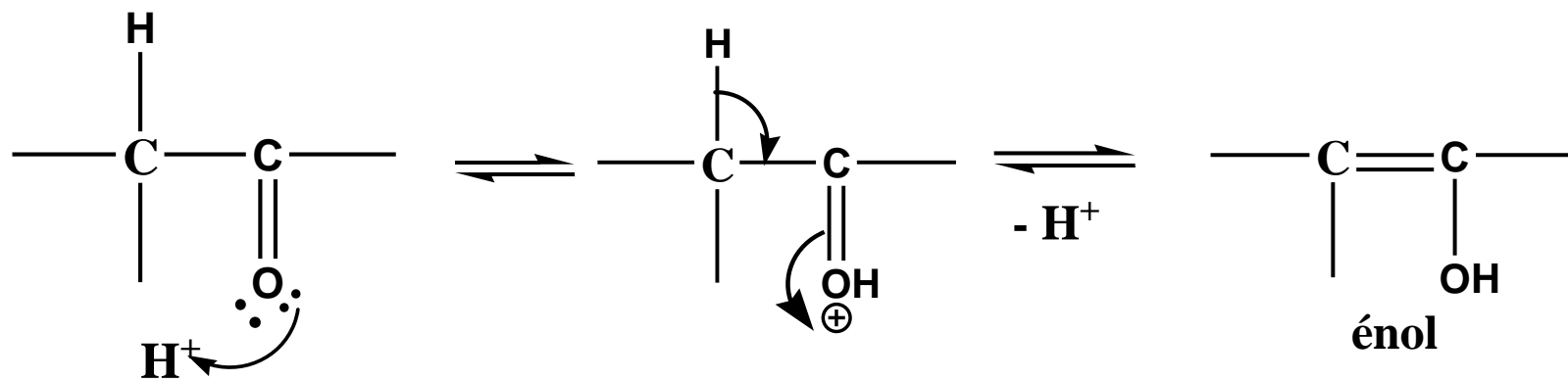
Plus stable

forme énolique
(énol)

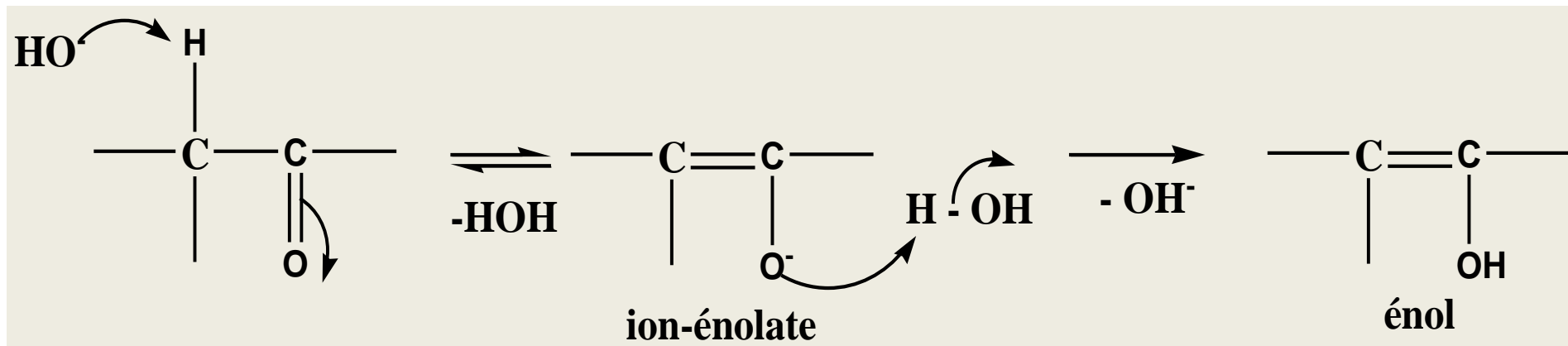
En OH^-



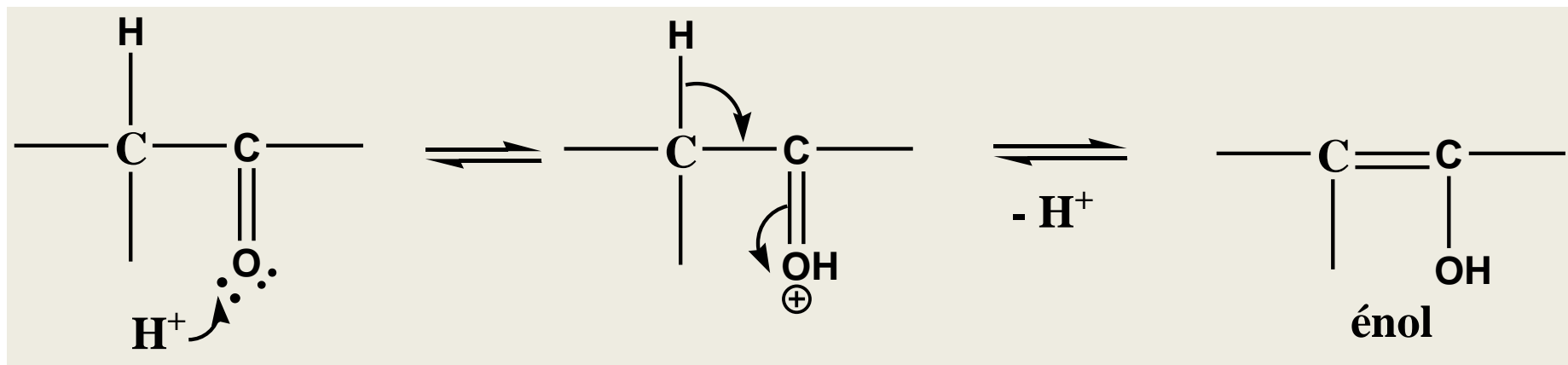
En H^+



En OH^-



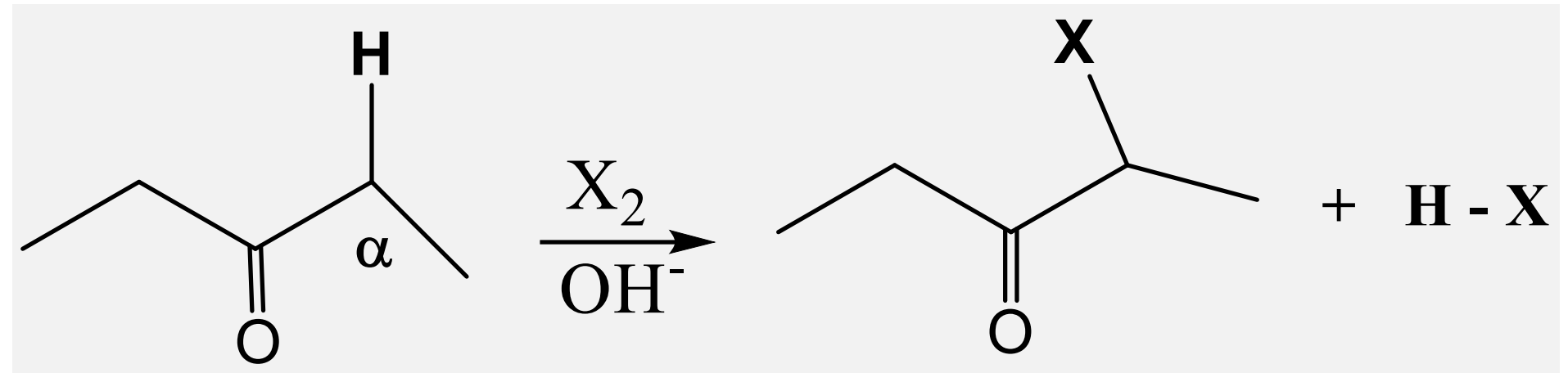
En H^+



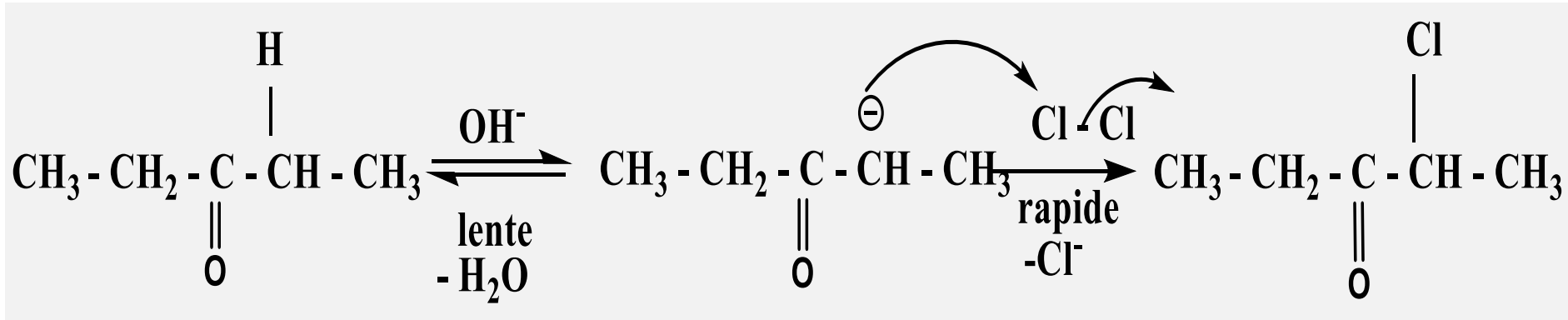
○ Halogénéation

Il s'agit de substituer un ou plusieurs H en α de CO par un ou plusieurs halogènes. Cette réaction peut se faire en milieu basique ou acide. Les résultats seront différents.

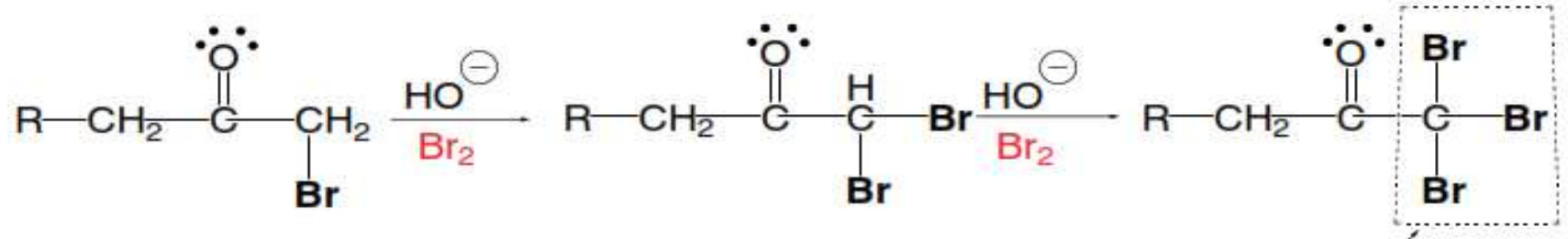
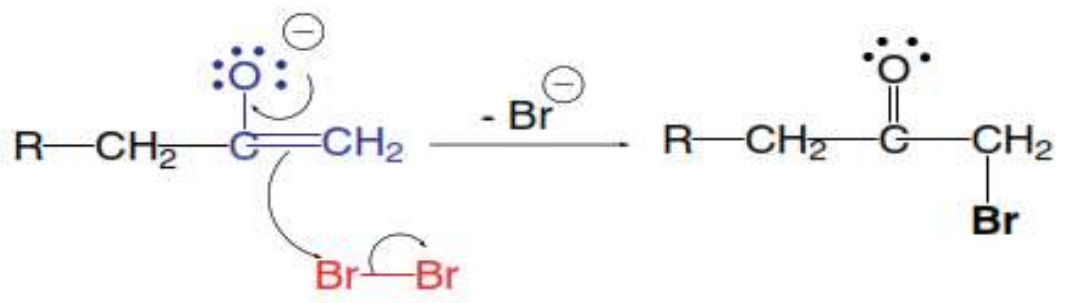
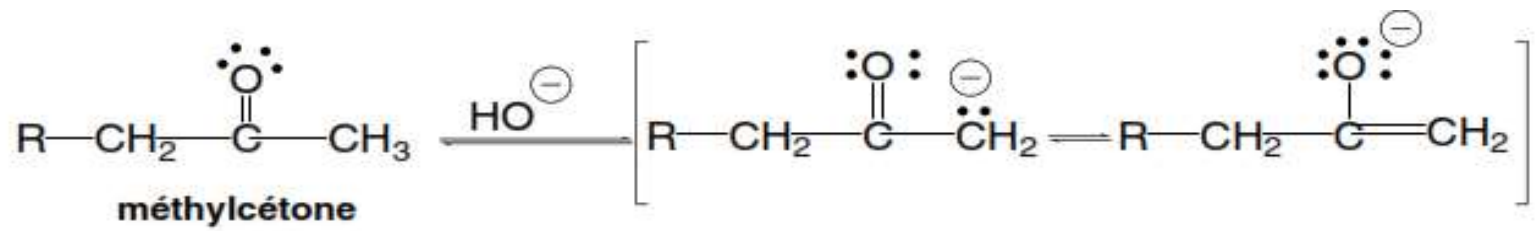
■ En milieu OH^-



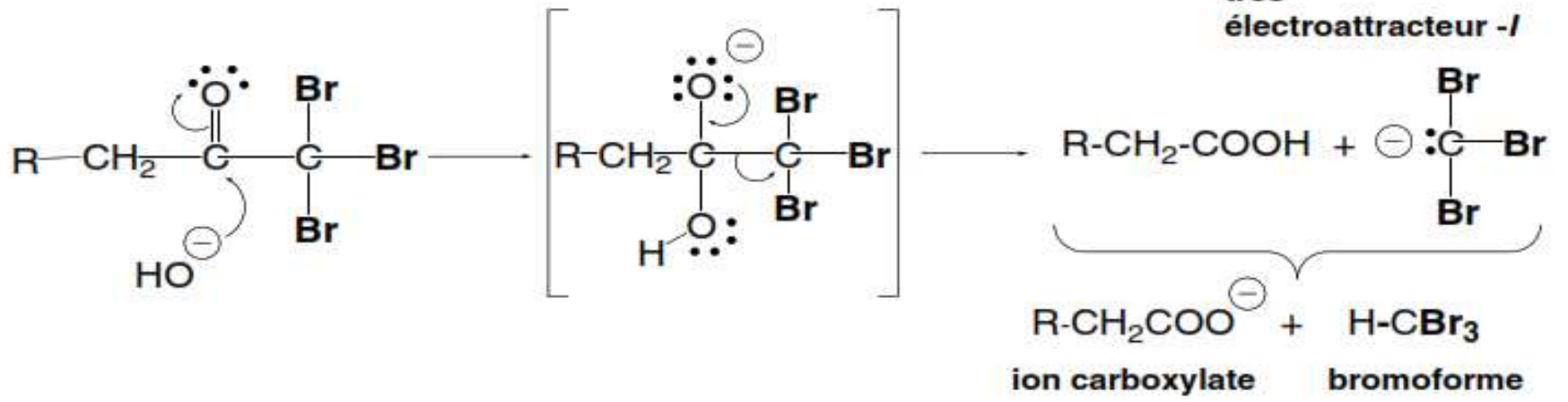
Mécanisme



Si la cétone est méthylée, tous les 3 H_α peuvent être substitués pour donner $\text{R-CH}_2\text{COCX}_3$. Cette réaction appelée **haloforme (réaction de LIEBEN)** est un test caractéristique des cétones méthylées.

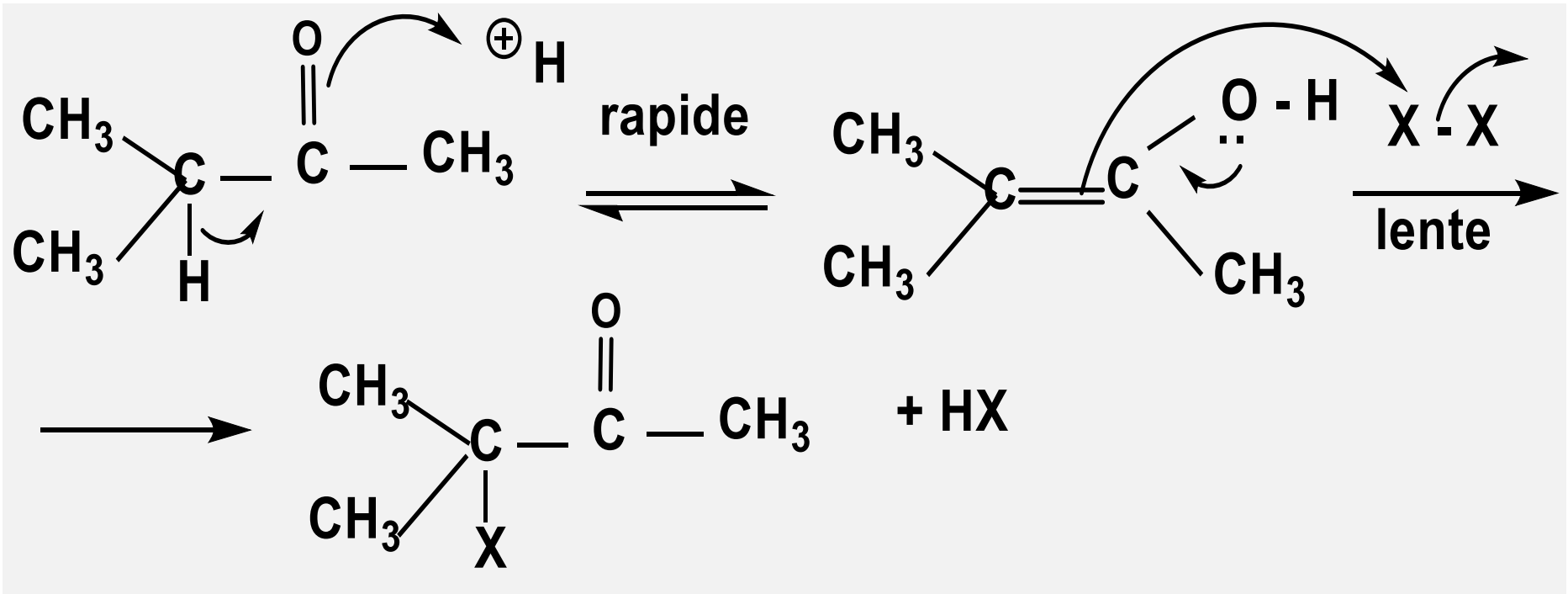


groupe très électroattracteur -/



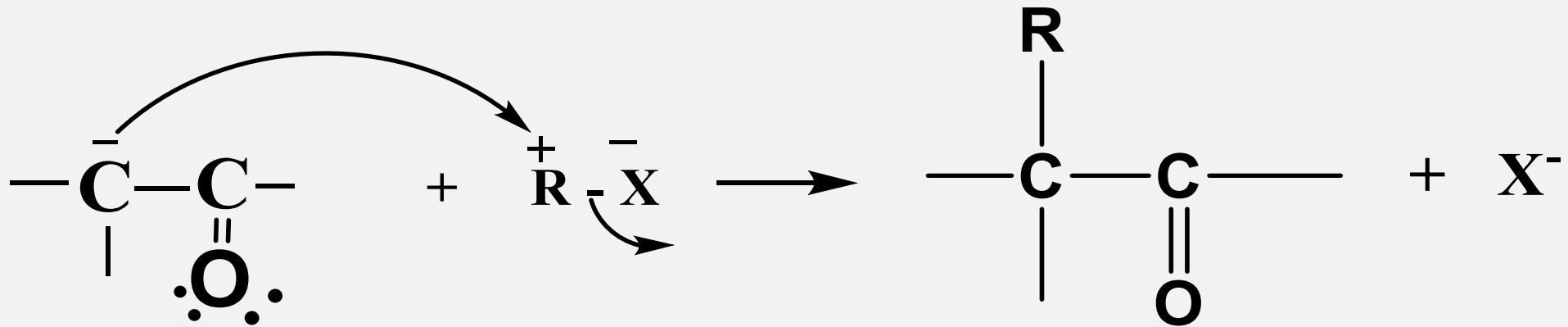
• En milieu H^+

L'halogénéation ne se fait qu'une seule fois. L'addition de X_2 se fait sur l'énol le plus stable.

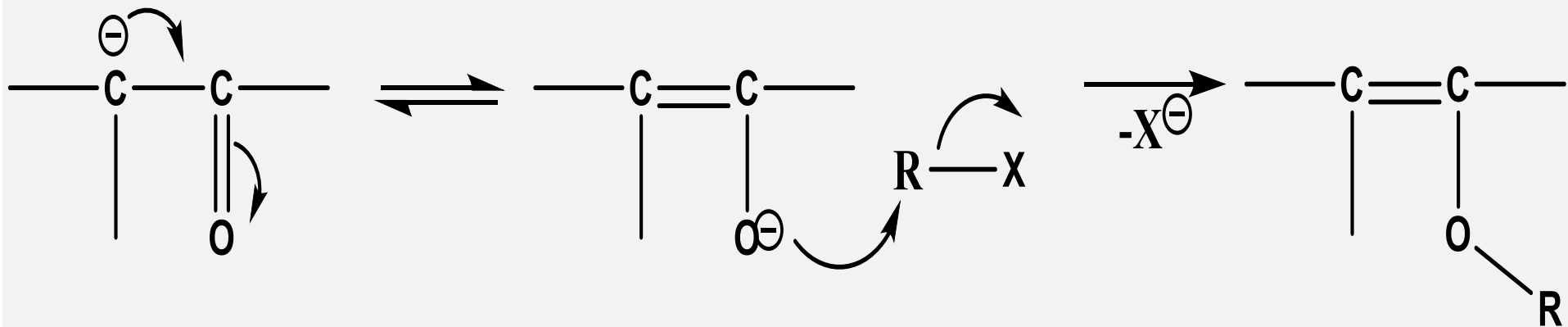


○ C-alkylation en α : SN2

L'ion énolate formé est un Nu^- et peut donner des réactions de substitution avec des dérivés halogénés.



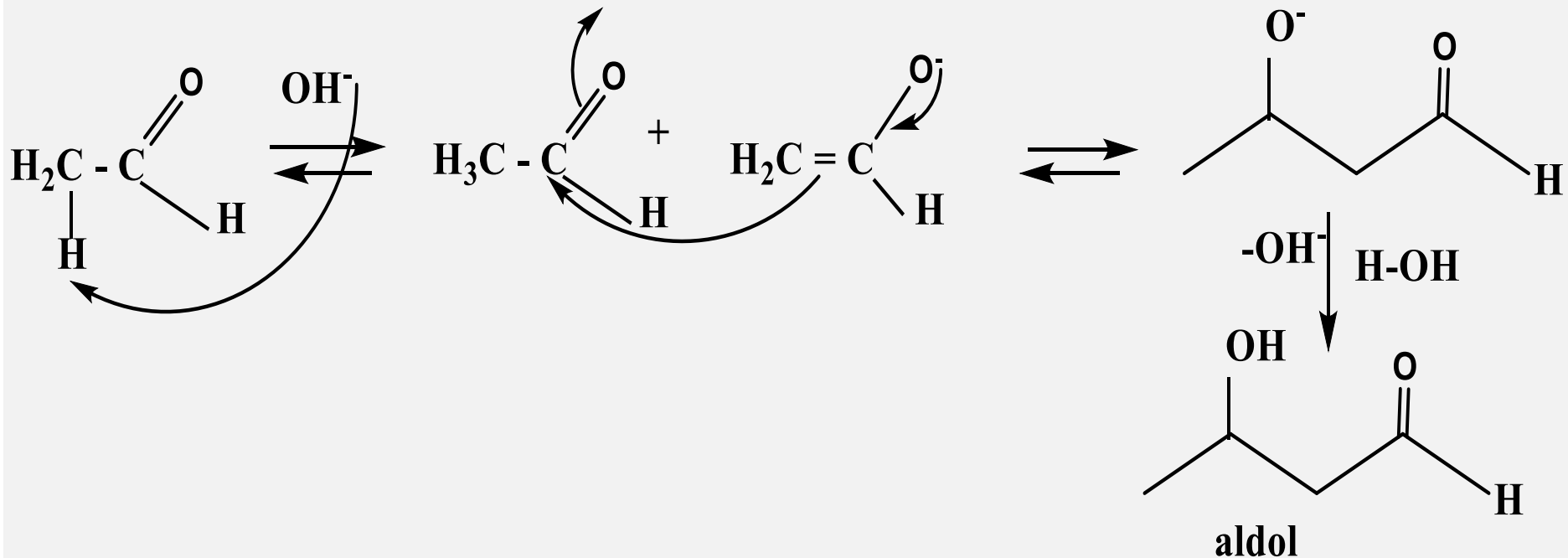
○ O-alkylation



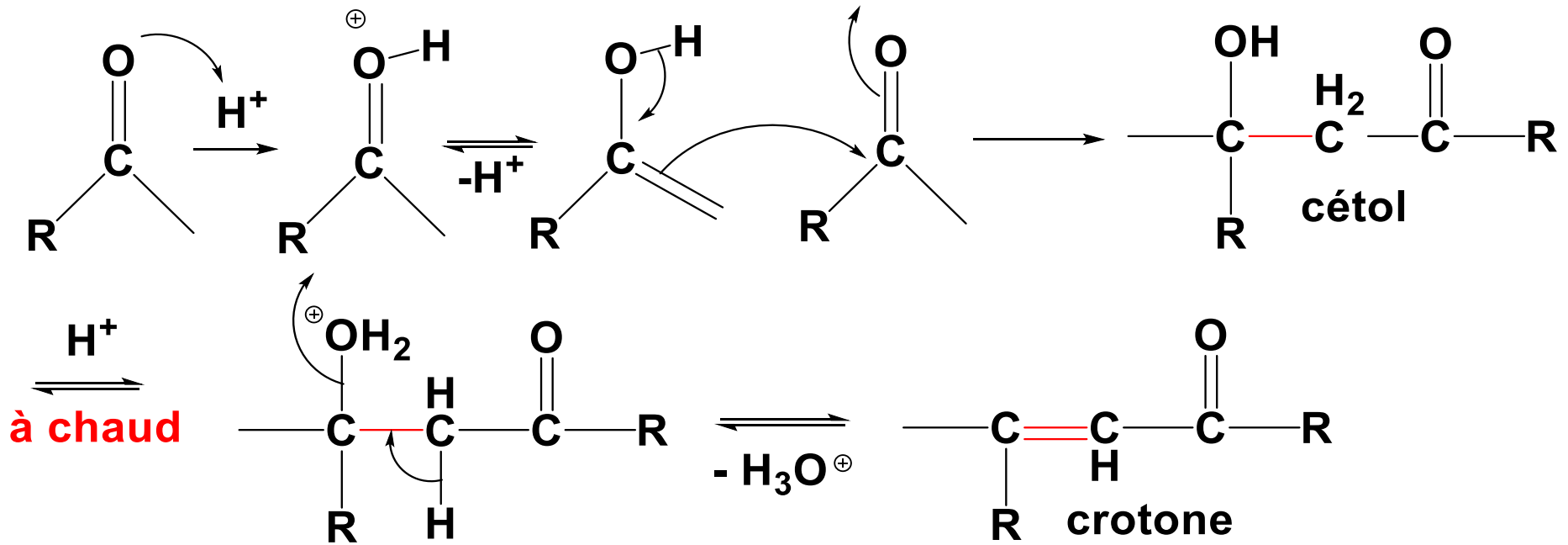
□ Aldolisation – Cétolisation - Crotonisation

La réaction d'aldolisation-crotonisation est une réaction d'autocondensation en milieu OH^- ou H^+ qui permet la formation d'une liaison **C-C**.

Mécanisme en OH^- :



Mécanisme en H^+

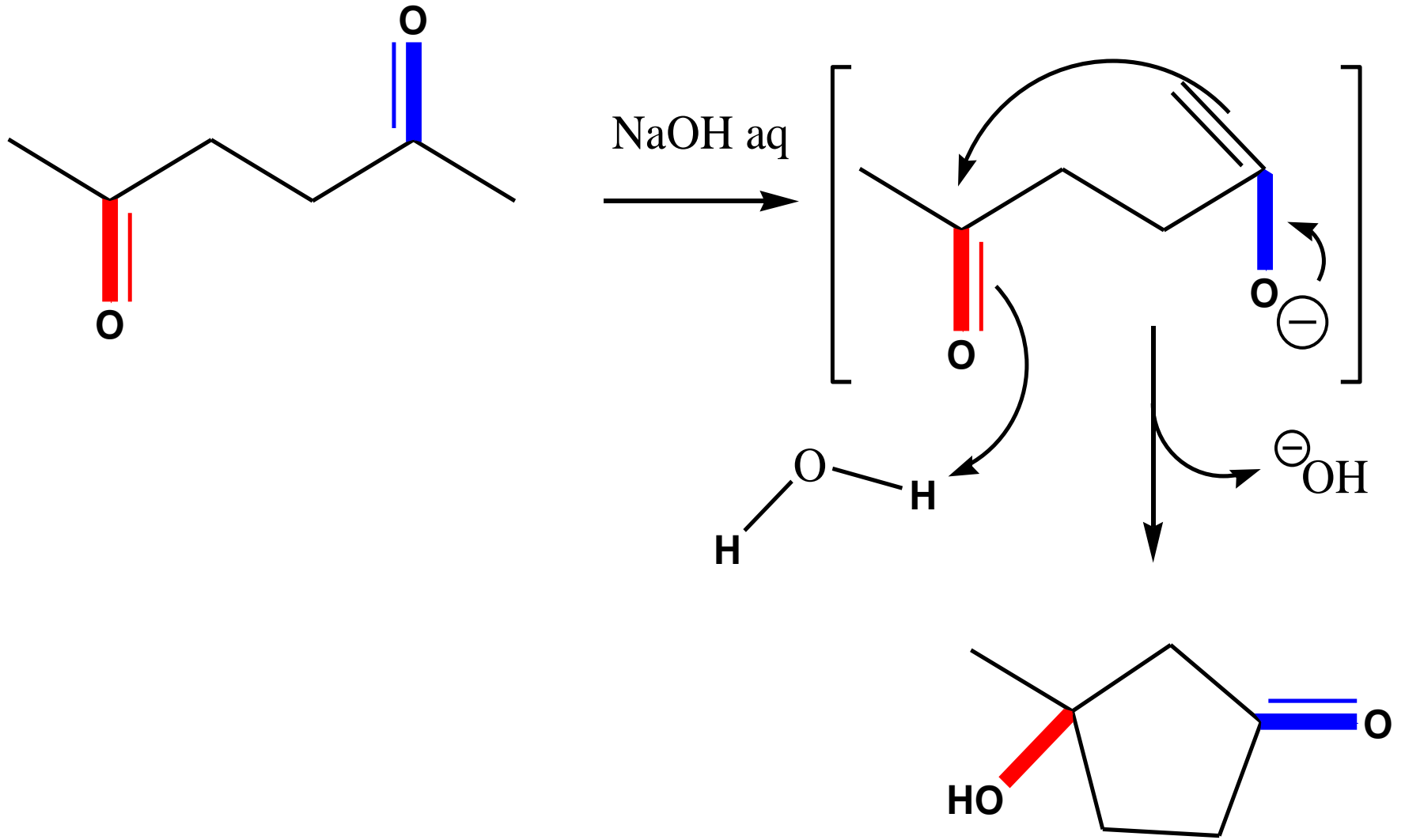


En H^+ à chaud, l'aldol (ou le cétol) obtenu se déshydrate en donnant un produit de crotonisation (crotonone). La double liaison qui se forme doit être toujours conjuguée avec la double liaison de la fonction carbonyle.

INTERÊT

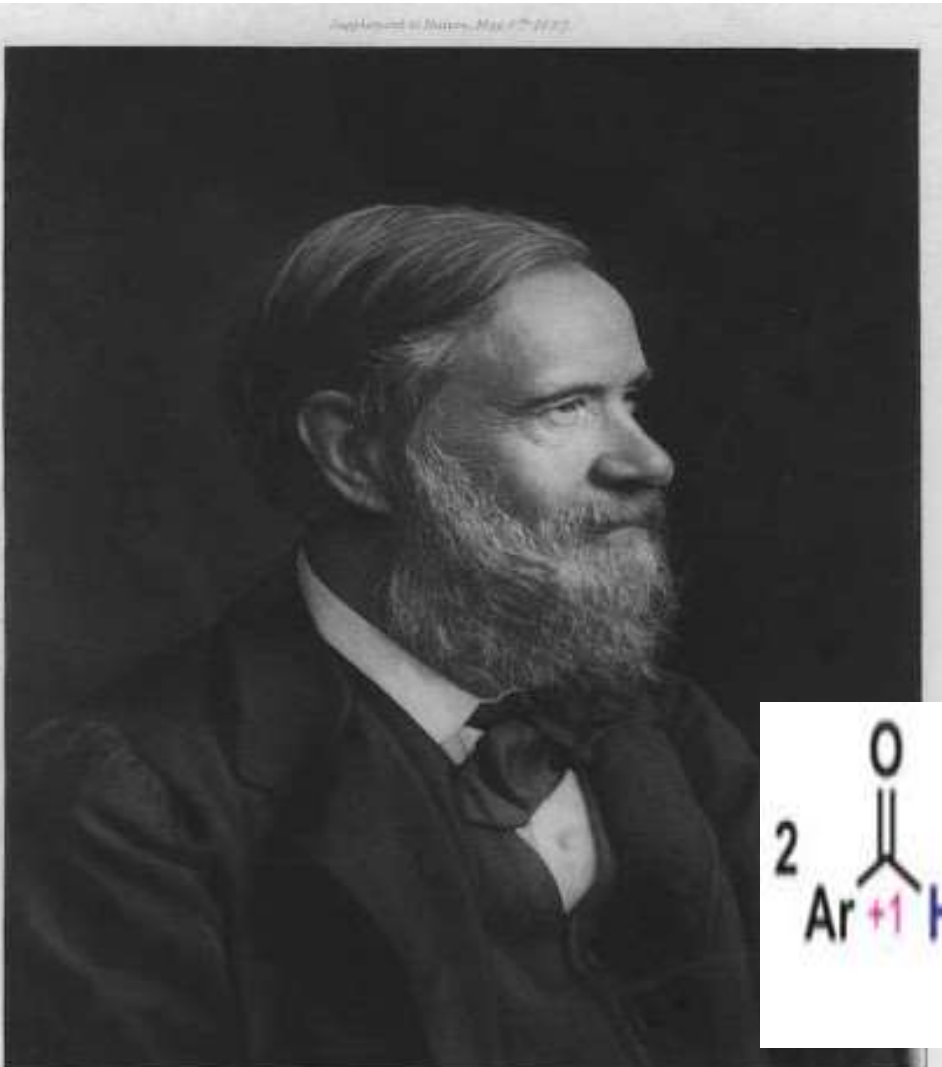
L'aldolisation est utilisée à grande échelle dans la production de produits chimiques et dans l'industrie pharmaceutique pour l'obtention de produits optiquement purs

Remarque : L'aldolisation/cétolisation peut-être intramoléculaire



Produit de cétolisation cyclique

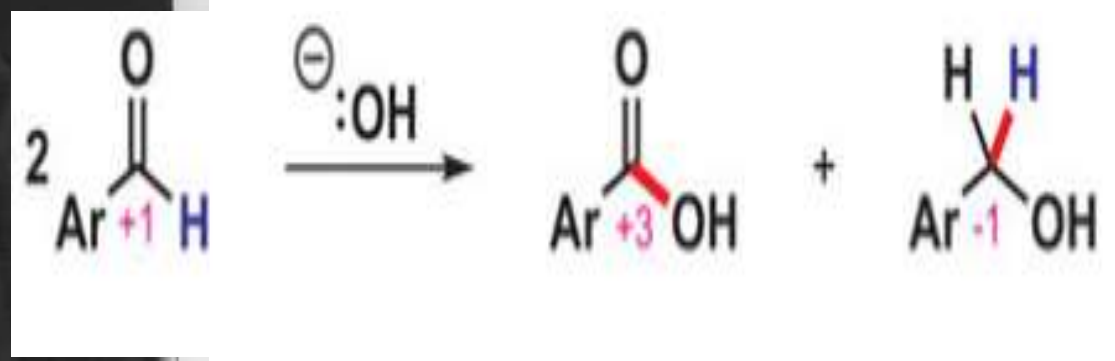
□ Réaction de CANNIZZARO



Stanislas CANNIZZARO
(1826-1910)

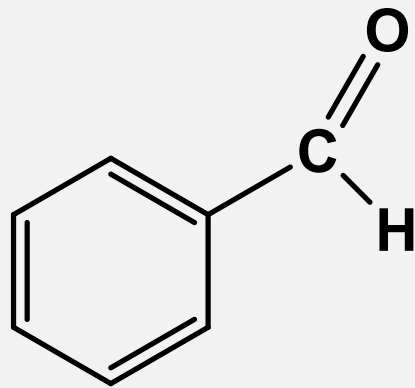
Chimiste Italien

Prof. des universités

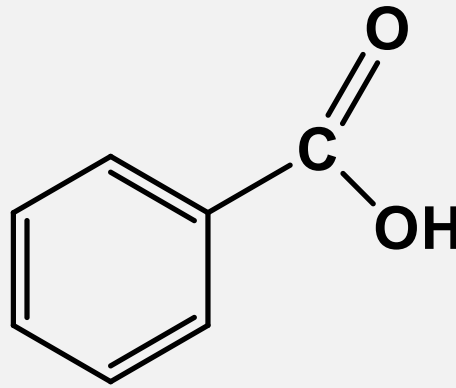


Stanislas Cannizzaro

C'est une réaction de **dismutation** (**auto oxydo-réduction**) qui se produit en milieu basique lorsque l'aldéhyde n'est pas énoalisable (absence de H-acides sur le C_{α} . **OH^{-} joue le rôle d'un nucléophile.**

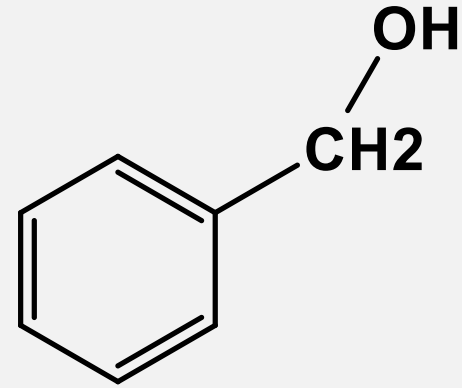


benzaldéhyde



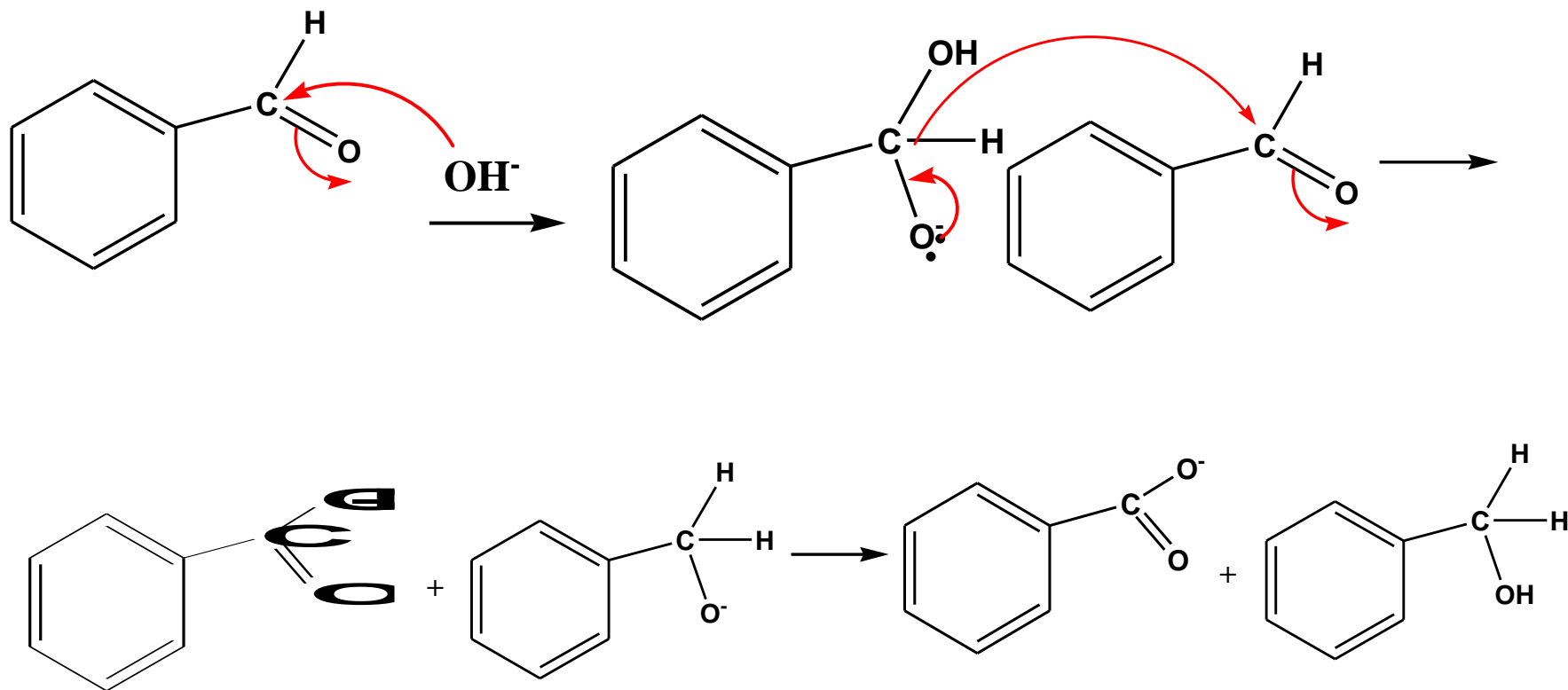
acide benzoïque

+



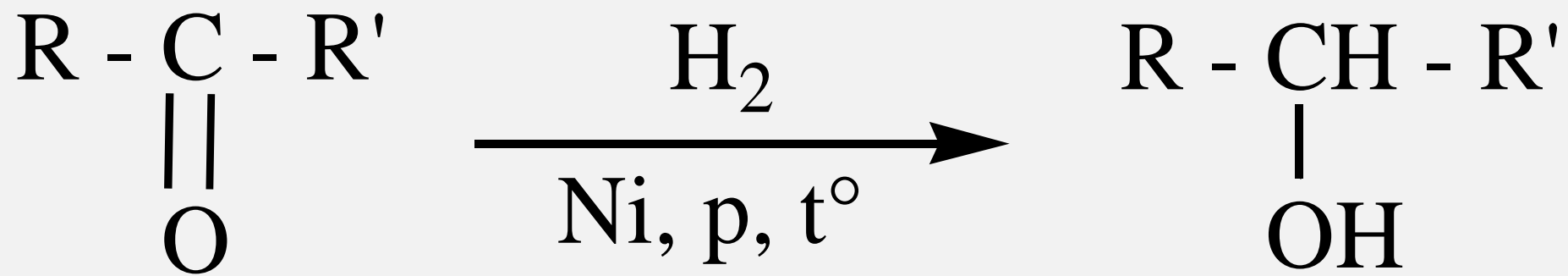
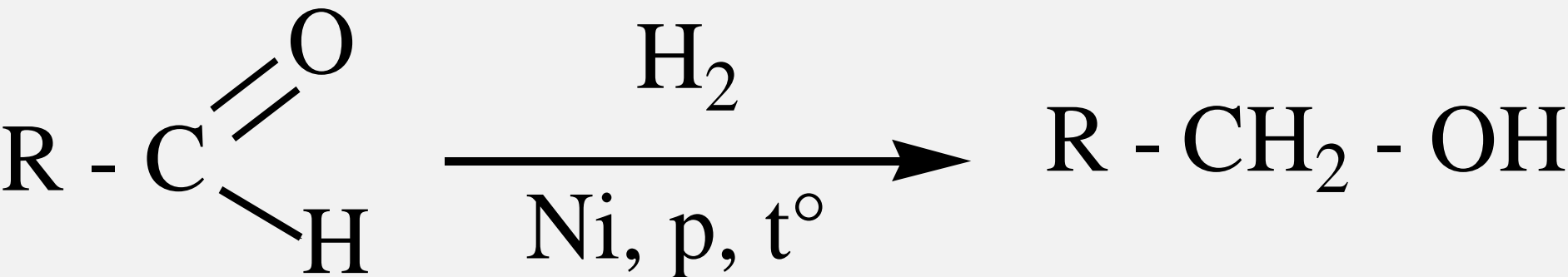
alcool benzylique

Mécanisme



□ Réduction

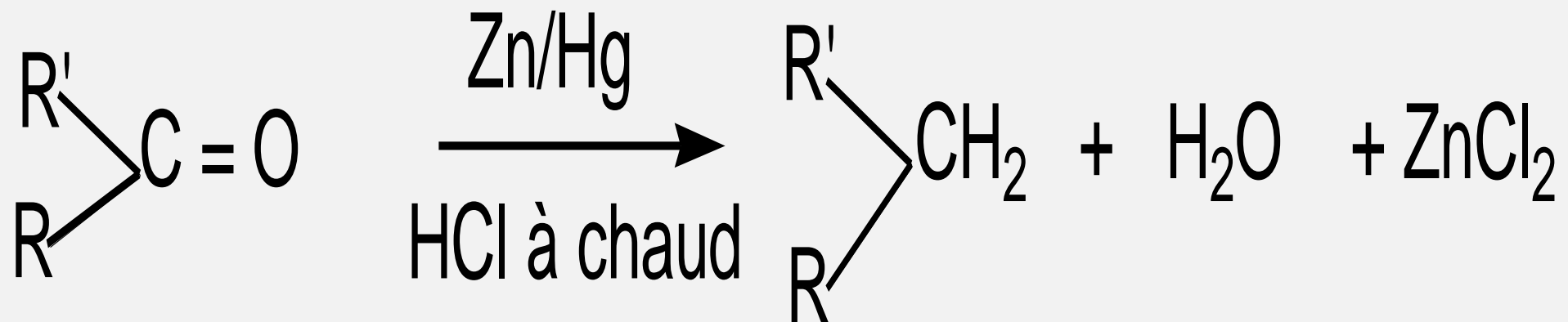
○ Réduction par H₂



□ Réduction du carbonyle en méthylène

○ Réduction de CLEMMENSEN (1913)

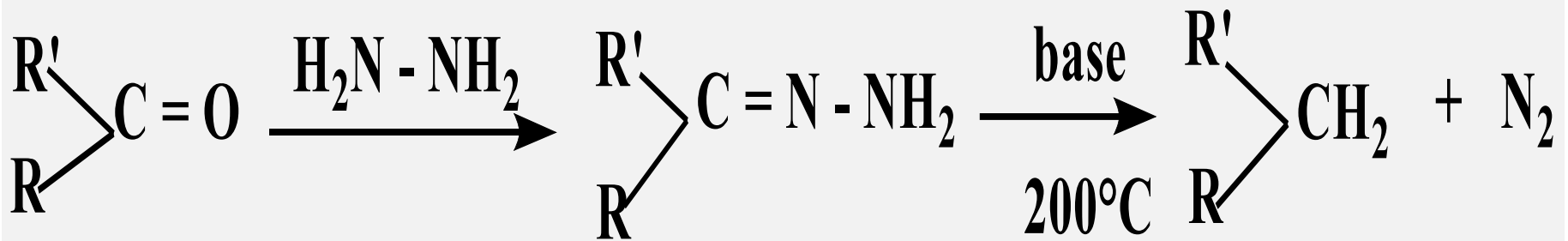
Cette réaction consiste à chauffer un composé carbonylé avec du Zn amalgamé au Hg dans une solution de HCl bouillant.

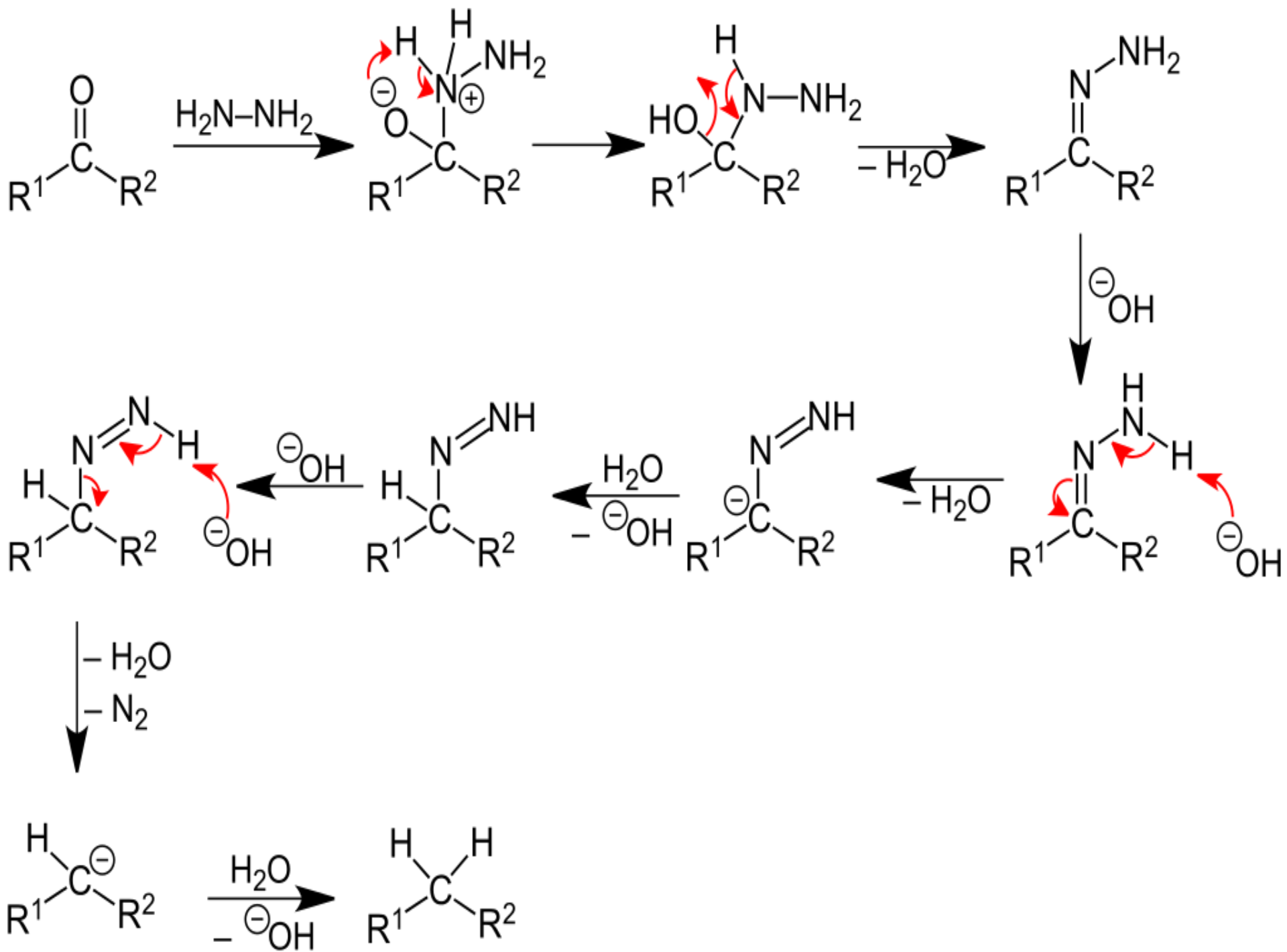


Le mécanisme de cette réduction n'a pas encore été élucidé complètement.

○ Réduction de WOLFF-KISHNER (1911-1912)

C'est une réduction de cétones passant par l'intermédiaire d'une hydrazine.

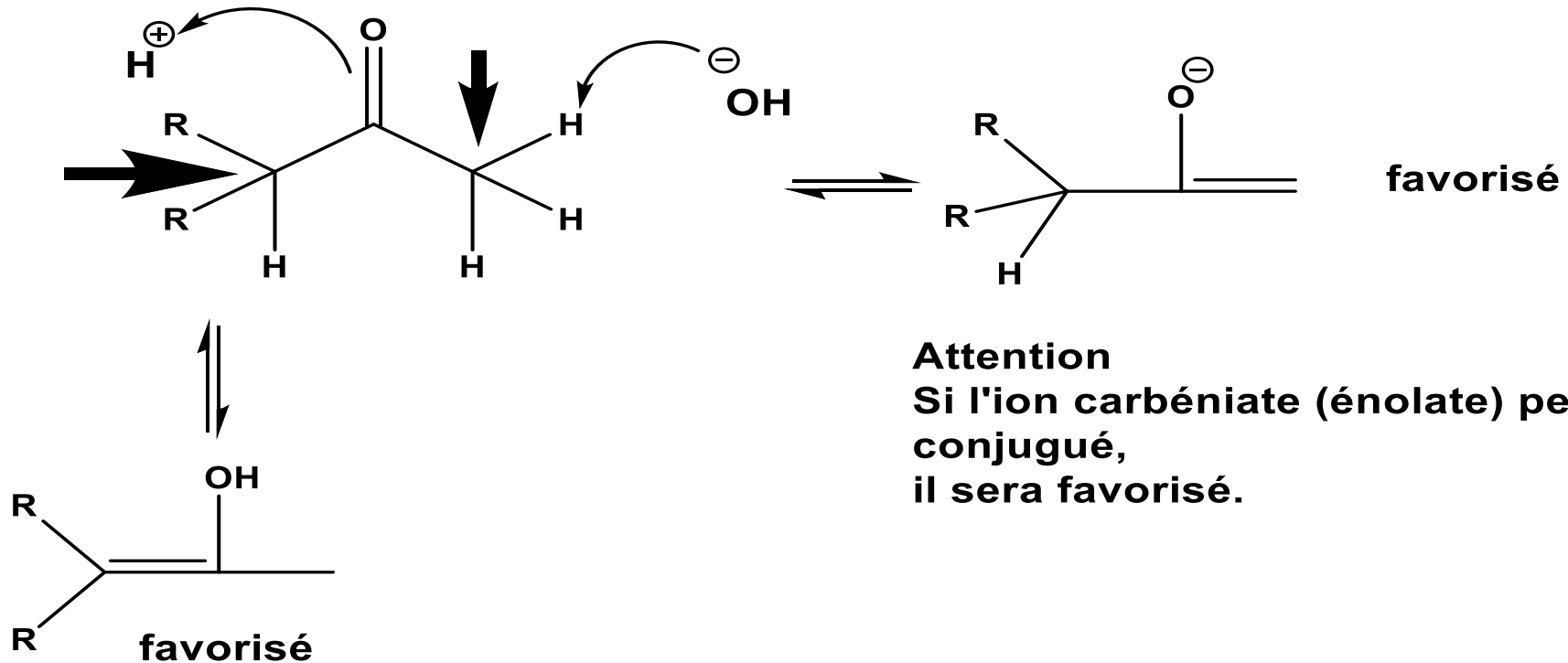




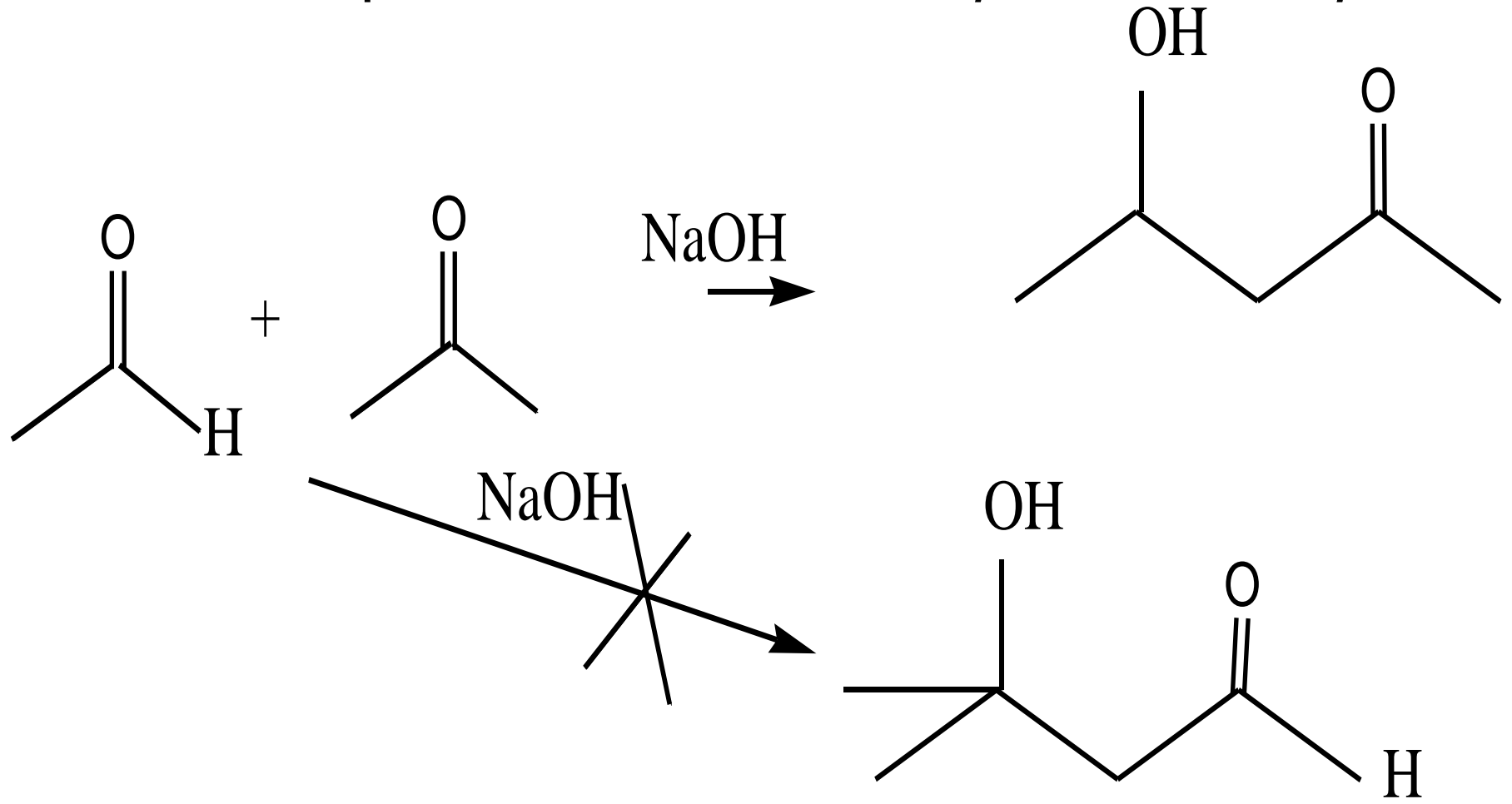
FIN

BONNE CHANCE !

NB : Régiosélectivité de la formation de l'énolate dans le cas d'une cétone

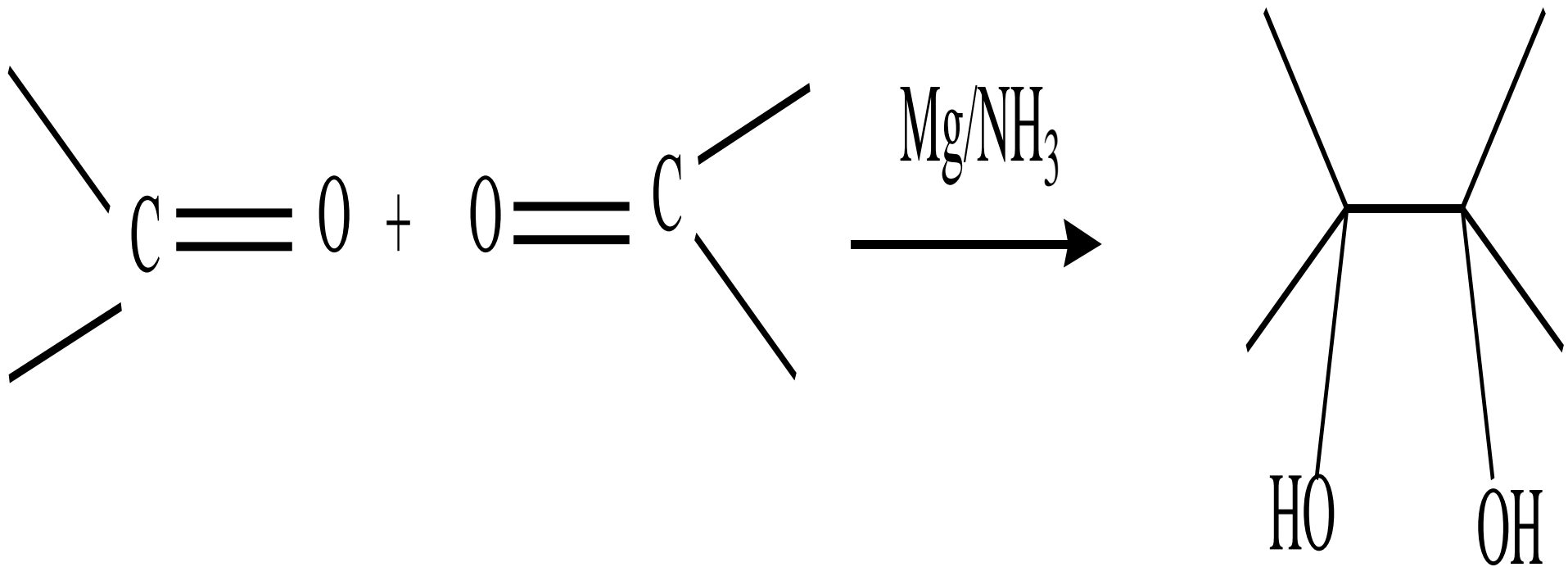


Dans une condensation mixte (entre un aldéhyde et une cétone), c'est toujours le carbanion de la cétone qui se forme et attaque la fonction carbonyle de l'aldéhyde.

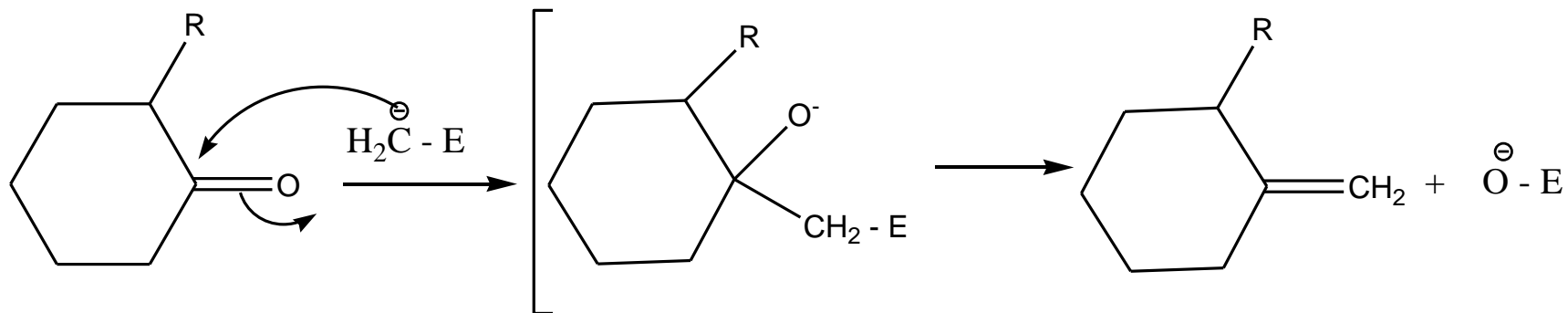
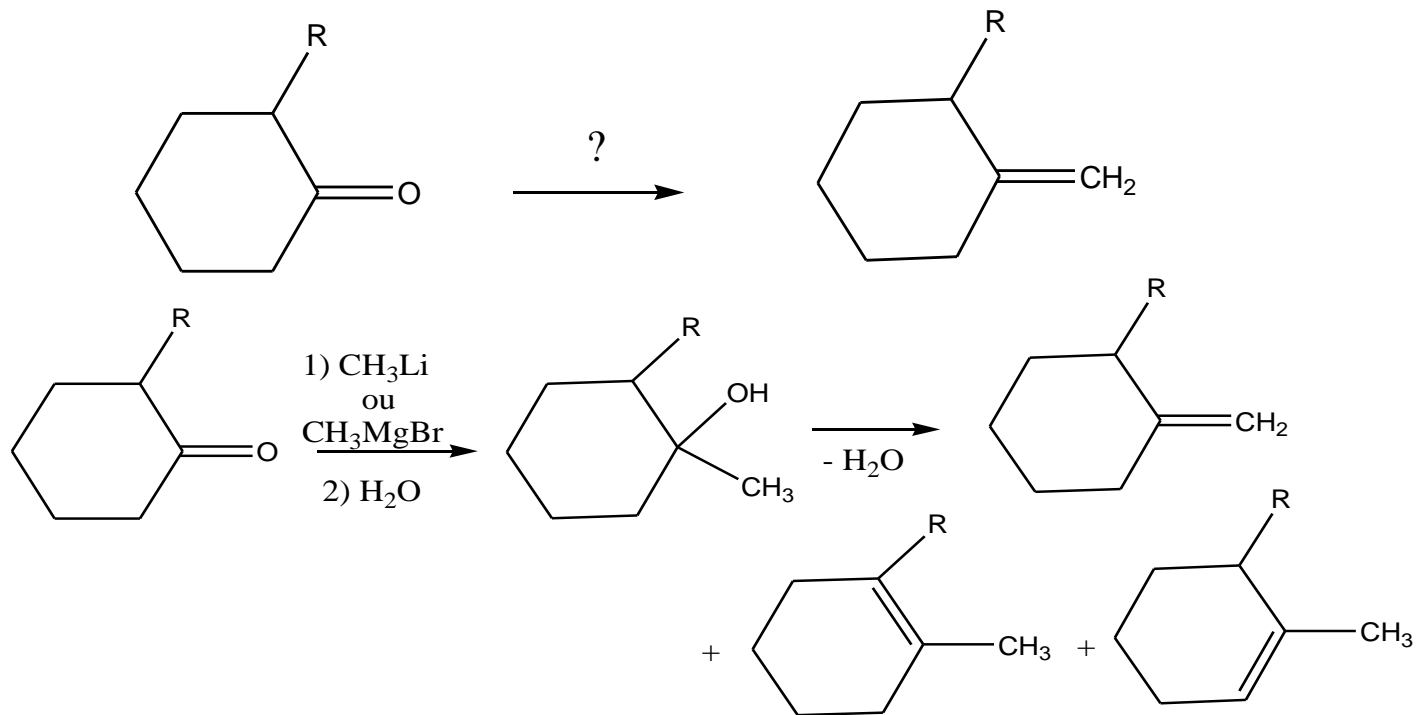


○ Réduction par les métaux

C'est une réaction de duplication avec formation d'un diol.

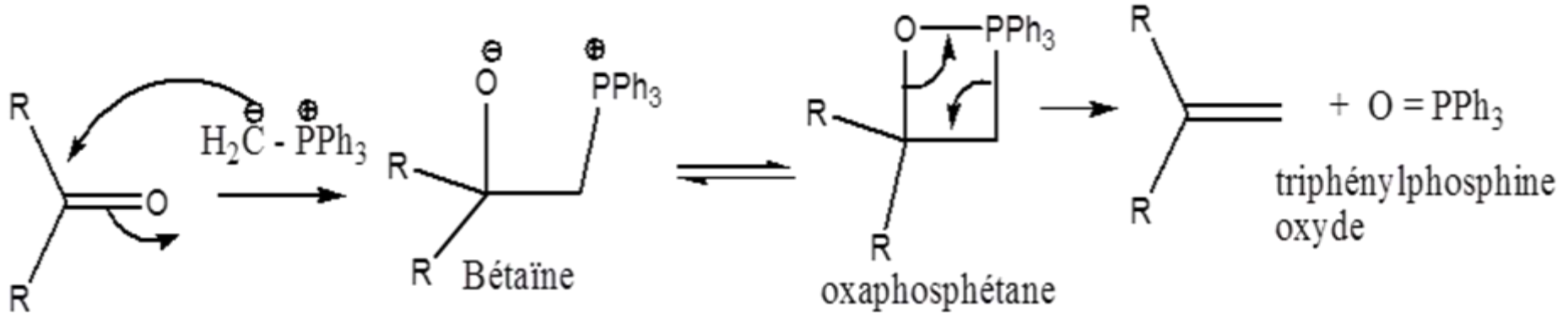


REACTIONS D'OLEFINATION

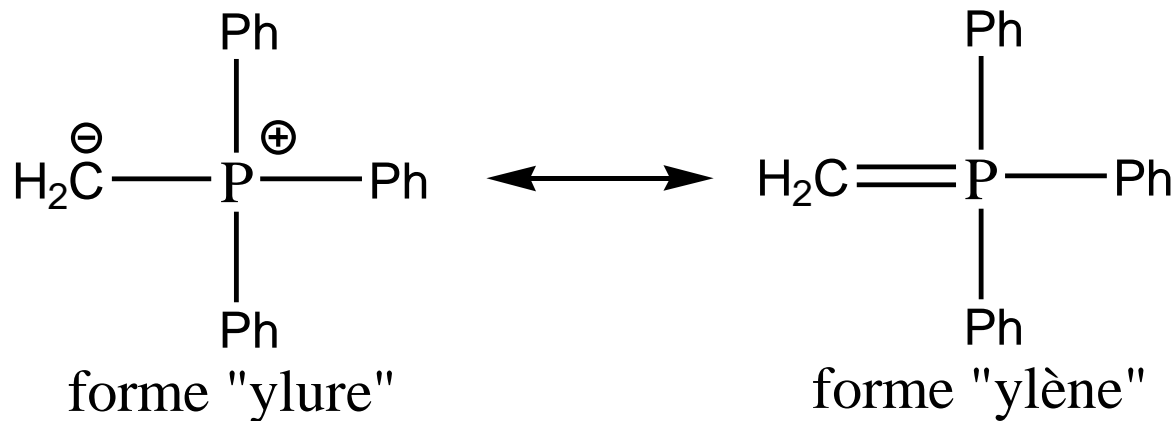


REACTION DE WITTIG

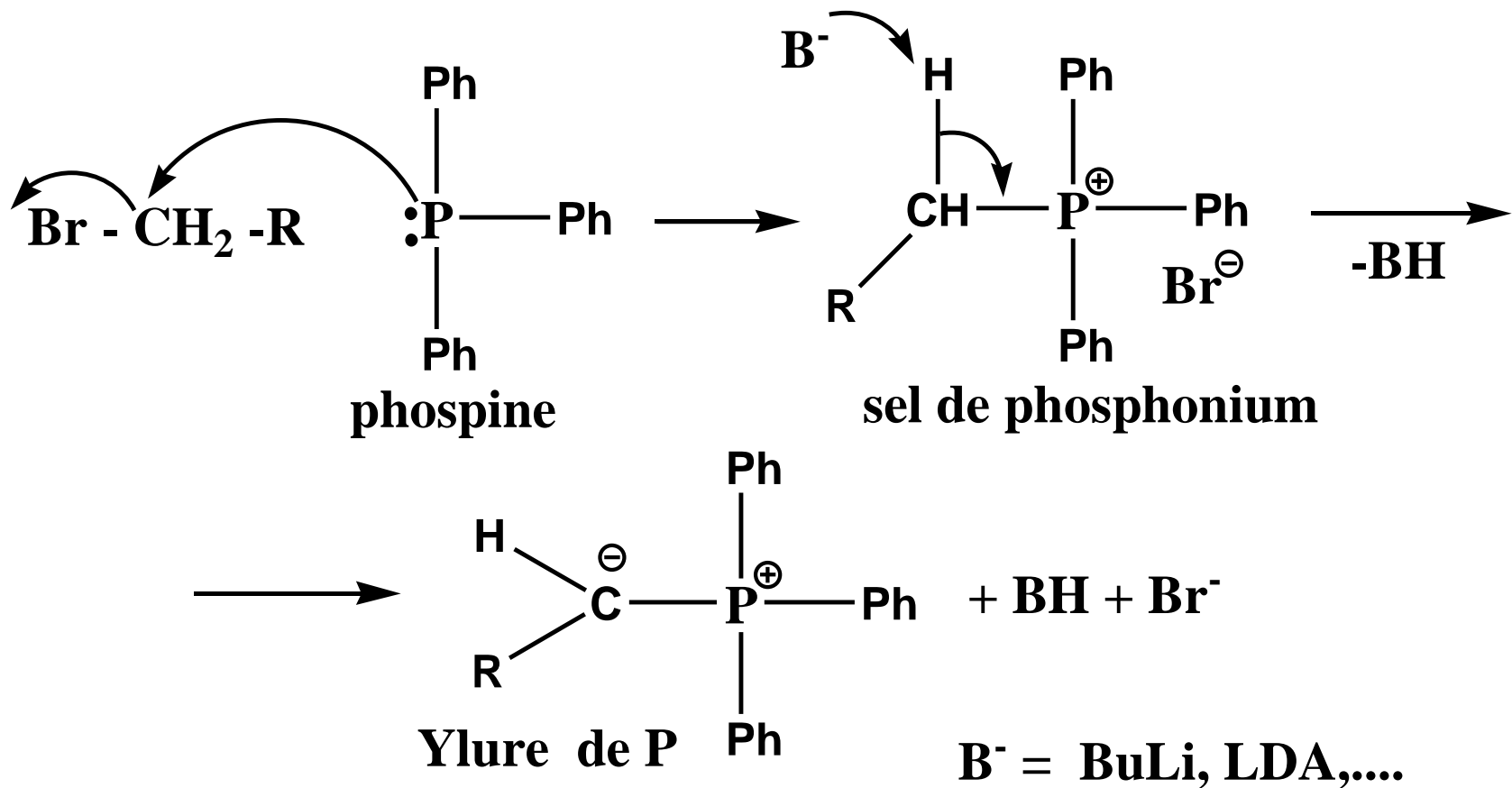
Le mécanisme de la réaction de Wittig est assez classique.

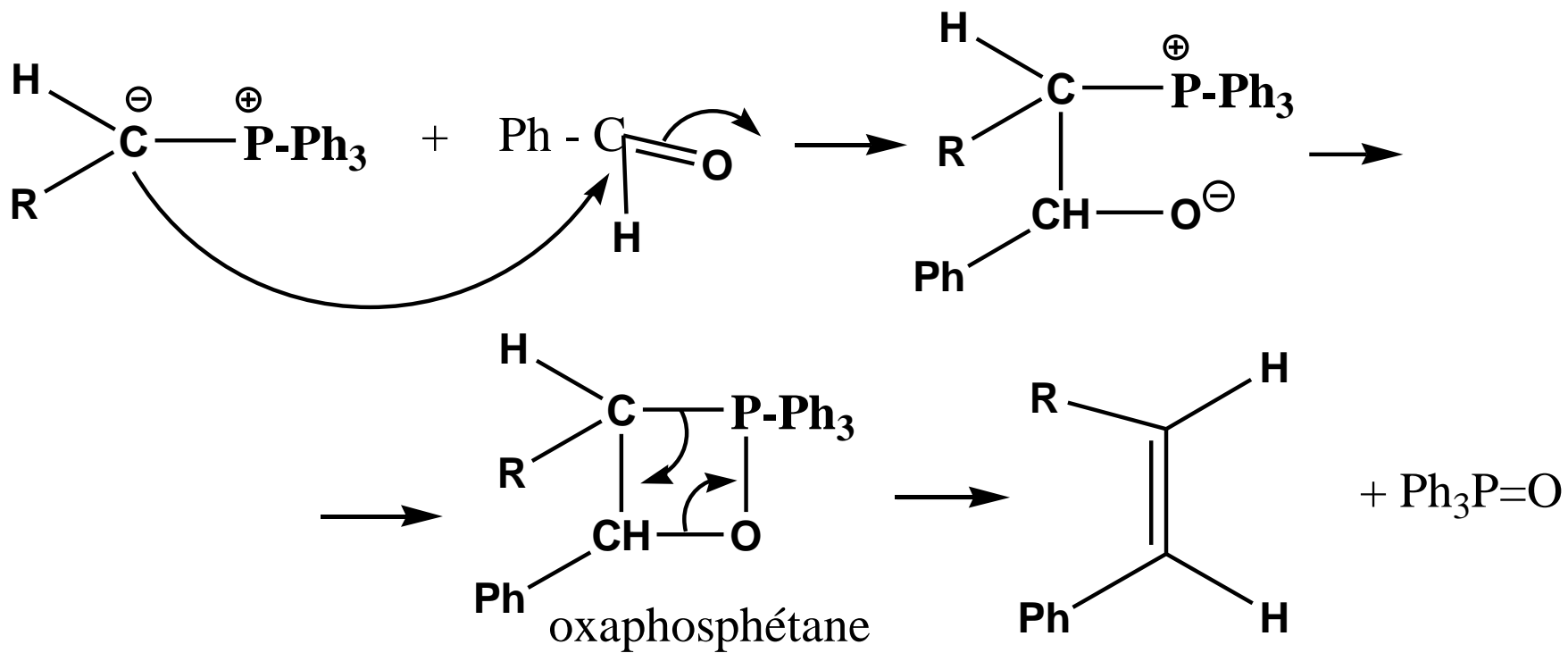


Dans un premier temps on forme un ylure.

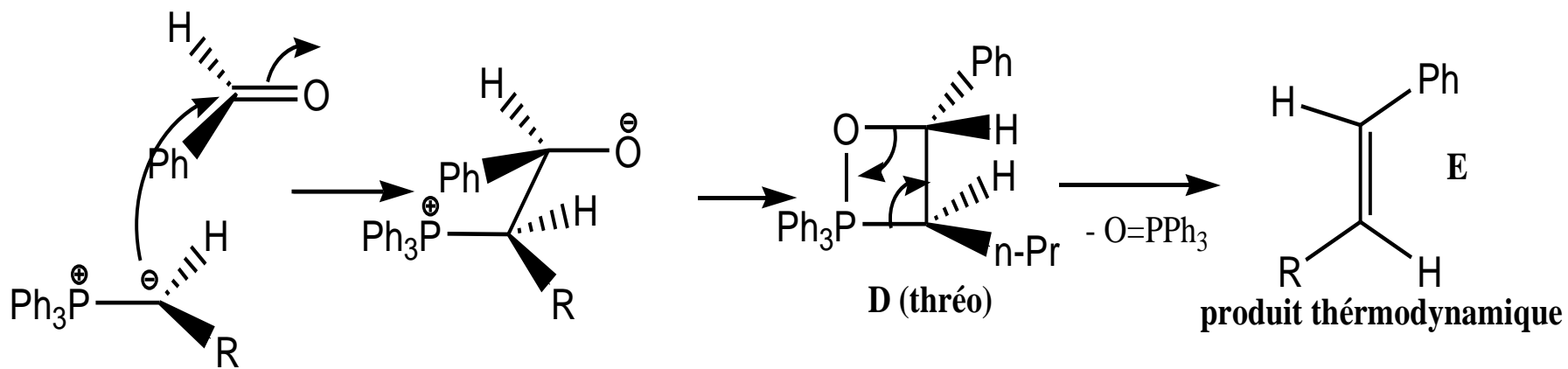
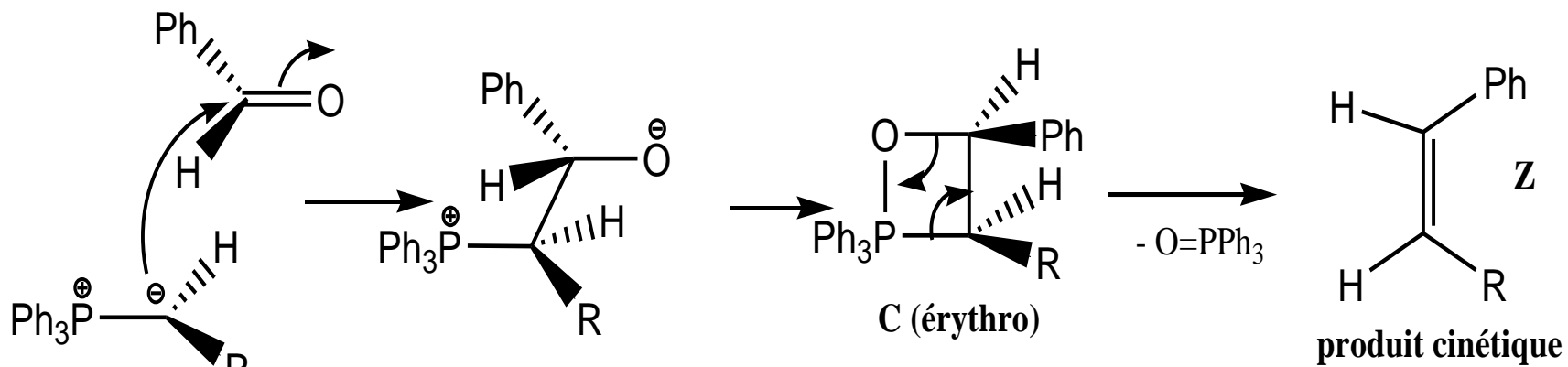


Préparation d'un réactif de Wittig

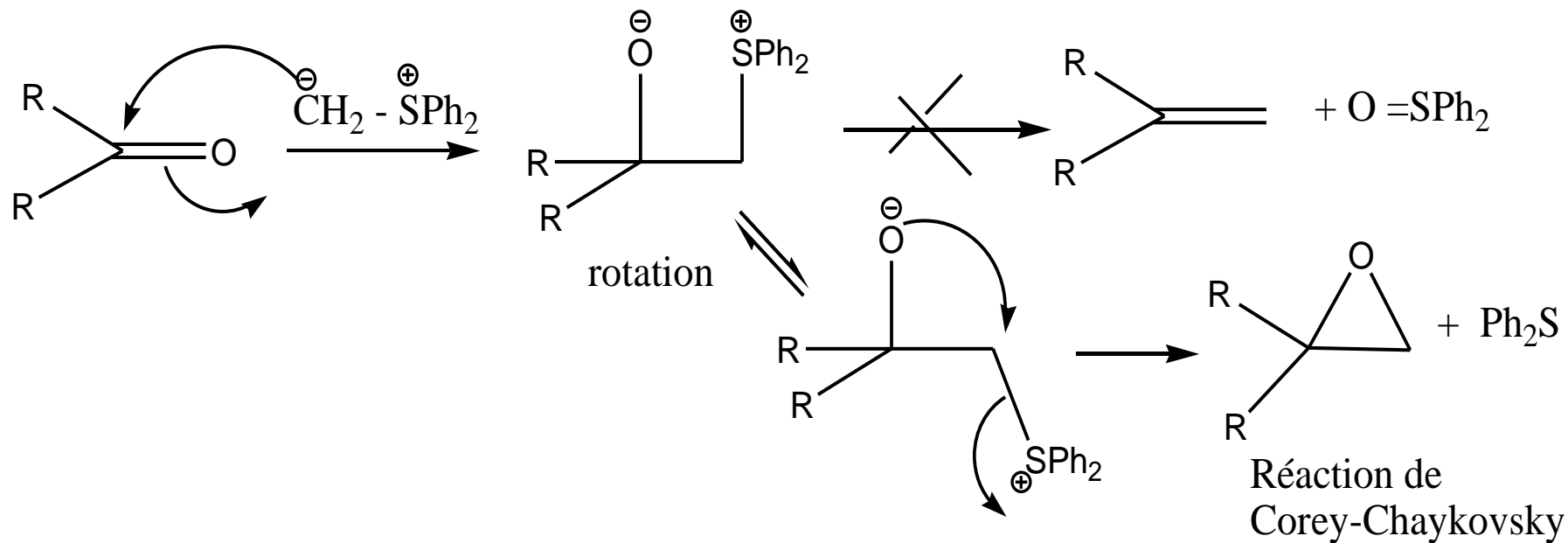
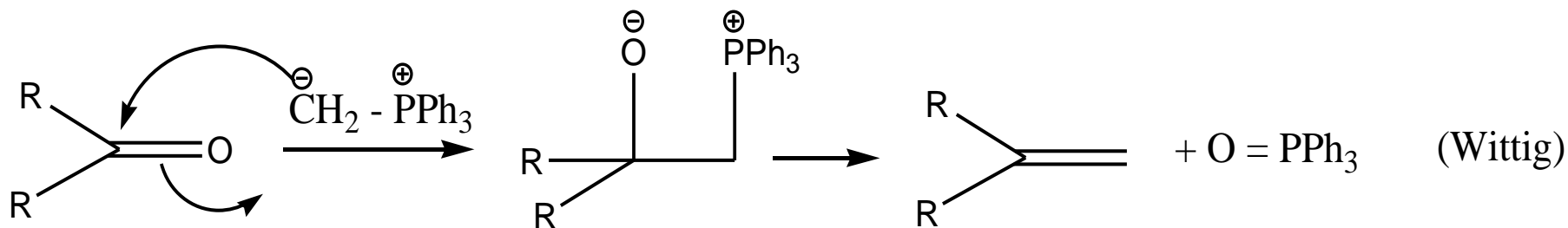




Quelle est la configuration de l'alcène obtenu?

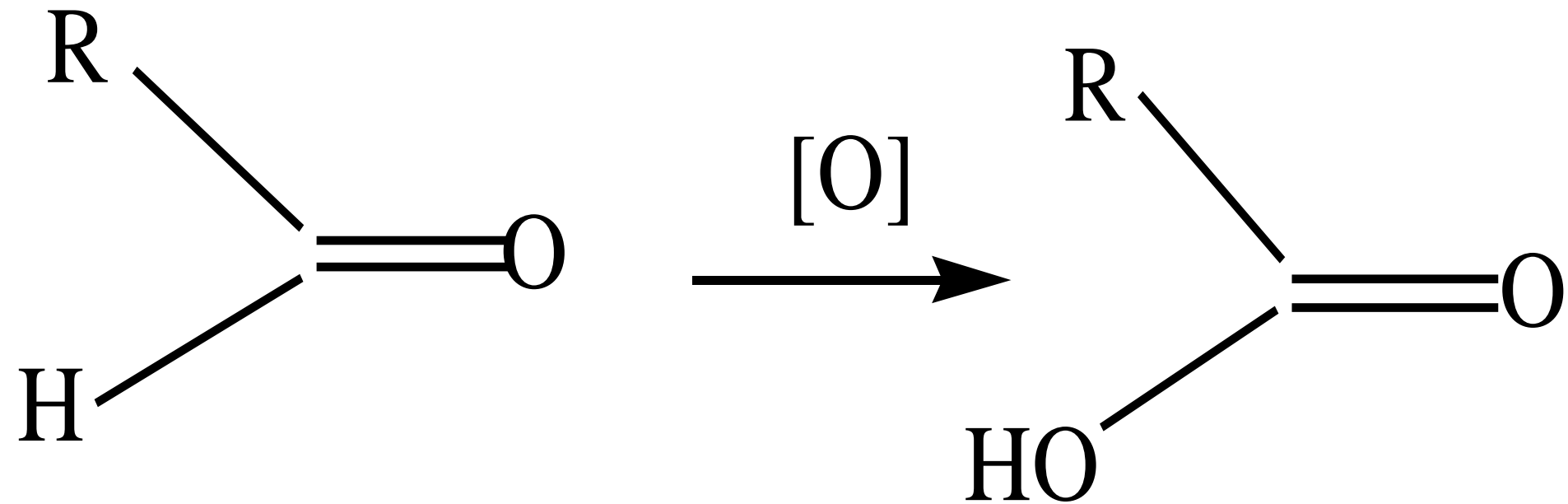


YLURES DE SOUFRE

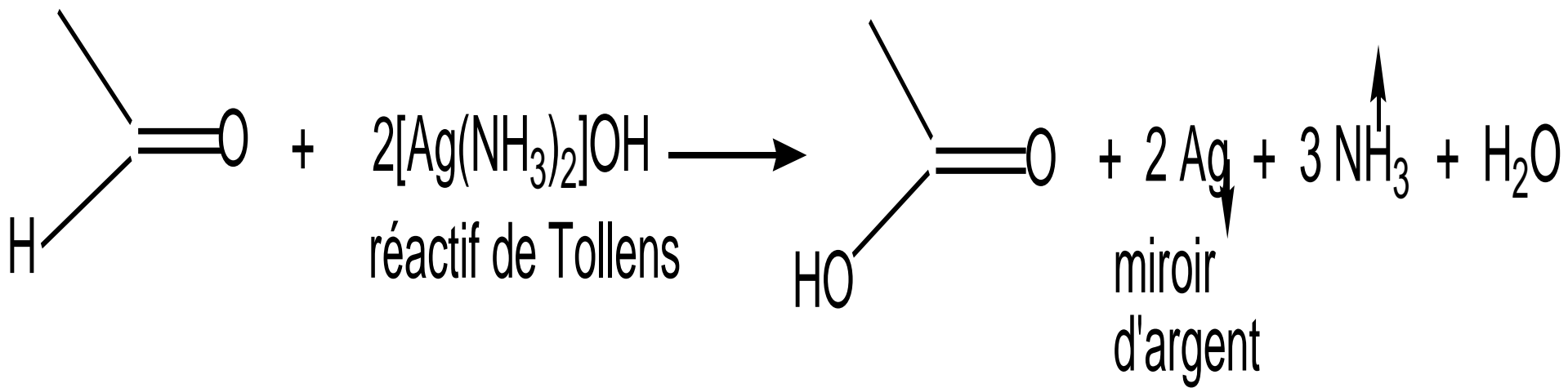


□ Oxydation

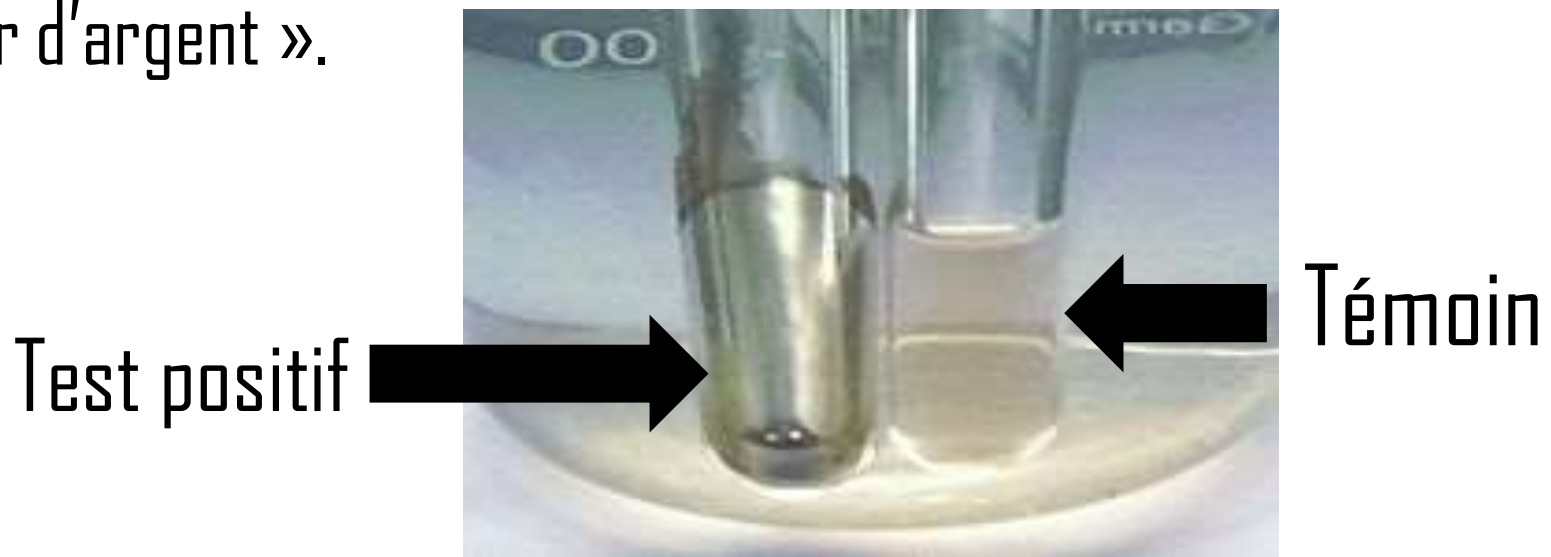
○ Les **aldéhydes** s'oxydent facilement en acide carboxylique.

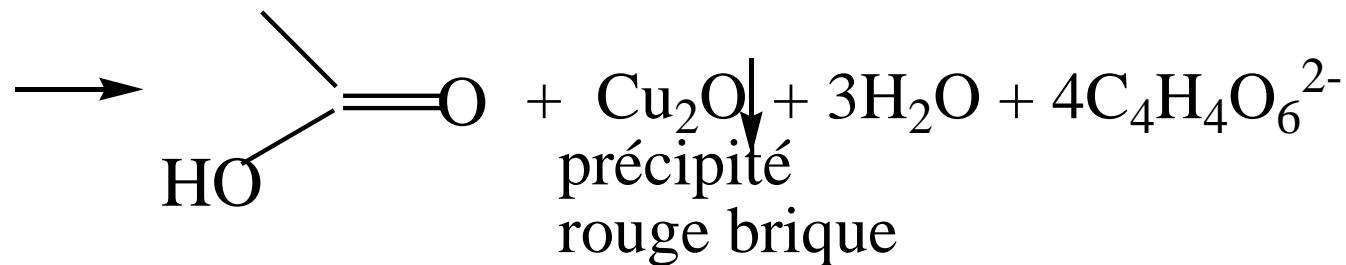
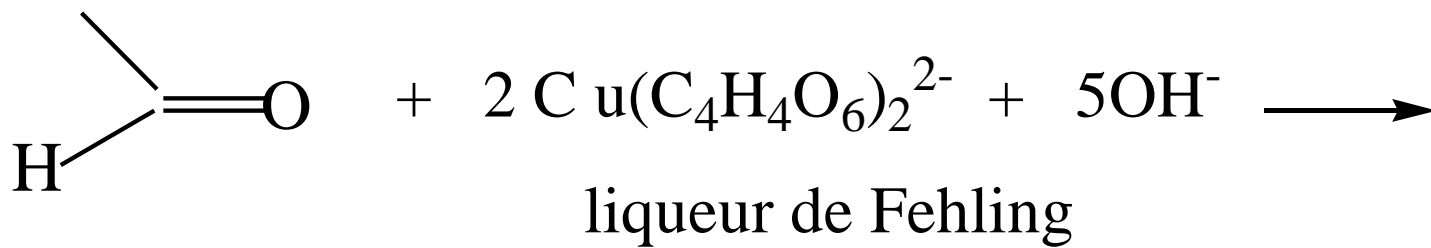


De nombreux oxydants courants (KMnO_4 , CrO_3), même faibles (**réactif de TOLLENS** et **liqueur de FEHLING**), peuvent effectuer cette transformation.



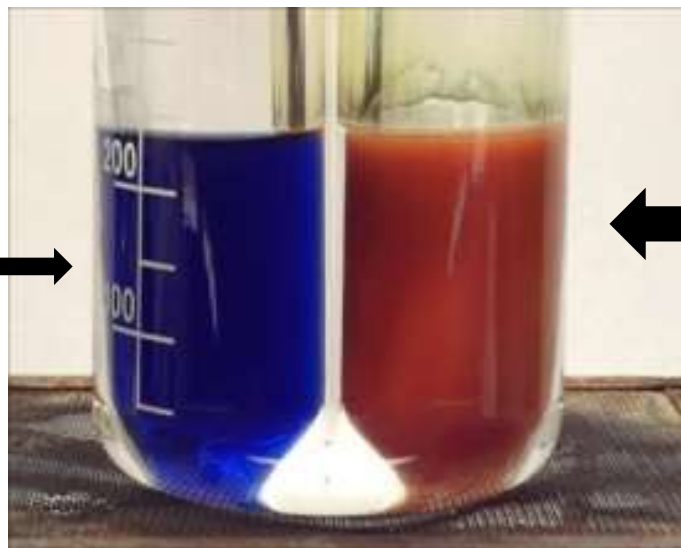
Ag se dépose en film sur les parois du réacteur : c'est l'expérience du « miroir d'argent ».





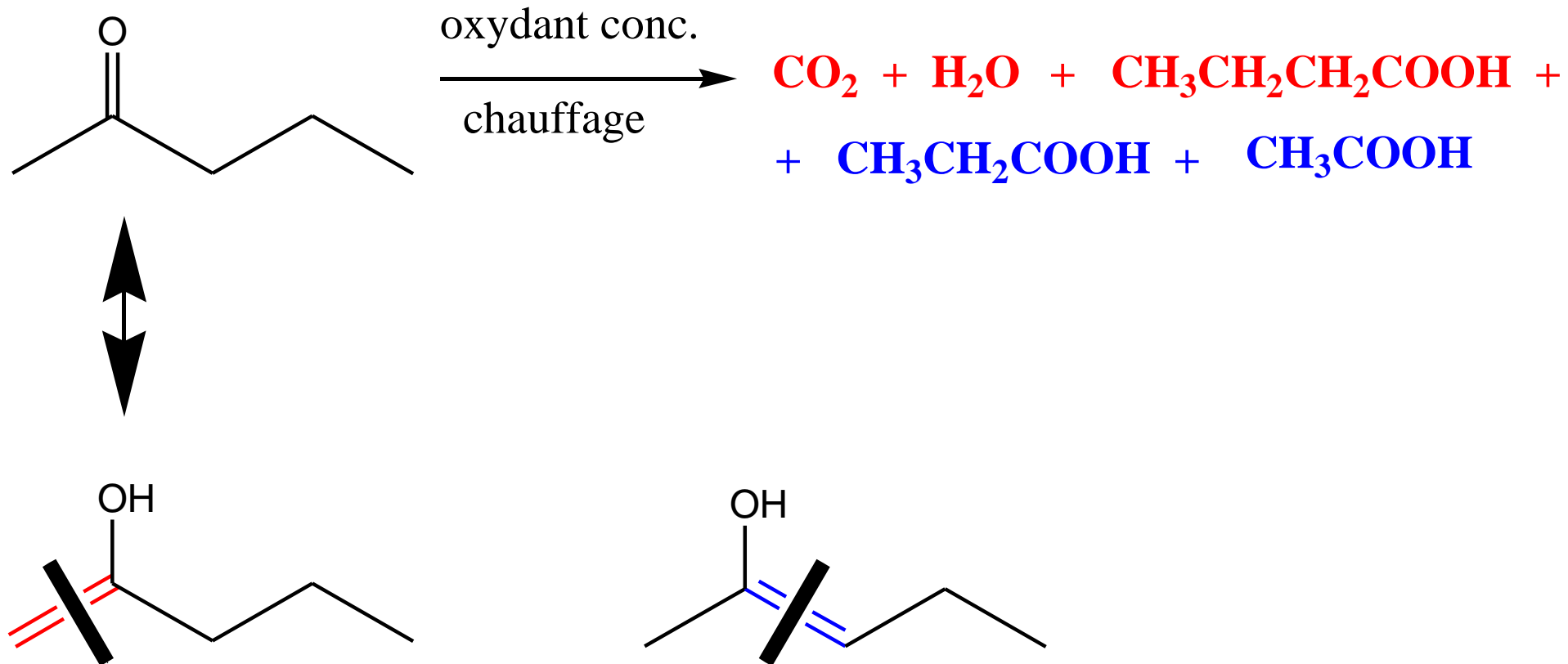
Les deux dernières réactions sont des **tests** caractéristiques et sont utilisées en analyse qualitative des aldéhydes.

Témoin



Test positif

○ Les **cétones** demeurent très résistantes vis-à-vis des oxydants classiques. Toutefois, dans des conditions rigoureuses, elles se dégradent en acides carboxyliques selon le **principe de Popov**.



NOMENCLATURE FONCTIONNELLE

**Priorité des fonctions en
nomenclature IUPAC**

Fonction	prioritaire	non prioritaire
	<u>Suffixe</u>	<u>Préfixe</u>
-COOH (Acide carboxylique)	acide..oïque/acide..carboxylique*	carboxy-
-SO₃H (Acide sulfonique)	acide..sulfonique	sulfo-
-CO₂COR (Anhydride d'acide)	anhydride oïque	-
-ROOR' (Ester)	oate...de yle/carboxylate de R*	alkyloxy-carbonyl-

RCOX (Halogénure d'acide)	halogénure de ...oyle	halogénocarbonyl-
-CONH₂ (Amide)	amide/carboxamide*	carbamoyl-
-C≡N (Nitrile)	nitrile/carbonitrile*	cyano-
-COH (Aldéhyde)	-al/carbaldéhyde*	formyl-
-COR (Cétone)	-one	oxo-

-OH
(Alcool)

-ol

hydroxy-

-SH
(Thiol)

-thiol

sulfanyl/mercapto-

-NH₂
(Amine)

-amine

amino-

-C=NH
(Imine)

-imine

imino-

**MERCI POUR VOTRE
RELIGIEUSE ATTENTION**

**BONNE CHANCE À TOUS
ET À CHACUN !**
Merci

Le **C** forme le plus grand nombre de composés avec: **H, N, O, S, P**. Cette capacité du **C** détermine la variété des composés organiques (**CO**). Les **CO** jouent un rôle clé dans l'existence des organismes vivants.

Nombre de composés chimiques

Il existe des composés minéraux (inorganiques) qui contiennent du carbone.

Toutefois, la majorité des substances carbonées est représentée par les organiques.

24 mai 1999 - **25 millions**, dont **12 millions** organiques

2 mai 2014 - **87 millions**

8 avril 2018 - Chemical Abstracts Service des États-Unis (CAS) - **142 millions** substances chimiques

Historique :

- **Antiquité**: Égyptiens et Romains - **indigo** et **alizarine**
Vinaigre à partir de sucre et de l'amidon
- **XVIe-XVIIe siècles** - **MARGGRAF** (savant allemand) - **du sucre** (betteraves)
- **1690** : distinction entre la chimie minérale (ChM) : et la chimie organique (ChO)
- **1769-1785**: **SCHEELE** (savant suédois)
acides malique, tartrique, citrique, gallique, lactique et oxalique
- **1773**: **RUEL** (savant français) - **urée** de l'urine humaine
- **1824 et 1828** : **WÖHLER** (savant allemand) – 1^{ère} synthèse organique de l'acide oxalique et de l'urée **NH₂ — CO — NH₂** .

1857: COOPER (chimiste écossais) et KEKULE (chimiste allemand) - *théorie de la valence*

1861: BUTLEROV (russe) - *théorie de la structure chimique*

1865: KEKULÉ - formule développée du *benzène*

1875: VAN'T HOFF (chimiste néerlandais) et LE BEL (chimiste français) - modèle *tétraédrique de l'atome de C*

1917: LEWIS (physico-chimiste américain) - *liaisons chimiques en termes de paires d'électrons*

1931: HÜCKEL (physicien et chimiste allemand) - *la théorie quantique - C aromatiques alternatifs*

1933: INGOLD (savant anglais) - cinétique de réactions organiques.

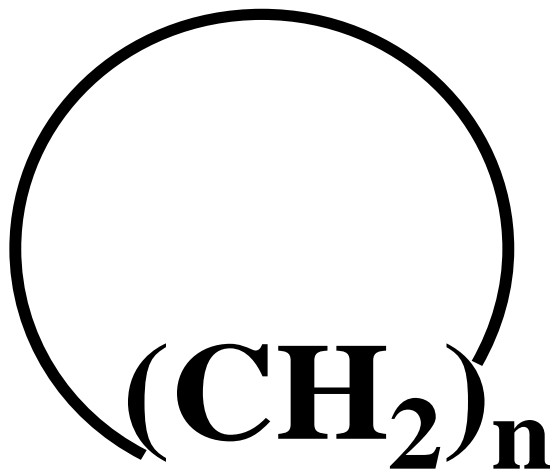
Principaux matériaux de base de la ChO

- A l'aube de la ChO - substances d'origine biologique constituants des plantes et animaux
- A la fin du XIXe siècle - goudron de houille - *la principale synthèse organique*
- Dans les années 50-60 du siècle dernier, - principale organique - pétrole et gaz naturel (HC) - pétrochimie

• La ChO moderne - origine biologique - goudron de houille – **pétrole** (matière première pour **produits de synthèse**).

HYDROCARBURES SATURES CYCLIQUES

- Cyclane ou hydrocarbure polyméthylénique tout composé contenant des groupes $-\text{CH}_2-$ liés entre eux par des liaisons σ (hybridation sp^3 des atomes de C) formant une chaîne fermée.



Stabilité des cycles

La taille des cycles conditionnent leur stabilité

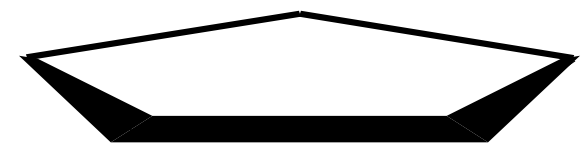
- **Petits cycles (C3 - C4)**
- **Cycles communs (C5 - C7)**
- **Cycles moyens (C8 - C11)**
- **Grands cycles ou macrocycles (C12 et plus)**

Les petits cycles sont les moins stables au regard des tensions qui existent.

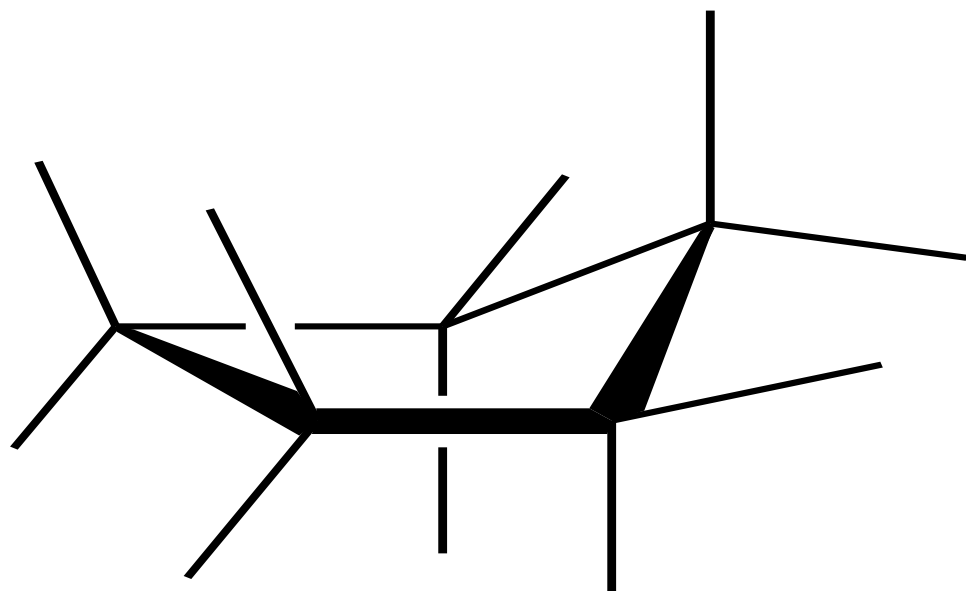
❖ **Tout cycle est un polygone régulier donc plan**

❖ **Toute déviation des valences de leur disposition normale (sous un angle de $109'28$) crée une tension au sein de la molécule qui réduit sa stabilité.**

Ces cycloalcanes vont donc essayer d'adopter une conformation qui minimise les modifications des angles de liaisons et minimiser les gênes stériques pour les rendre plus stable

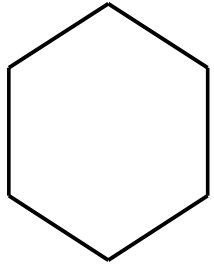


Cyclopentane

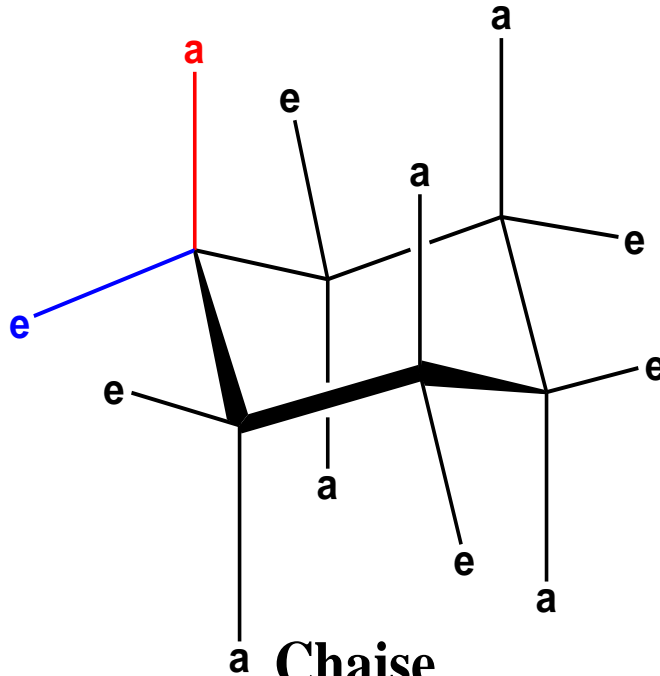


Conformère bateau stable

Conformations

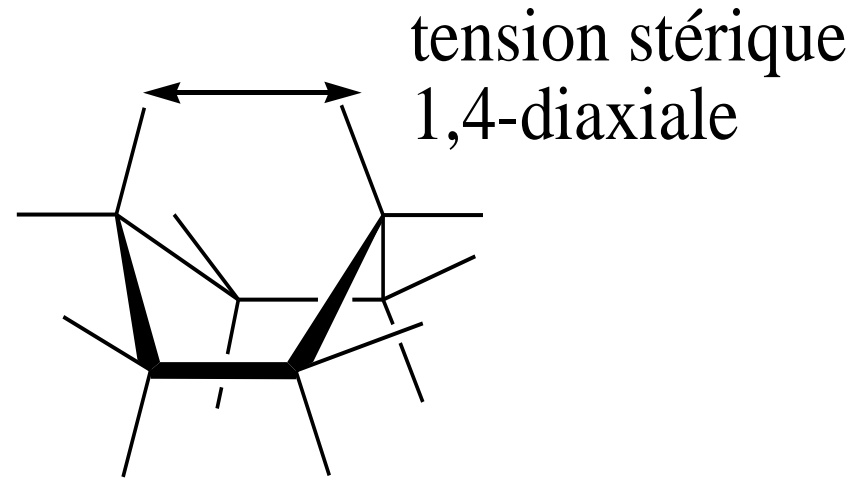


Cyclohexane



**Chaise
Stable**

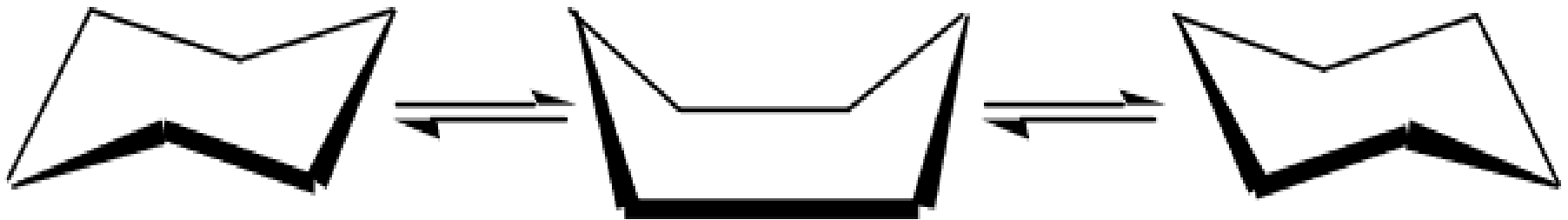
(absence de tension)



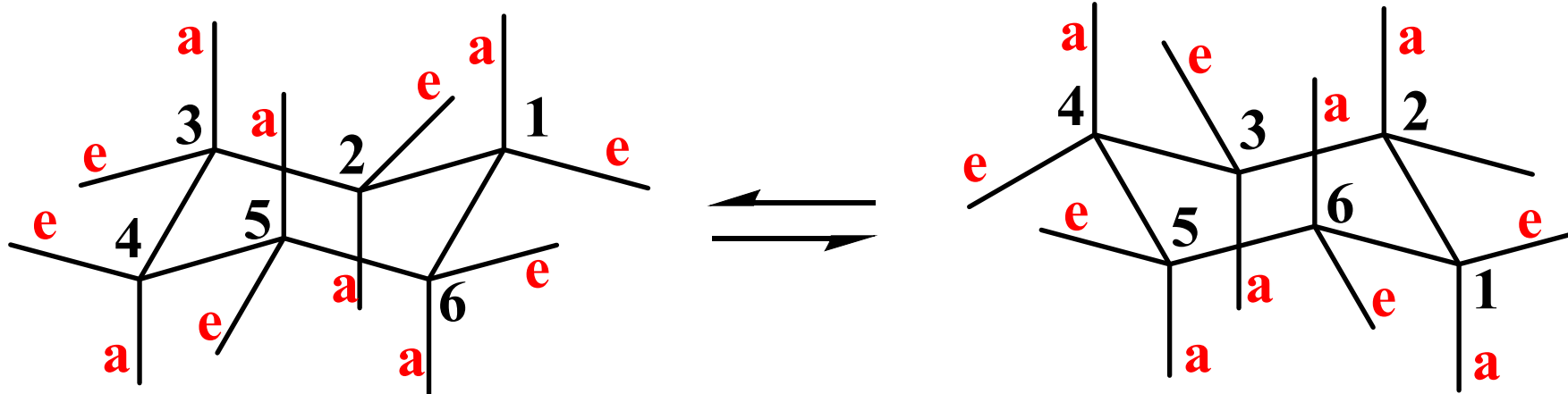
**Bateau
instable**

NB: orientation "a" (axiale) défavorable car très riche en énergie
orientation "e" (équatoriale) plus favorable car moins riche en énergie

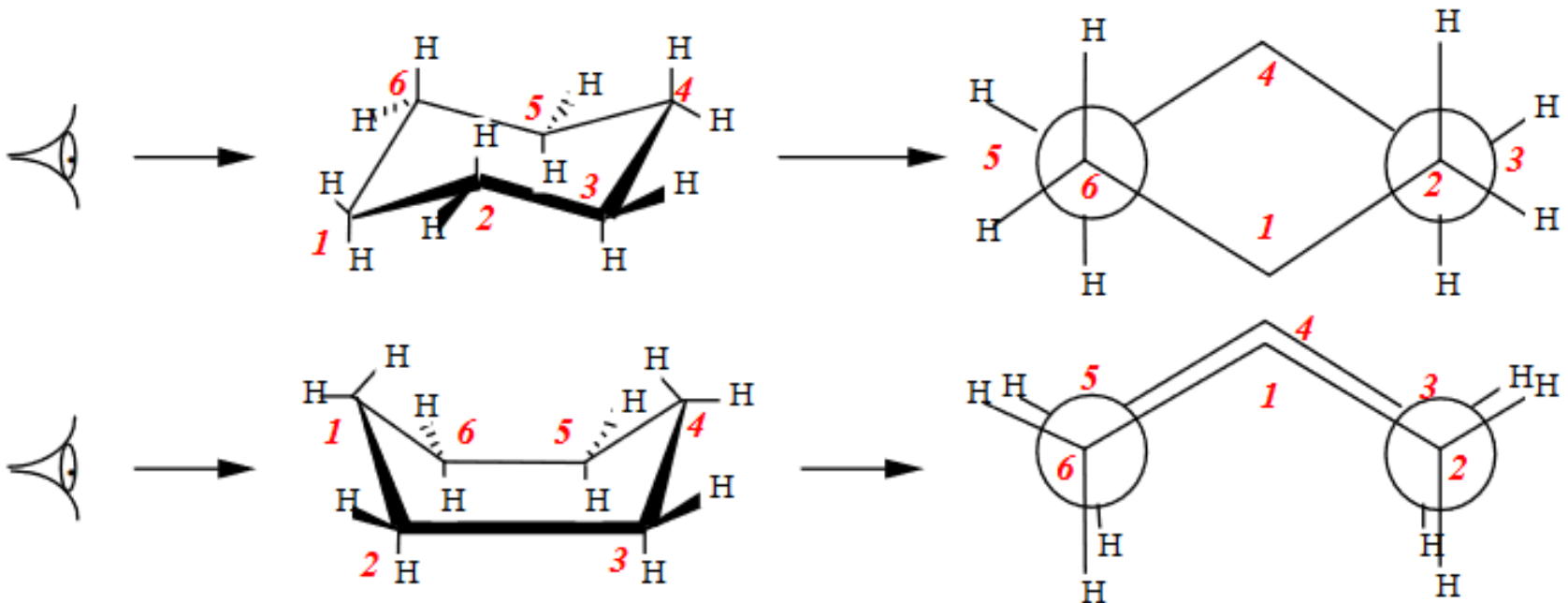
La conformation **chaise** est la plus stable et représente 99%. A température ordinaire il s'établit un équilibre conformationnel entre deux formes chaises limites par inversion rapide du cycle. L'interconversion se fait par passage à la forme **bateau**.



Dans la conformation *chaise*, en raison de la symétrie, 6 positions sont *axiales* (a) et 6 positions sont *équatoriales* (e). Par **interconversion** du cycle, les positions **axiales** deviennent **équatoriales** et inversement.

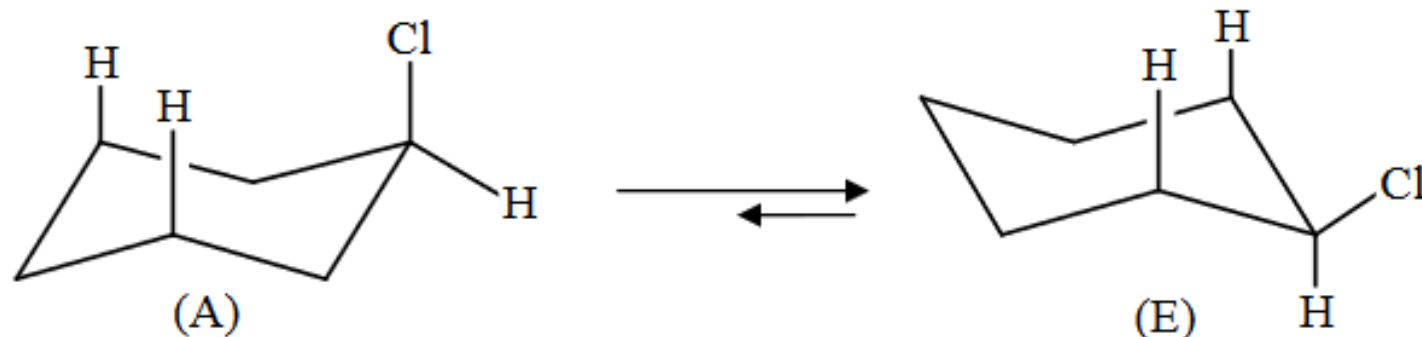


La conformation **chaise** qui présente la plus grande symétrie est la forme la plus **stable**. En projection de Newman, on voit facilement que toutes les liaisons sont en position **décalée**, dans le conformère chaise. Cependant, dans la conformation bateau, elles sont en position éclip­sée (gène stérique).



Dans une molécule du cyclohexane monosubstituée, l'équilibre est toujours en faveur de la forme dans laquelle le substituant est équatorial.

Cas du chlorocyclohexane:



L'équilibre est en faveur de la forme (E) dans laquelle le substituant est équatorial car, lorsque le substituant est axial, il existe des interactions (gêne stérique) entre lui et les atomes axiaux portés par les carbones 3 et 5.

cas du tert-butylcyclohexane :

Le ter-butyle $-C(CH_3)_3$ ne peut, en raison d'interactions très importantes, occuper une position axiale.

