

Cours
de Chimie Organique
Licence 2

Année académique 2019-2020

Responsable du cours : Prof. Mamyrbékova Janat Akhanovna
épouse Békro

Enseignants des TD: Drs: N’GAMAN Kohué Christelle Chantal
épouse KOUASSI;
KABRAN Guy Roger Mida

- La **chimie organique (ChO)** est la science qui étudie tous les aspects des **composés organiques (CO)**.
- Les **CO** sont des composés **du carbone (C)**, à quelques exceptions près (H, O, N, P, S et halogènes).
- Les **CO** sont :
 - **d'origine naturelle** : les hydrocarbures constituant le pétrole, la chlorophylle et d'autres constituants contenus dans les plantes vertes...
 - ou **produits par synthèse**.
- Les **CO** sont très *nombreux* : la ChM compte 40 000 composés, mais la ChO en compte plusieurs millions. On peut les classer par familles, d'après leur groupement fonctionnel en alcools (-OH), acides (-COOH), composés carbonylés, **hydrocarbures** etc.

HYDROCARBURES

(HC)

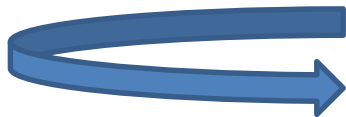
Les **HC** sont les principaux constituants des **pétroles** et des **gaz naturels**. Comme leur nom l'indique, ils ne comportent que du **C** et de l'**H**.

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**.

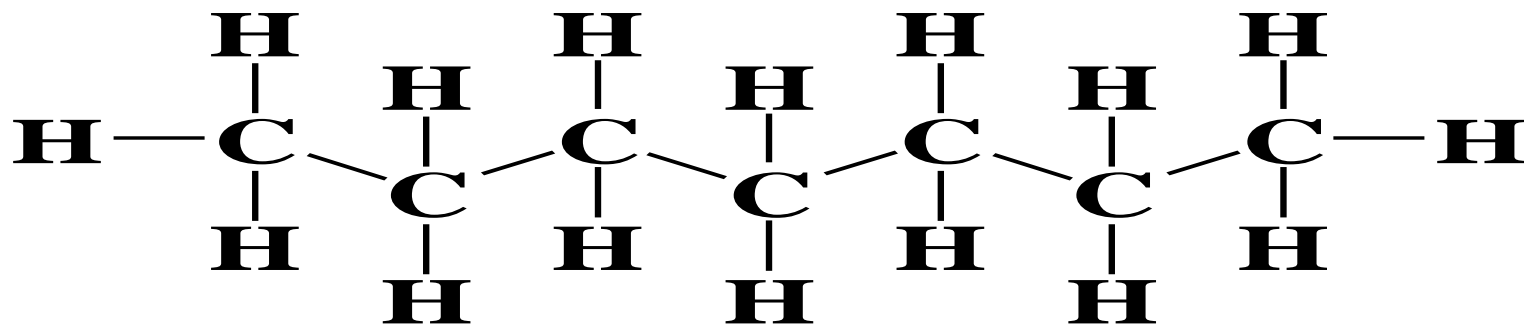
CHAPITRE I.
HYDROCARBURES SATURES
(ALCANES / PARAFFINES)

Généralités

- Hydrocarbures saturés, composés de C et H
-  Alcanes
- Paraffines (latin *parum affinis* = faible affinité/réactivité)
 - Hydrocarbures de la série grasse.
 - Saturés → C est lié au nombre maximal d'H (riches en H).
 - Formules brutes
 - $C_n H_{2n+2}$; $n \in N^*$ (entier naturel $\neq 0$)
 - R-H où R = $C_n H_{2n+1}$ - (radical alkyle)

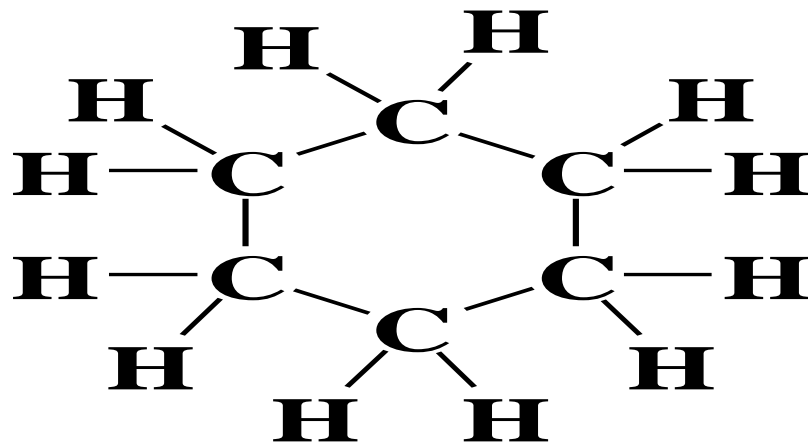
✓ **Alcanes acycliques** (C_nH_{2n+2})

Squelette hydrocarboné non cyclique (C_7H_{16})



✓ **Alcanes monocycliques** (cyclanes ou cycloalcanes) (C_nH_{2n})

Squelette hydrocarboné cyclique C_6H_{12} ;



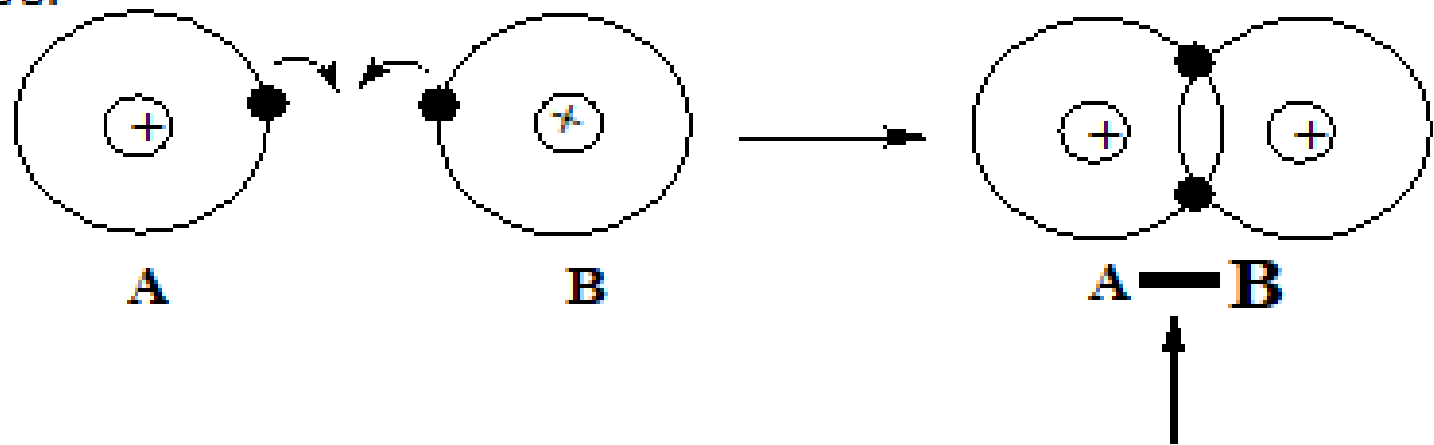
- Dans les alcanes, C et H sont liés par des **liaisons covalentes** simples ou liaisons σ (**sigma**).



- Liaisons σ solides **$E(\text{C-C})=355\text{kJ/mol}$**
 $E(\text{C-H})=400\text{kJ/mol}$

Liaison covalente

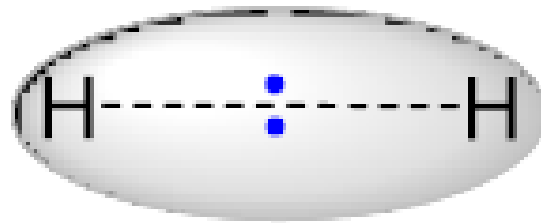
Liaison covalente = liaison chimique dans laquelle deux atomes partagent deux électrons ($1e^-$ chacun ou $2e^-$ venant du même atome) d'une de leurs couches externes afin de former un doublet d' e^- liant les 2 atomes.



Liaison covalente simple

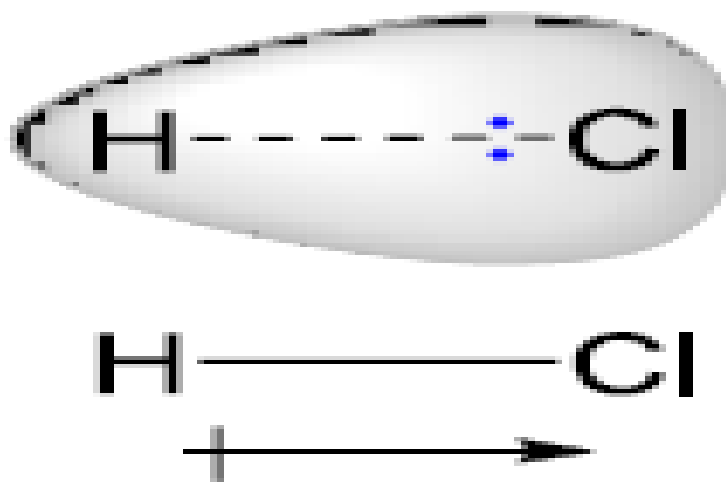
Liaison covalente simple (liaison σ) = recouvrement électronique d'orbitales atomiques (OA) le long de la ligne qui lie 2 atomes. Plus est le recouvrement des OA est important, plus la liaison σ est forte.

- Lorsqu'une liaison covalente unit 2 atomes identiques (**X-X**), le doublet d'électrons est partagé entre les 2 atomes. Le nuage électronique se répartit équitablement sur les 2 atomes. Il n'existe donc pas de polarité ($\mu = 0$).



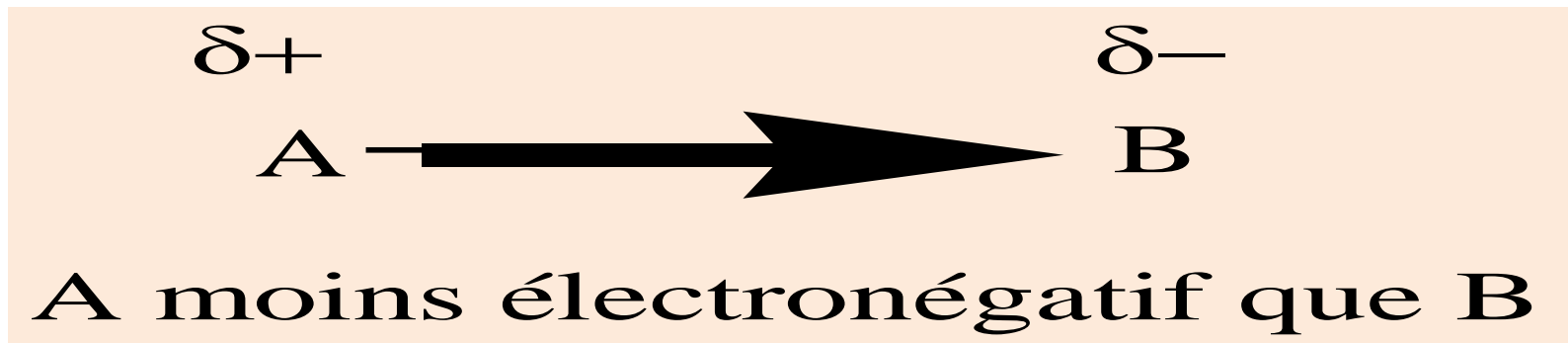
nuage électronique
symétrique

- Si les 2 atomes sont différents (**X-Y**), c'est l'atome le plus électronégatif (**EN**) qui attire le doublet d'électrons. Le nuage électronique n'est plus symétrique : il est déplacé vers l'atome le plus électronégatif : on dit que l'atome le plus électronégatif **polarise le nuage électronique**. La liaison est alors **polarisée**.

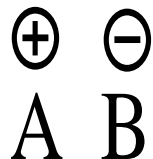


Donc,

- Si $\Delta EN = 0 \rightarrow$ liaison covalente apolaire
- Si $\Delta EN \neq 0 \rightarrow$ liaison covalente polaire, il se crée sur les atomes des charges partielles



- Si ΔEN très élevée \rightarrow liaison ionique



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

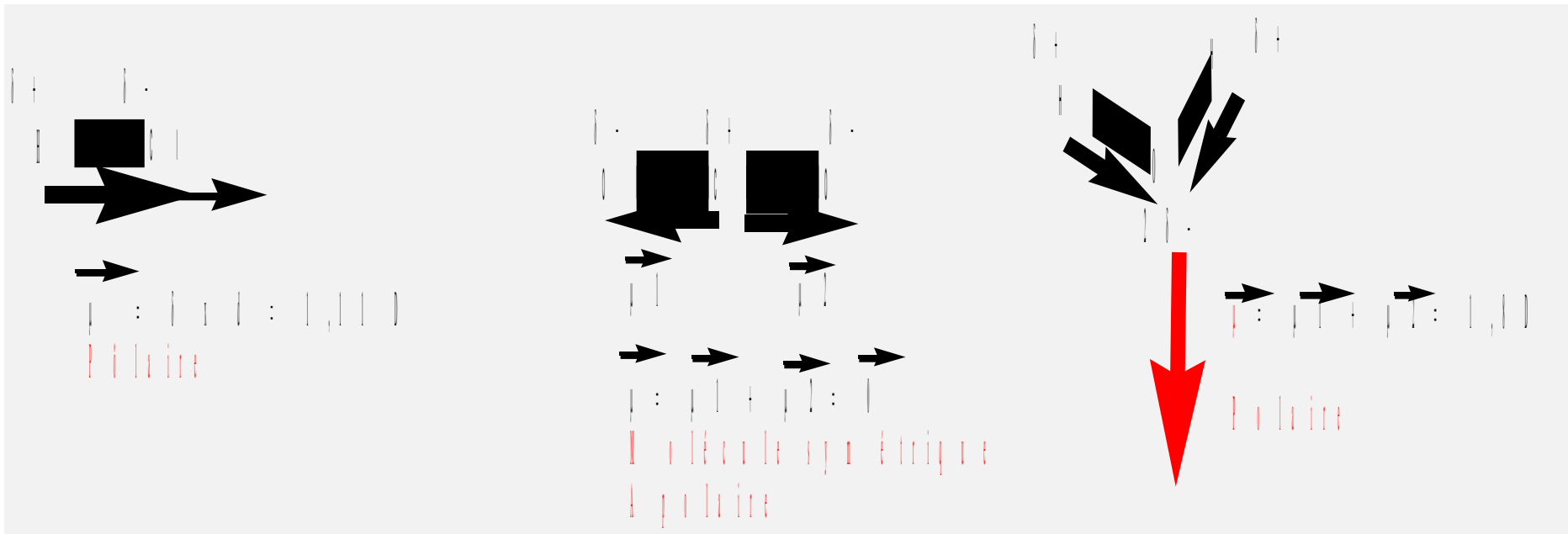
$$EN_{\text{C}} = 2,55$$

$$EN_{\text{H}} = 2,20$$

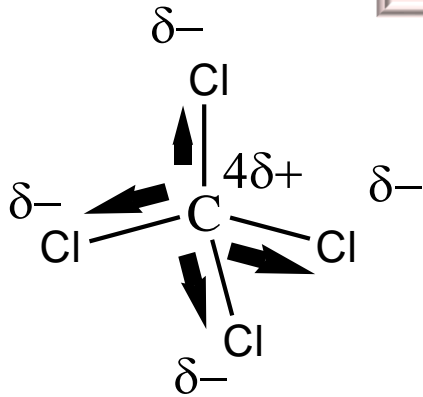
EN d'un atome = grandeur sans unité déterminant sa capacité à attirer les e^- ou la force avec laquelle les e^- sont attirés par le noyau dudit atome dans une liaison covalente.

EN est caractéristique d'un élément chimique

- La polarisation d'une liaison donne naissance à un dipole électrique caractérisé par un moment dipolaire (μ). Plus la ΔEN des atomes est grande, plus μ de la liaison est important.
- Pour prouver la polarité d'une molécule, il faut tenir compte de sa structure spatiale
- Les moments dipolaires s'additionnent comme des vecteurs

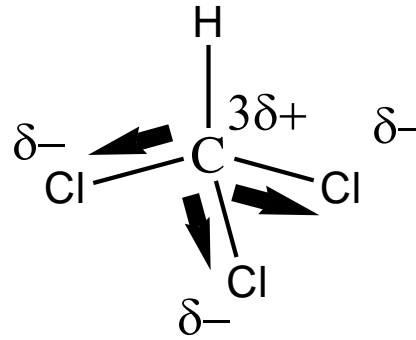


Exemples des composés du C



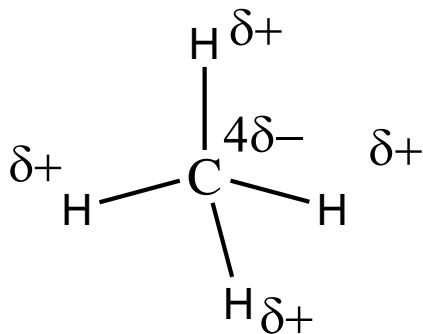
$$\vec{\mu} = 0$$

Molécule symétrique
Apolaire



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

Molécule asymétrique
Polaire



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

Molécule symétrique
Apolaire

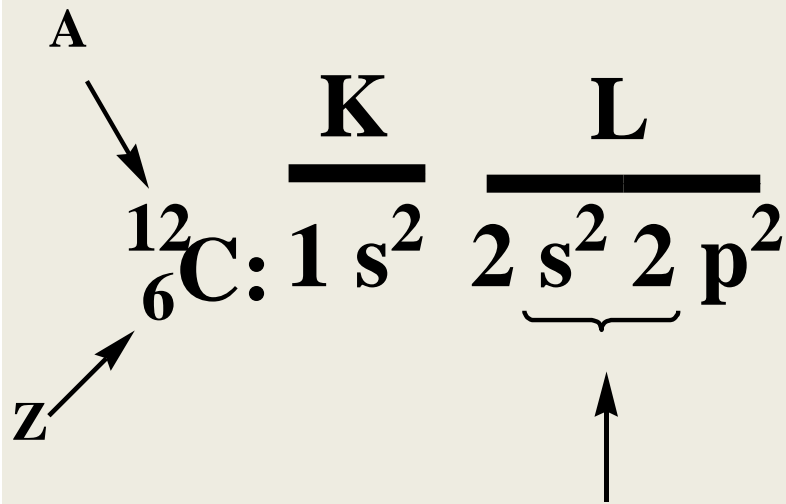
Remarque:

Le C dans tous les Composés
Organiques est tétravalent

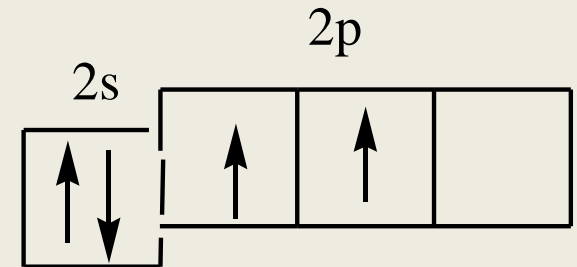
Remarque : Toute molécule disposant d'un centre de symétrie, a un moment dipolaire nul.

- **Géométrie des alcanes – tétraédrique**, s'explique par l'*hybridation* des orbitales de l'atome de C

A l'état fondamental, le C est bivalent:



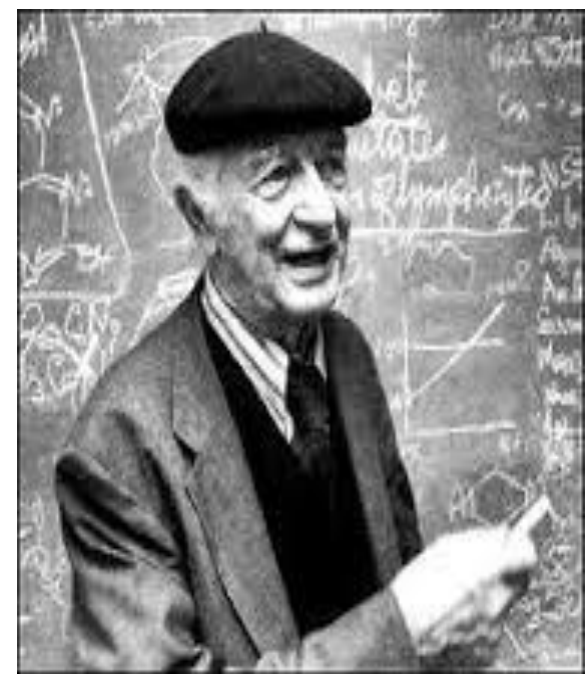
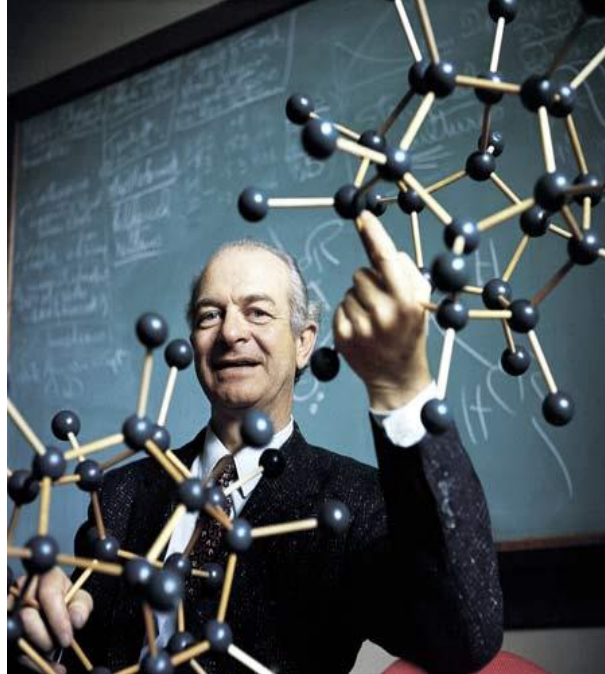
Couche de valence



Théorie de l'hybridation

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).

Hybridation = mélange d'OA d'un atome appartenant à la même couche électronique pour former de nouvelles OAH (OM), à l'origine de la formation des liaisons σ avec un autre atome si elles sont identiques.



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,

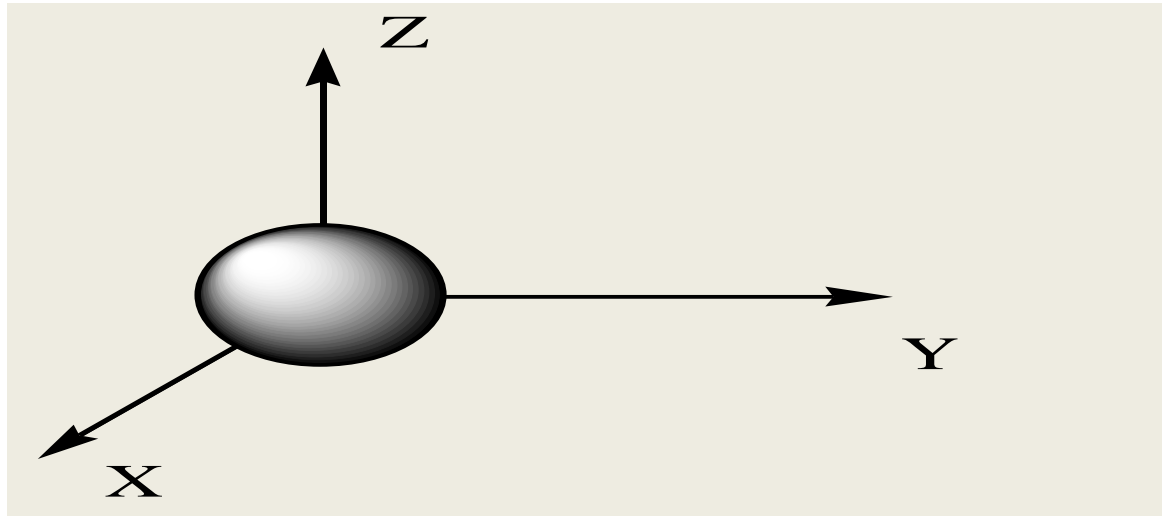
- désigne la couche de l'OA. Si $n=1$: la couche correspondant **K**, si $n=2$: couche **L**
- caractérise sa taille et son niveau énergétique

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

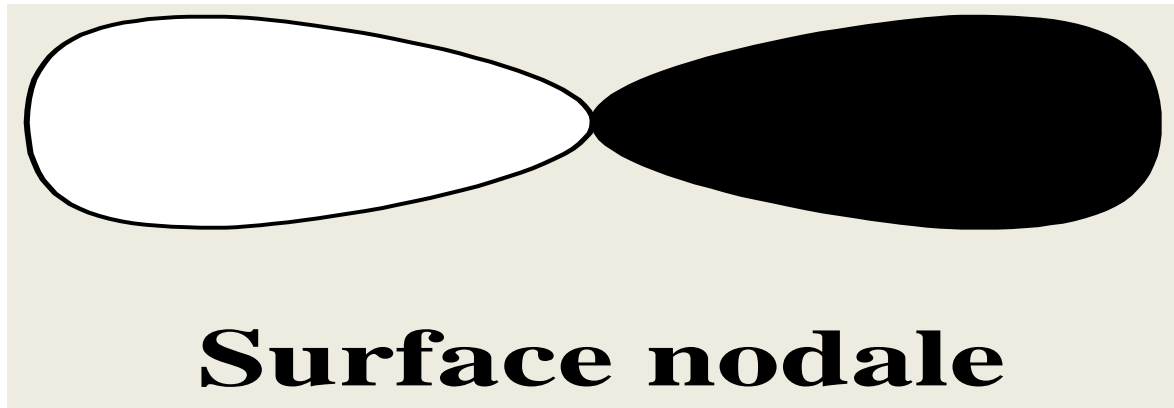
- désigne la sous-couche de l'AO
- caractérise sa forme

Exemple

- Si $l=0$ → OA s (sphère)



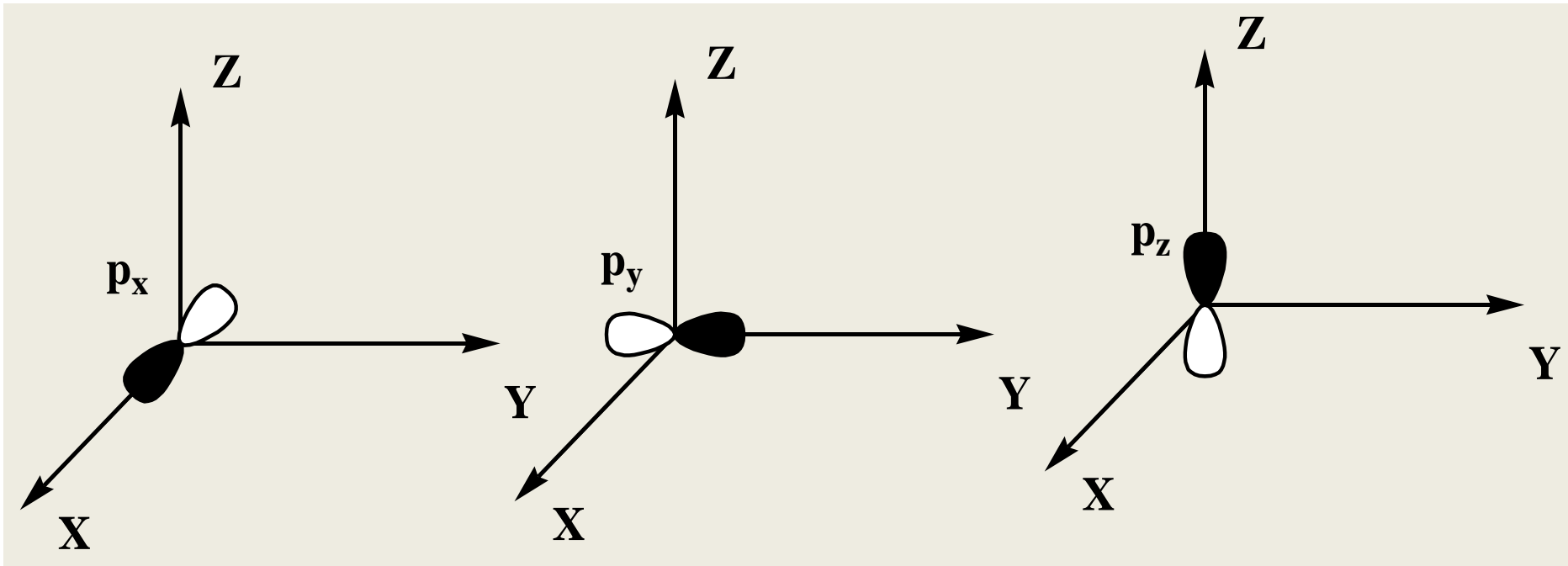
- Si $l=1$ → OA p (plan nodal)

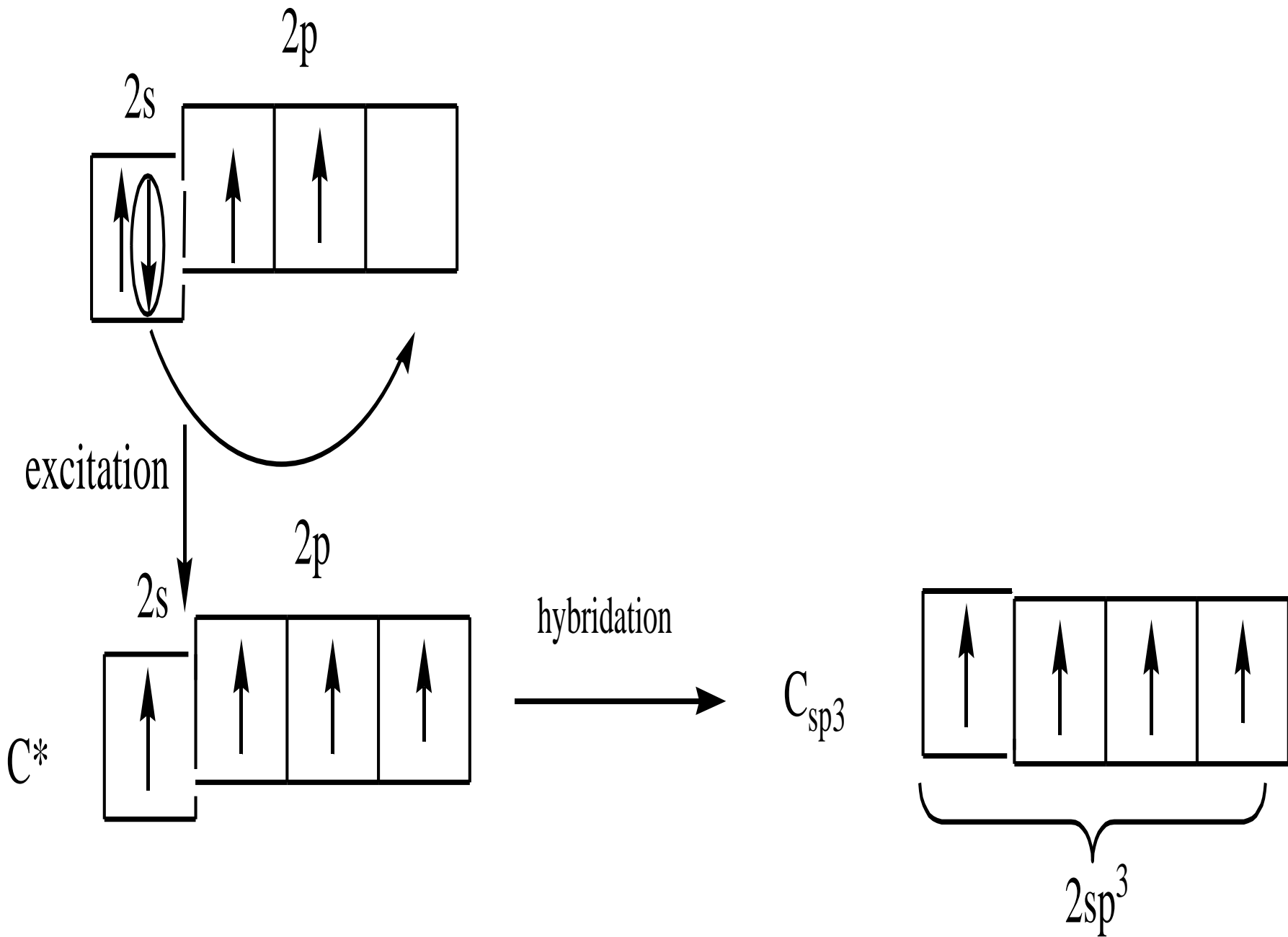


- (nq magnétique/ tertiaire) $-l \leq m_l \leq +l$
- caractérise l'orientation dans l'espace
- admet $(2l + 1)$ valeurs possibles.

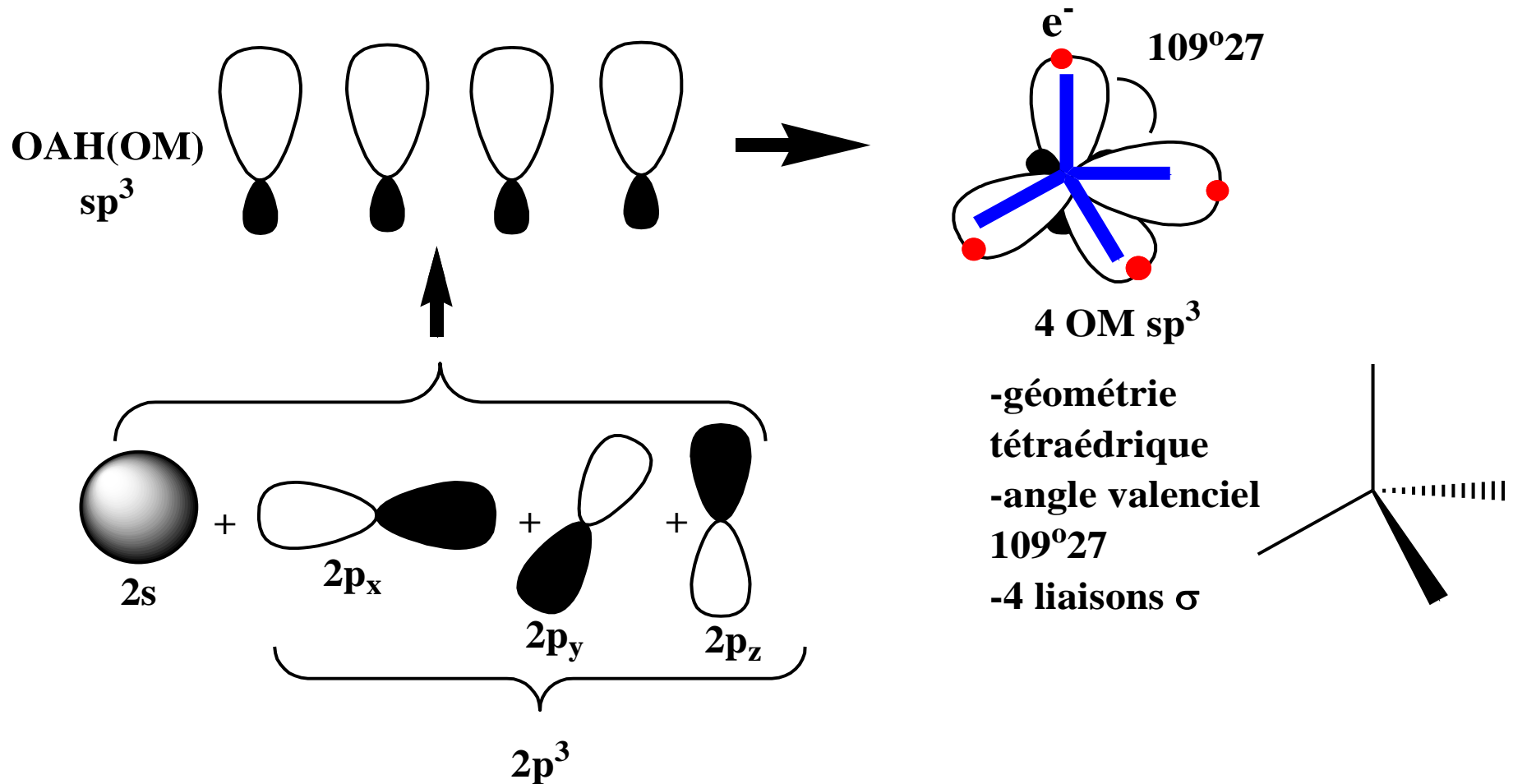
□ Si $l = 0, m_l = 0 \rightarrow$ OA s centrée

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

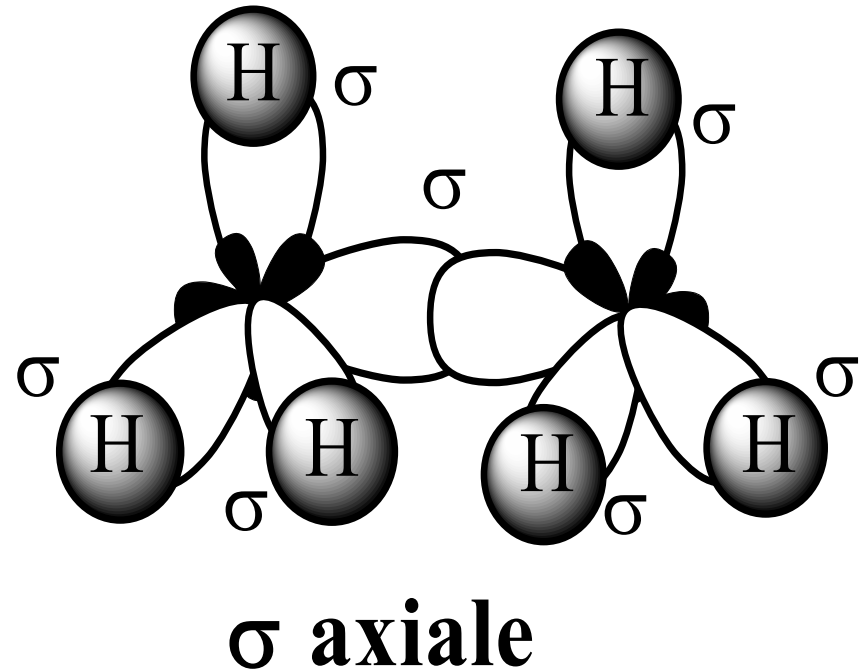
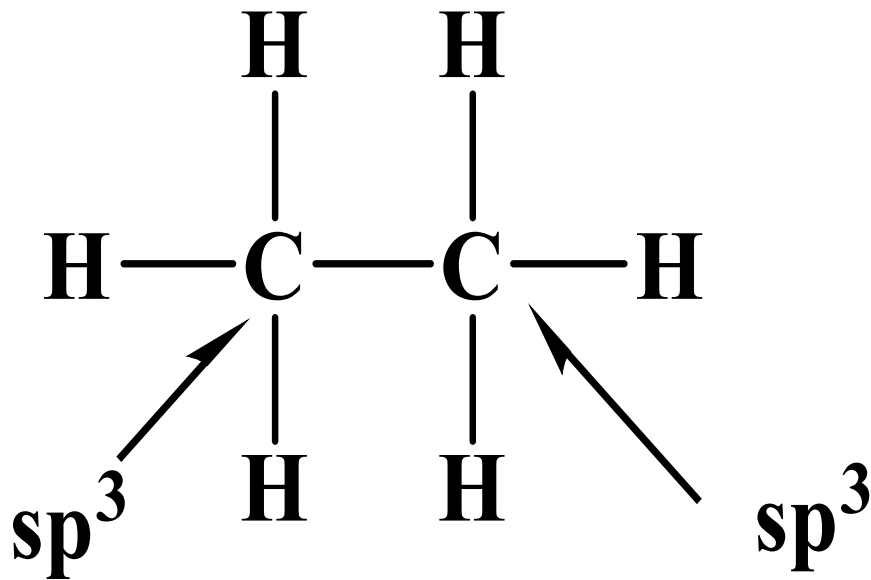




Hybridation sp^3 = on admet que les OA s et p ne restent pas distinctes mais se réorganisent de façon à obtenir 4 orbitales identiques orientées au sein d'un tétraèdre régulier et faisant entre elles un angle de $109^{\circ}27'$



Ethane C_2H_6




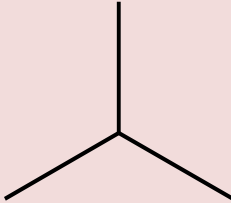

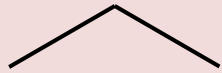
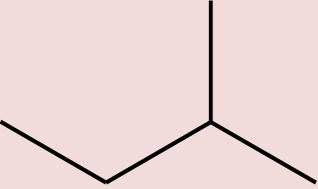

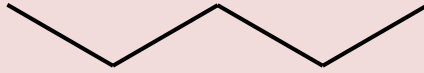
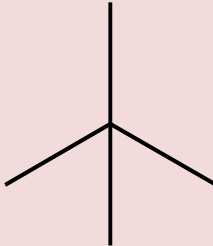
La configuration électronique d'un Csp^3 est $2(sp^3)^4$. Au cours de cette hybridation, les parts des OA s et p sont respectivement $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$. Les C hybridés sp^3 ont une géométrie **tétraгонаle (ou tétraédrique)**.

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

	Tfus °C	Teb °C		Tfus °C	Teb °C
	-184	-164		-145	-10
	-172	-88,5			
	-190	-44,5		-159	28
	-135	0,6			
	-131	36,2		-17	10

• **Isomérisation**

C'est un mode d'existence des composés ayant la même masse moléculaire mais de structures chimiques différentes appelées **isomères**. Donc,

* L'isomérisation est la relation entre deux substances de même formule brute mais de formules développées différentes. On distingue deux types d'isomérisation :

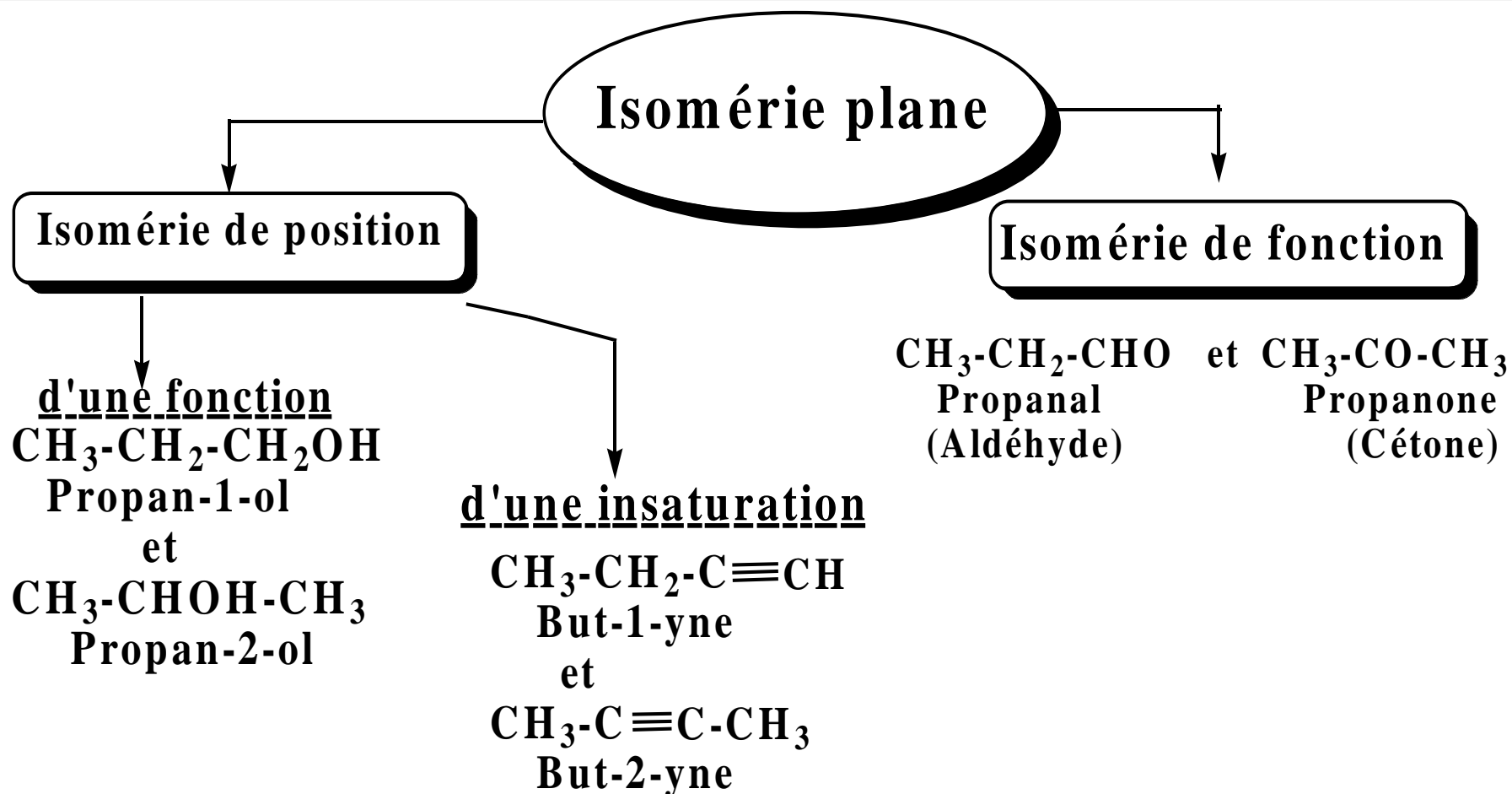
- L'isomérisation plane (structurale ou de constitution)
- L'isomérisation stérique ou stéréoisomérisation.

Remarque: Le nombre d'isomères croît très rapidement avec le nombre **n** d'atomes de **C**.

Alcane	Nombre théorique d'isomères
Hexane	5
Heptane	9
Octane	18
Nonane	35
Pentadécane (C₁₅H₃₂)	4347
Triacontane (C₃₀H₆₂)	4.000.000 au moins

L'isomérisie diffère par :

- enchaînement des atomes → **isomérisie structurale (plane ou de constitution)**

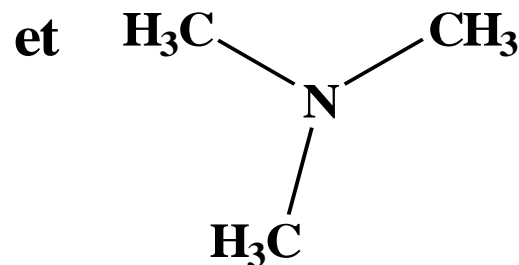
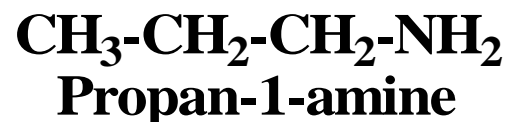


Isomérisie plane

Isomérisie de compensation



et

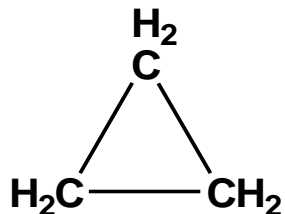


N,N-Diméthylméthanamine

Isomérisie de squelette



et



Cyclopropane

Les **alcanes** présentent la plus simple isomérisie structurale, c'est celle du **squelette carboné**: hydrocarbures **normaux**– composés à chaîne linéaire et hydrocarbures **ramifiés**.

Formule brute C_4H_{10} (2 isomères)

Type de représentation

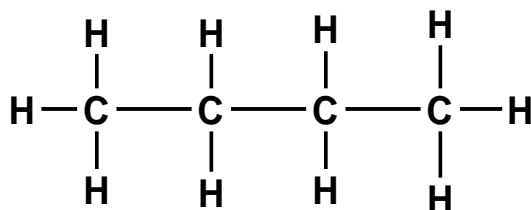
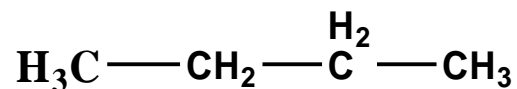
semi-développée:

développée:

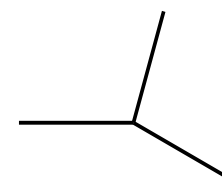
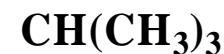
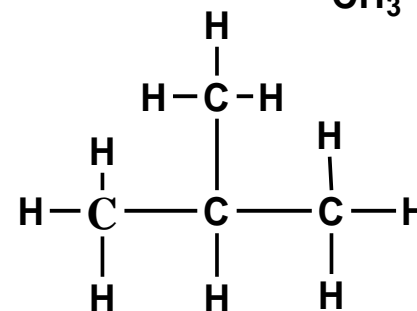
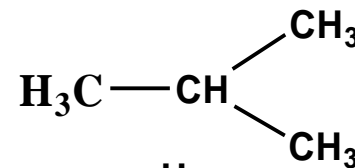
développée compacte ou condensée:

développée simplifiée ou stylisée:

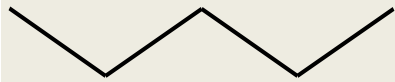
n-Butane
(squelette normal)



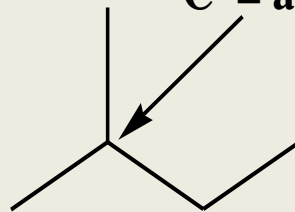
2-méthylpropane
(squelette ramifié)



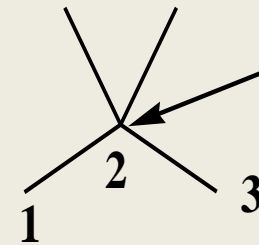
Pentanes (C_5H_{12}) \rightarrow 3 isomères



n-Pentane
Linéaire

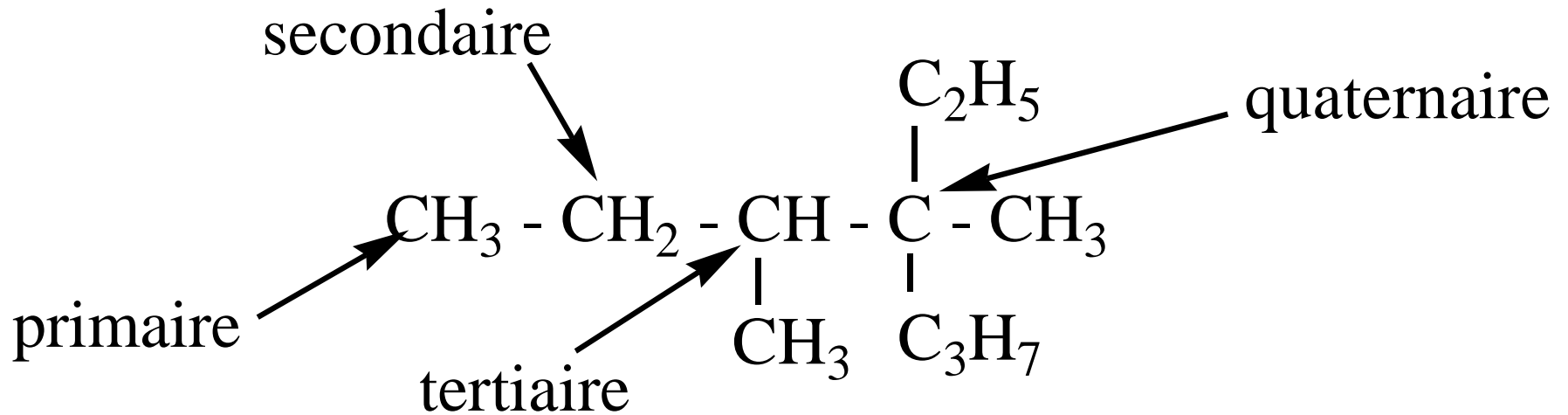


2-Méthylbutane
(Isopentane)



2,2-Diméthylpropane
(Néopentane)

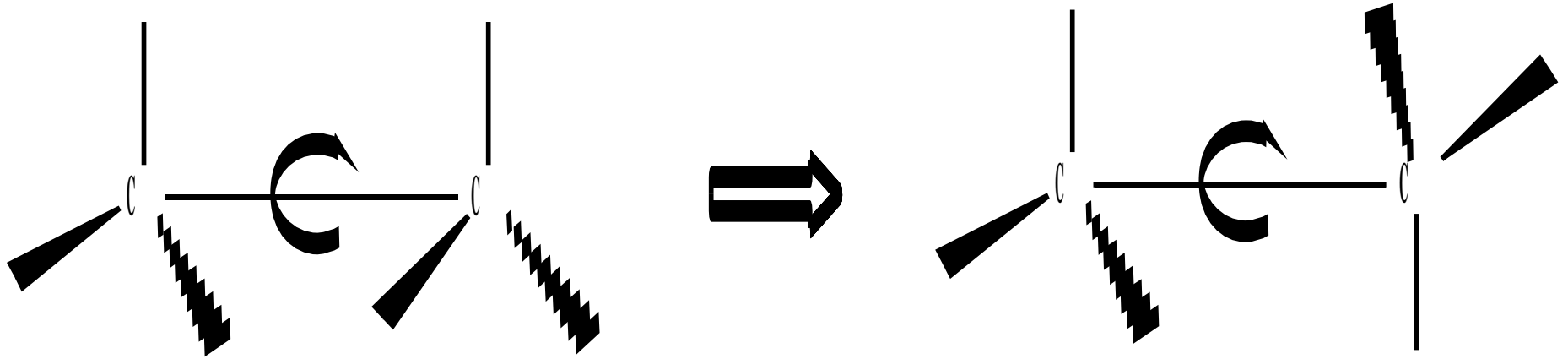
La nature d'un C dans un hydrocarbure dépend de son voisinage carboné.



Les atomes de C d'un alcane peuvent être liés à un nombre varié d'autres atomes de C. Ainsi, un C peut être **primaire** (lié à 1C), **secondaire** (lié à 2 C), **tertiaire** (lié à 3 C), **quaternaire** (lié à 4 C).

L'isomérisation diffère aussi par disposition des atomes dans l'espace → *stéréoisomérisation*. Elle peut être de **configuration** ou de **conformation** (rotamérisation).

□ Stéréoisomérisie de conformation ou Rotamérie



On appelle **conformation** d'une molécule, les diverses dispositions de ses atomes dans l'espace qui ne diffèrent que par une rotation autour d'une ou plusieurs **liaisons σ** . Ces structures sont dites **conformères (rotamères)** et ne sont pas séparables

FORMES SPATIALES DES MOLECULES

1. Représentation de CRAM (coin volant)

Donald James CRAM (1919-2001)

Chimiste Américain

Nombreuses distinctions:

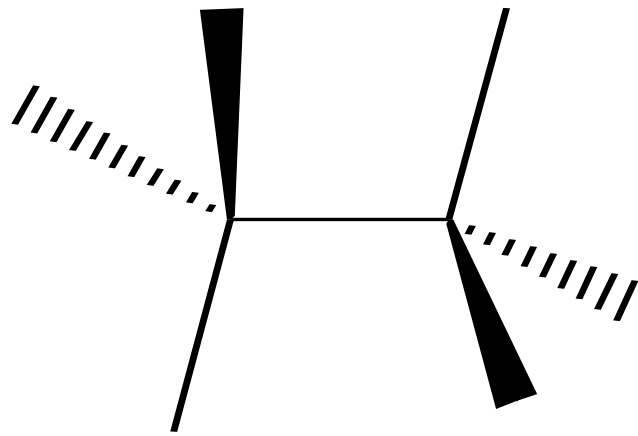
- Co lauréat du Prix Nobel de Chimie (1987)

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

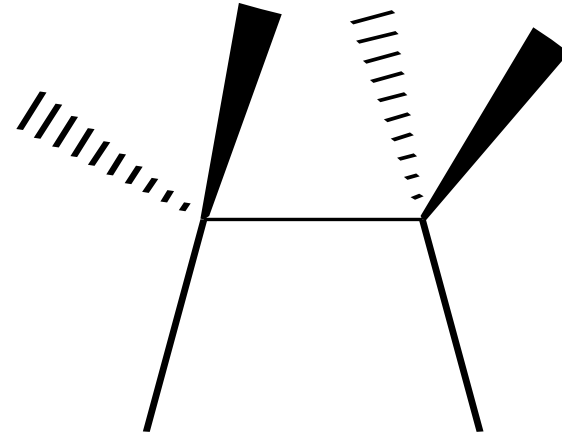
———— Liaison σ dans le plan de projection

▴ Liaison σ en avant du plan de projection

▤ Liaison σ en arrière du plan de projection

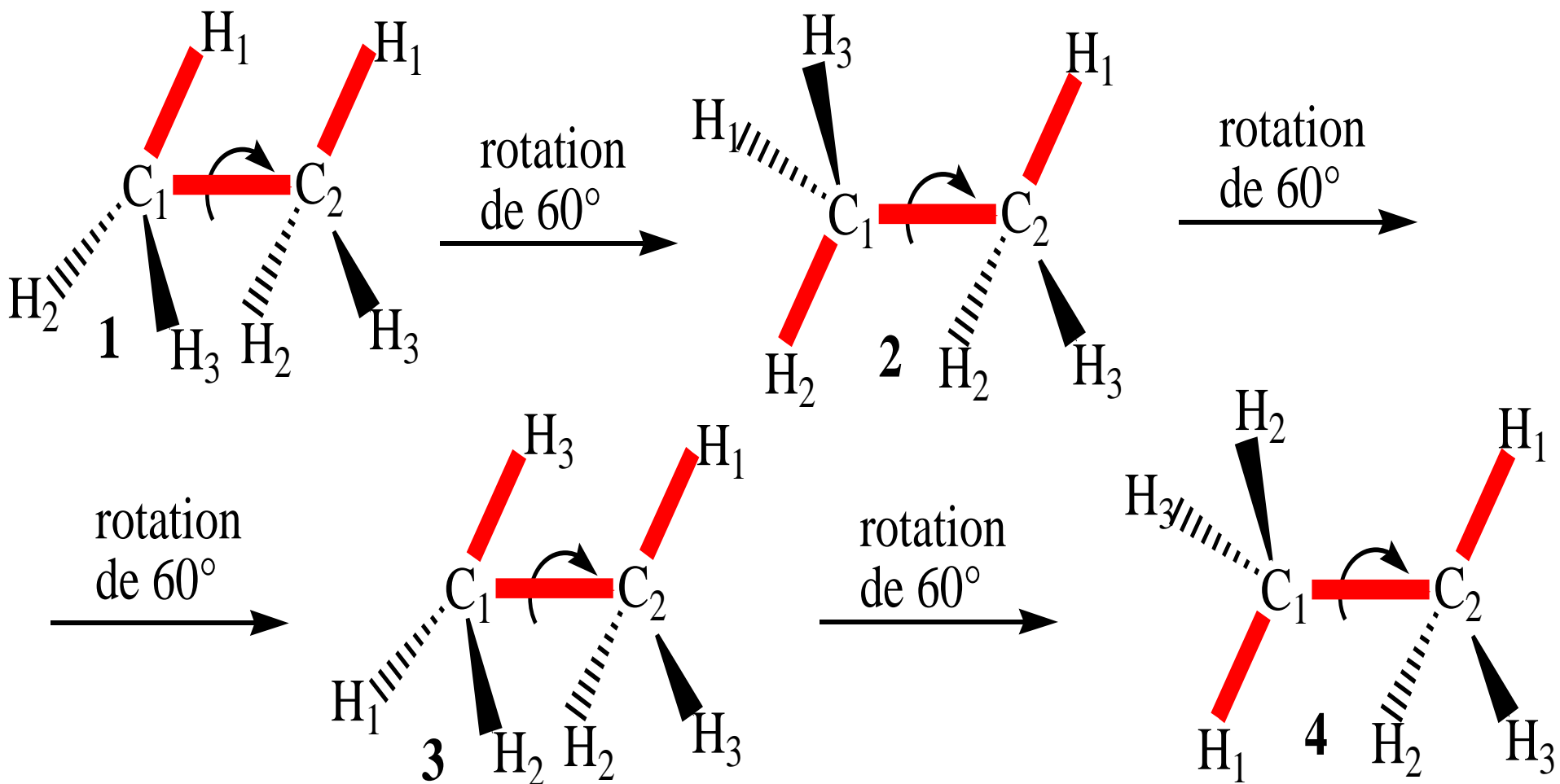


Naquette' décalé'



Naquette' éclipse'

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



2. Représentation de NEWMAN

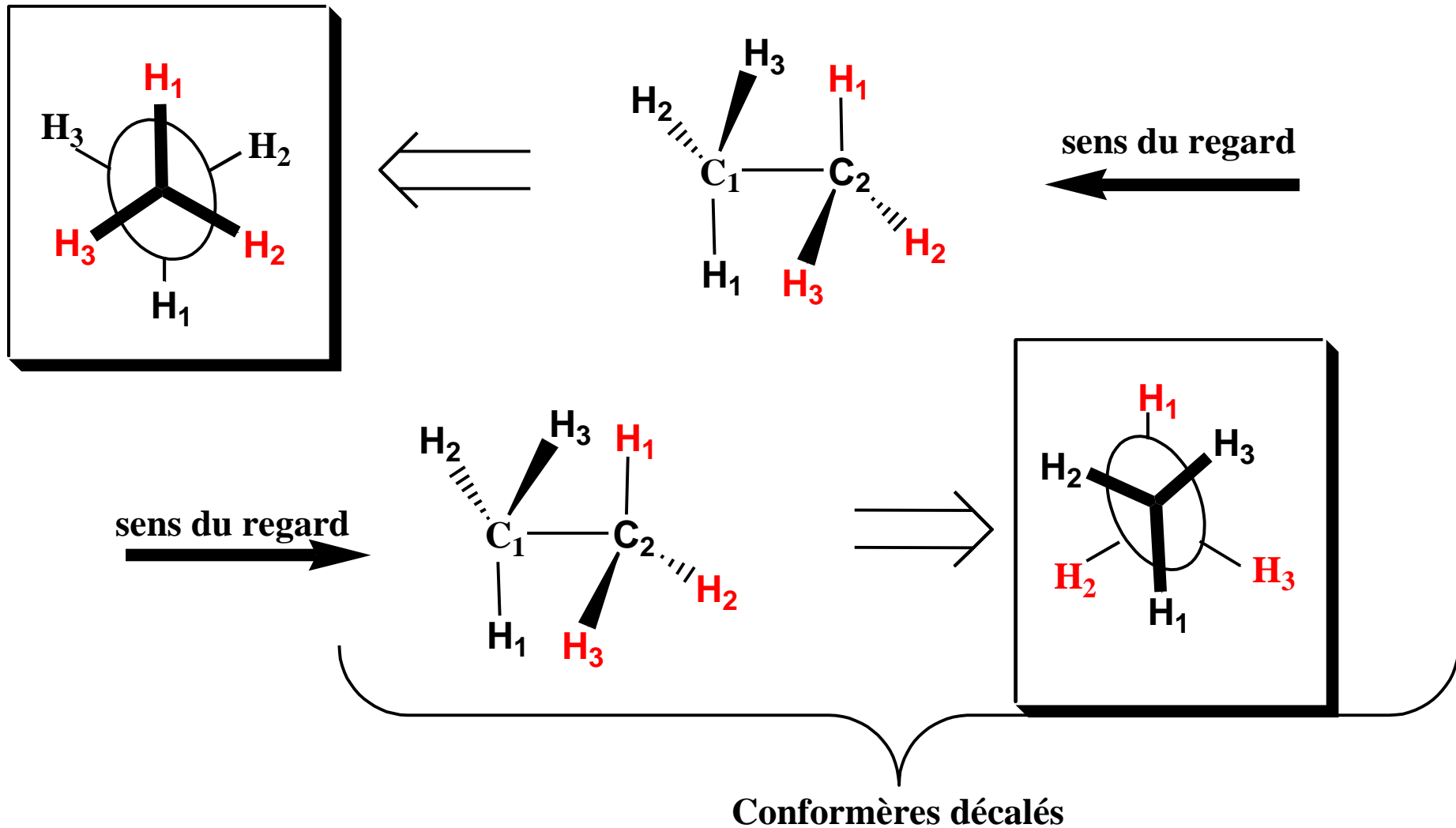
Melvin Spencer NEWMAN (1908-1993)

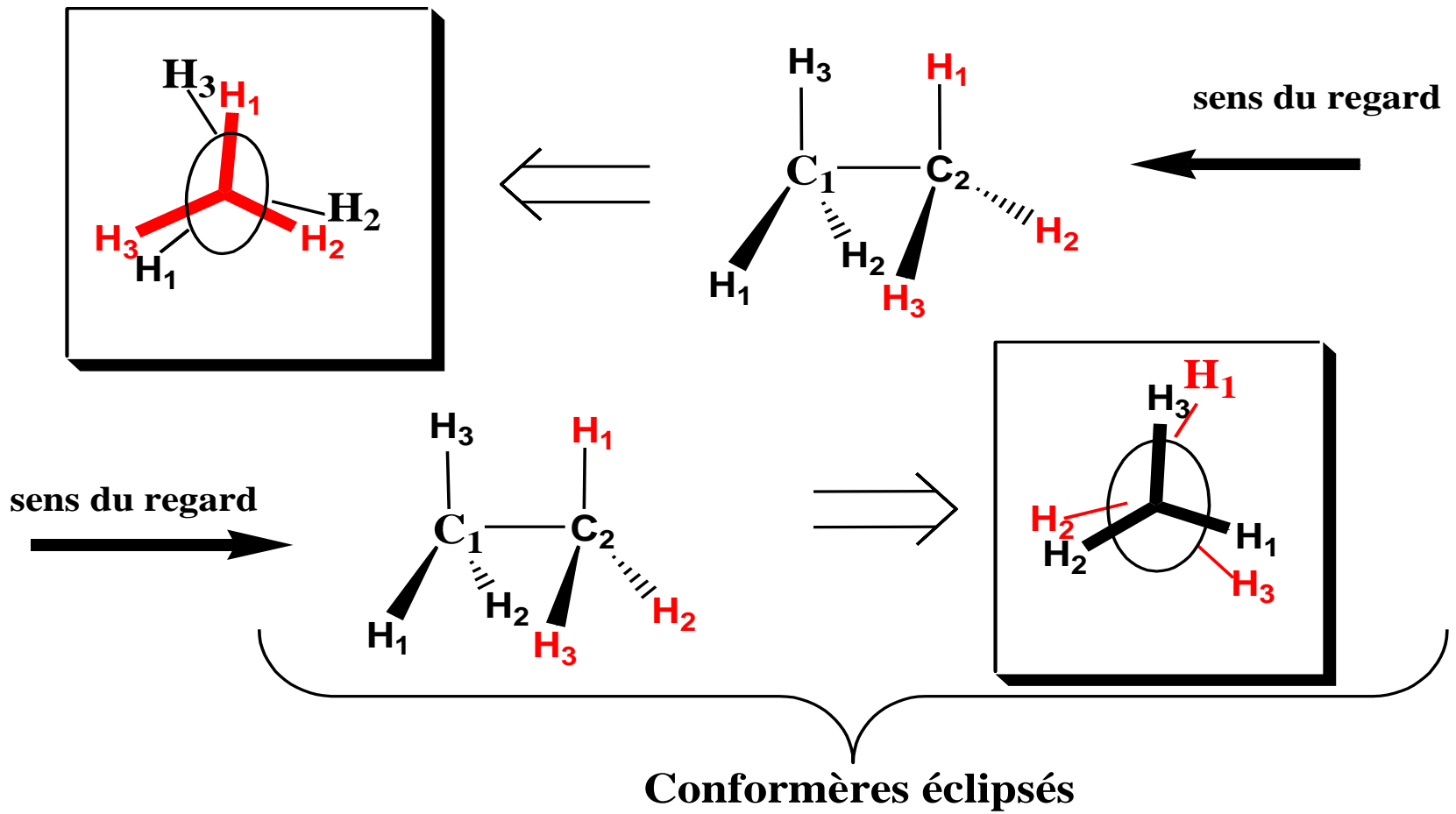
Chimiste Américain

• *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

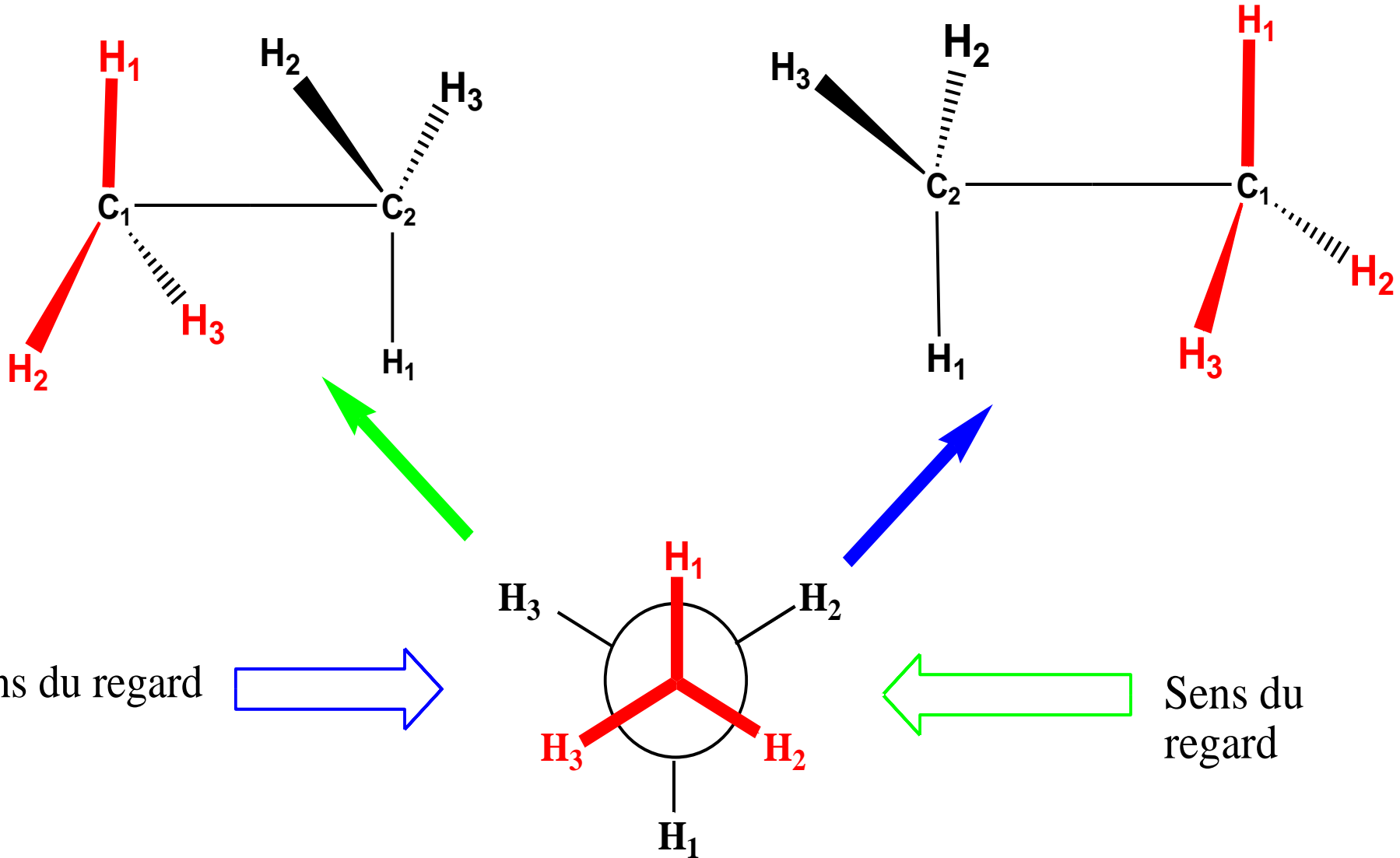
Conformères de l'éthane (C_2H_6) dans la représentation de NEWMAN





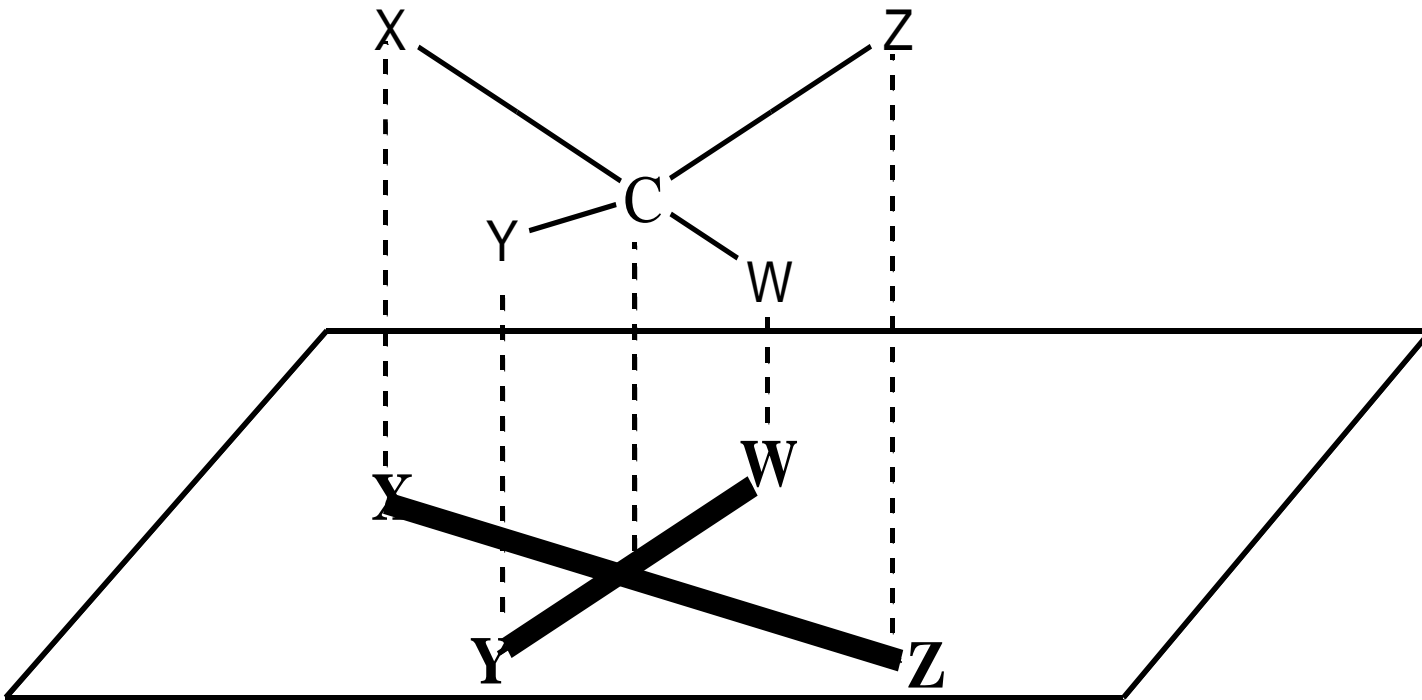
Les conformations décalées et éclipsées n'ont pas la même énergie potentielle, en raison de l'existence de répulsions. Plus les atomes sont éloignés, plus la structure est stable. **La conformation décalée est donc plus stable que la conformation éclipsée.**

Comment passer de NEWMAN en CRAM ?



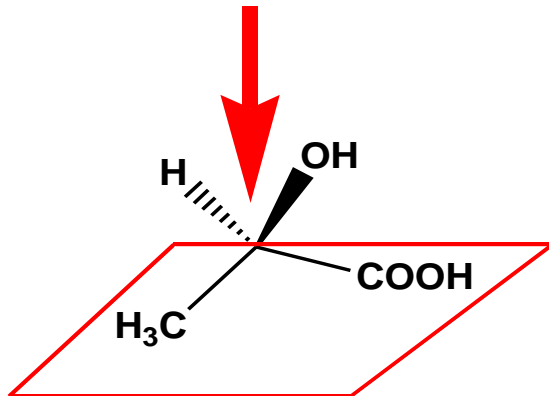
3. Représentation (projection) de FISCHER

C'est une représentation plane (en croix) d'une molécule organique tridimensionnelle. Toutes les liaisons chimiques non terminales sont représentées comme des **lignes horizontales** ou **verticales**.

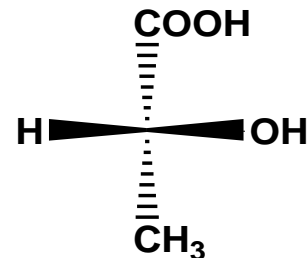


Par convention

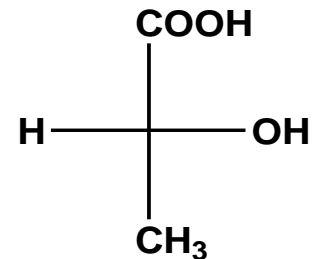
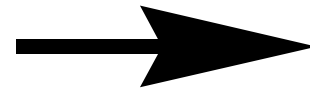
- La chaîne carbonée la plus longue est projetée verticalement avec en haut l'atome de C d'indice le plus petit (selon la nomenclature officielle).
- Les lignes verticales pointent en arrière du plan de projection.
- Les lignes horizontales représentent des liaisons situées au-dessus du plan de projection ou, autrement dit, sont orientées vers le spectateur.



Représentation de Cram

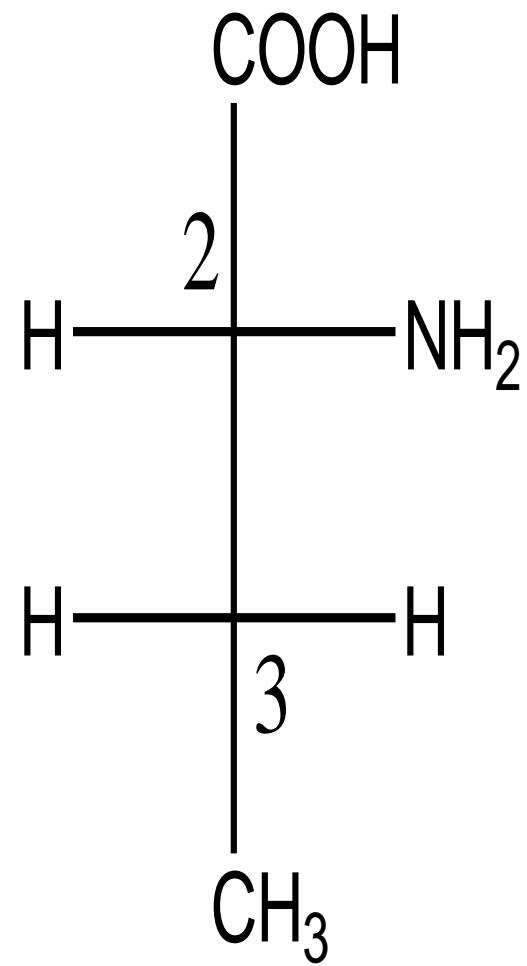
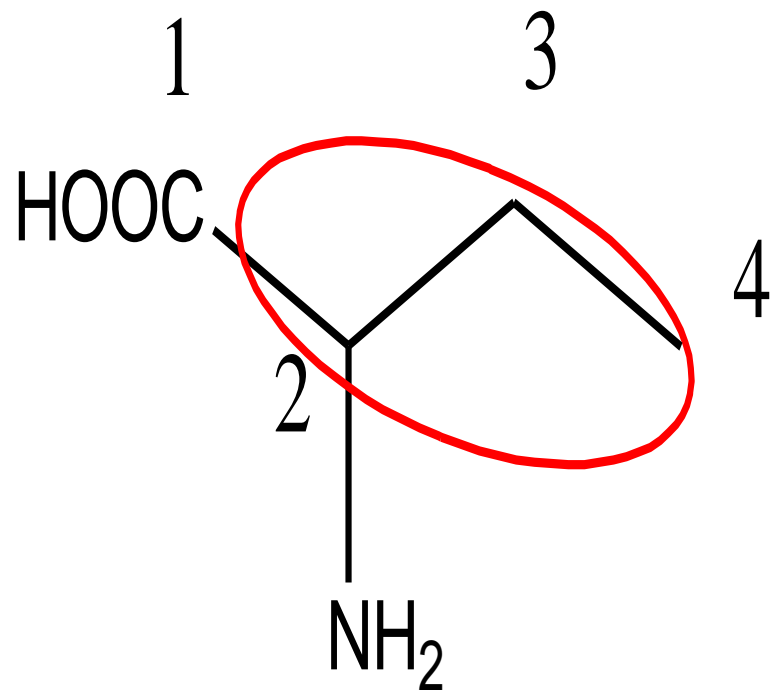


Représentation de Ingold



Représentation de Fischer

Example :



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.

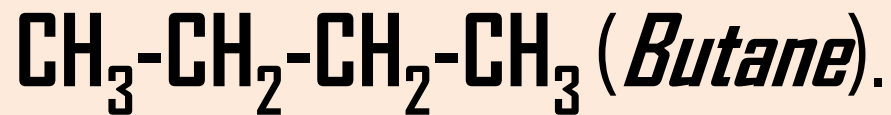
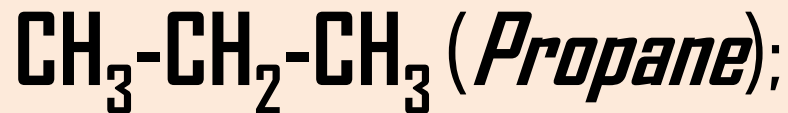
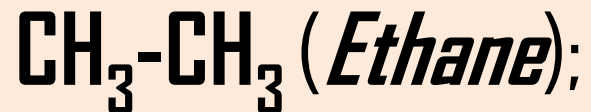
Exemple : **Acétone** (CH_3COCH_3)

□ 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 **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:



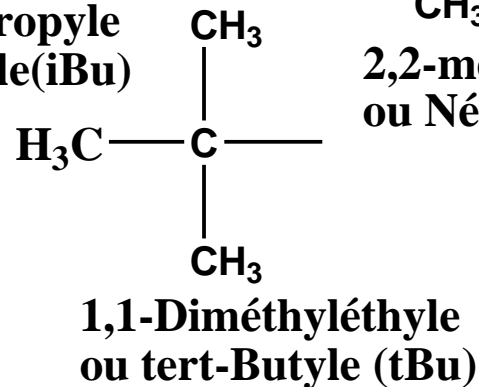
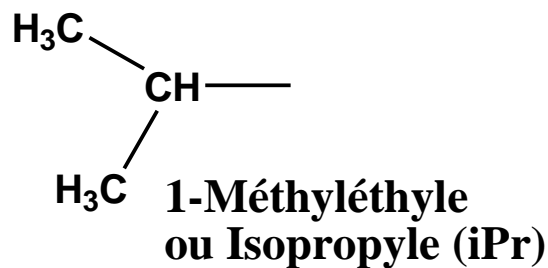
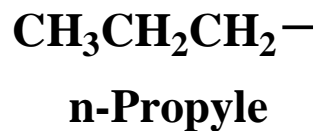
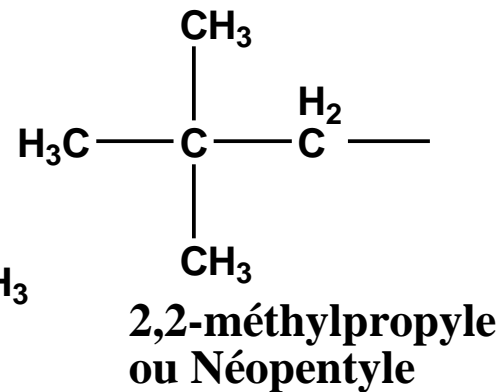
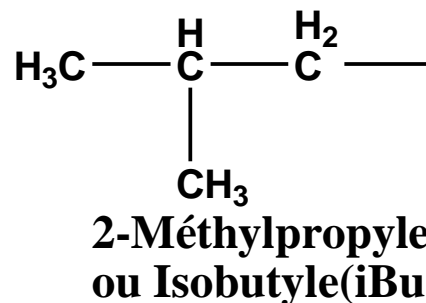
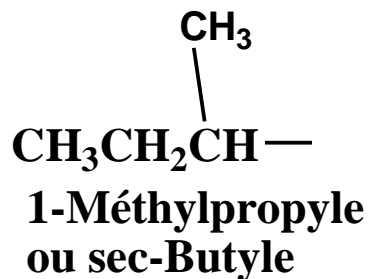
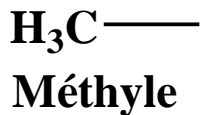
On peut retenir !!!!!

□ 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**.

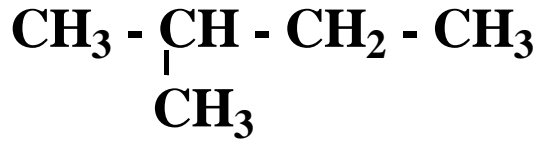
Nombre de C	Alcane	Formule
5	Pentane	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$
6	Hexane	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$
7	Heptane	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$
8	Octane	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$
9	Nonane	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$
10	Décane	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_3$
11	Undécane	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}_3$
20	Eicosane	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{CH}_3$
21	Heneicosane	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{19}-\text{CH}_3$
22	Docosane	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}_3$
30	Triacontane	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{28}-\text{CH}_3$
31	Hentriacontane	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{29}-\text{CH}_3$
40	Tétracontane	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{38}-\text{CH}_3$

Le nom d'un HS ramifié comporte les noms des **radicaux alkyles**.
 Un **radical alkyle est** un résidu monovalent d'alcane dépourvu d'un H. Les noms des radicaux alkyles dérivent des noms des hydrocarbures correspondants en remplaçant le suffixe **-ane** par **-yle**

Radicaux usuels

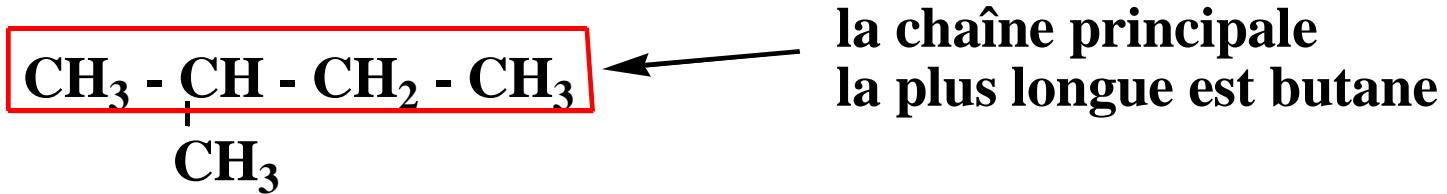


Pour nommer les alcanes ramifiés, il faut indiquer la position et la nature des radicaux alkyles. Prenons l'exemple de l'HS suivant:

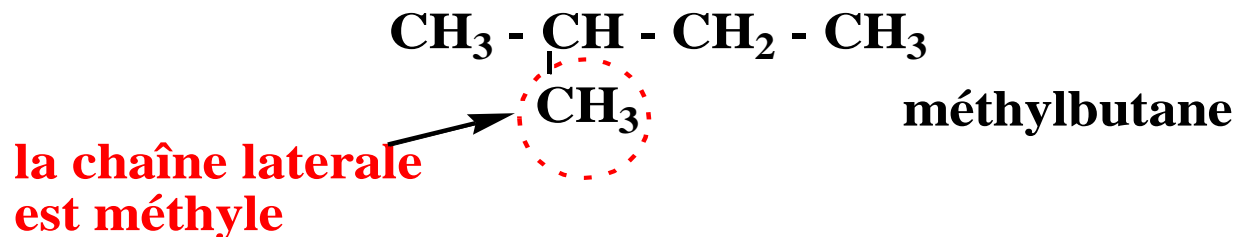


Pour se faire il faut:

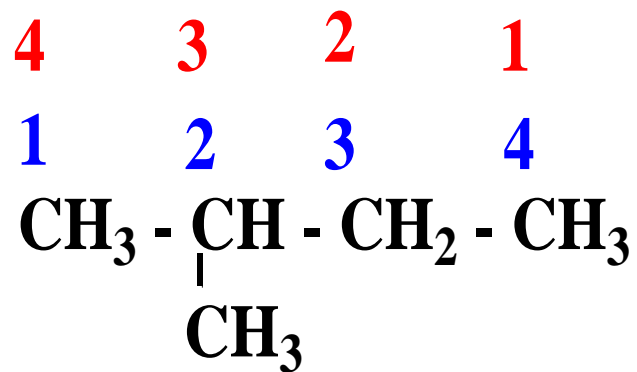
1. repérer la chaîne carbonée la plus longue (chaîne principale)



2. désigner la chaîne latérale (ramification) par le nom du groupe alkyle approprié qui précède celui de la chaîne principale.



3. numéroté 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.



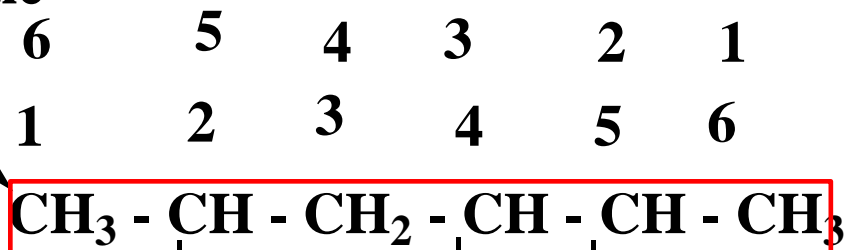
nom du composé est le **2-méthylbutane**

et non le **3-méthylbutane**

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.

chaîne principale
la plus longue
hexane

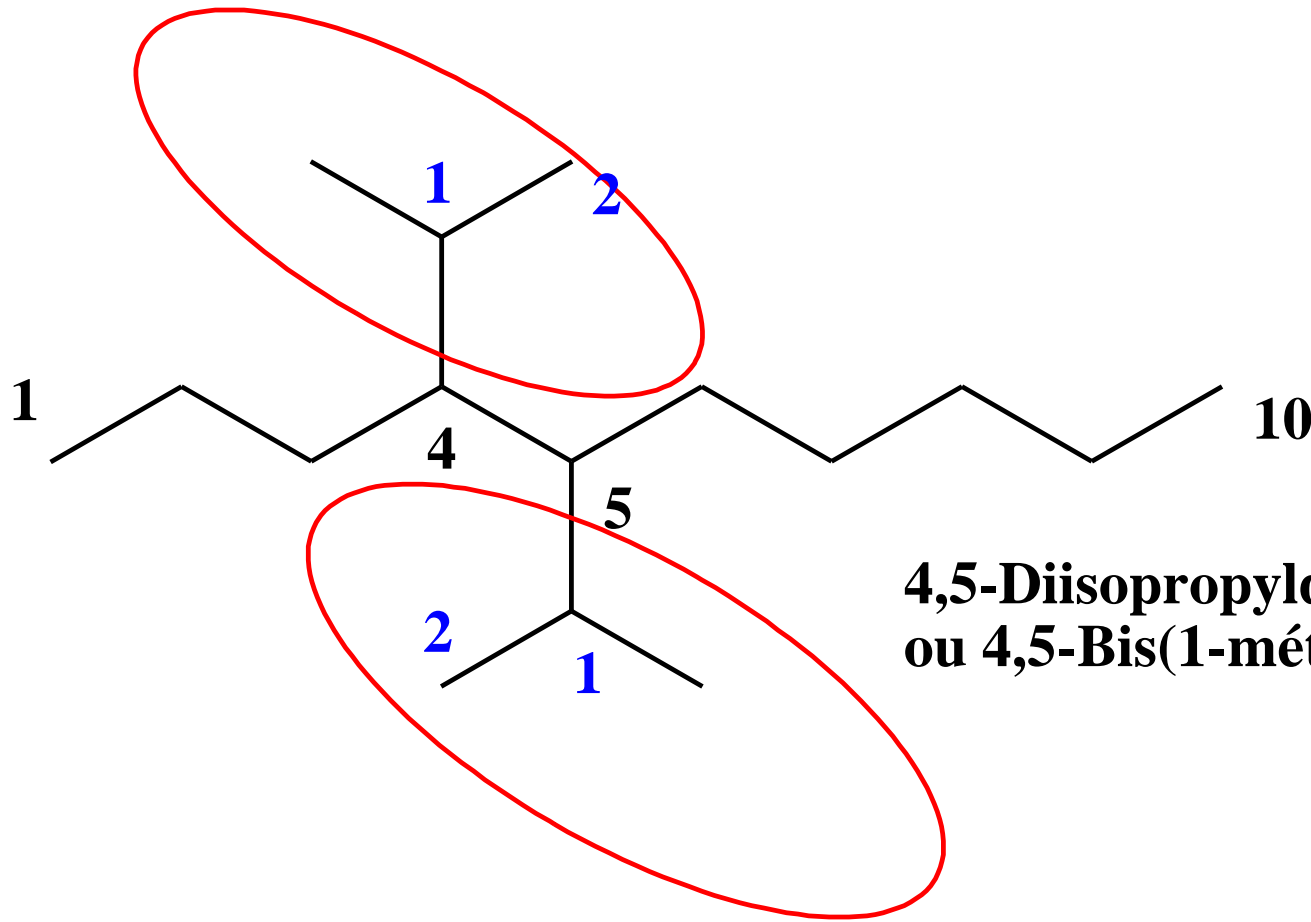


chaînes latérales
(ramification)
méthyles



nom du composé est
2,3,5-triméthylhexane

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



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

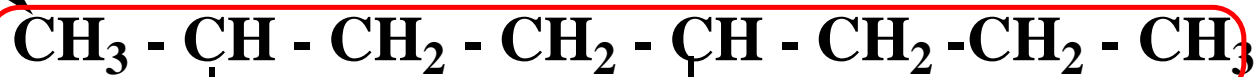
□ Si les substituants sont de nature différente, les ramifications sont données dans l'ordre alphabétique.

chaîne principale

la plus longue 8

octane

1 2 3 4 5 6 7 8

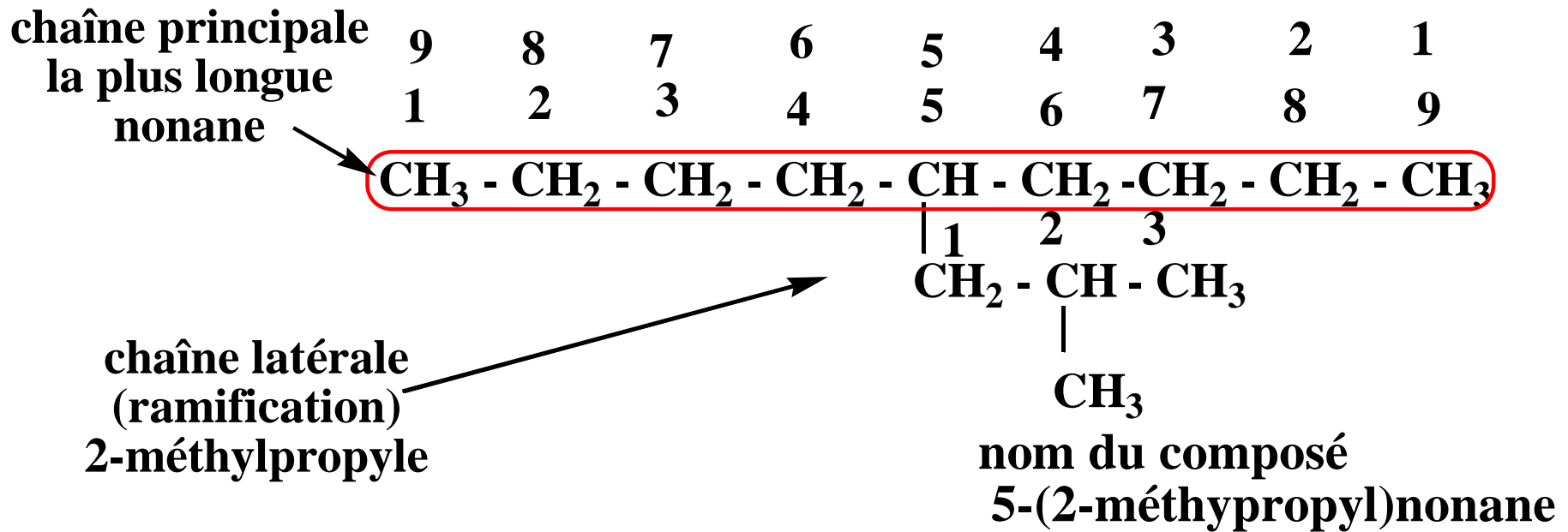


chaînes latérales
(ramification)

nom du composé

2-méthyl-5-propyloctane

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



Procédés d'obtention des alcanes

Explorer par vous-même!

www.lablcbosn.com

Effets électroniques dans les molécules organiques

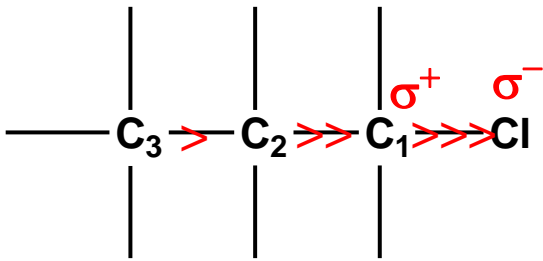
La répartition électronique dans une molécule organique détermine sa **réactivité**.

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)

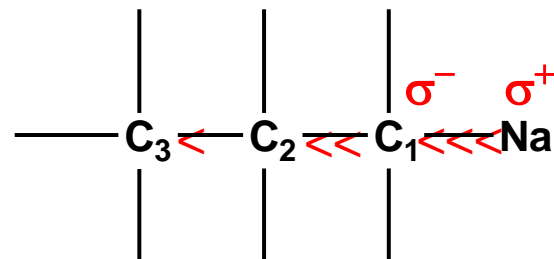
L'effet inductif – c'est la **polarisation** de la liaison induit un déplacement d'e- le long de la **liaison σ** . Ce déplacement est gouverné par l'EN des atomes.



Le Cl (3,2) est plus EN que C (2,5)

\Rightarrow la polarisation de la C₁- Cl, laquelle entraîne la polarisation de la C₂ - C₁ ...

Le déplacement des e⁻ de C vers un atome plus EN - effet inductif négatif (-I)



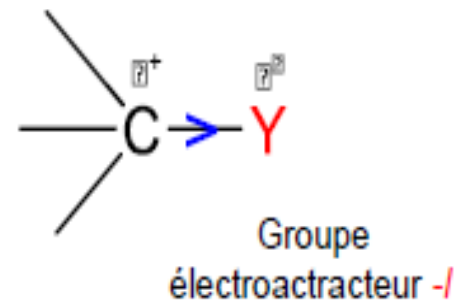
Na (0,9)

Le déplacement des e⁻ d'un atome pmoins EN vers le C - effet inductif positif (+I)

La polarisation se propage au fil de liaisons σ , en diminuant progressivement.

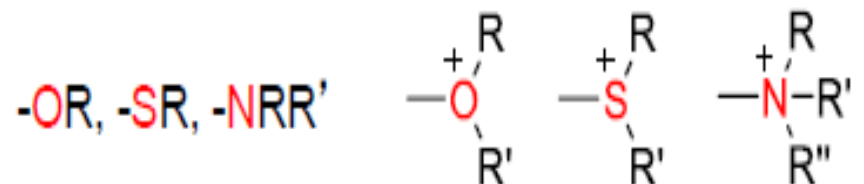
1. Effet inductif attracteur -I

Définition : Les éléments qui ont un indice d'e.n. supérieur à celui du carbone exercent un effet inductif attracteur noté -I

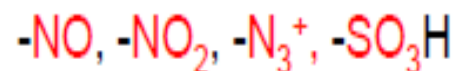


Y = ➤ Halogène : -F, -Cl, -Br, -I

➤ Groupes neutres ou chargés constitué à partir d'un hétéroatome (O, S, N)

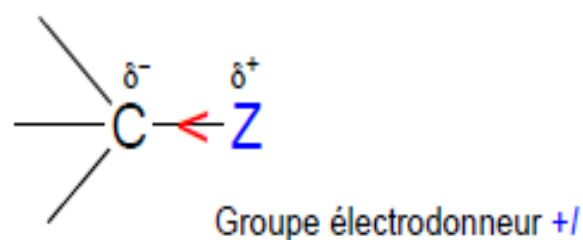


➤ Groupes neutres ou chargés constitué de plusieurs hétéroatomes

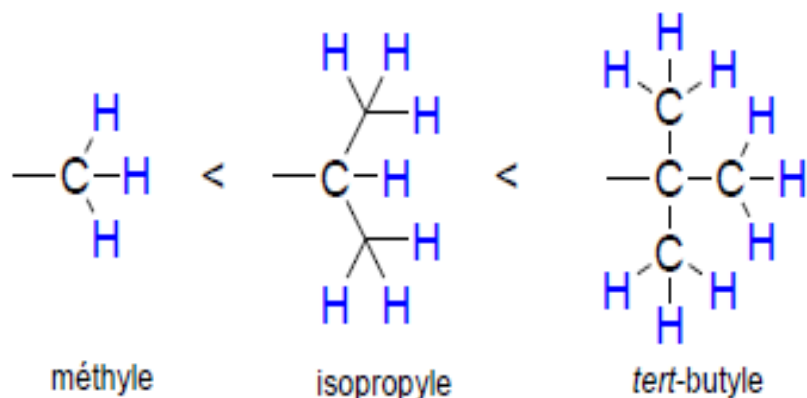


2. Effet inductif donneur +I

Définition : Les éléments qui ont un indice d' e.n. inférieur à celui du carbone exercent un effet inductif donneur noté +I



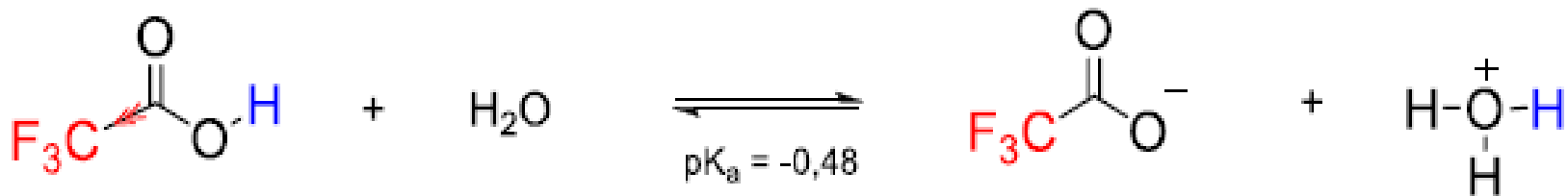
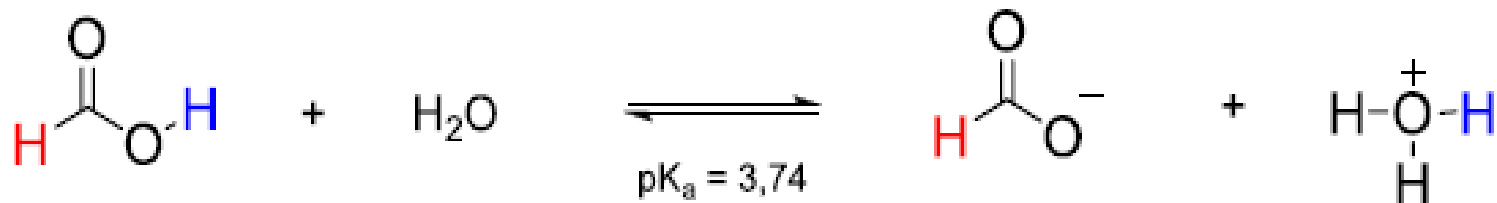
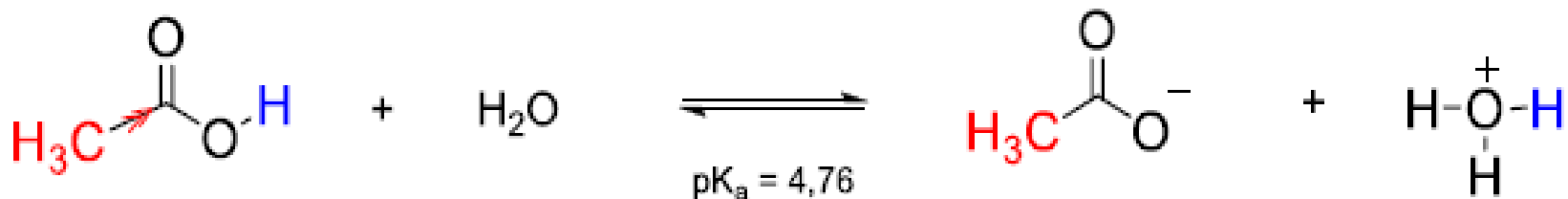
Z = ➤ Groupes alkyles



➤ métaux

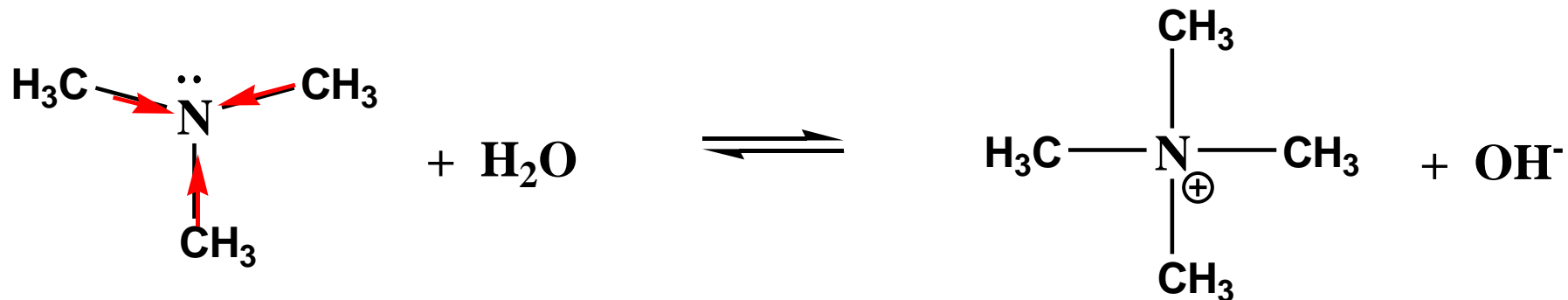
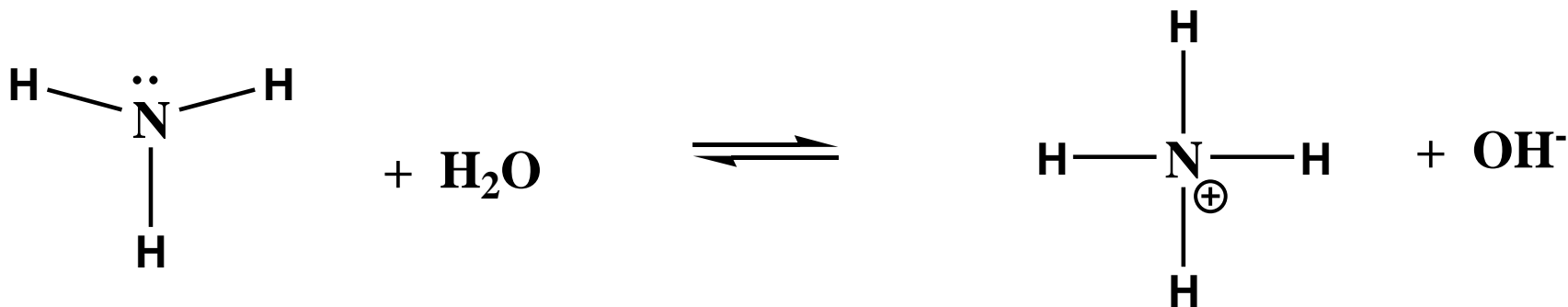
Li, Na, K, MgX

Conséquence de l'effet inductif sur l'acidité des Composés organiques



Les groupements à $-I$ rende le **H** plus acide (plus arrachable par une base), donc l'acide carboxylique plus acide!

Conséquence de l'effet inductif sur la basicité des composés organiques

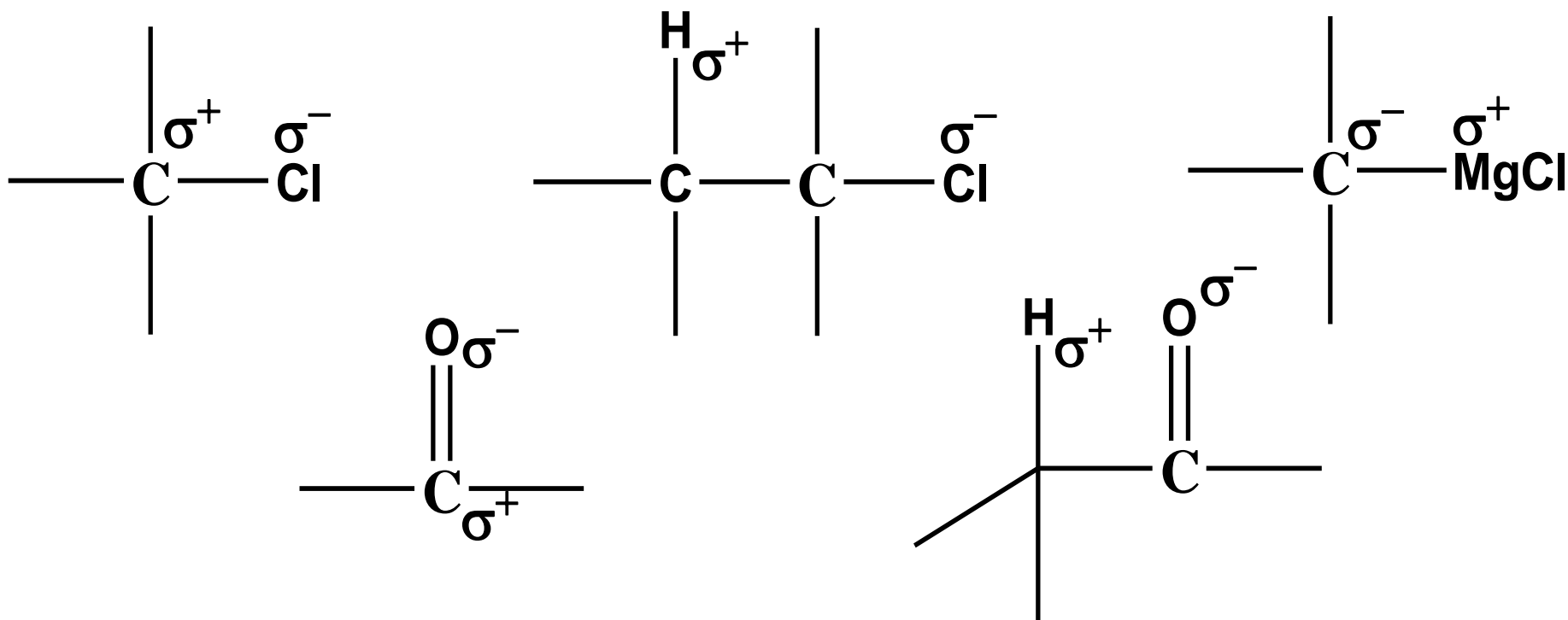


Dans le cas des amines, les CH_3 rendent l'amine III plus basique que les H (enrichissement du doublet non liant de N et stabilisation par +I de l'ammonium).

Conséquence de l'effet inductif sur la réactivité

La polarisation et son prolongement par l'effet inductif joue un rôle important dans la réactivité

Ils sont responsables de l'existence de site réactionnel riche en électrons (σ^- , centre nucléophile) et pauvre en électrons (σ^+ , centre électrophile)



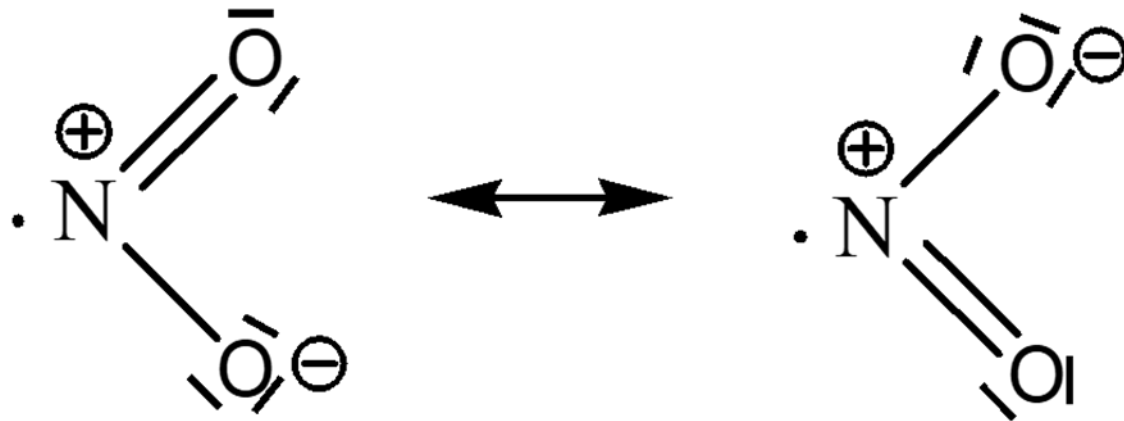
Effet mésomère (M)

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 :

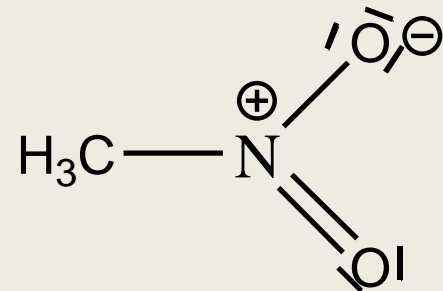
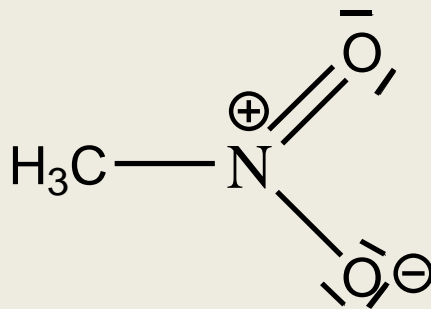
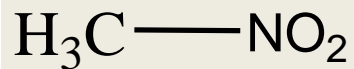
- o les électrons π
- o les doublets d'électrons libres
- o les charges.

En ChO, une molécule est présentée correctement par plusieurs écritures. Ce sont des structures de Lewis, dans lesquelles les positions des électrons sont imposés. Le transfert d'e- π ou n se fait à travers un système conjugué; ce qui entraine l'écriture de structures appelées «**formes mésomères/limites** »

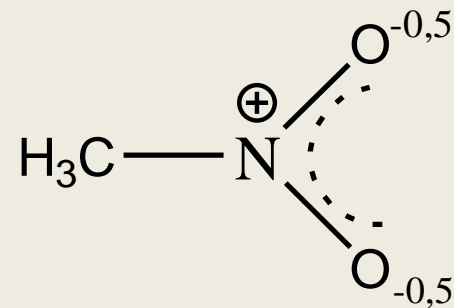


Ces 2 structures ne se diffèrent que par la localisation des e- π et n . On passe d'une structures à l'autre par un simple déplacement de ces e-.

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.

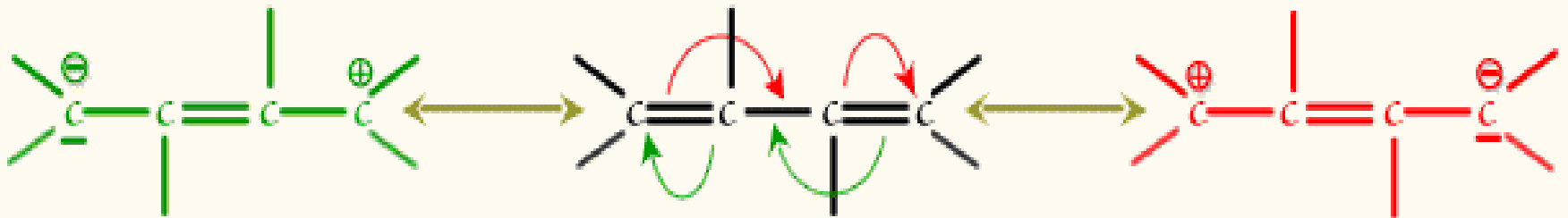
La **mésomérie** permet de décrire la délocalisation des e^- π , des doublets $d'e^-$ libres n et des charges dans les molécules conjuguées.

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

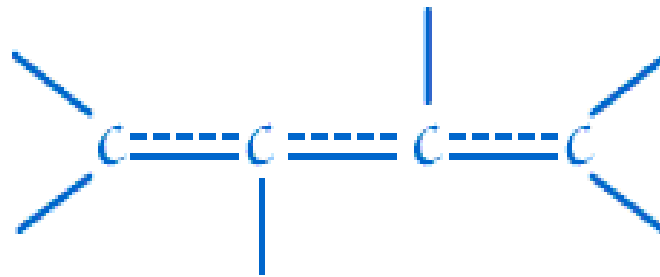
La mésomérie des systèmes insaturés :

Les principaux systèmes conjugués :

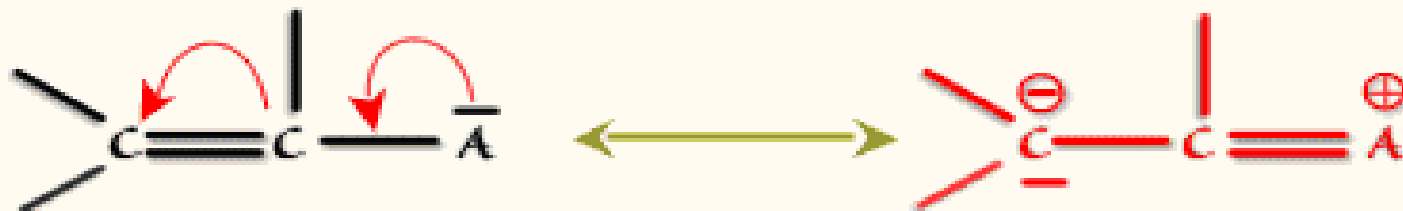
1. Electrons π :



hybride de résonance



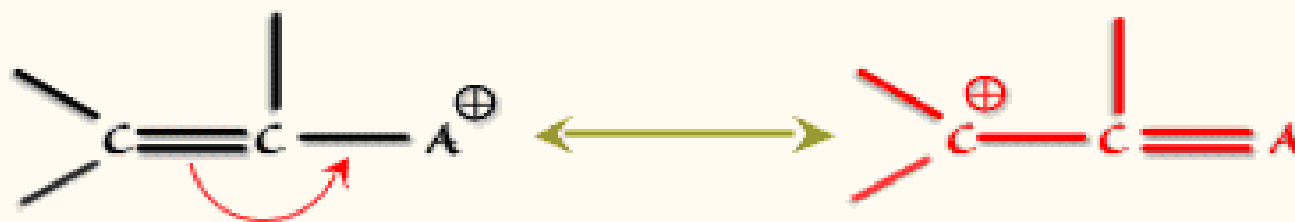
2. Electrons π et électrons n :



hybride de
résonance



3. Electrons π et vacances électroniques :



hybride de résonance



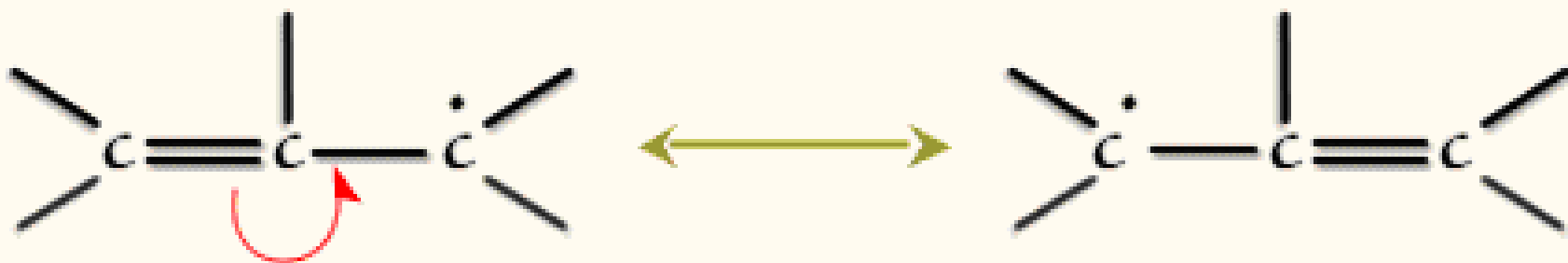
4. Electrons n et vacances électroniques :



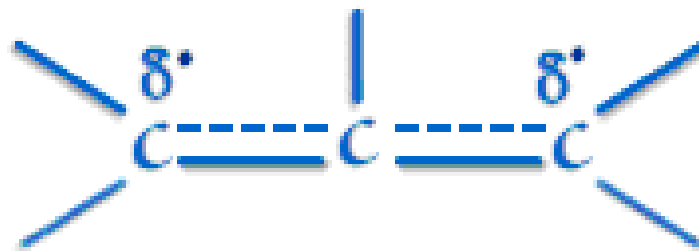
hybride de résonance



5. Electrons π et électron célibataire :

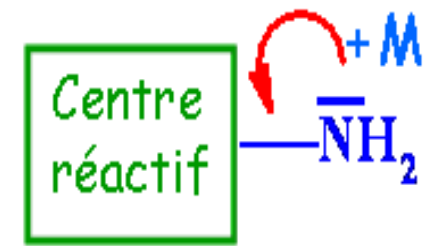
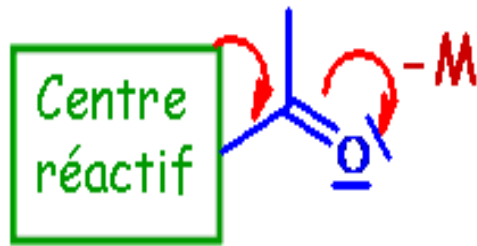


hybride de résonance



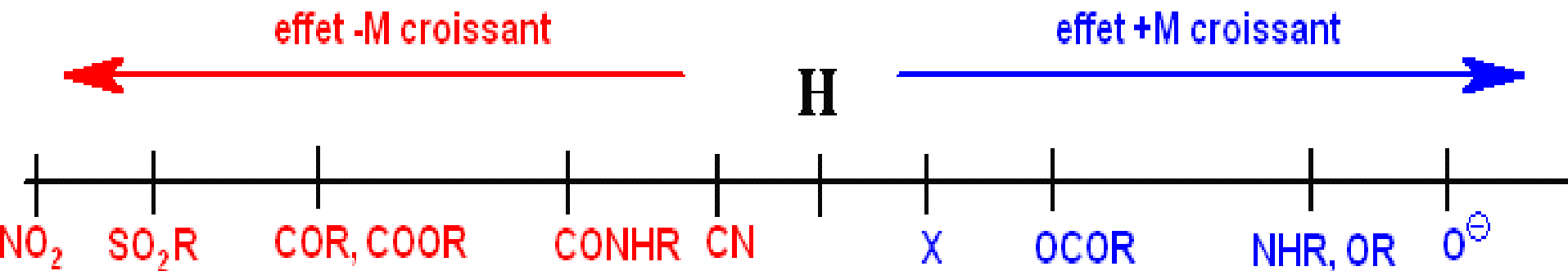
On note 2 types d'effets mésomères. Les effets **donneurs** d'électrons (**+M**) et les effets **attracteurs** d'électrons (**-M**) :

Classement des effets mésomères:



Le groupe acétyle a un effet mésomère attracteur: **-M**

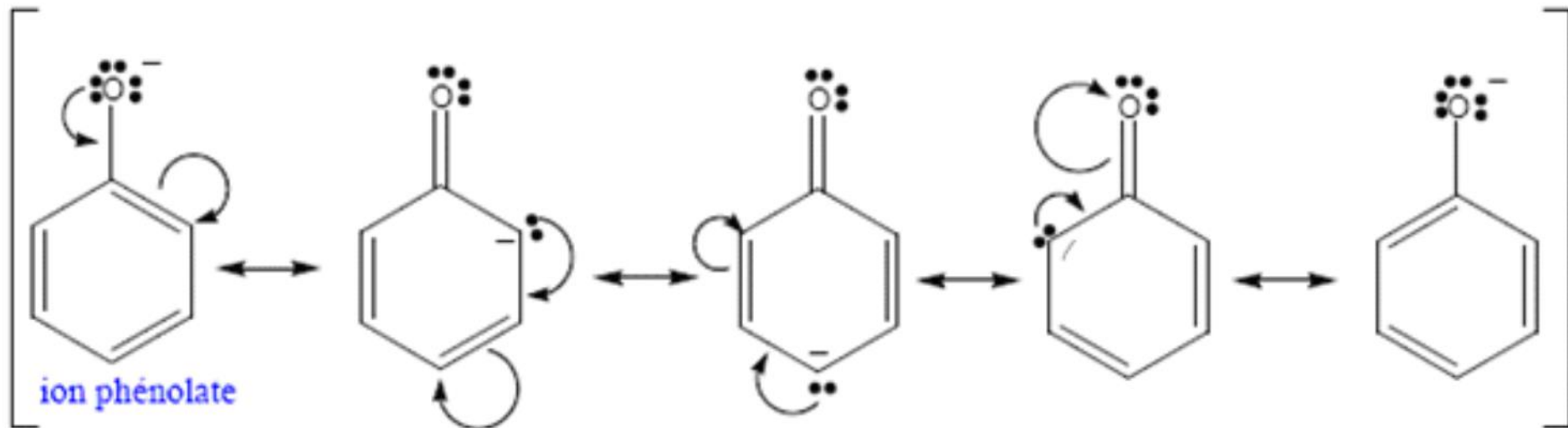
Le groupe amino a un effet mésomère donneur: **+M**



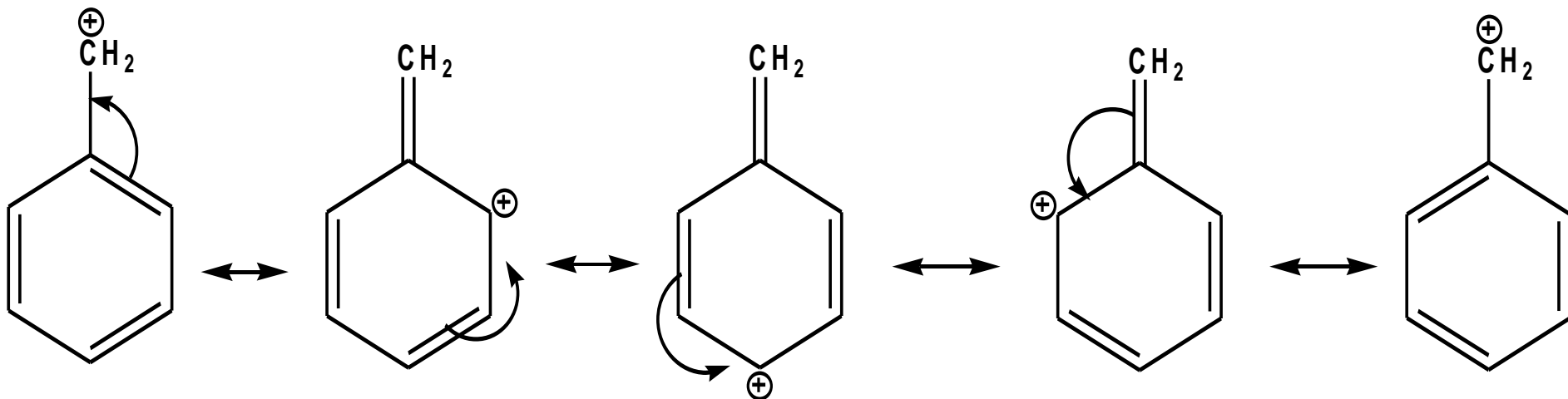
Pour écrire les structures mésomères d'une molécule:

- On passe de l'une à l'autre : par le seul *mouvement des e^-* sans changer la position des atomes en conservant *la charge électrique globale* en conservant *le nombre de paires d' e^-*
- chaque structure doit correspondre à une véritable structure de Lewis

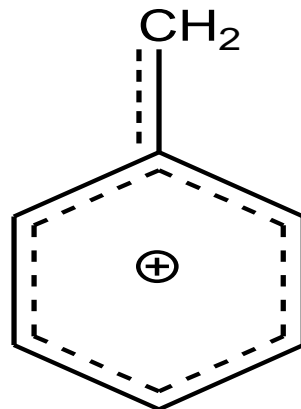
a) Exemple de (+M): l'ion phénolate :



b) Exemple de (-M): cation benzyle:

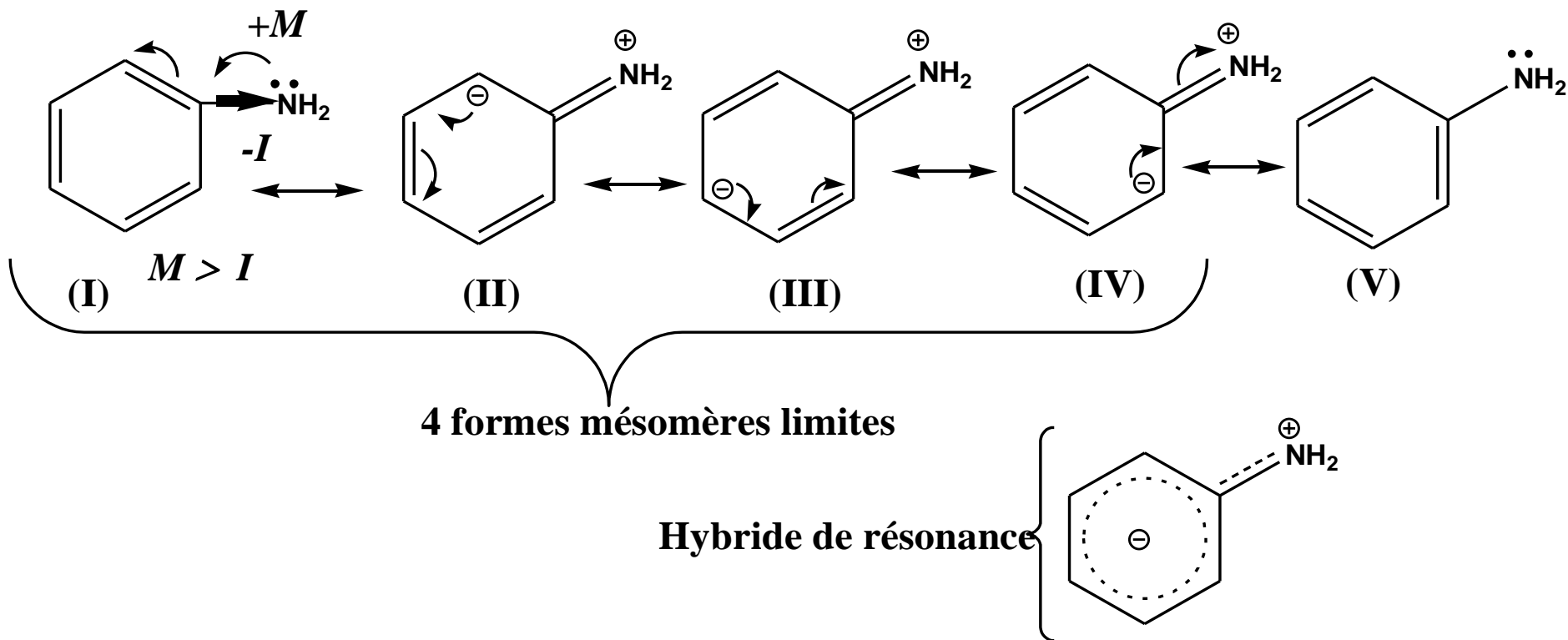


Chaque forme limite ne présente pas la molécule réelle physique, elles n'ont pas d'existence indépendante. Elles sont **des écritures statiques** pour représenter un **système dynamique**. La molécule **réelle** est un **hybride de résonance**!



▪ **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 toujours l'effet mésomère qui l'emporte: **M >> I**

Exemple de l'aniline:



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.

RÉACTIVITÉ des ALCANES

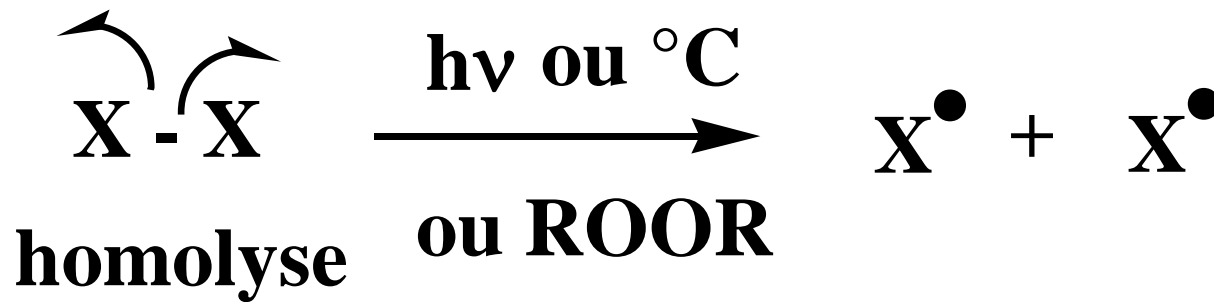
Les alcanes sont des composés très stables et très peu réactifs pour 3 raisons : **liaisons σ solides, liaisons σ apolaires et peu polarisable** ¹

Substitution radicalaire (S_R): mécanisme en chaîne à 3 étapes:

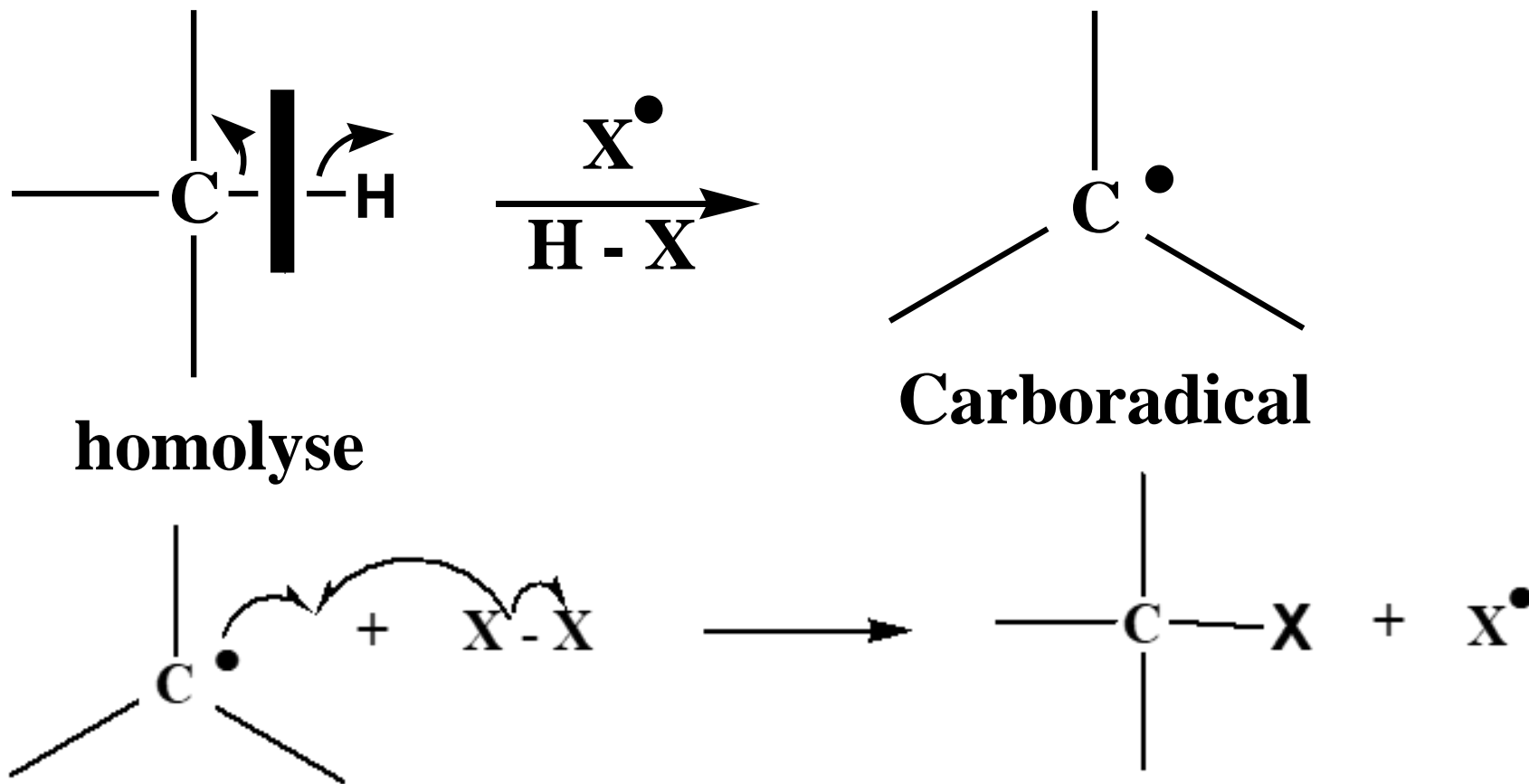
1) Initiation: production du radical (X^\bullet) par rupture *homolytique* du réactif

Le radical libre X[•] se forme selon 3 manières :

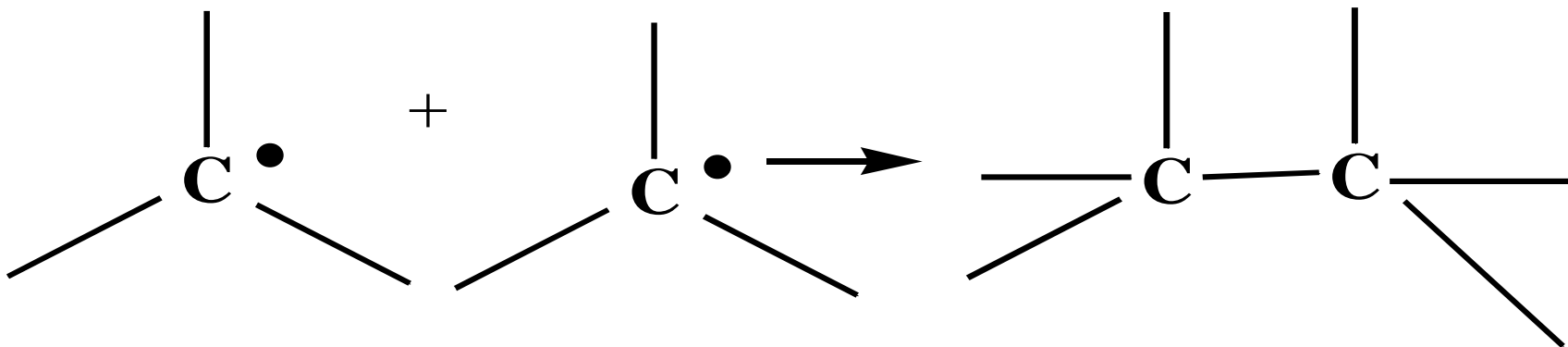
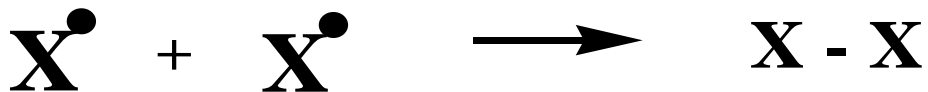
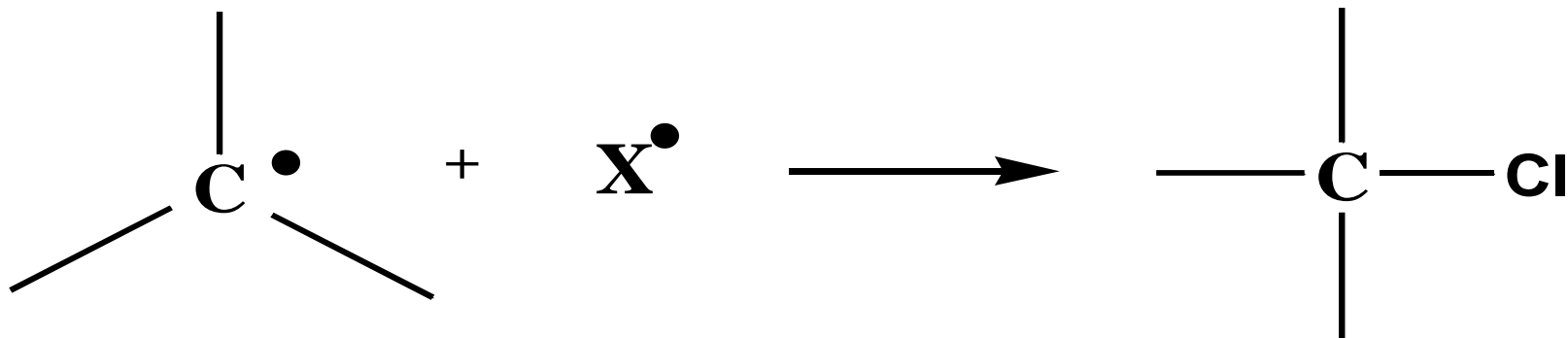
- initiation **thermo induite** (chauffage)
- initiation **chimique** (usage de hydroperoxydes ROOH ou peroxydes ROOR)
- initiation **photo induite** (irradiations par hv ou par lumière UV).



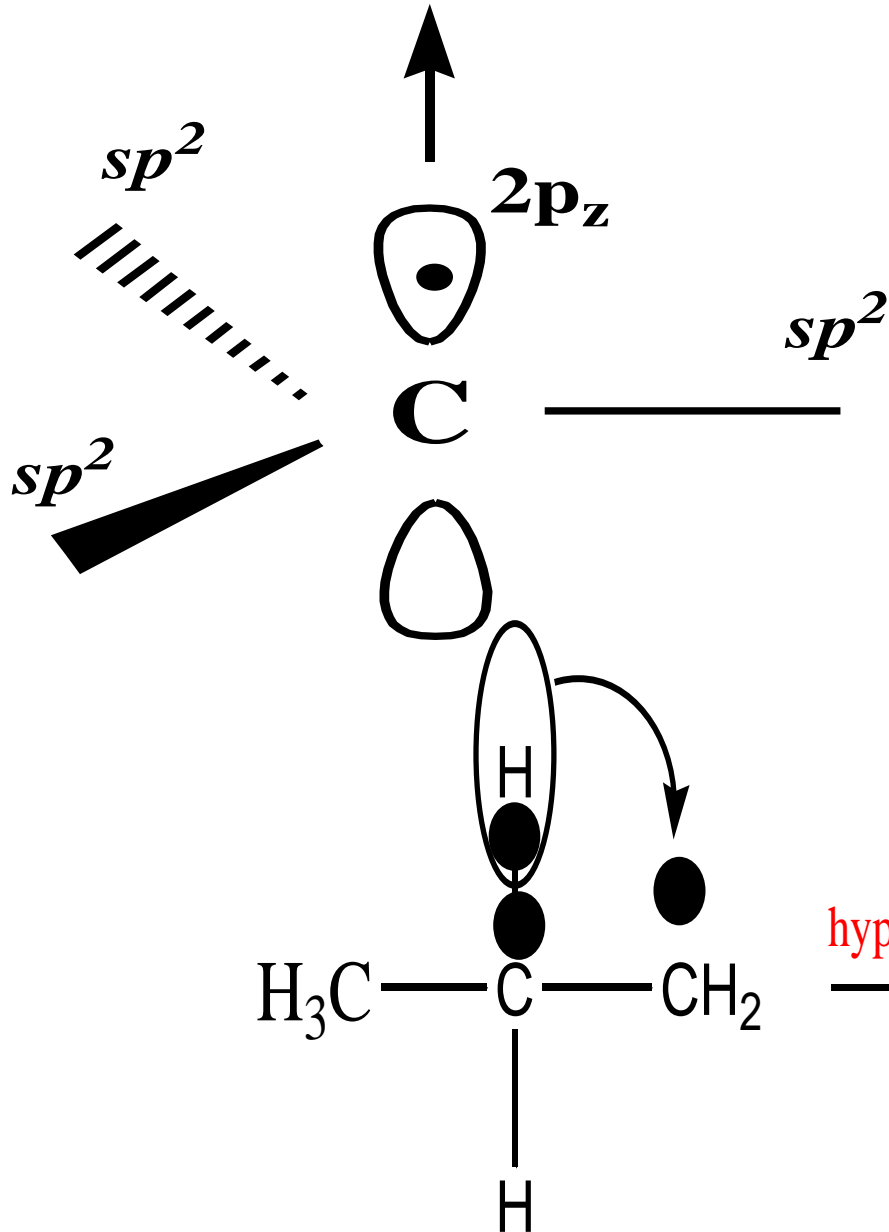
2) Propagation : Radical libre (X^\bullet) réagit avec le substrat pour former le **carboradical stabilisé R^\bullet** :



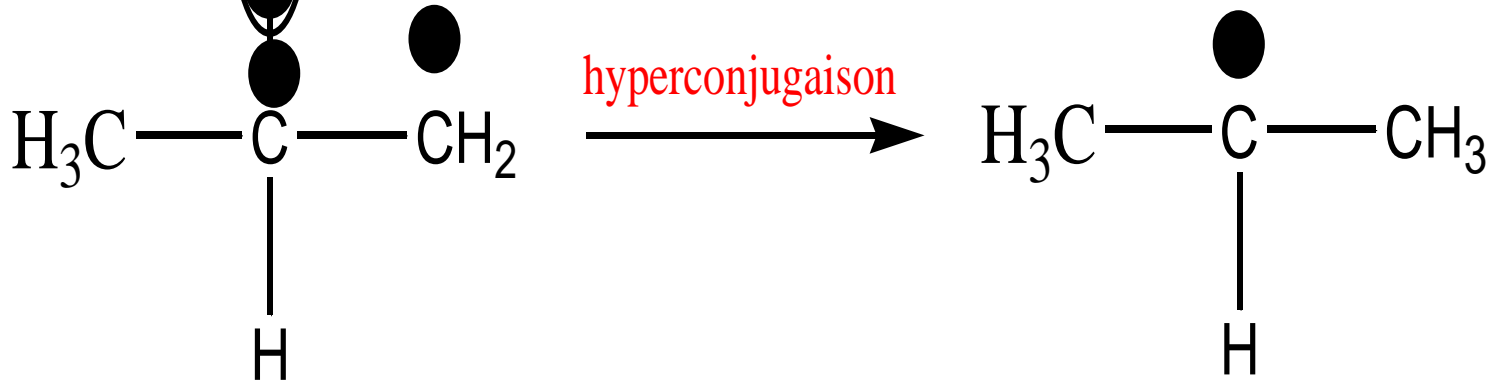
3) Terminaison: recombinaison de radicaux libres



Structure du carboradical

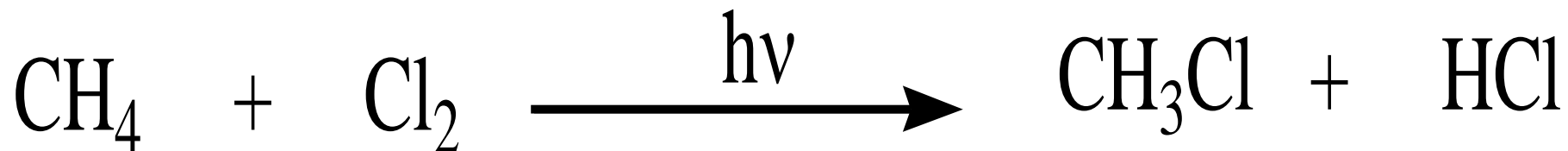


- hybridé sp^2 donc plan
- électrophile neutre
- Configuration électronique – $2(sp^2)^3 2p^1$
- (+I, +M) et l'hyperconjugaison le stabilisent



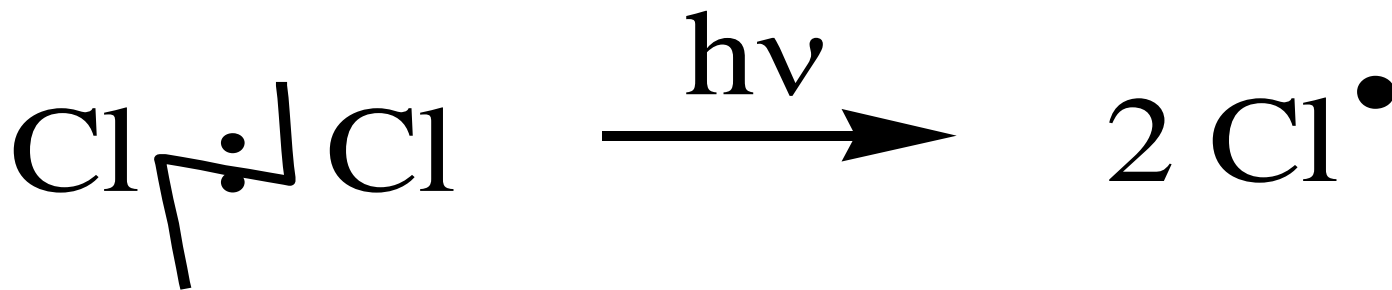
Exemples de S_R :

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

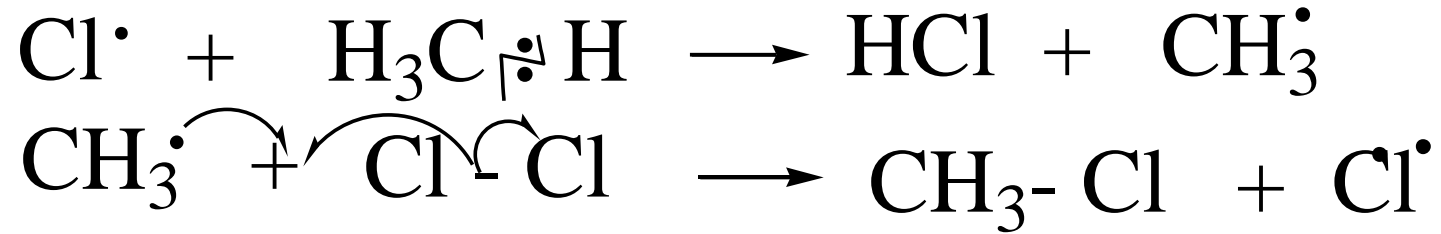


Mécanisme:

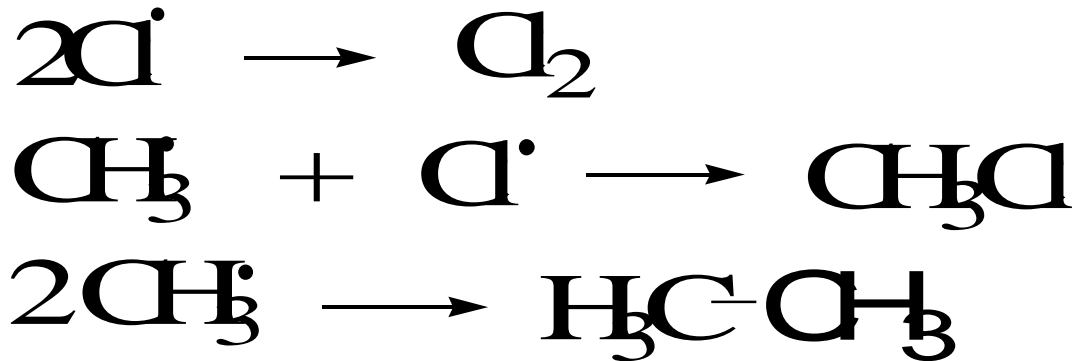
1) Initiation



2) Propagation



3) Terminaison



Remarque : réaction impossible avec F_2 et I_2



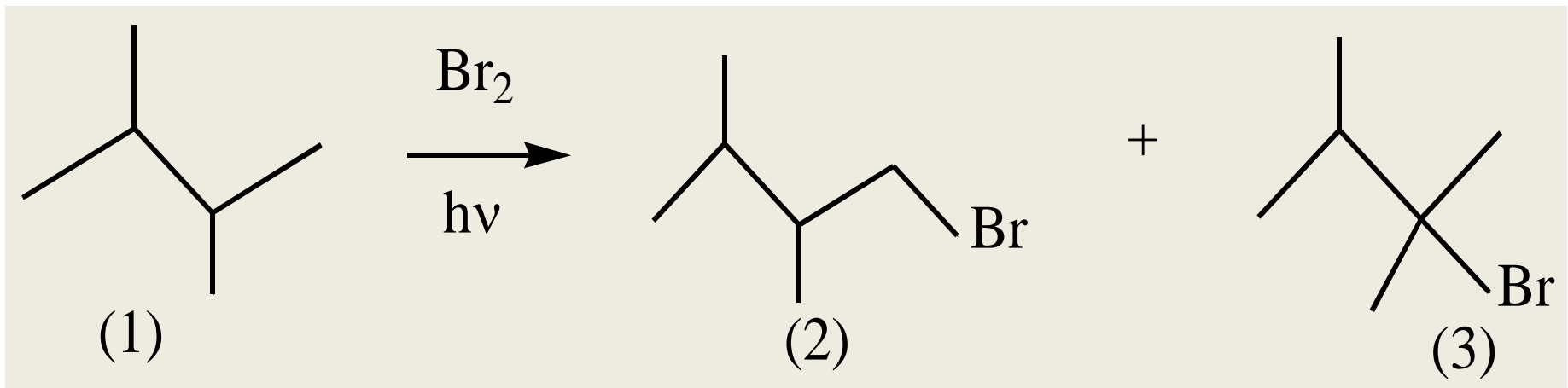
Destructions suivies d'explosion

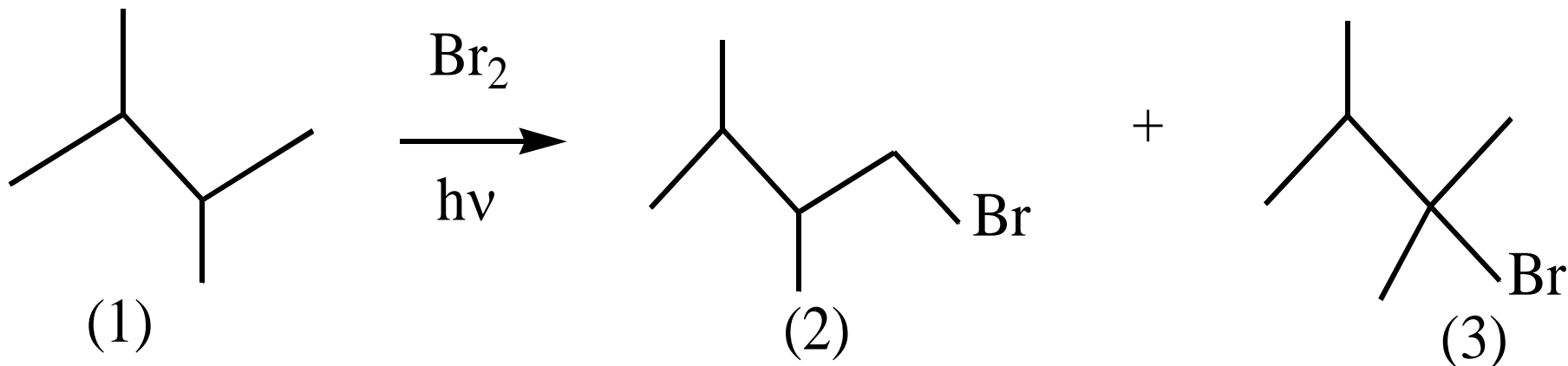
Sélectivité de la S_R

S_R est une réaction **régiosélective** → un **isomère majoritaire formé** parmi plusieurs possibles.

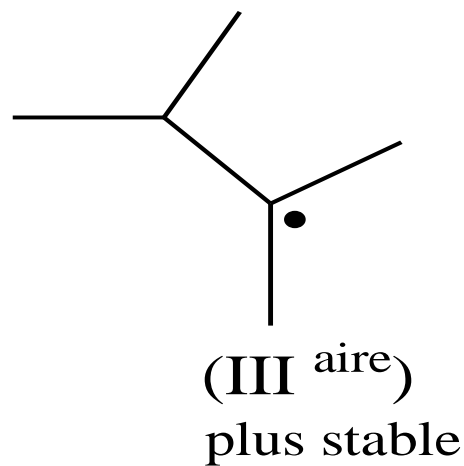
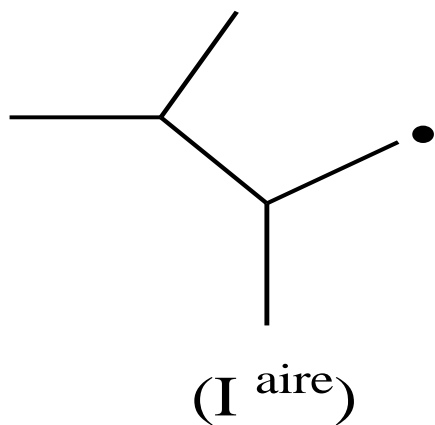
Exemple:

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). Expliquons la régiosélectivité.





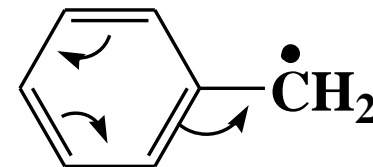
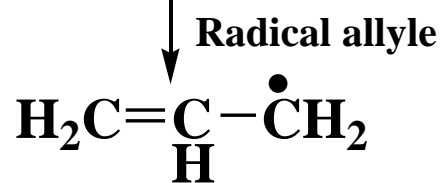
Dans (1), chaque $\text{C}_{\text{prim}}\text{-H} \rightarrow$ (2) à $54/12 = 4,5\%$
 Chaque $\text{C}_{\text{tert}}\text{-H} \rightarrow$ (3) à $46/2 = 23\%$



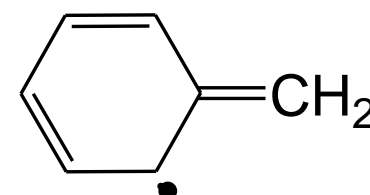
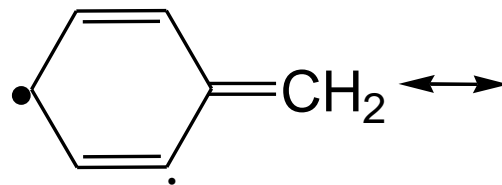
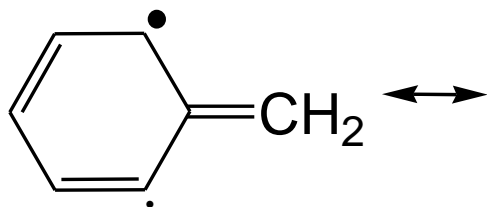
On peut donc déduire qu'un $\text{C}_{(\text{tert})}\text{-H}$ réagit
 $23/4,5 = 5,75$ fois plus vite qu'un $\text{C}_{(\text{prim})}\text{-H}$.

stabilité des C^\bullet : le produit **majoritaire** est le composé le **plus substitué**: c'est celui issu du carboradical (intermédiaire réactionnel) le **plus stable**

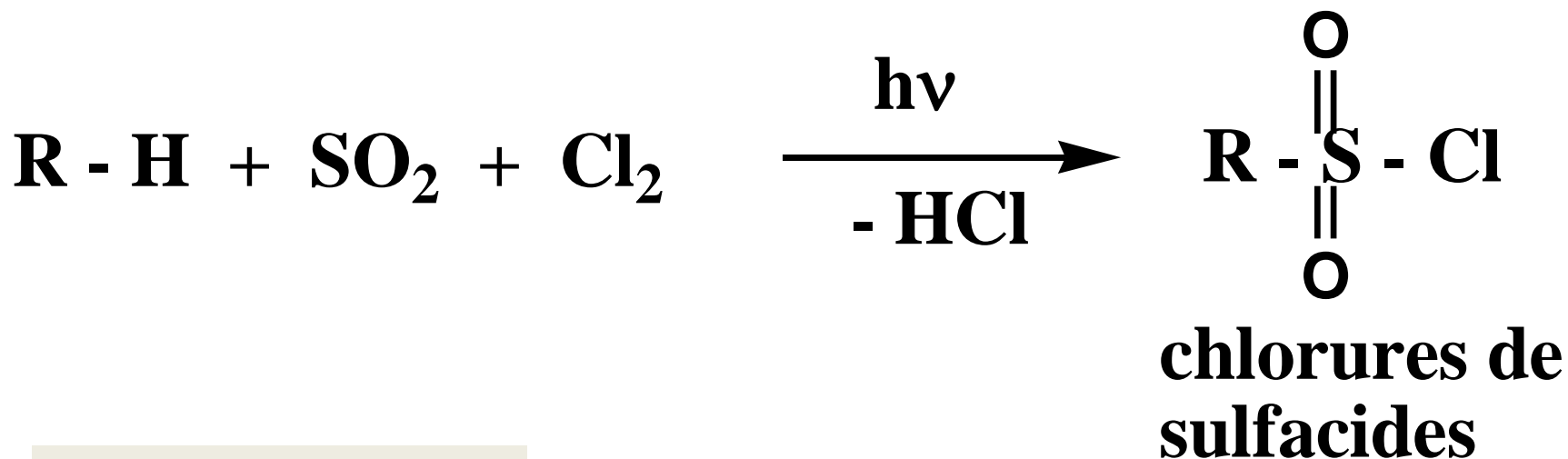
croissance de la stabilité, donc de la réactivité \rightarrow



Radical benzyle

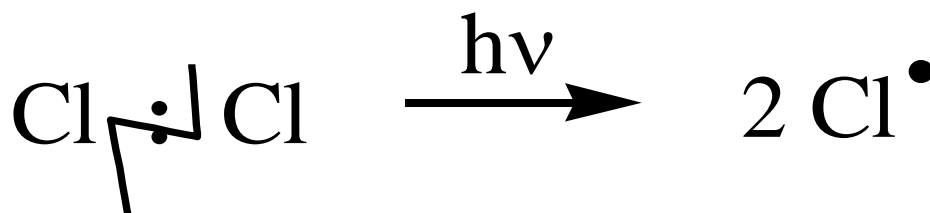


□ **Sulfohalogénération (S_R)** : introduction
d'halogénure de sulfonyle (**SO₂X** = Cl, Br)

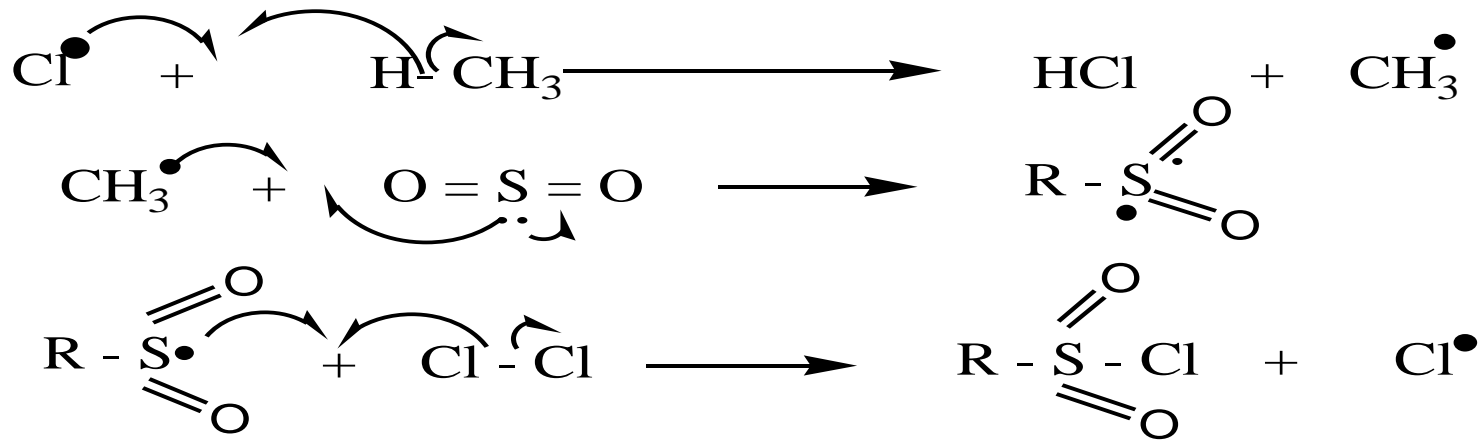


Mécanisme:

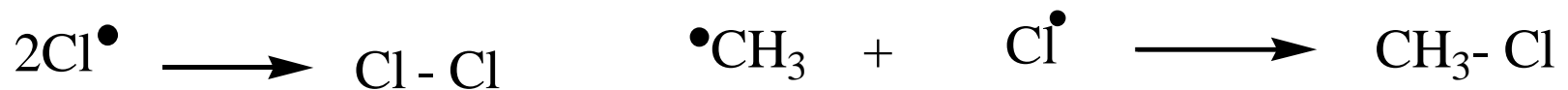
a) Initiation



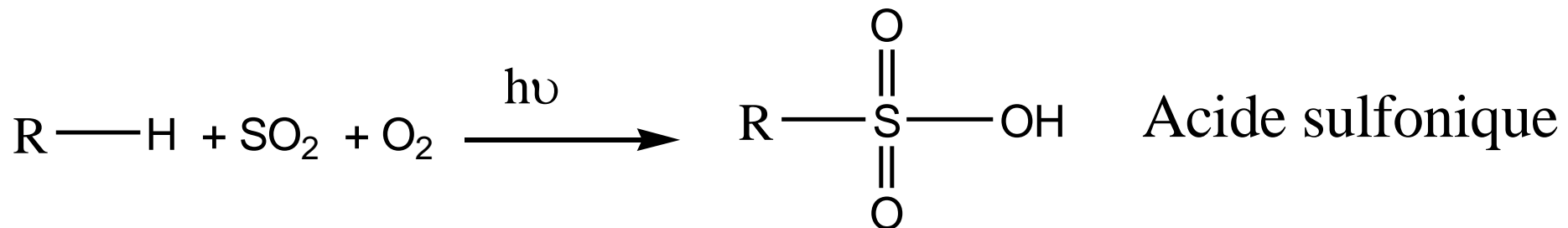
b) Propagation



c) Terminaison

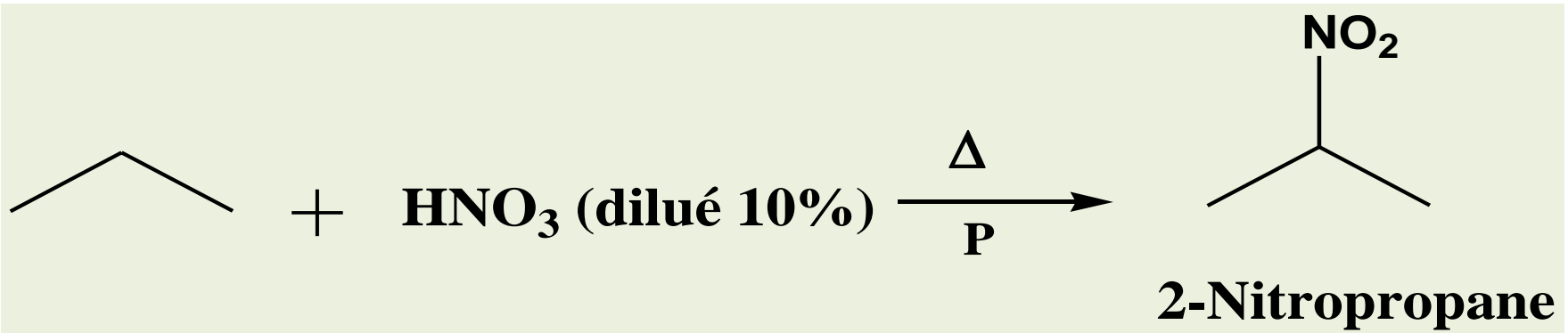


☐ Sulfoxydation



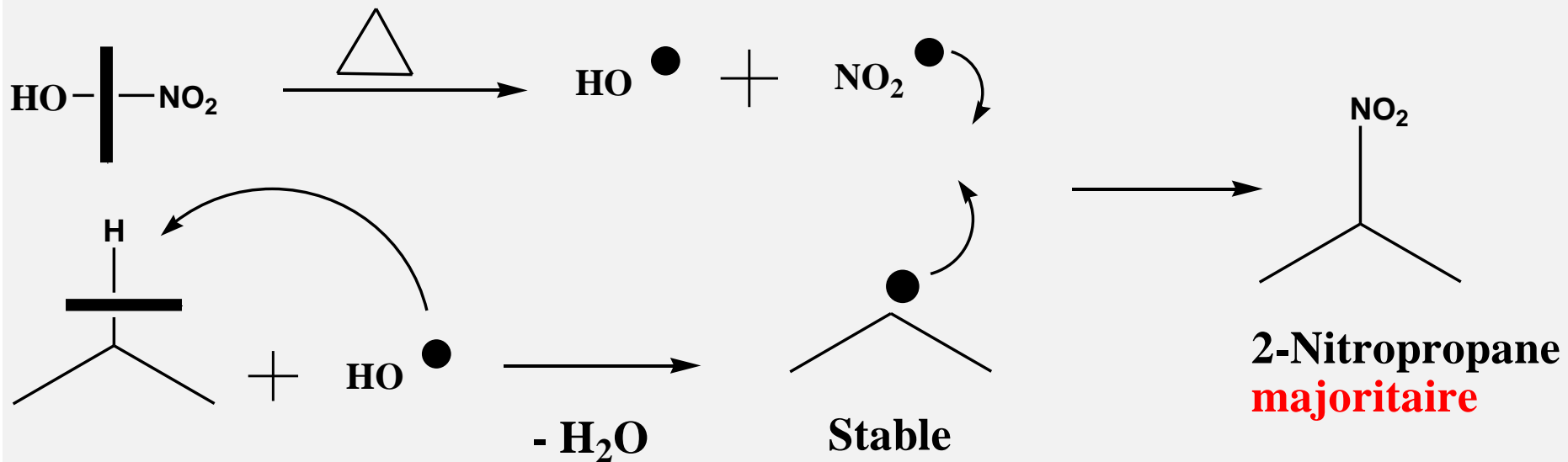
□ Nitration : Réaction de KONNOVALOV (1888)

permet d'introduire un groupe nitro NO_2 dans une molécule.



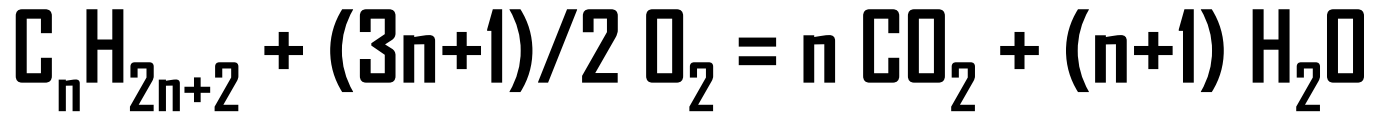
12

S_R - pas en chaînes



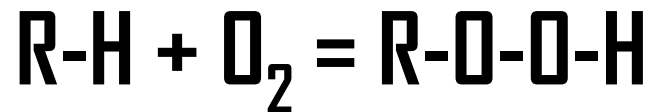
Oxydation

○ Combustion



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

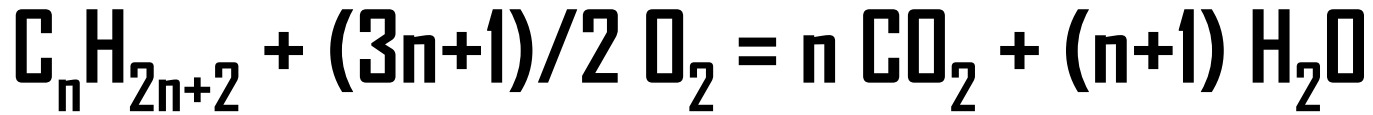
○ Peroxydation



Hydroperoxyde

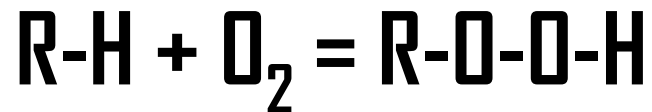
Oxydation

○ Combustion



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

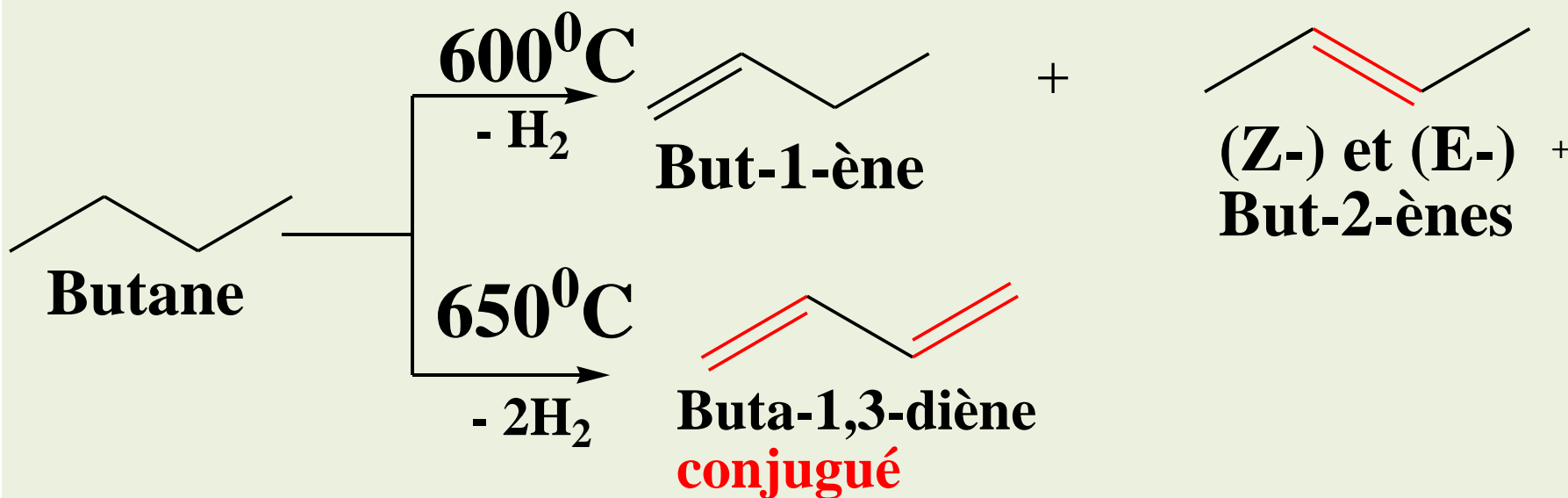
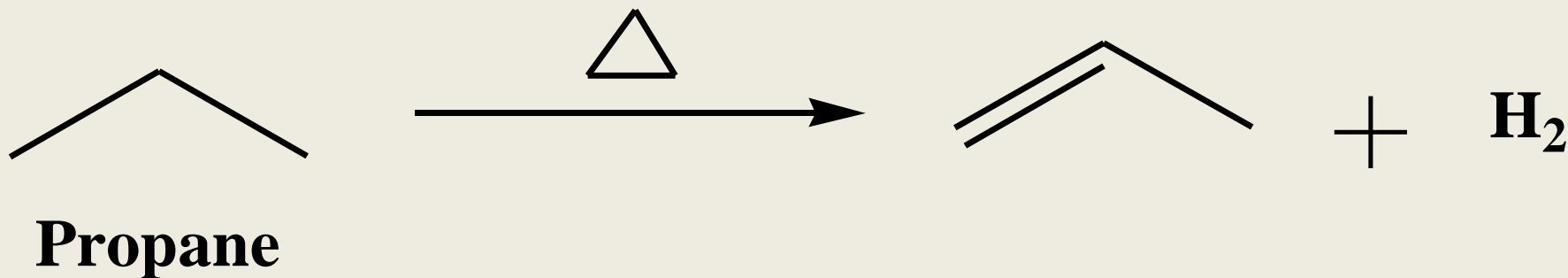
○ Peroxydation



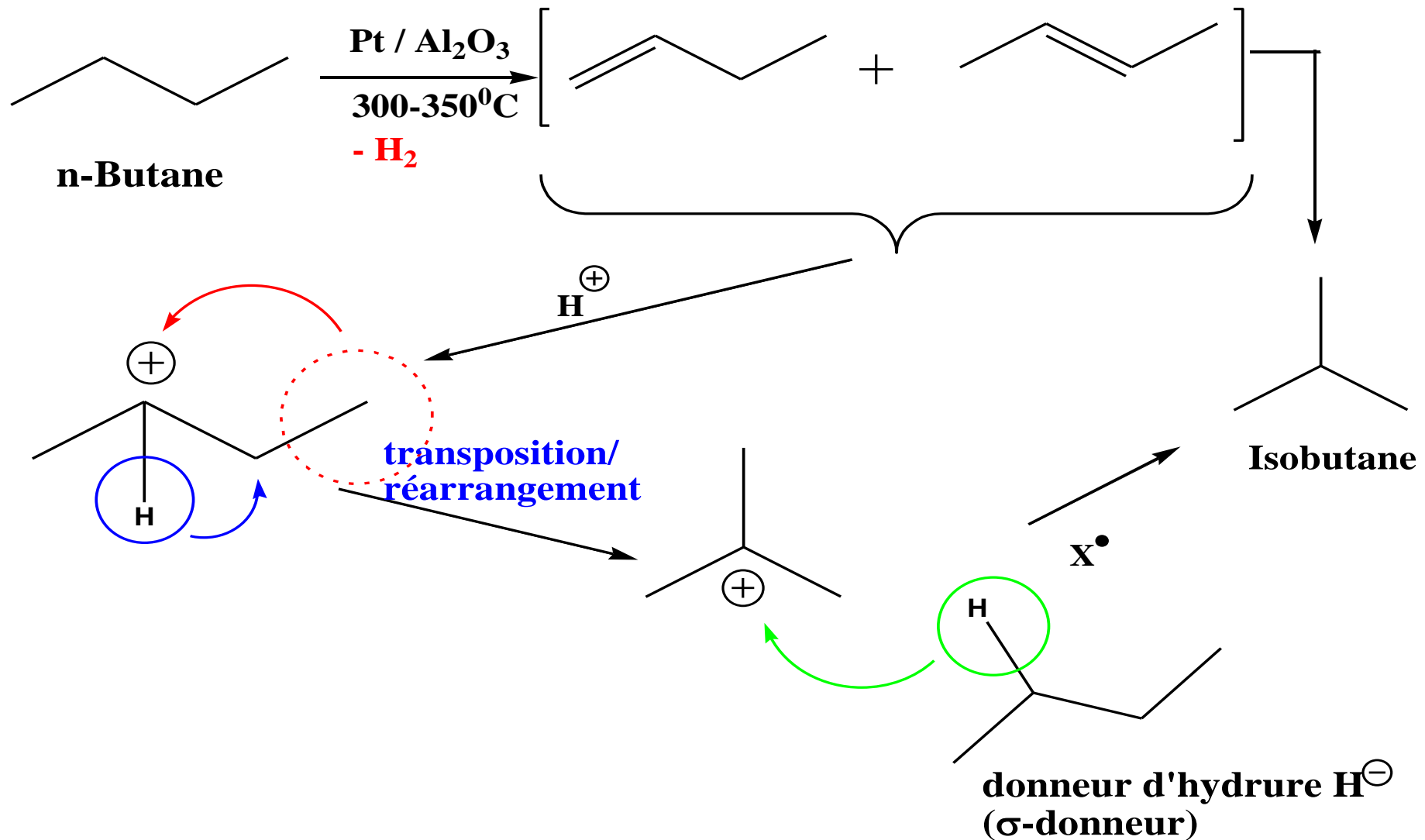
Hydroperoxyde

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

C'est une réaction chimique, nécessitant l'utilisation de catalyseurs, et dans des conditions de T et de P définies, qui correspond à la perte d'atomes d'H.

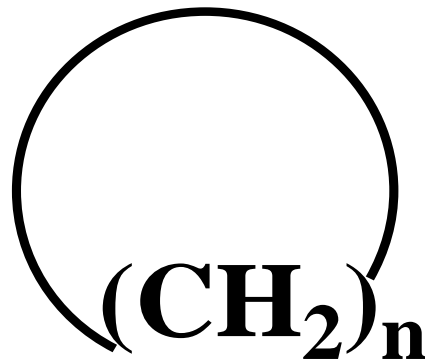


□ Isomérisation: Importance industrielle car elle permet d'améliorer le pouvoir antidétonant (indice d'octane) des essences. Exemple : transformation du n-butane en isobutane



Hydrocarbures saturés 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.



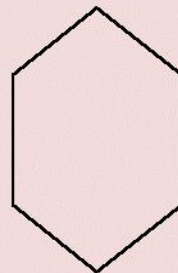
Cyclopropane



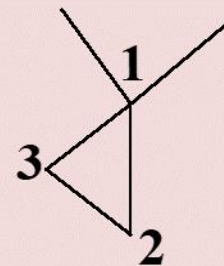
cyclobutane



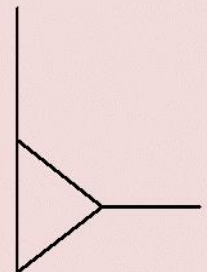
Cyclopentane



Cyclohexane



1,1-Diméthylcyclopropane

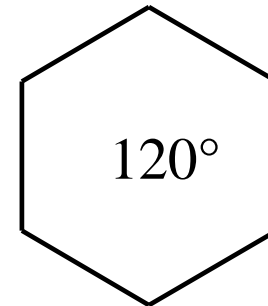
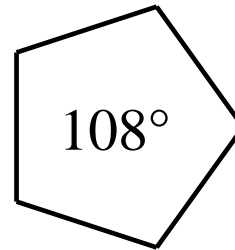
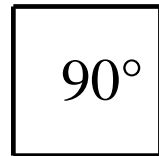
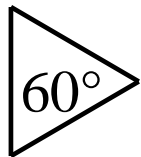


1,2-Diméthylcyclopropane

La taille des cycles conditionnent leur stabilité

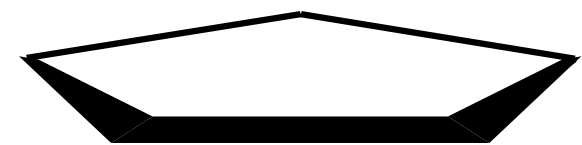
- Petits cycles (C3 - C4)
- Cycles communs (C5 - C7)
- Cycles moyens (C8 - C11)
- Grands cycles ou macrocycles (C12 et plus)

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

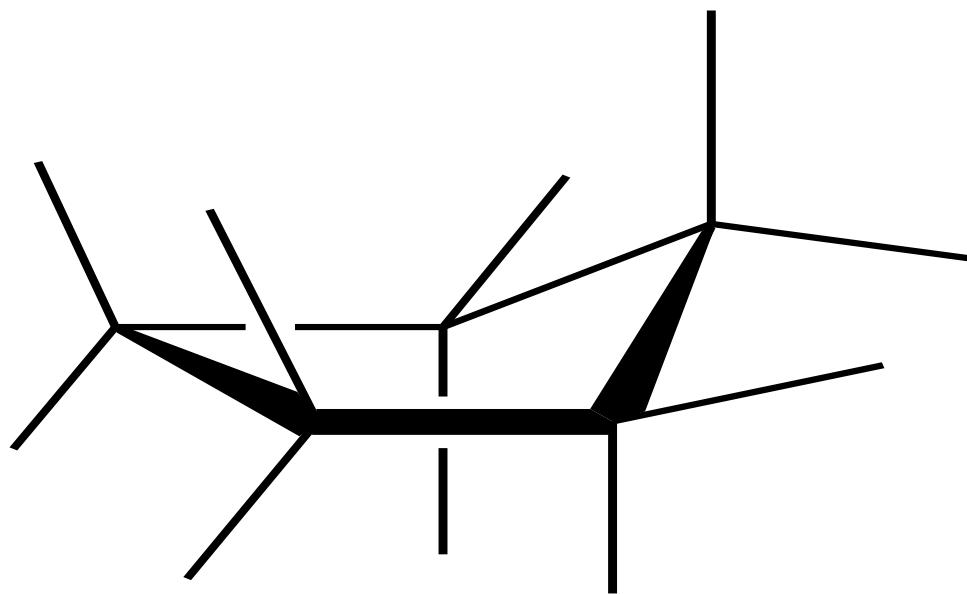


Toute déviation des valences de leur disposition normale (sous un angle de 109'28) crée une tension au sein de la molécule qui réduit sa stabilité.

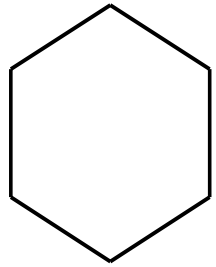
Ces cycloalcanes vont donc essayer d'adopter une conformation qui minimise les modifications des angles de liaisons et minimiser les gênes stériques pour les rendre plus stable



Cyclopentane

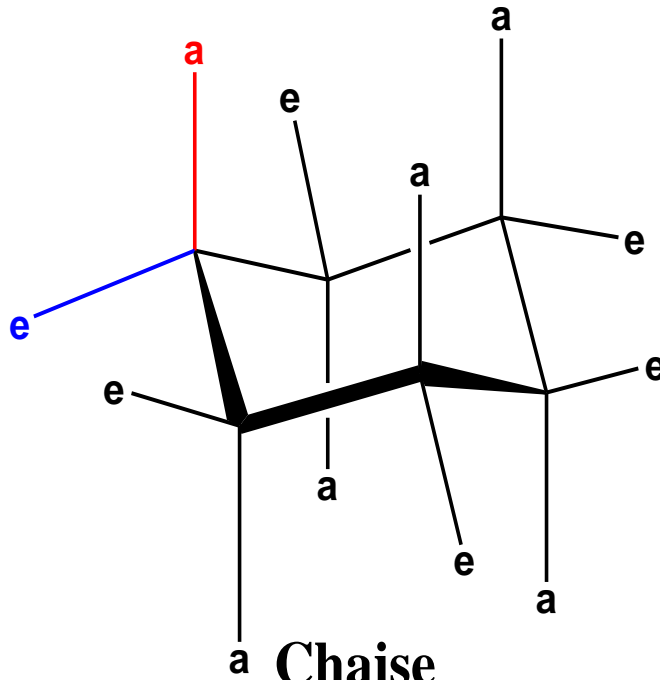


Conformère bateau stable



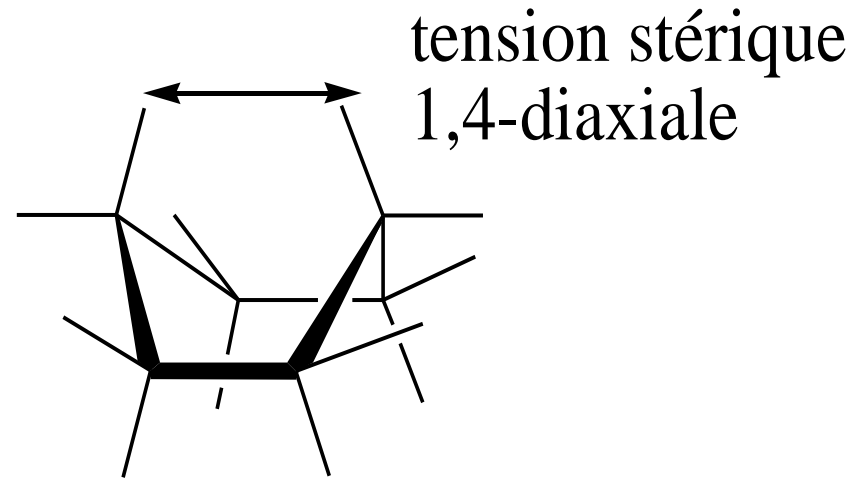
Cyclohexane

Conformations



**Chaise
Stable**

(absence de tension)



**Bateau
instable**

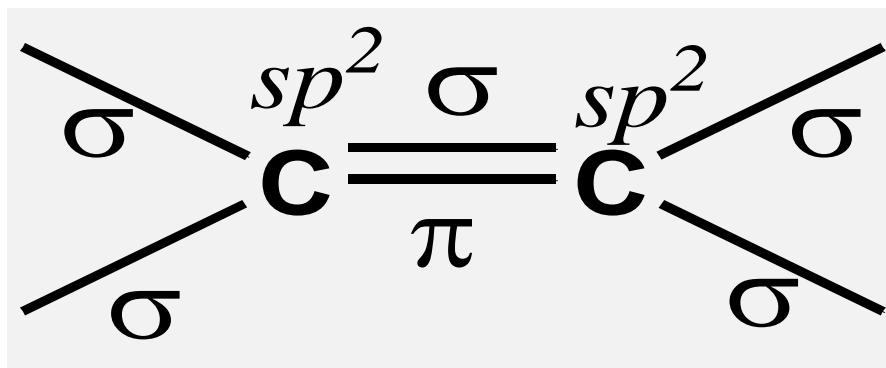
NB: orientation "a" (axiale) défavorable car très riche en énergie
orientation "e" (équatoriale) plus favorable car moins riche en énergie

Chapitre II.

HYDROCARBURES INSATURES (ALCÈNES)

Généralités

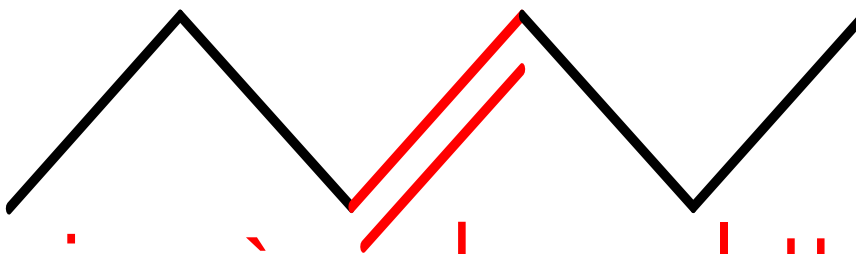
- **Oléfines**
- Les alcènes sont des hydrocarbures insaturés avec une double liaison (une insaturation) entre 2 C (-C=C-), constituée de σ et π ; le C est hybridé sp^2
- Libre rotation autour de C=C est **impossible**;



Formules brutes selon leur nature :

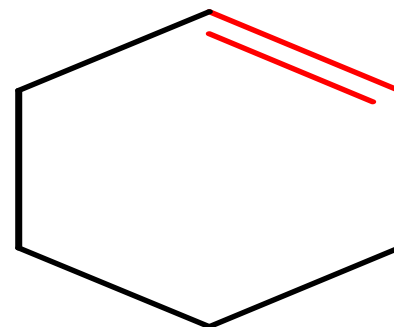
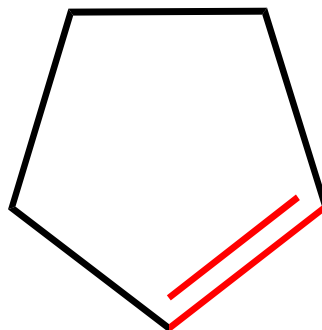
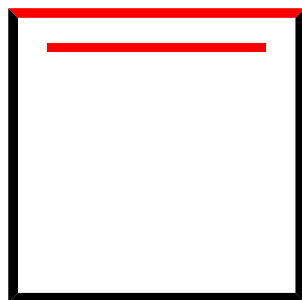
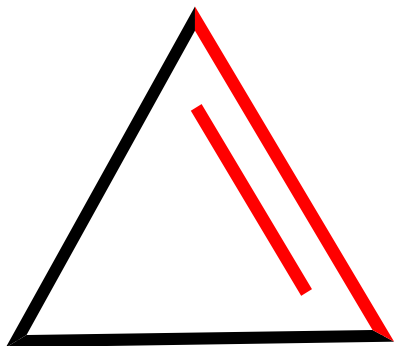
- *acyclique*

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

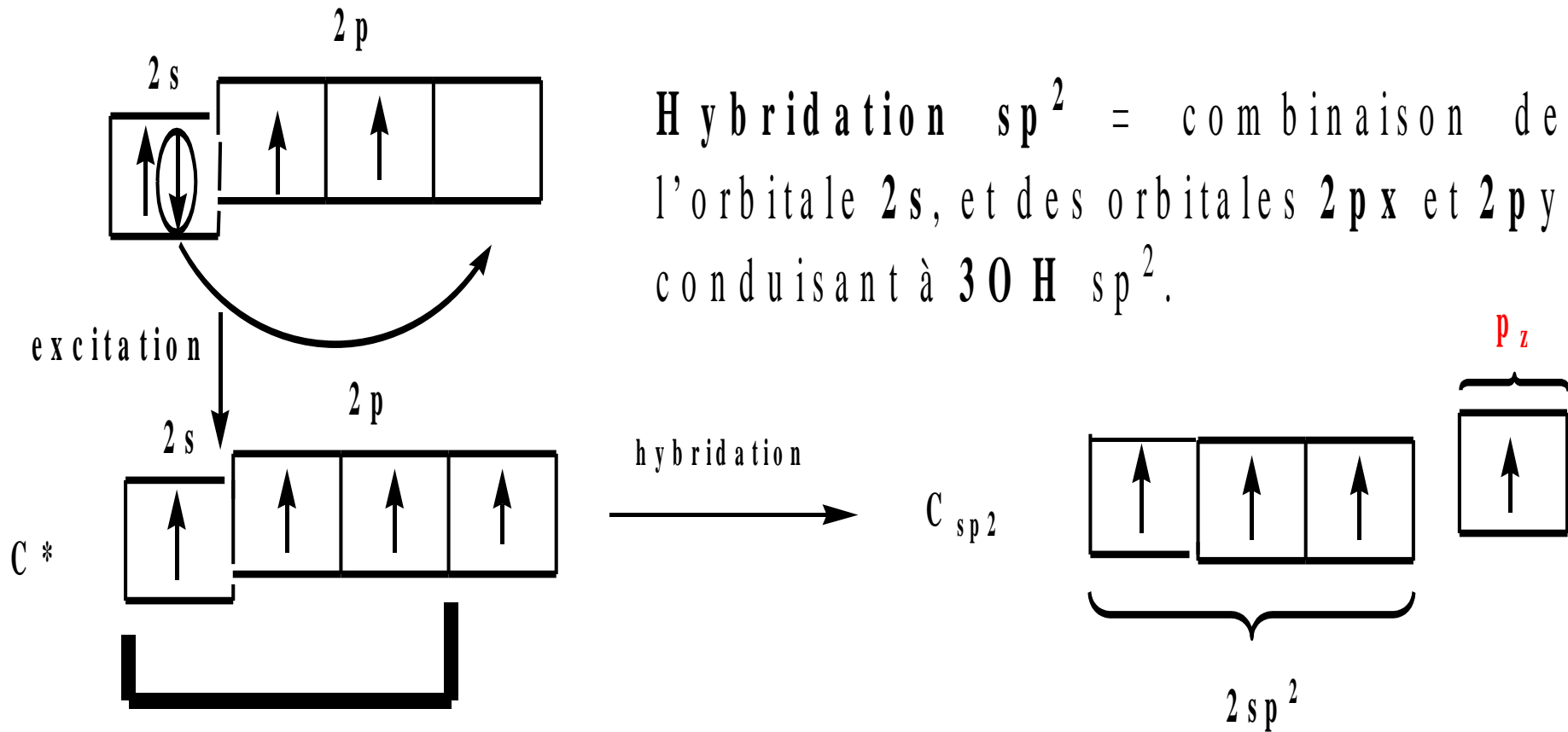


- *cyclique*

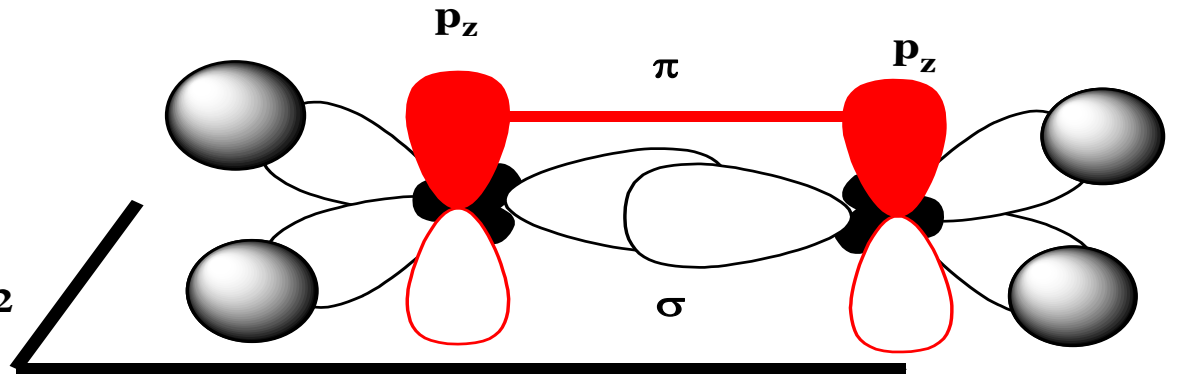
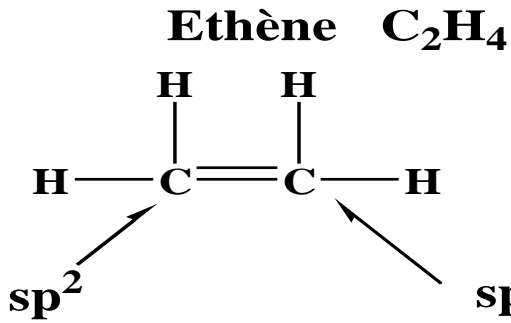
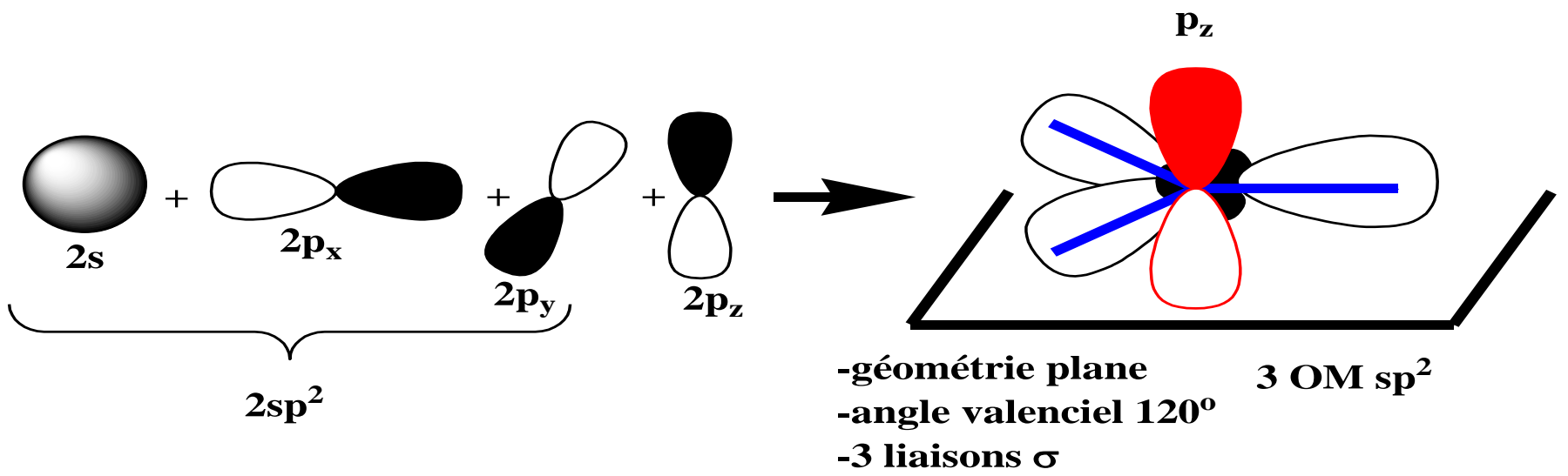
C_nH_{2n-2} (cyclènes/ cyclo-alcènes)



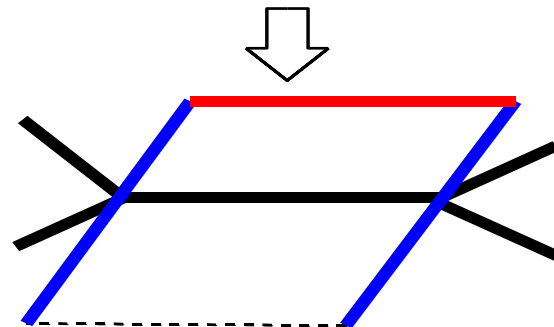
Mode de formation de l'hybridation sp^2 du C



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

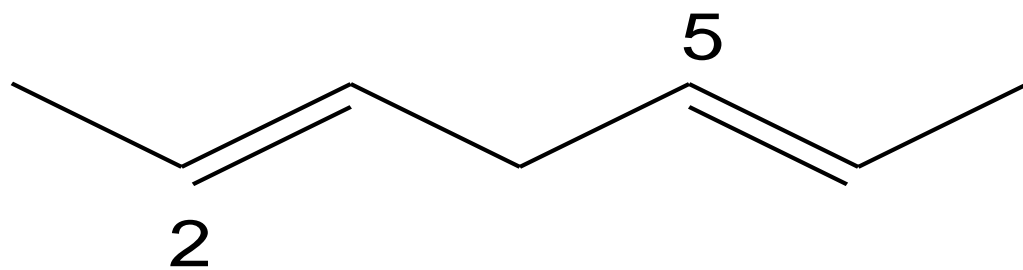


fusion latérale

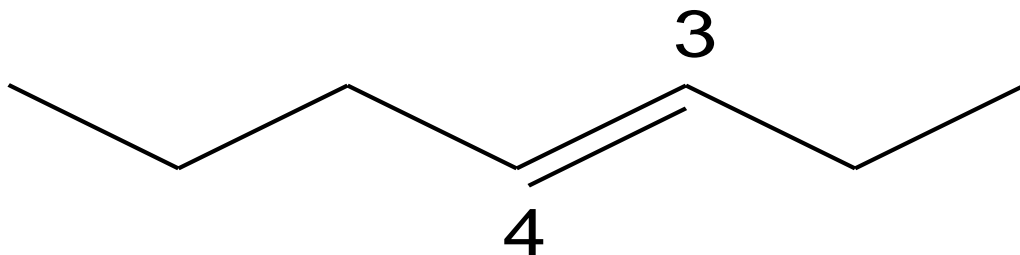


Nomenclature

- 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 :

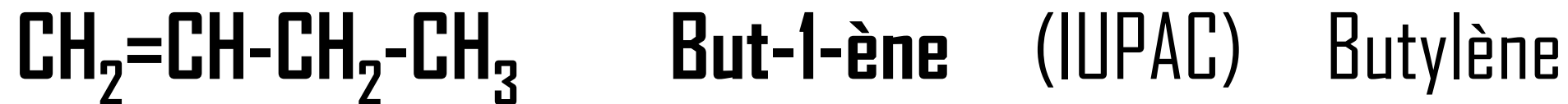
- Noms particuliers des 1^{ers} termes :



Ethylène est couramment employé

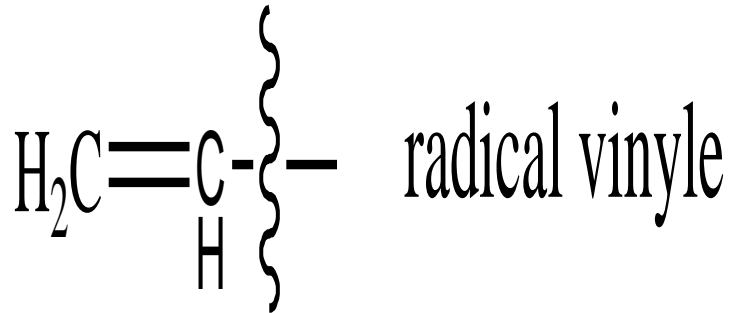


Propylène ou méthyléthylène (ancienne appellation)



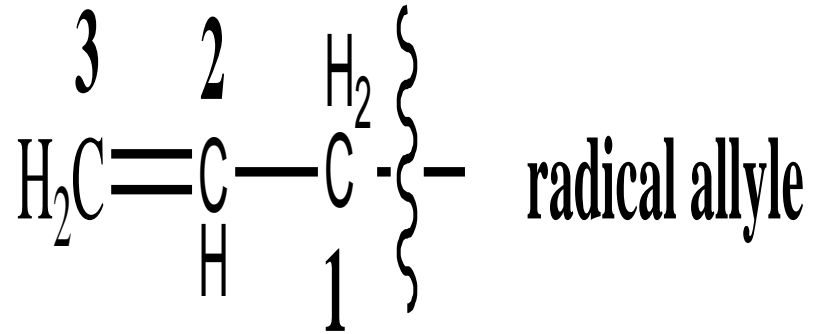
(appellation courante).

Radicaux importants



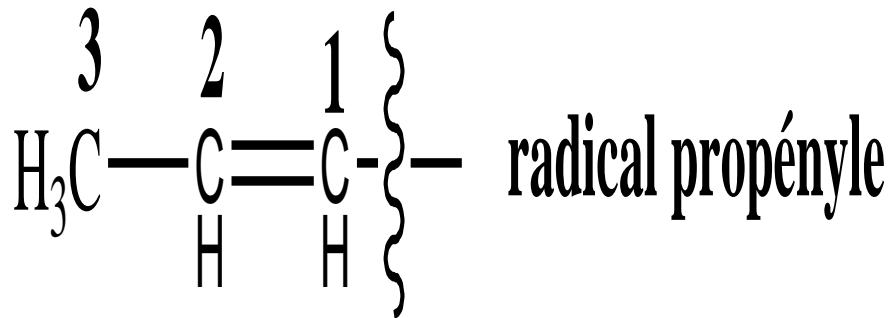
radical vinylyle

Ethylényle



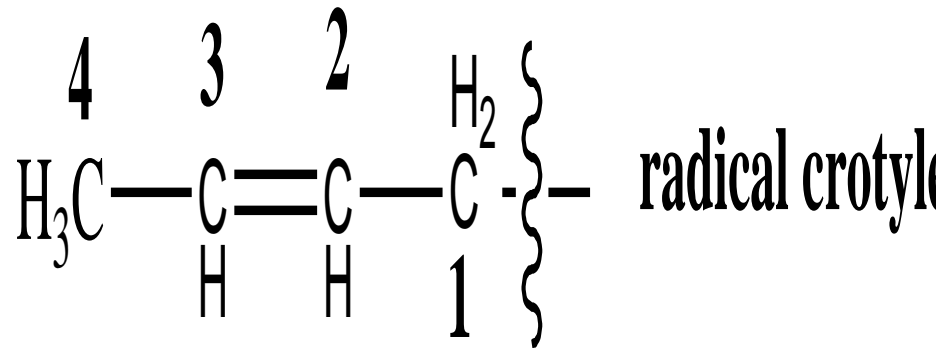
radical allylyle

Prop-2-ényle



radical propényle

Prop-1-ényle



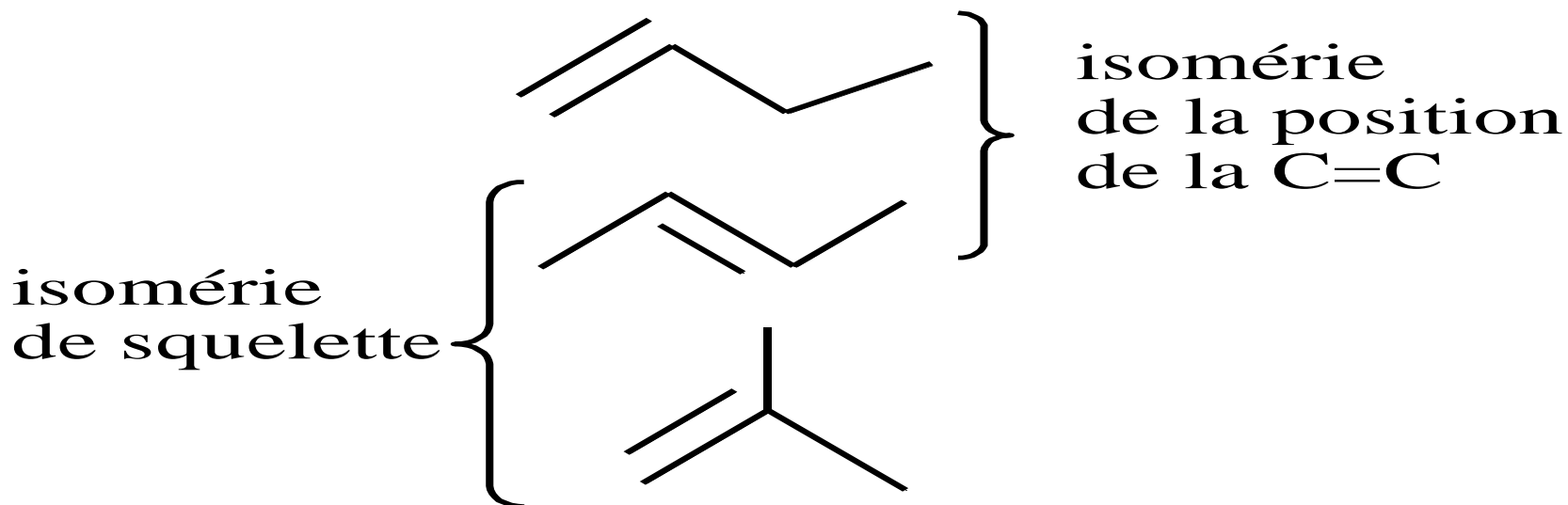
radical crotylyle

But-2-ényle

Isomérisation

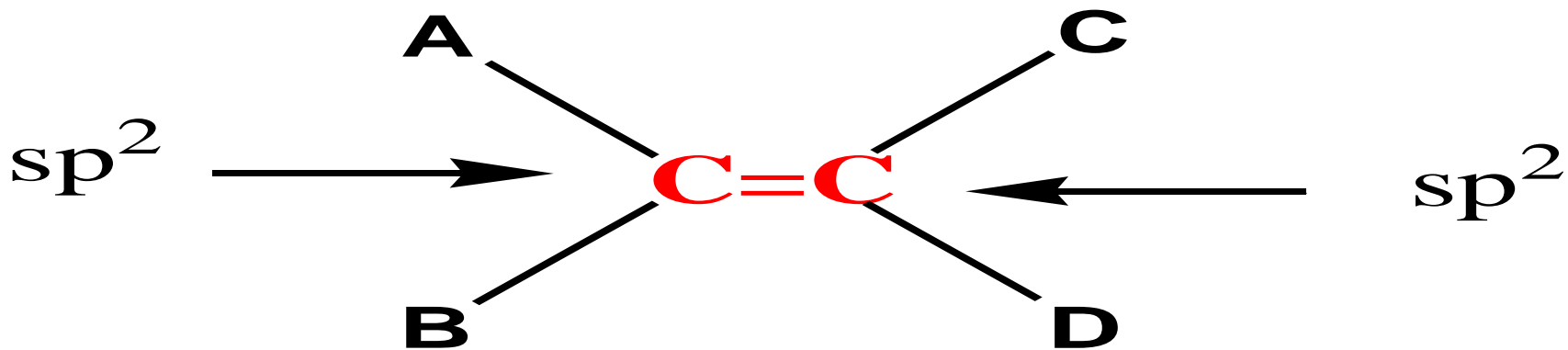
□ Isomérisation structurale

- Elle comprend l'isomérisation du squelette carboné et celle de position de la C=C.
- Exemples: isomères de C_4H_8



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

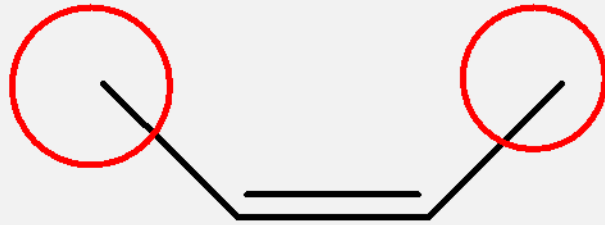
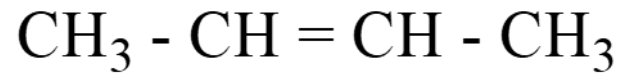
- C'est une stéréoisomérisie de configuration. Elle est la conséquence du blocage de la rotation autour de la liaison C=C. On dit que ces molécules sont rigides



Une isomérisie géométrique peut exister si $A \neq B$ et $C \neq D$

- Isomérisme *cis* et *trans*

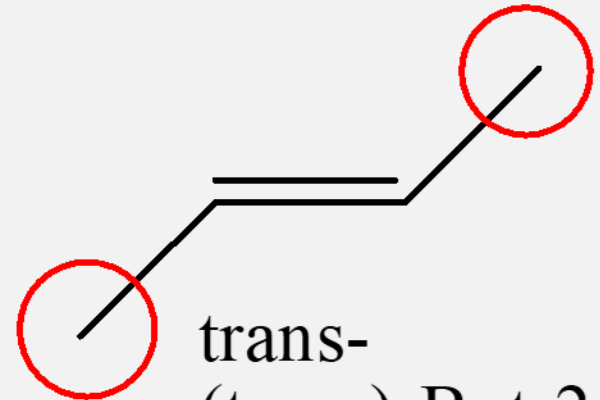
Exemple: du But-2-ène



configuration
ou géométrie

cis-

(*cis*)-But-2-ène



trans-

(*trans*)-But-2-ène

Remarque : cette diastéréo-isomérisme *cis/trans* 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 **diastéréo-isomérisme E/Z**.

Une nouvelle dénomination s'impose. Elle repose sur les règles de Cahn, Ingold et Prélog (CIP) qui classent les substituants suivant un ordre de priorité décroissant.

Les substituants de chaque carbone sp_2 sont classés entre eux (1er, 2ème) selon les règles suivantes :

Règles de priorité de CIP:

1) Un atome de numéro atomique (Z) plus élevé est prioritaire sur un autre de Z moins élevé :

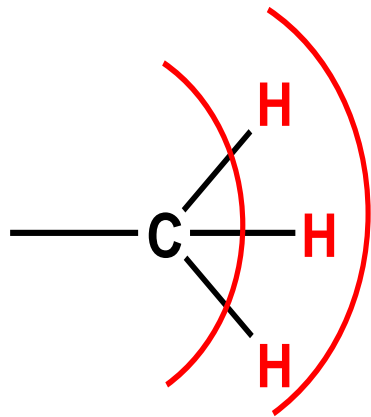


1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr

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

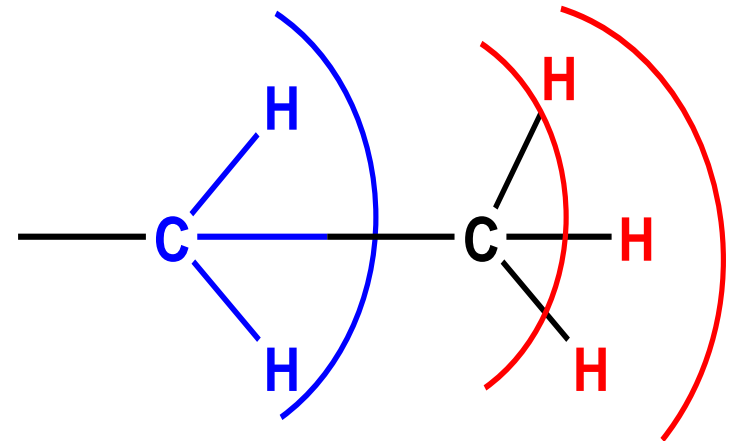
Radicaux

$\text{CH}_3\text{-}$



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

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

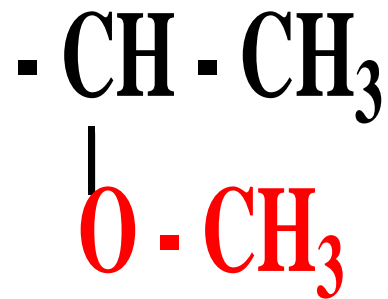


(H, C, H) (1, 6, 1)

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-}$ a priorité sur $\text{CH}_3\text{-}$

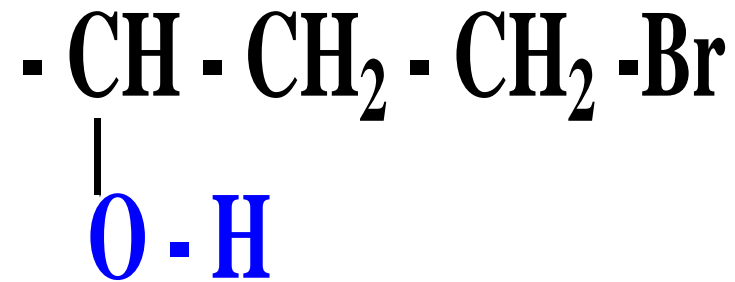
3) Si le long d'une chaîne, on atteint un endroit où il y a une bifurcation sans pouvoir conclure, on choisit un chemin prioritaire correspondant à l'atome des 2 séries identiques.

A



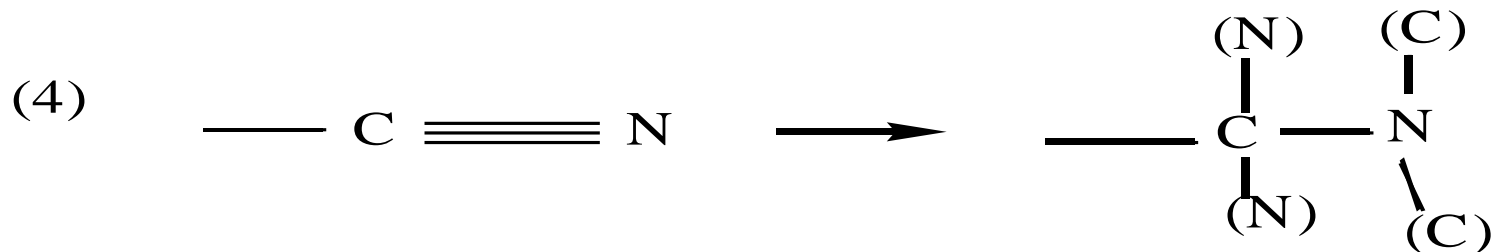
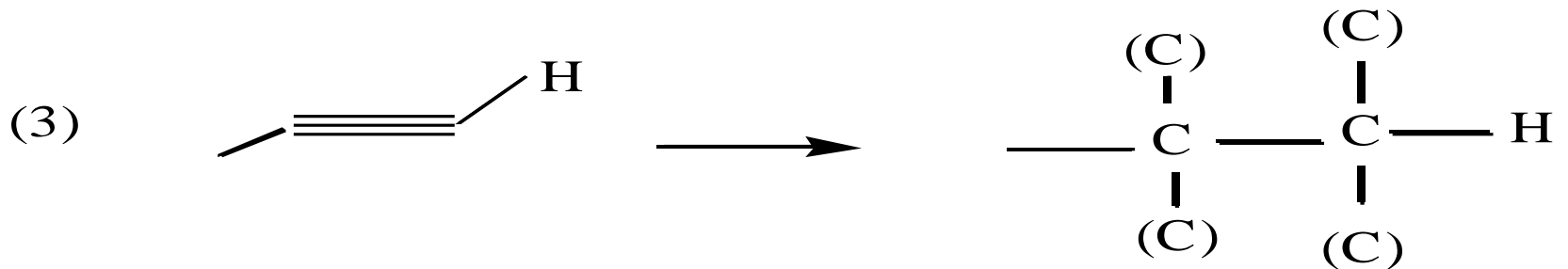
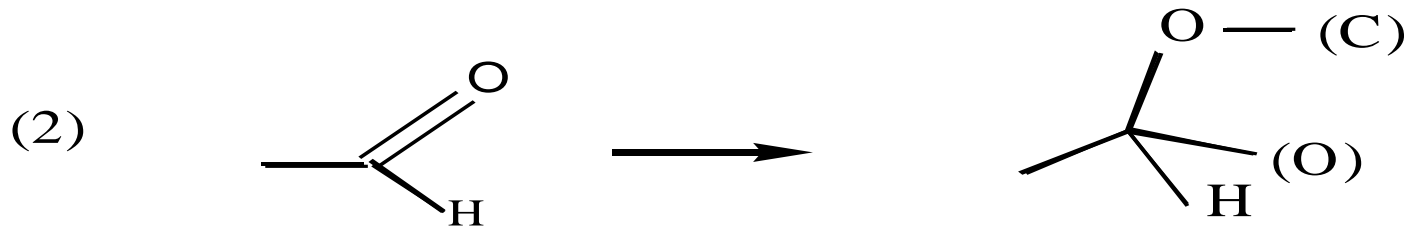
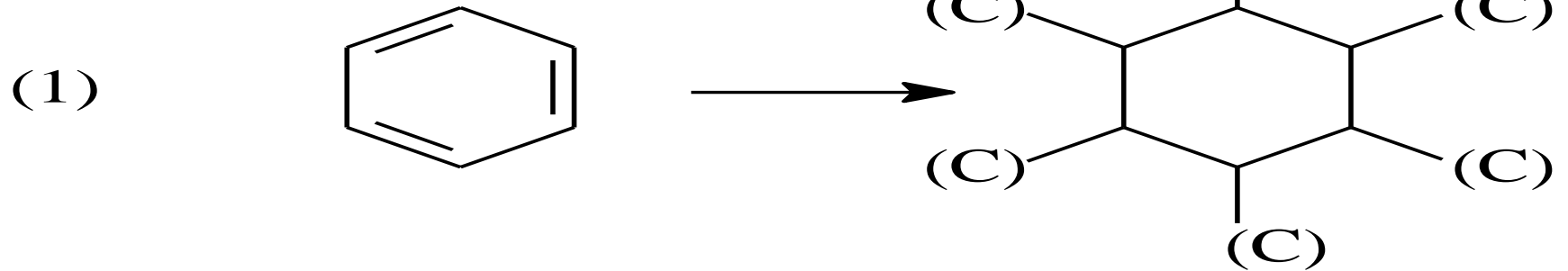
> sur

B

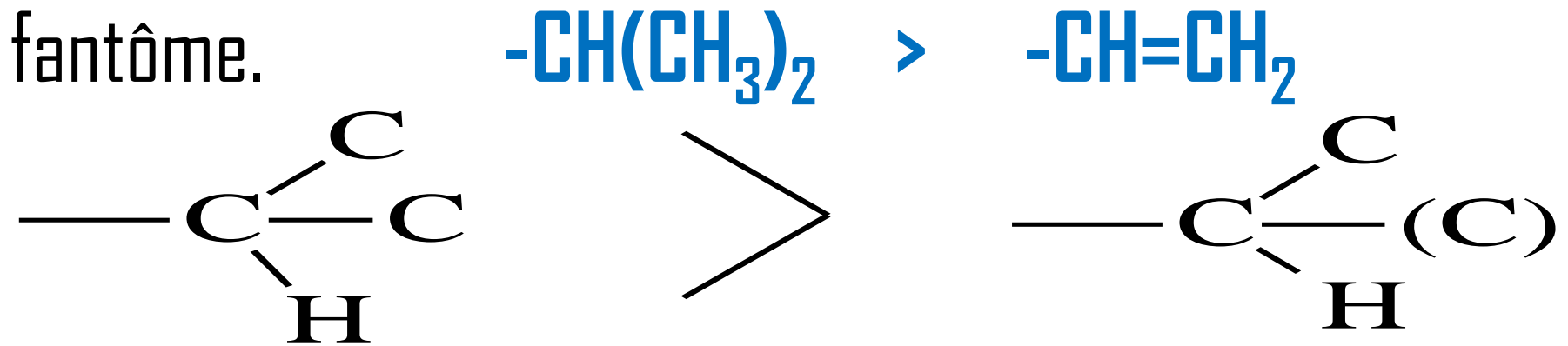


Dans les séries A et B (H,C,O) sont identiques, on compare alors -O-C et -O-H

4) Les liaisons multiples sont considérées comme autant de liaisons simples.



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.

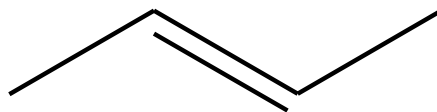


6) Une double liaison de configuration Z est prioritaire sur une double liaison de configuration E.

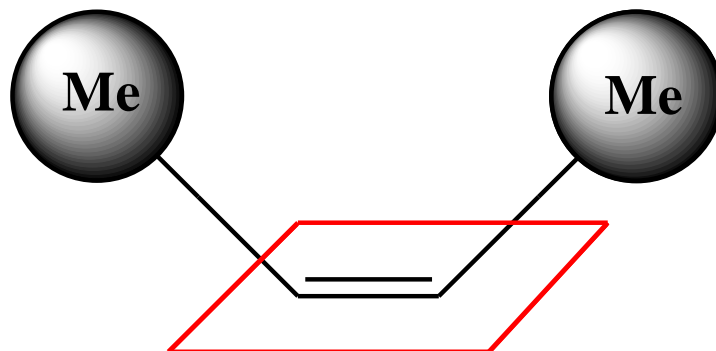
7) Un substituant de configuration absolue R est prioritaire sur un autre de configuration absolue S.

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^*) .

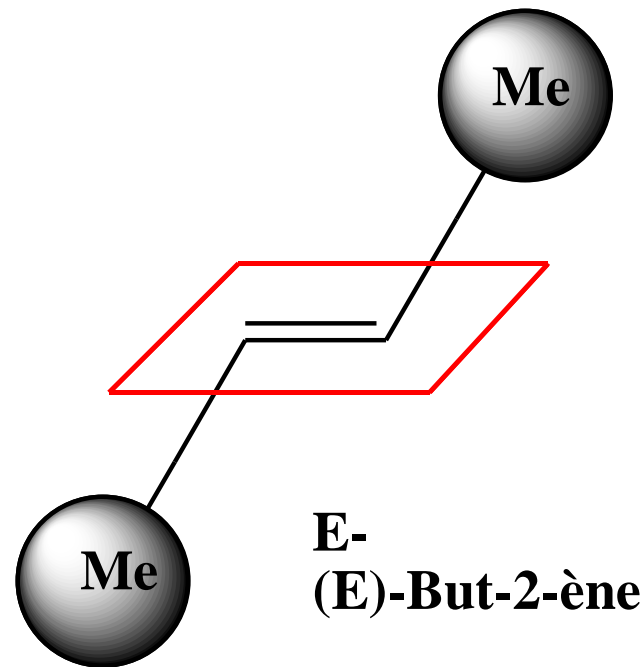
Comment détermine-t-on les stéréodescripteurs Z/E ?



But-2-ène



Z-
(Z)-But-2-ène

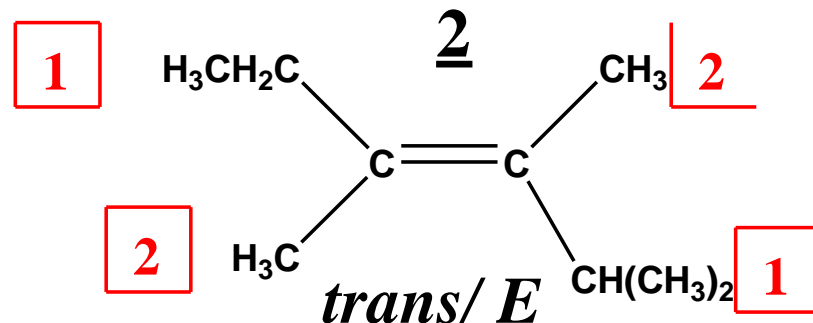
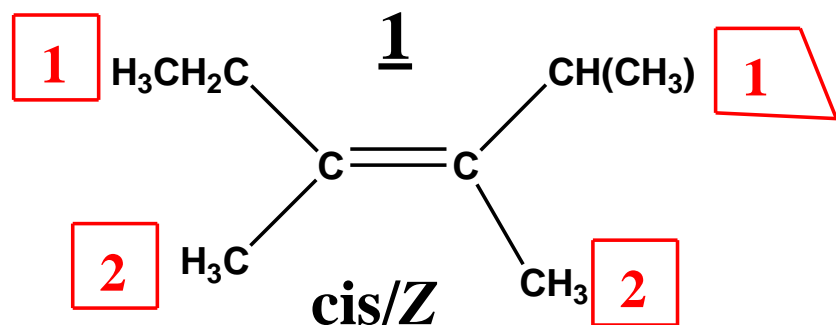


E-
(E)-But-2-ène

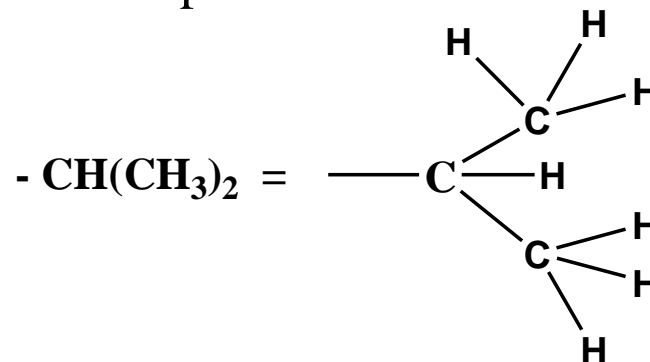
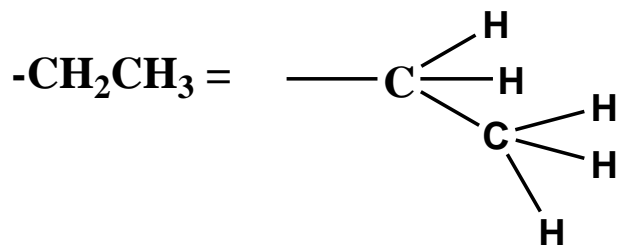
Configuration
ou
Stéréochimie

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

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

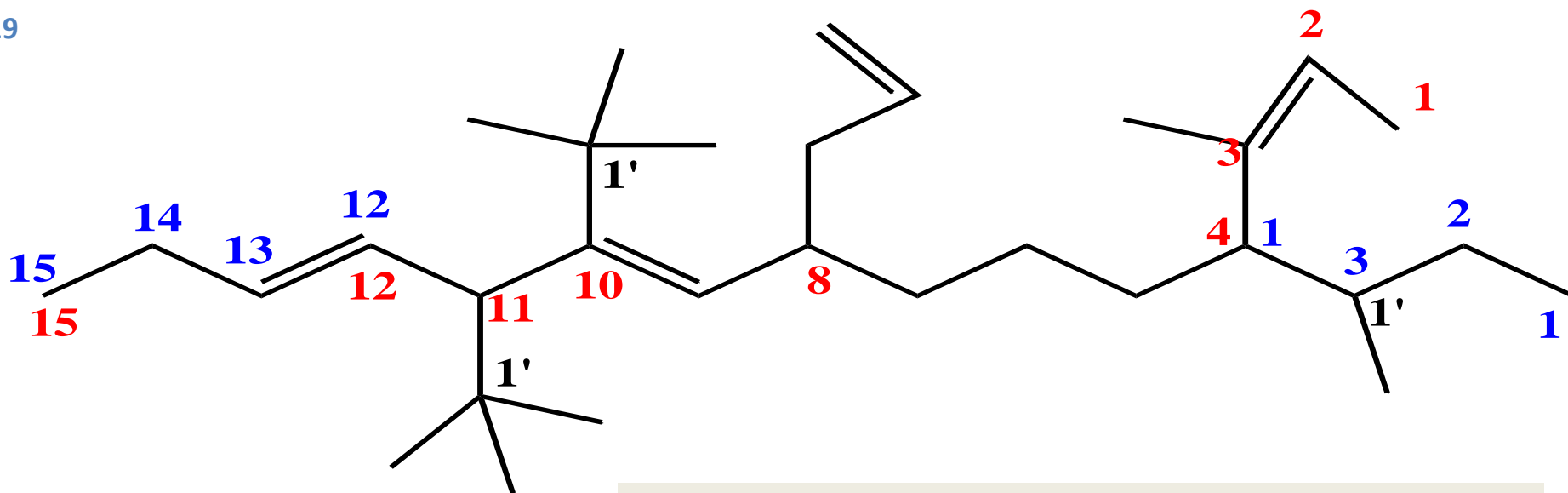


Dans l'isomère 1 les deux **CH₃** sont de même côté de la C=C, on dit qu'il est "*cis*"
Dans l'isomère 2 les substituants identiques sont de part et d'autre de la double liaison, on dit qu'il est "*trans*".



Dans l'isomère 1 les 2 substituants prioritaires (classés premiers) sont du même côté de la C=C, la configuration est **Z** (de l'allemand "*Zusammen*", ensemble)
Dans l'isomère 2, ils sont de part et d'autre de la C=C, l'isomère est dit **E** (de l'allemand "*Entgegen*", opposé).

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



Chaîne principale: pentadeca-2,9,12-triène

Chaînes latérales: 3- méthyl-; 4 -(1-méthylpropyl)-; 8 - allyl-; 10, 11-bis(1,1-diméthyléthyl)- ou 10,11-ditertbutyl-

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

ou

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

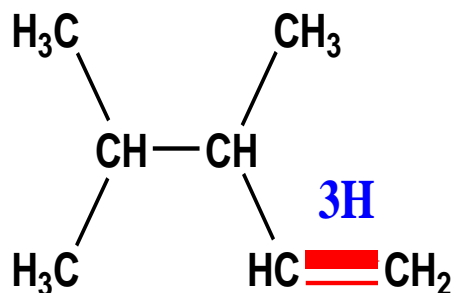
Préparation des alcènes

EXPLORER PAR VOUS-MEMES!

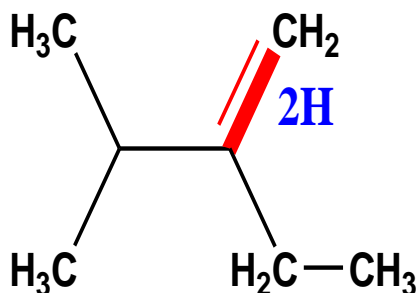
www.lablsbosn.com

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

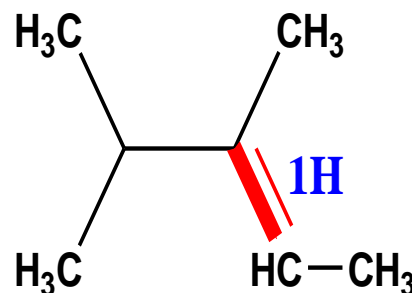
Alcènes de formule brute C_7H_{14} (isomères de position de C=C)



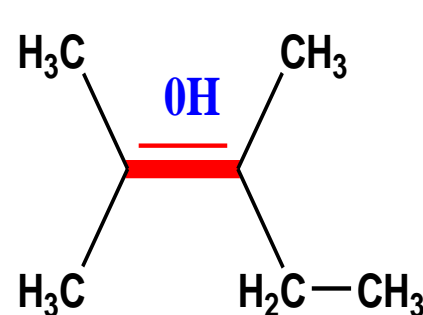
3,4-diméthylpent-1-ène



2-éthyl-3-méthylbut-1-ène



3,4-diméthylpent-2-ène



2,3-diméthylpent-2-ène

Stabilité croissante

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

Propriétés chimiques

- La $C=C$ a une grande réactivité à cause de la présence de la liaison π ($E=263$ Kj/mole).
- La $C=C$ est un site nucléophile car riche en e^- (base de Lewis), et lieu d'attaque électrophile
- La $C=C$ s'ouvre facilement par rupture de la liaison π , résultant aux produits d'addition électrophile (A_E)
- La $C=C$ s'ouvre difficilement par rupture de la liaison σ ($E=347$ kJ/mole)

***Rappel:* Nucléophile et Electrophile**

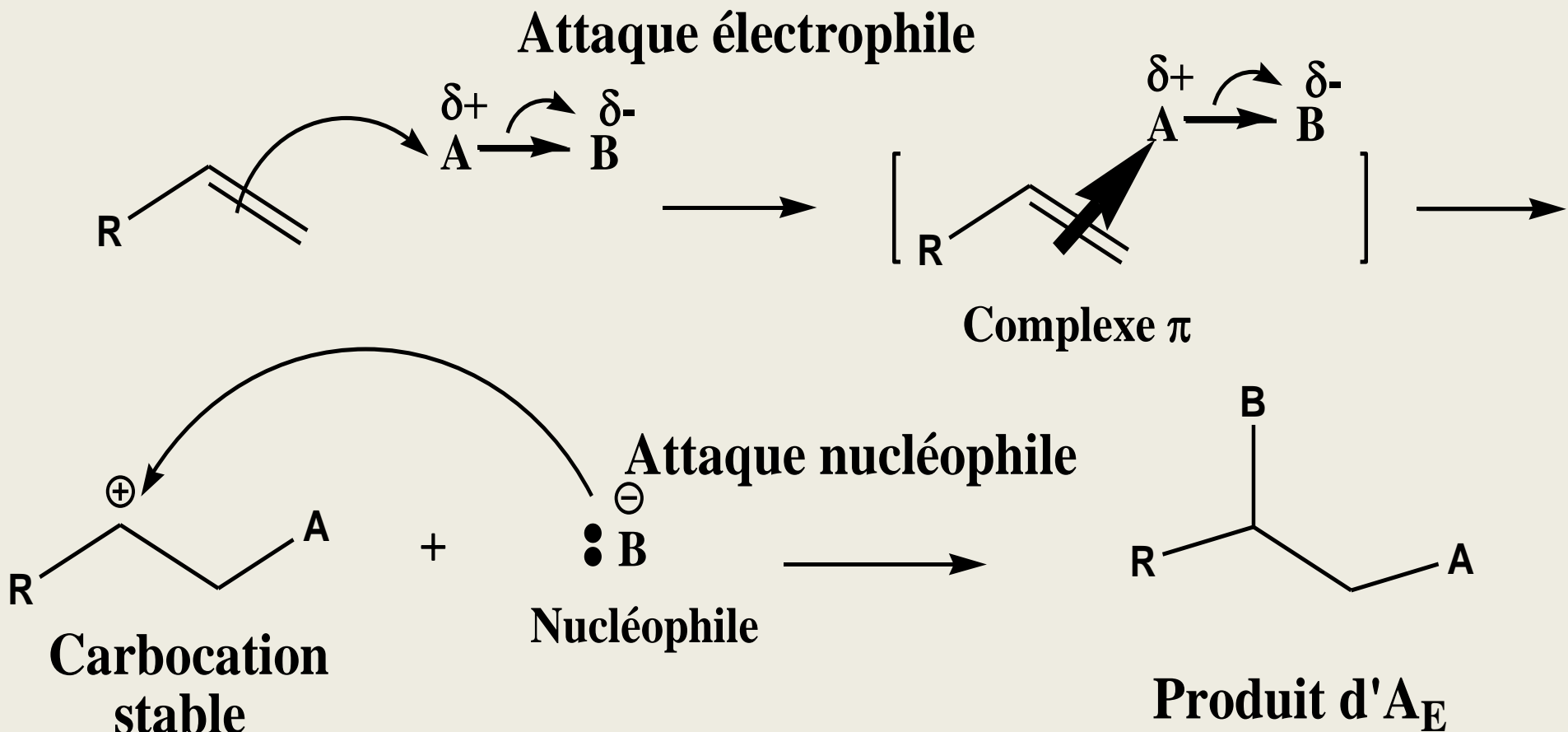
- Un **nucléophile** (Nu^-) est un réactif capable de **céder un doublet d'électron**. Un "bon" Nu^- - réagit rapidement
 - Un **électrophile** (E^+) est un **accepteur de doublet**. Un "bon« ou "fort" E^+ - réagit vite.
 - Toute **base** est plus ou moins **nucléophile**
 - Tout **acide** est plus ou moins **électrophile** mais leurs forces ne sont pas obligatoirement liées : certains "bons" électrophiles n'ont aucun caractère acide et des nucléophiles "forts" peuvent être des bases très faibles.
- D'une façon générale un Nu^- est un centre à **forte densité électronique** et un E^+ un centre **pauvre en électrons**.

Remarques :

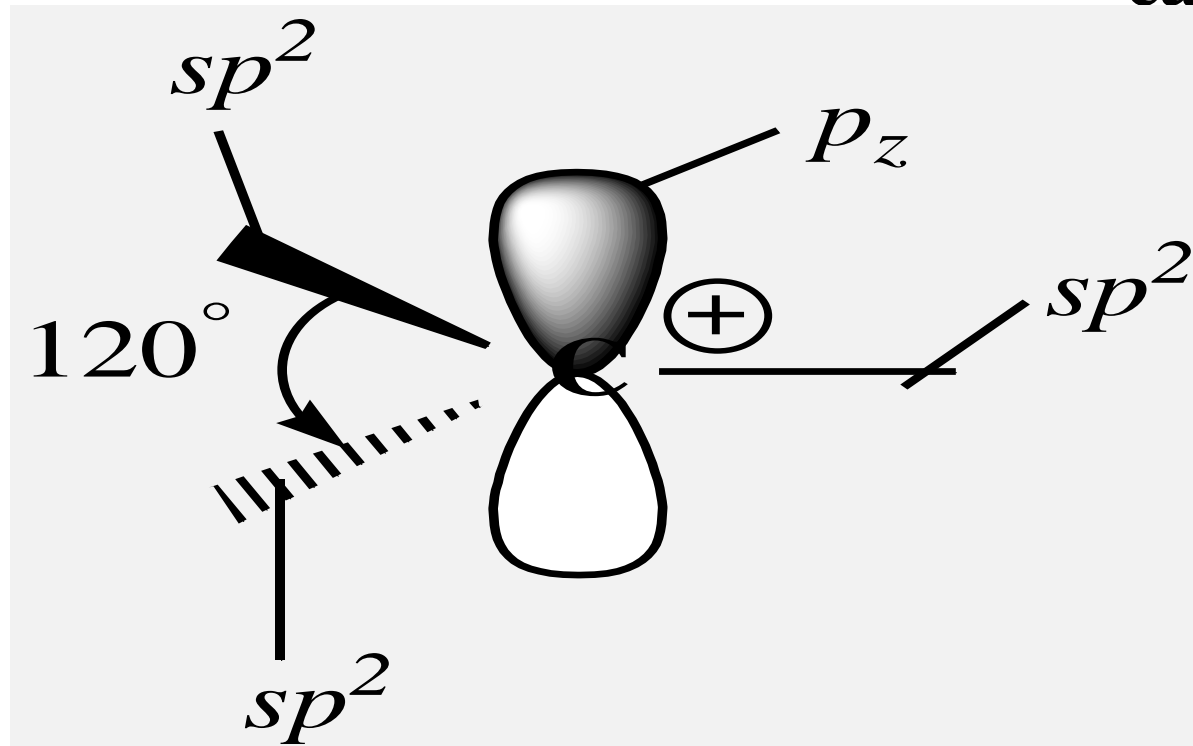
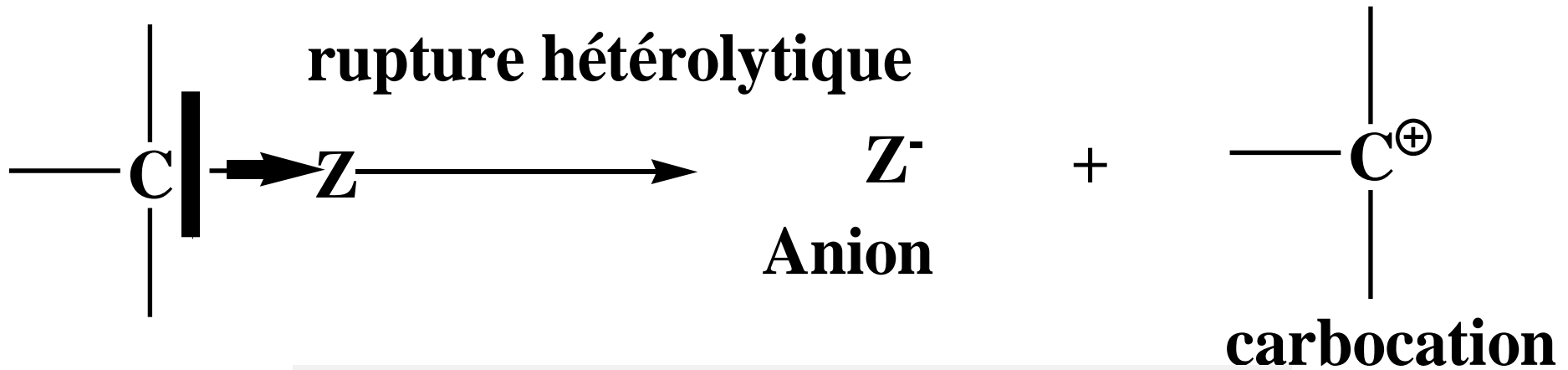
- Nucléophile (**Nu⁻**) « aiment les noyaux »:
⊖ δ^- σ π , donc région riche en électrons
(base de Lewis)
- Electrophile (**E⁺**) « qui aiment les électrons » :
⊕ δ^+ , donc région pauvre en électrons (acide
de Lewis)
- Les électrons se déplacent des centres riches
en électrons (**Nu⁻**) vers les centres pauvres en
électrons (**E⁺**) (Bien à mémoriser!)

Réactions d'addition électrophile (A_E)

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



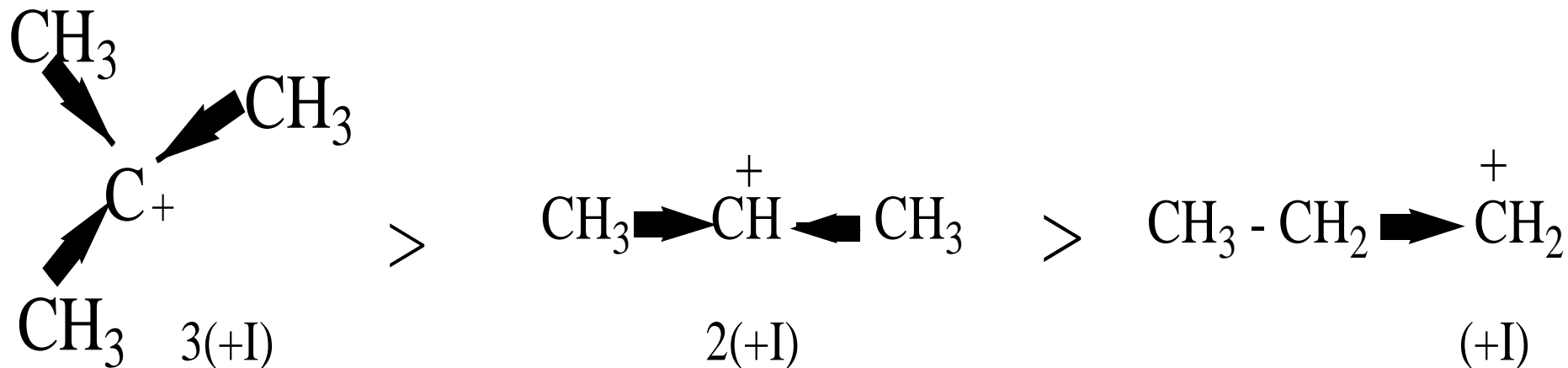
Structure du carbocation ou ion carbénium (C^+)



○ **C⁺ stabilisé par :**



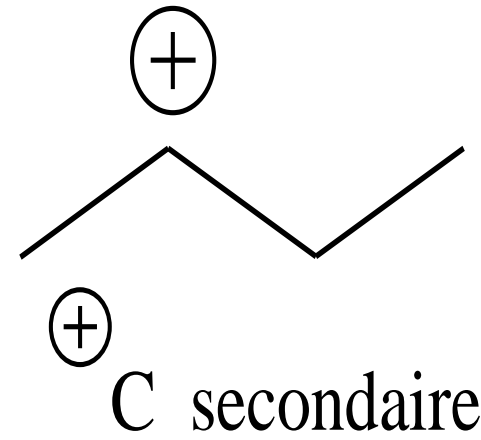
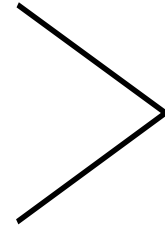
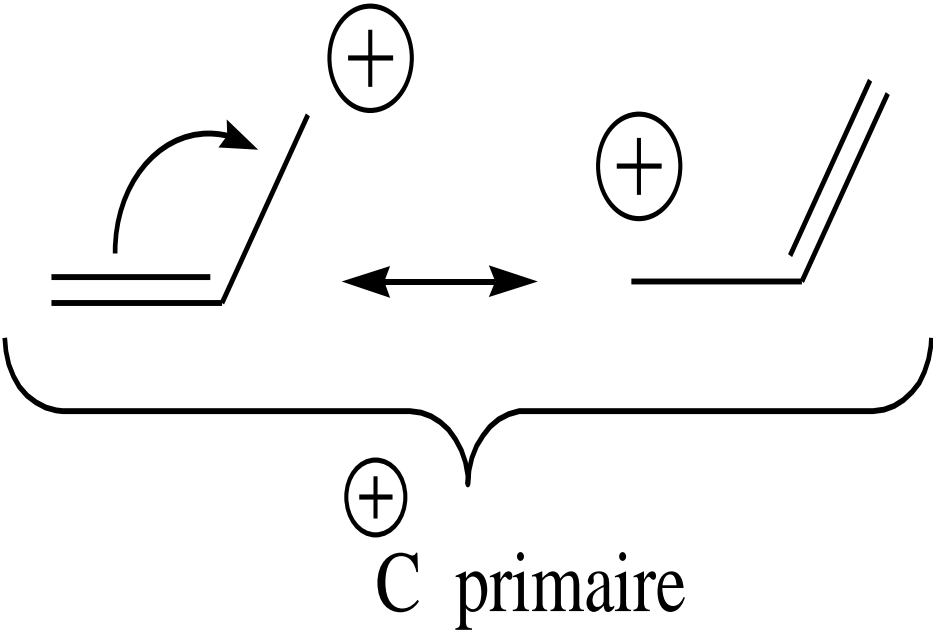
Effet inductif donneur (+I)




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

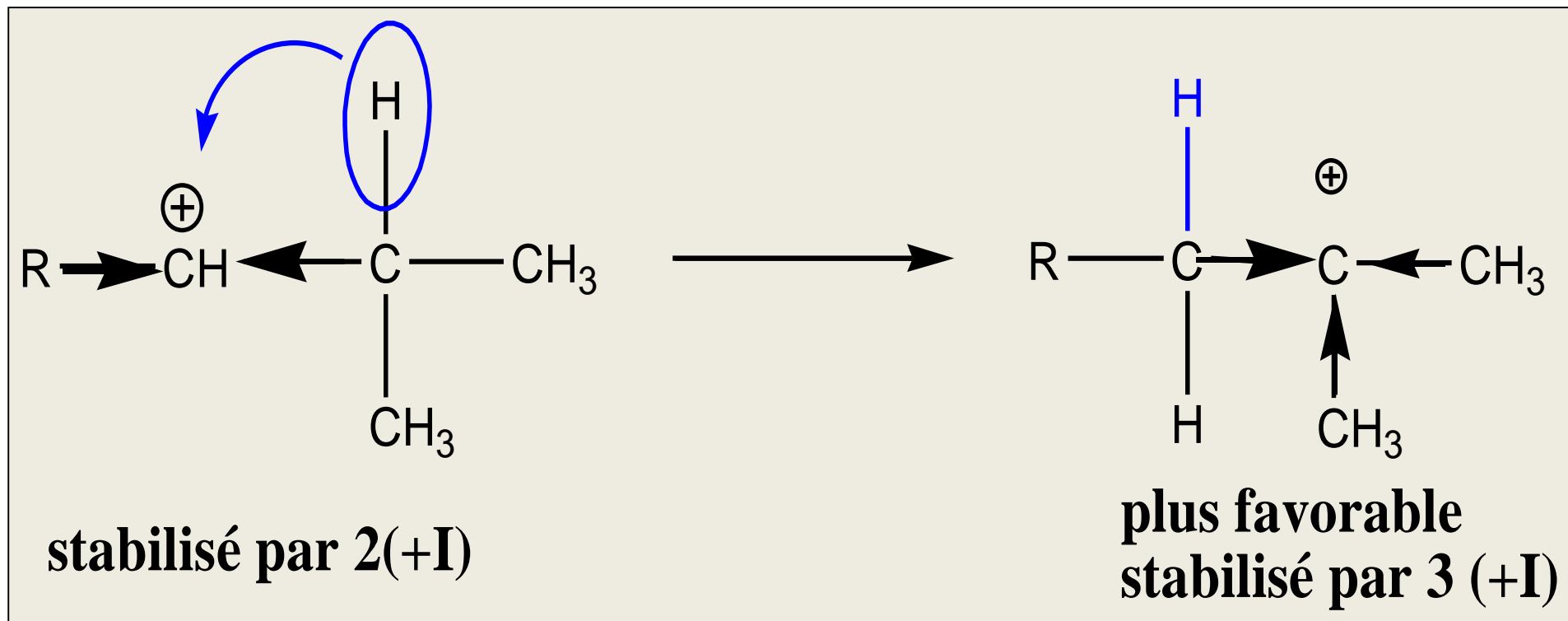


Effet mésomère donneur (+M)

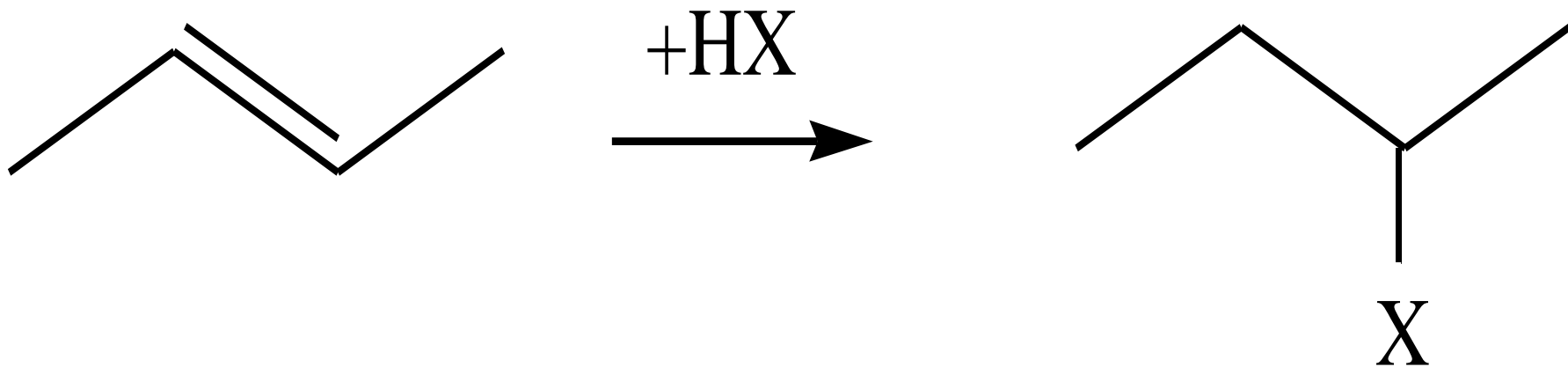


 **hyperconjugaison** (terme inventé par

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).

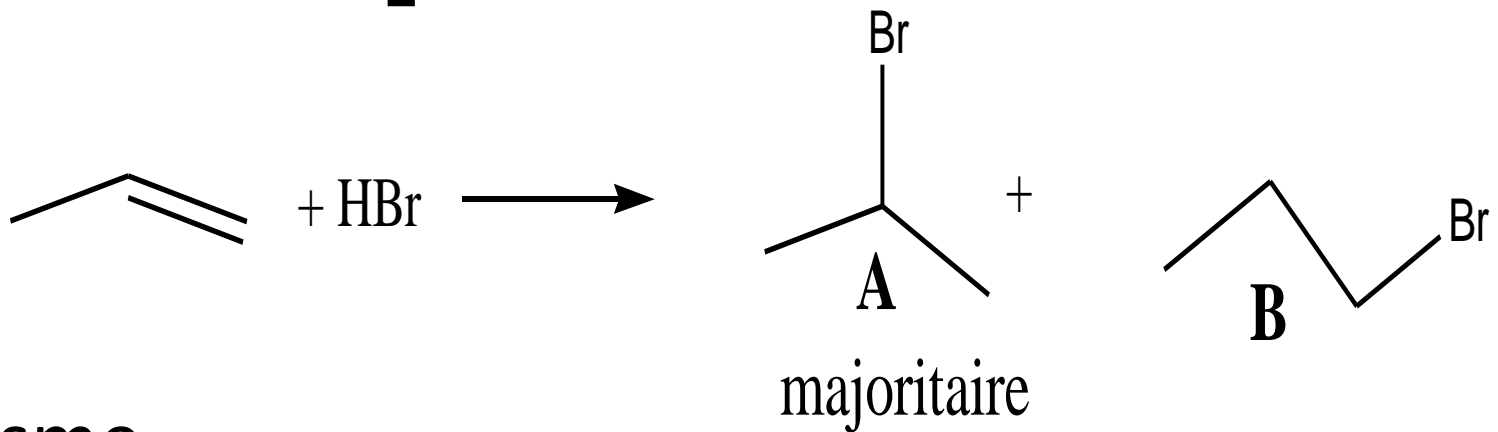


**Exemple 1 de AE: addition d'un hydracide
(HX= Cl, Br): hydrohalogénéation**

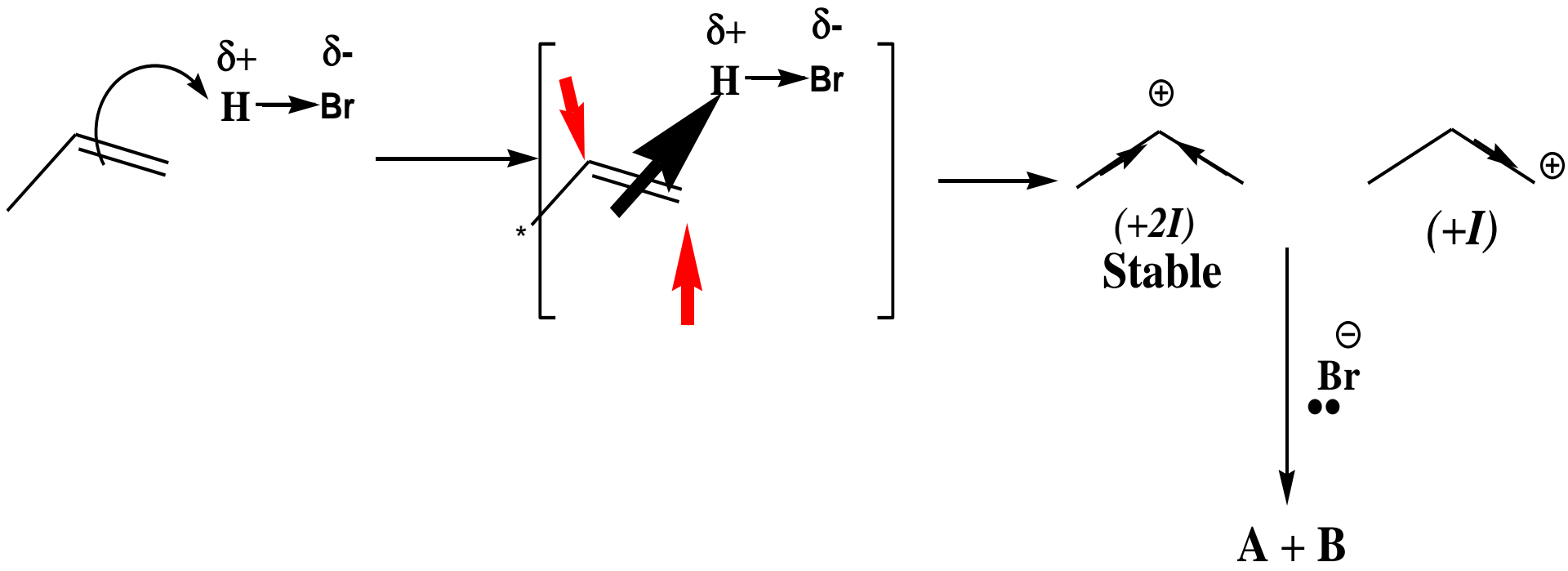


Remarque : si l'alcène est dissymétrique
(asymétrique) alors la réaction est
régiosélective.

Exemple 1 : A_E de HBr sur le propène.

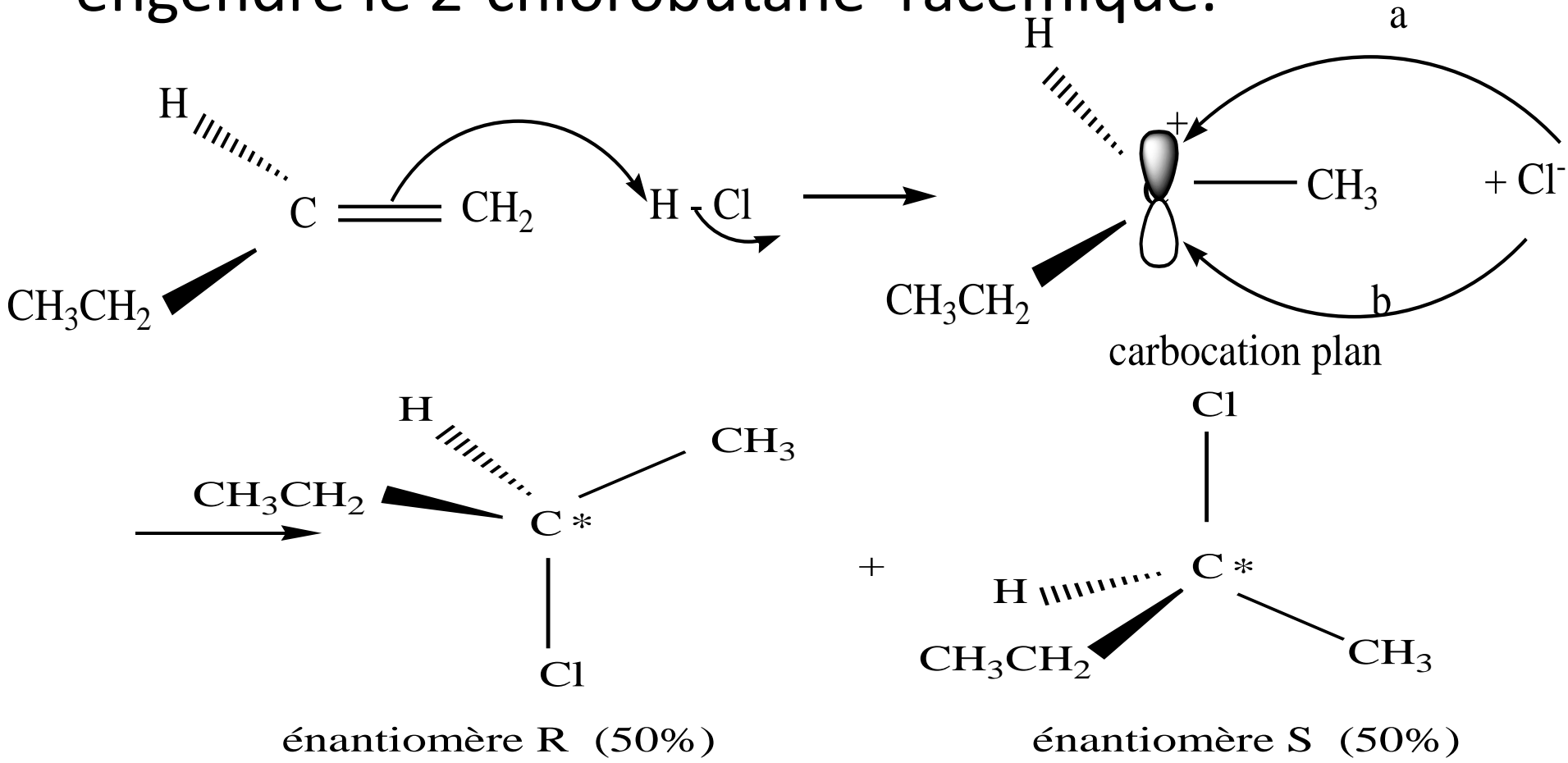


Mécanisme



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

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



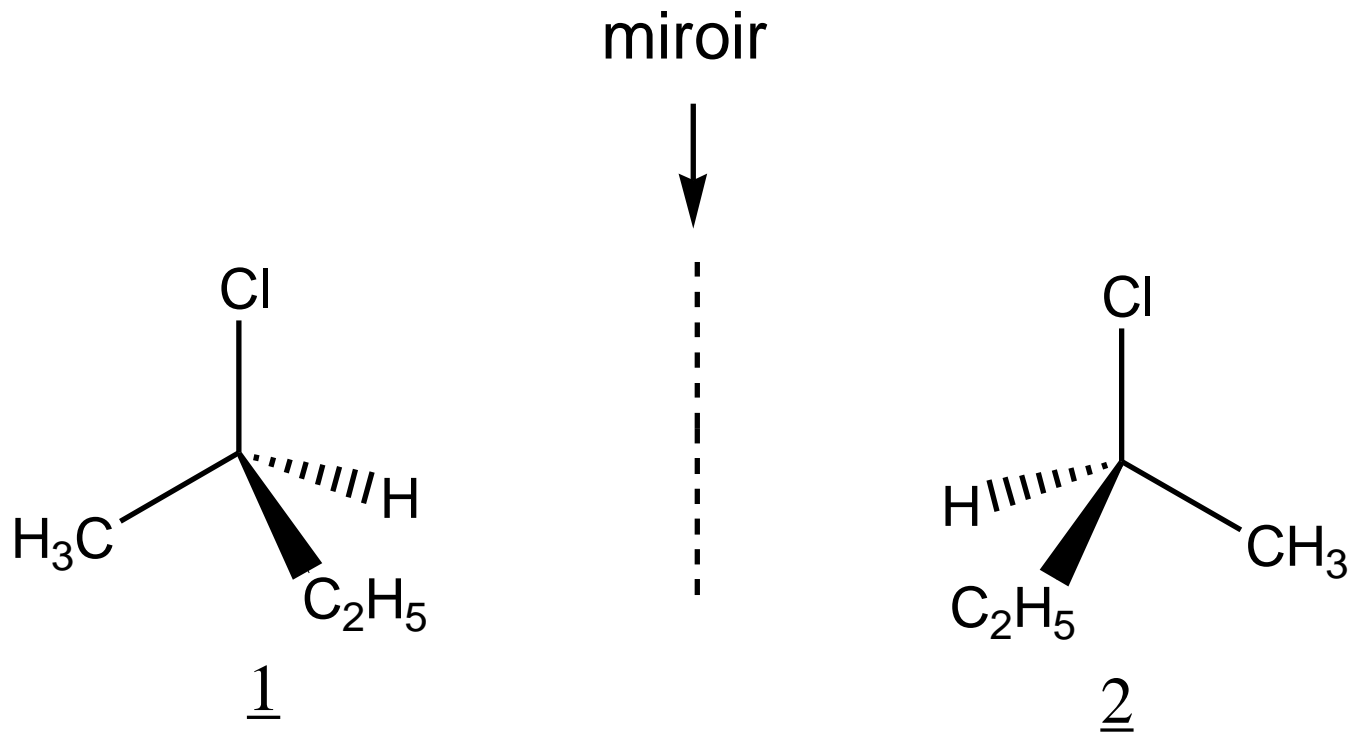
racémique

- Les énantiomères R et S sont des stéréoisomères optiques \Rightarrow réaction non stéréosélective

Stéréoisomérisme optique

Ce type de stéréoisomérisme se manifeste par des composés dont les molécules contiennent le **Csp³** avec 4 substituants différents (**asymétrique**, noté **C***) qui peuvent s'arranger de 2 manières différentes pour donner des **stéréoisomères optiques** (énantiomères, énantiomorphes, antipodes optiques, inverses optiques). Ce sont des molécules **chirales**. La chiralité (du grec, la main), c'est la **non superposition** de l'objet et de son image dans un miroir (**condition nécessaire et suffisante**). Donc, les stéréoisomères optiques ne sont pas superposables à son image dans un miroir.

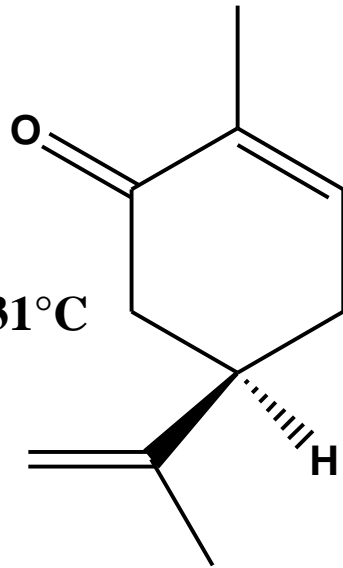
NB: C* est un centre stéréogène ou chiral



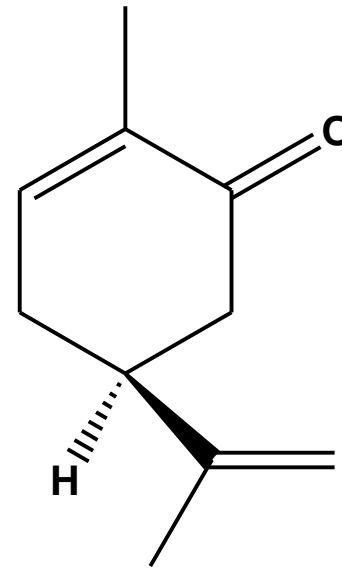
La disposition des 4 substituants autour le **C*** dans la molécule 1 est différente de celle dans la 2. L'une est l'image de l'autre dans un miroir et elles **ne sont superposables**, donc ces 2 molécules sont **chirales**.

La conséquence de cette chiralité, c'est l'apparition d'une propriété de ces molécules appelée **l'activité optique** ou **pouvoir rotatoire**.

fusion: 25°C
ébullition: 231°C



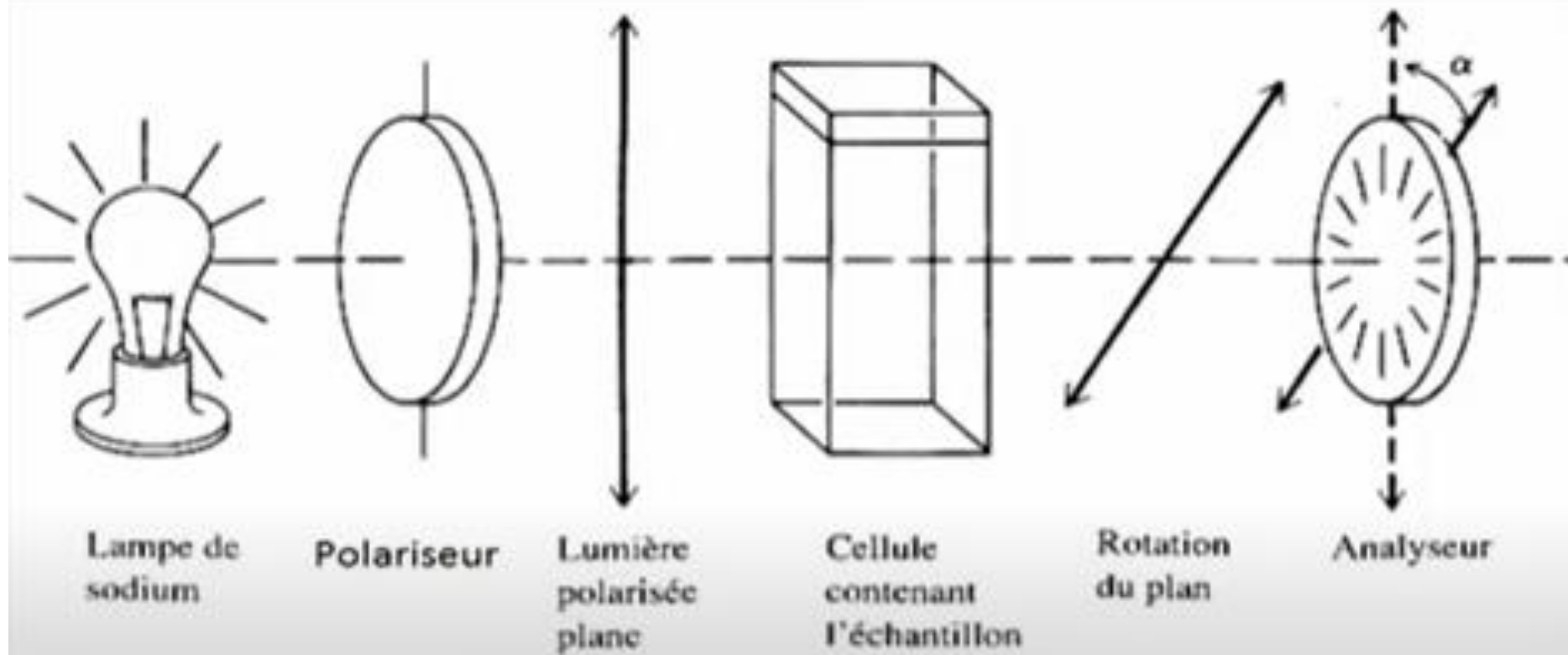
(R)-carvone
(Essence de menthe verte)



fusion: 25°C
ébullition: 231°C

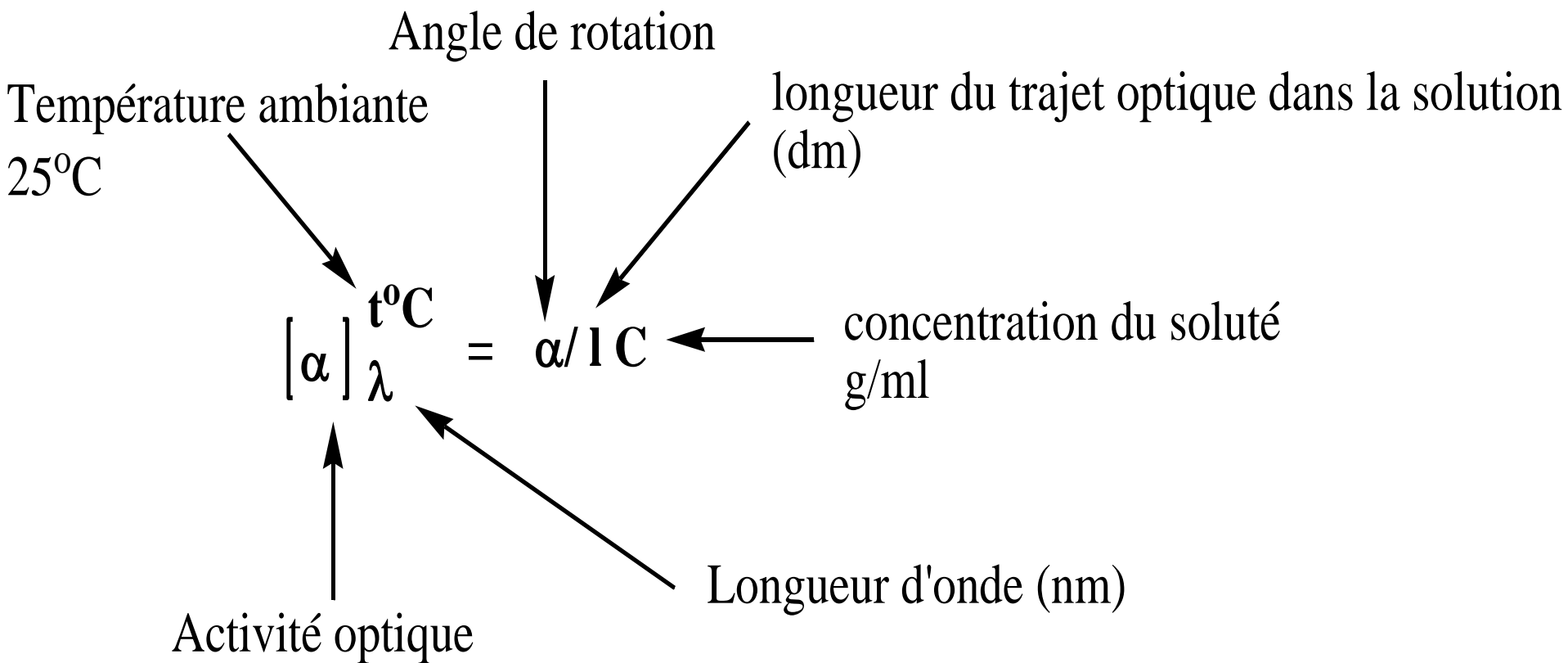
(S)-carvone
(Essences d'aneth et carvi)

Est-ce qu'il est normal que ces stéréoisomères de différentes odeurs, ont les mêmes M.M et les paramètres physiques identiques? Oui, car les R et S-carvones sont des énantiomères, l'un est l'image d'autre dans le miroir. Les R- et S-carvones diffèrent par une autre propriété fondamentale qu'on appelle **l'activité optique (pouvoir rotatoire)**, c-à-d ils auront des comportements différents si on les expose à la lumière plane polarisée (LPP). Pour expliquer ces interactions entre ces isomères et la LPP observons le schéma suivante:

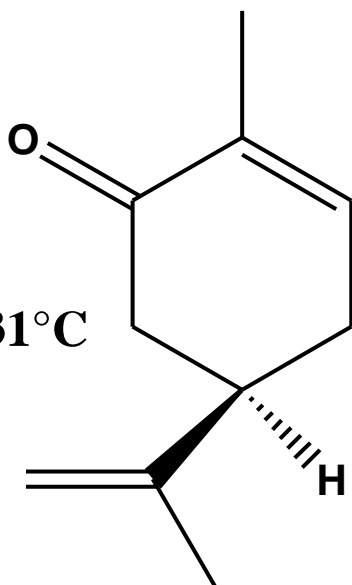


C'est un montage qu'on utilise pour déterminer l'AO d'un isomère. On a une lampe à Na qui émet une LNP (pas de direction privilégiée). La LNP passe à travers un polariseur (filtre optique), lequel fait passer une LPP (plane verticale). Cette LPP ensuite va atteindre la cellule (*R* ou *S*). En traversant cette solution, LPP interagit avec des molécules de *R* ou *S* et se décline. À la sortie, on a une certaine rotation par rapport de la LPP entrant. Pour déterminer à quel angle la LPP initiale a tourné, on utilise un analyseur.

Si l'angle de rotation de la LPP (α) est connu pour un stéréoisomère, on peut définir une propriété physique dépendante de la longueur du tube et de la concentration de la solution. C'est ce qui est appelé le **pouvoir rotatoire spécifique**. Ce pouvoir spécifique a aussi sensible à la t° et a la longueur d'onde. C'est une propriété physique comme les T_f et T_{eb} d'un stéréoisomère donné.



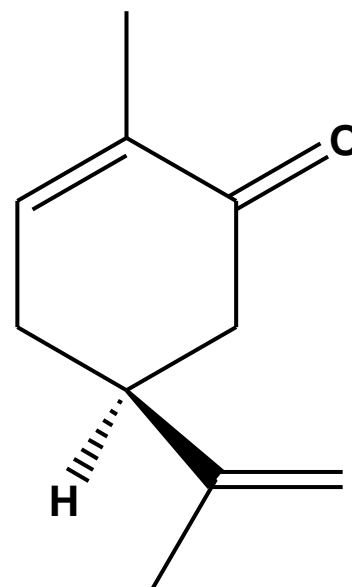
fusion: 25°C
ébullition: 231°C



(R)- (-)-carvone
(Essence de menthe verte)

$$\alpha_{\lambda}^{20} = -61^{\circ}$$

fusion: 25°C
ébullition: 231°C



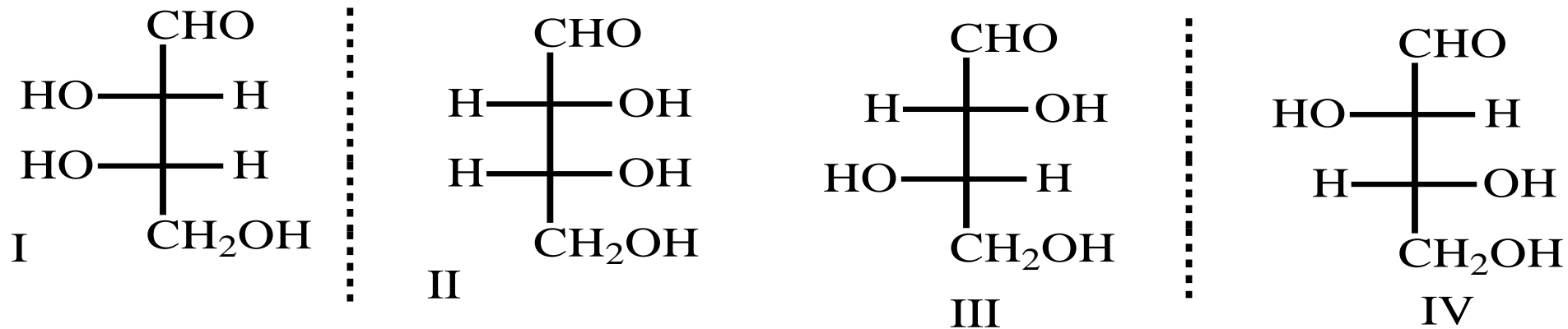
(S)- (+)-carvone
(Essences d'aneth et carvi)

$$\alpha_{\lambda}^{20} = 61^{\circ}$$

La (R)-carvone a un pouvoir rotatoire = -61° , et la (S)-carvone = $+61^{\circ}$,
Donc, la différence entre R- et S-carvones que l'un tourne le plan de
LPP à gauche et l'autre à droite, l'un est **lévogyre** et l'autre **dextrogyre**.
Elles manifestent de l'activité optique! Ces 2 carvones présentent
un couple d'**énantiomères** (l'un est l'image de l'autre dans un miroir,
ils ne sont superposables).

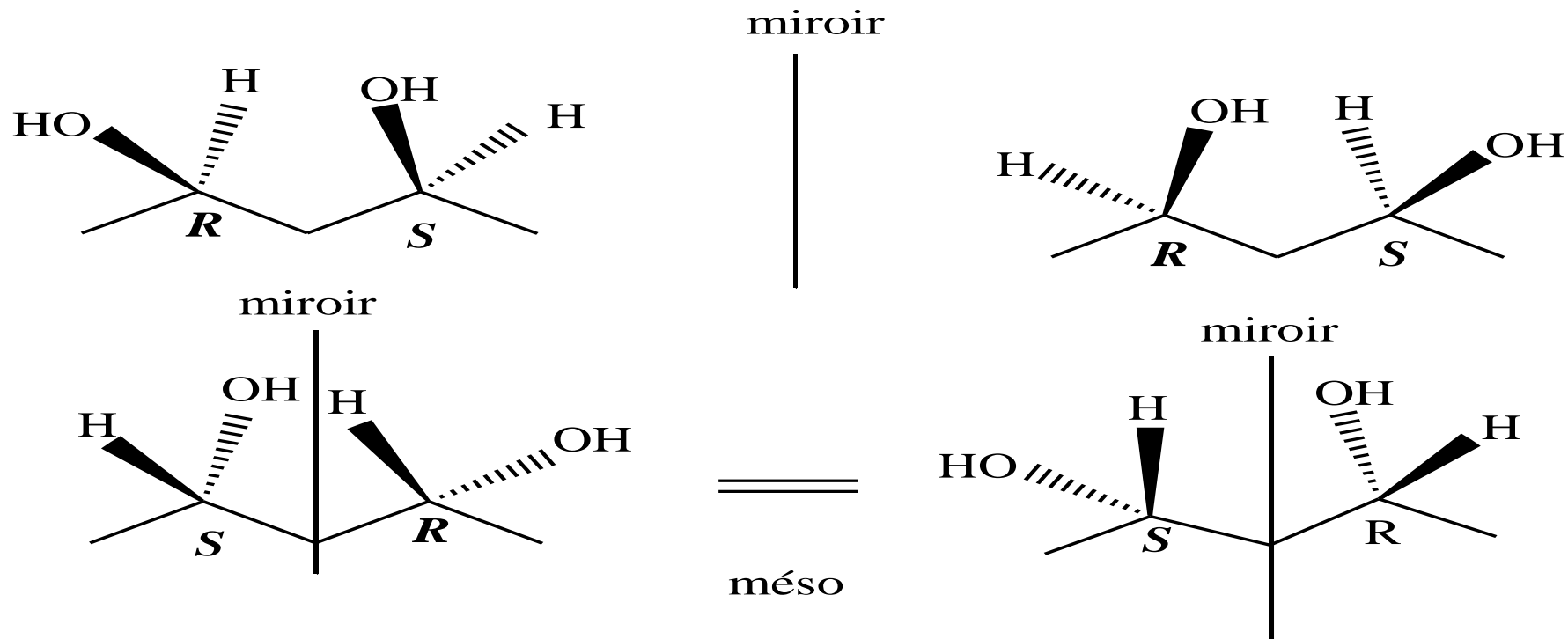
Remarque: Les 2 isomères optiques, s'ils ne sont pas énantiomères, ils sont des **dias** (**diastéréoisomères** ou **diastéréomères**)

Exemple : $\text{CH}_2\text{OH} - * \text{CH}(\text{OH}) - * \text{CH}(\text{OH}) - \text{CHO}$, présentée dans la présentation de miroir



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

Exemple du penta-2,4-diol

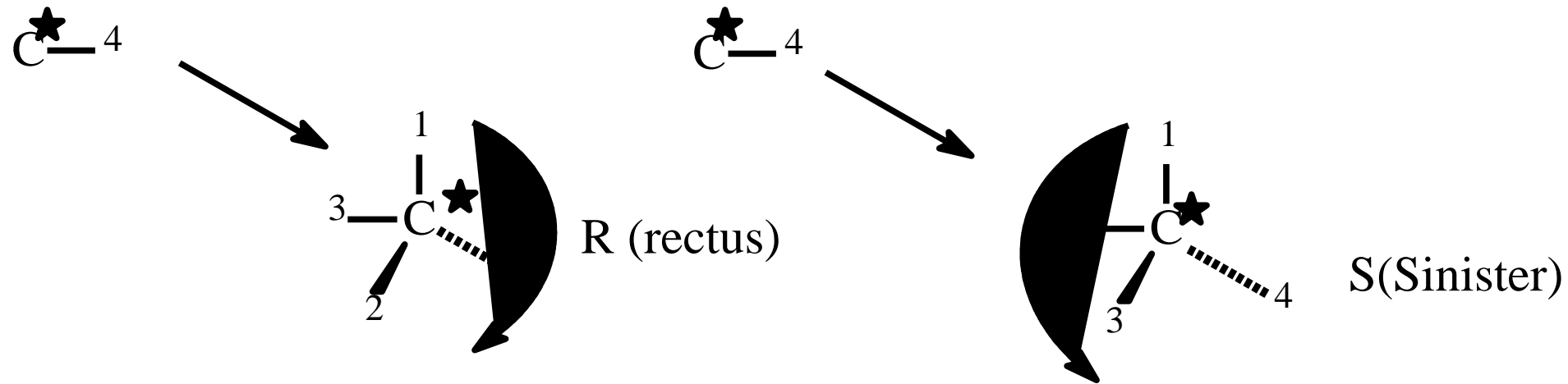


3 Stéréoisomères du penta-2,4-diol

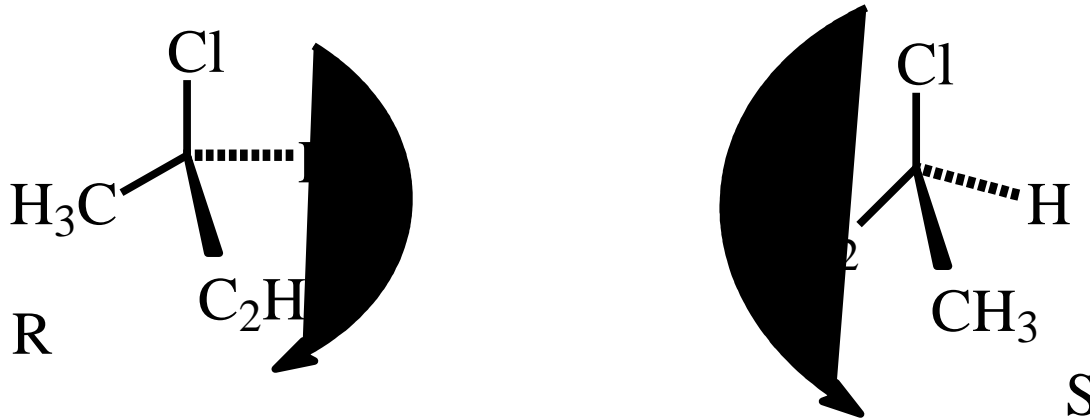
Forme méso: Un isomère **méso** est un stéréoisomère superposable à son image dans un miroir. Il est **achiral** et réduit le nombre de stéréoisomères optiques d'une unité: **$2^n - 1$ possibles.**

□ Stéréodescription R/S

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

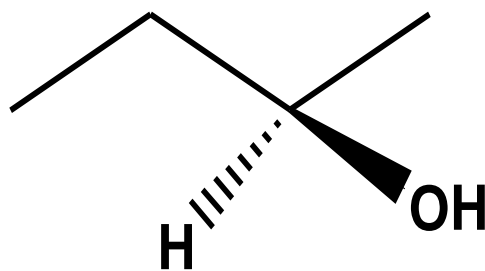
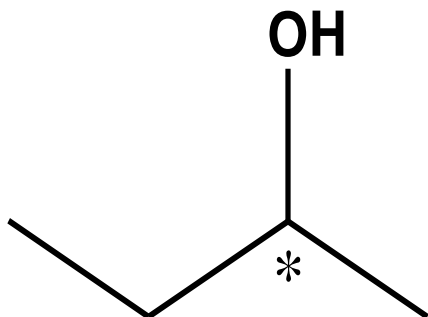


Exemple:

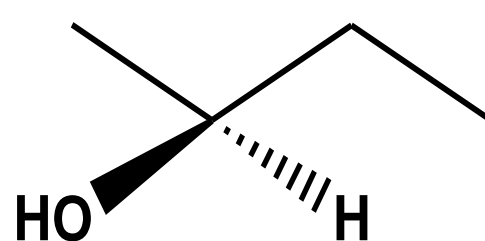


Exemple 2:

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

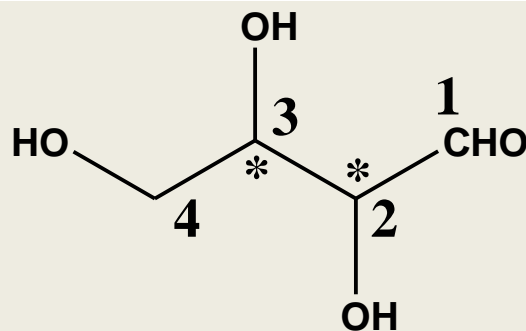
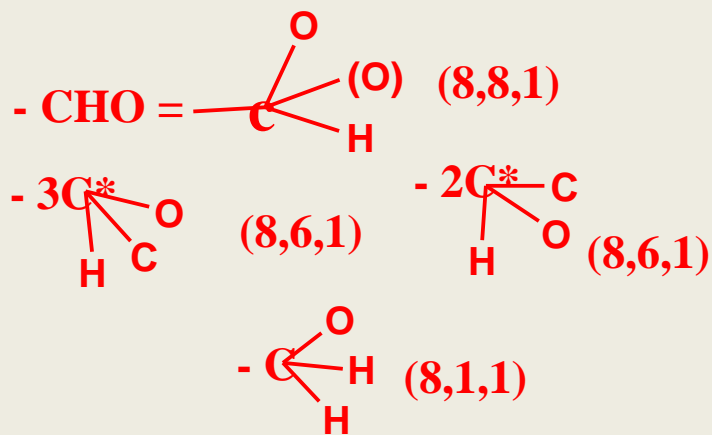


(R)-butan-2-ol

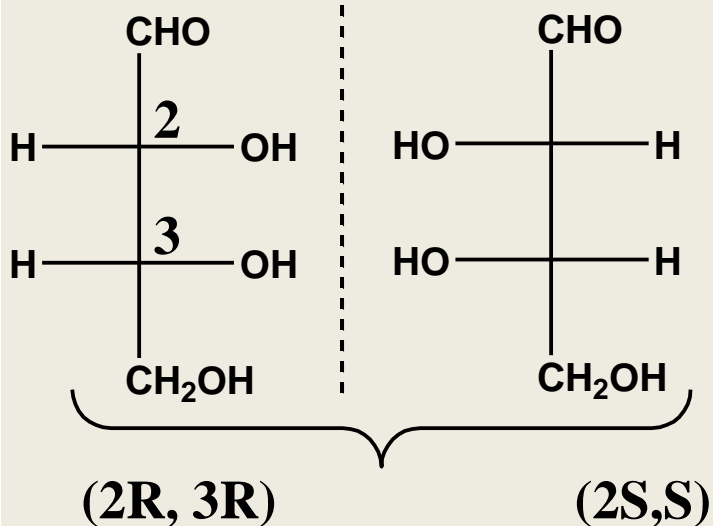


(S)-butan-2-ol

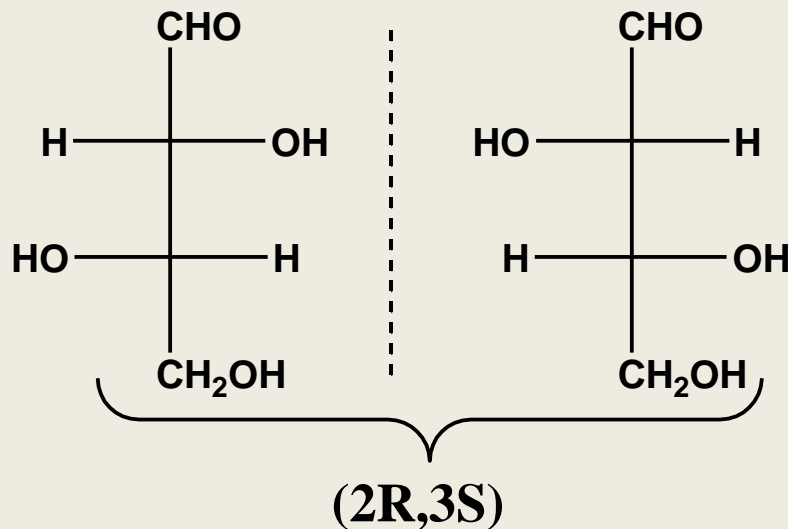
Exemple 3: Déterminez la configuration absolue des C* de tous les stéréoisomères de l'hydrate de carbone suivant



$$2^2 = 4$$



Like

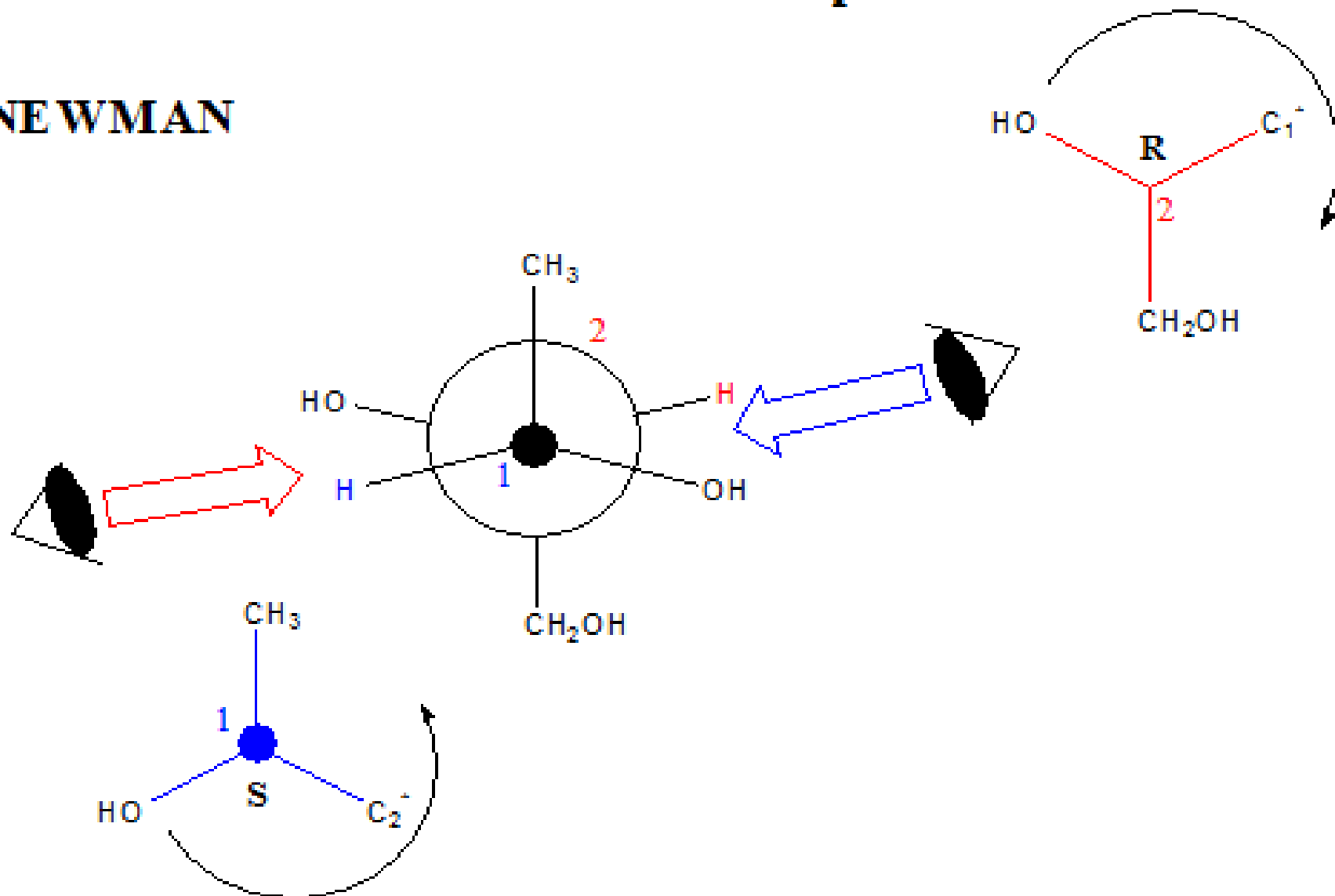


Unlike

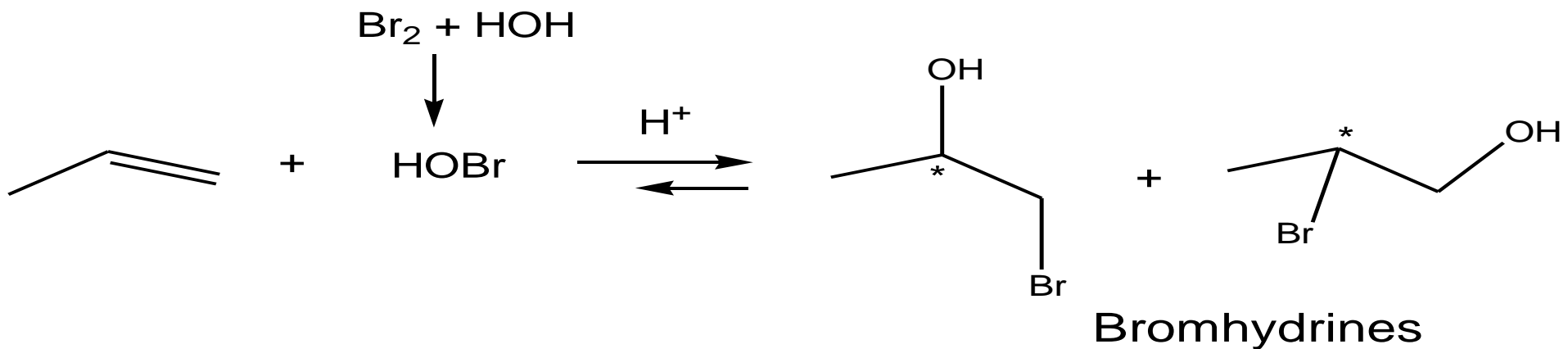
Exemple 4:

Détermination de R/S à partir de:

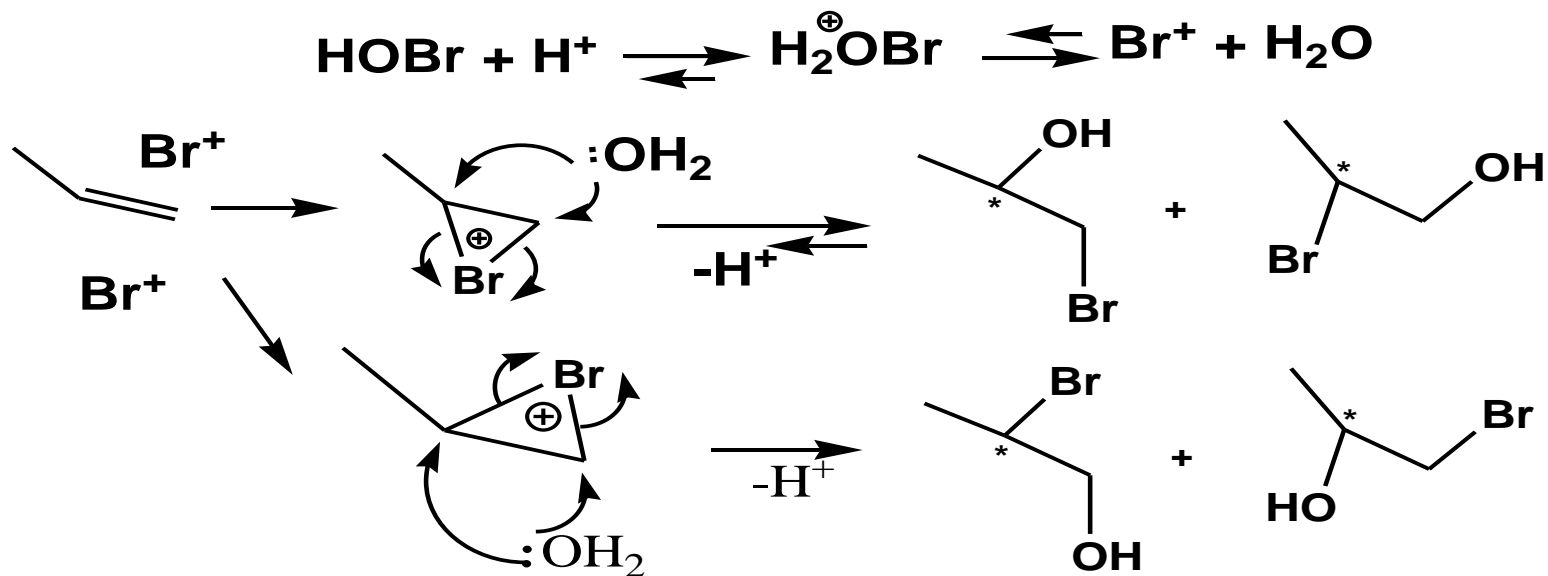
NEWMAN



Cas de HOBr (acide hypobromeux)

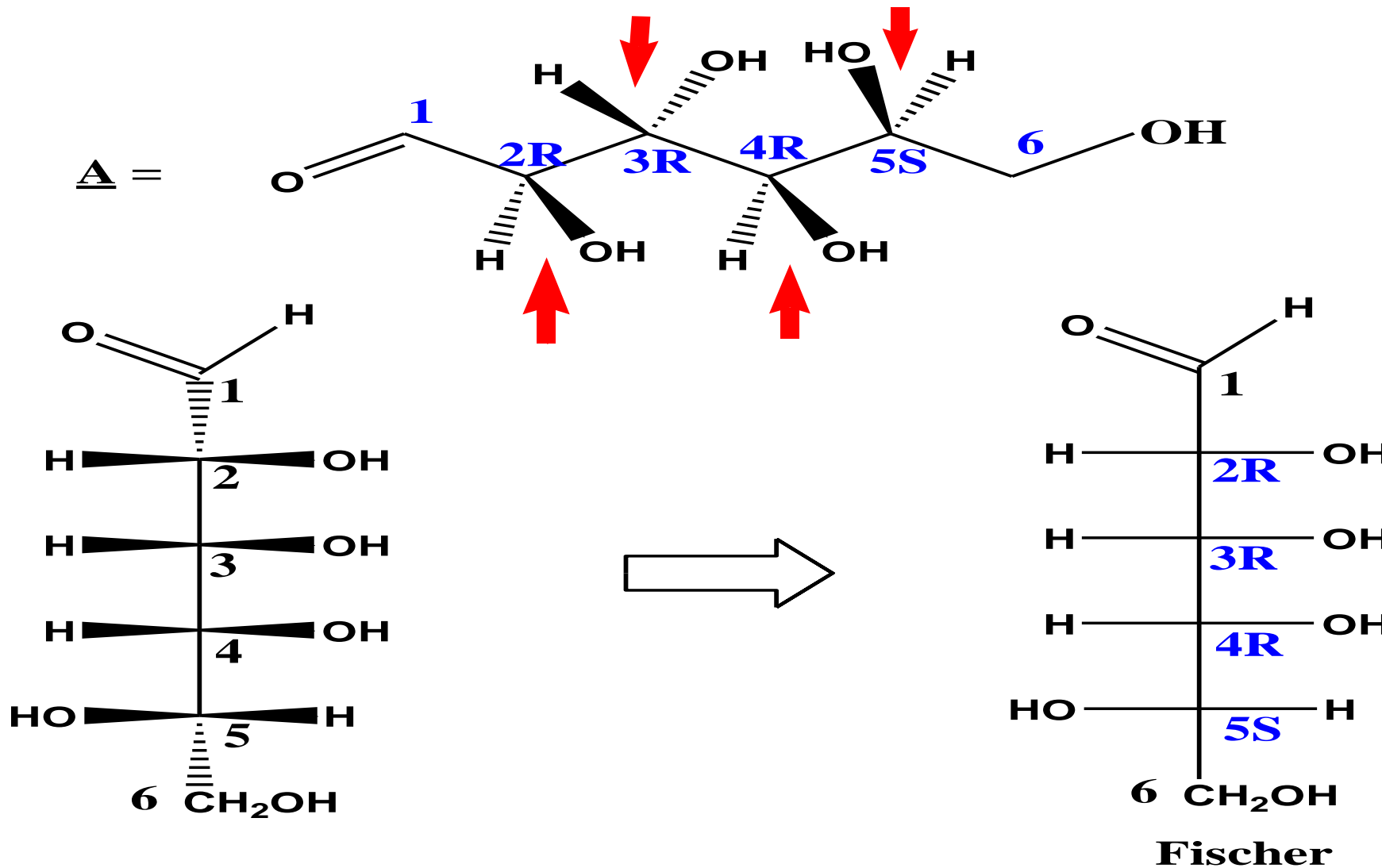


Br⁺ plus volumineux forme l'ion bromonium ponté pour donner une *trans-A_E* stéréospécifique.



Exemple 5:

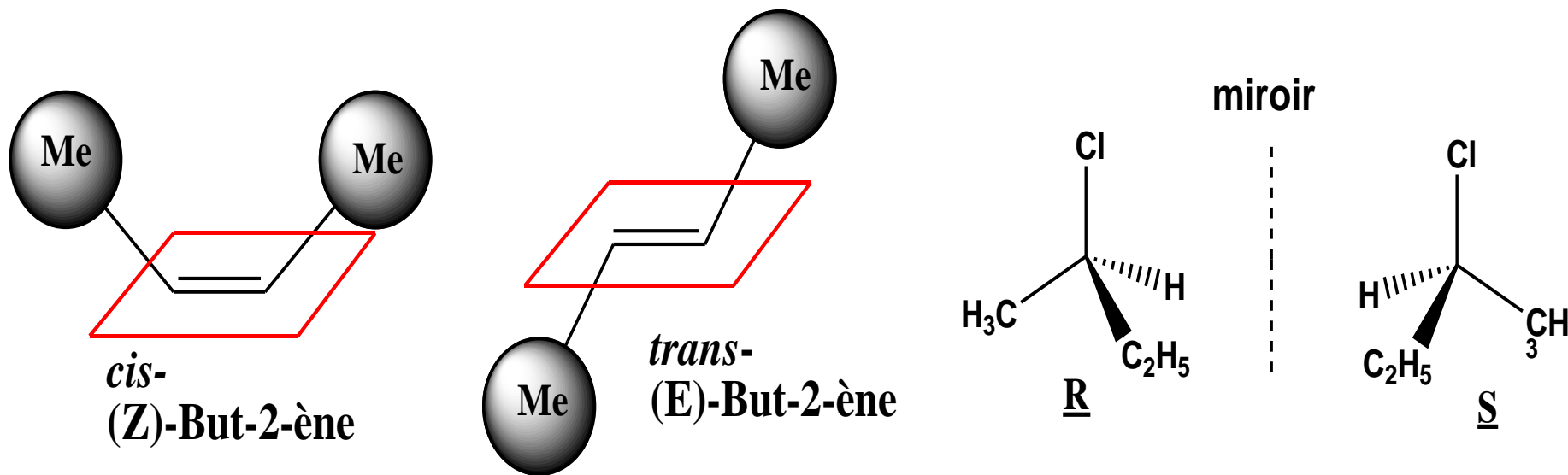
Convertir Δ en projection de Fischer



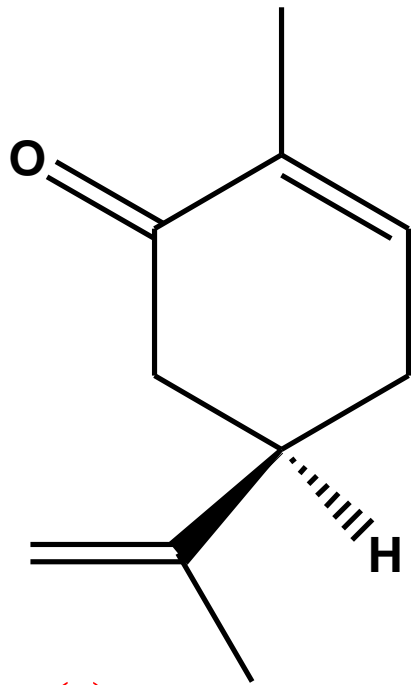
Définition de quelques notions utilisées en stéréochimie

- **Stéréogénéité:** Mode d'apparition de stéréoisomères de configuration (géométriques/optiques).

*Exemples des centres stéréogènes : $C=C$; C^**



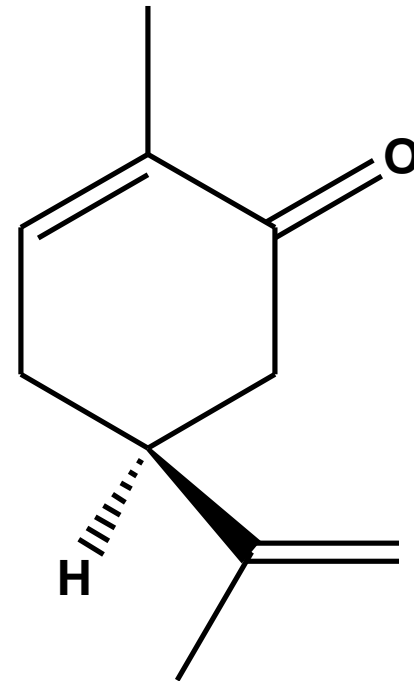
- **Racémique (racémate)**: mélange équimolaire d'une paire d'énantiomères et est optiquement inactif (noté \pm) donc achiral



(R)- (-)-carvone (50%)
 $\alpha_{\lambda}^{20} = -61^{\circ}$

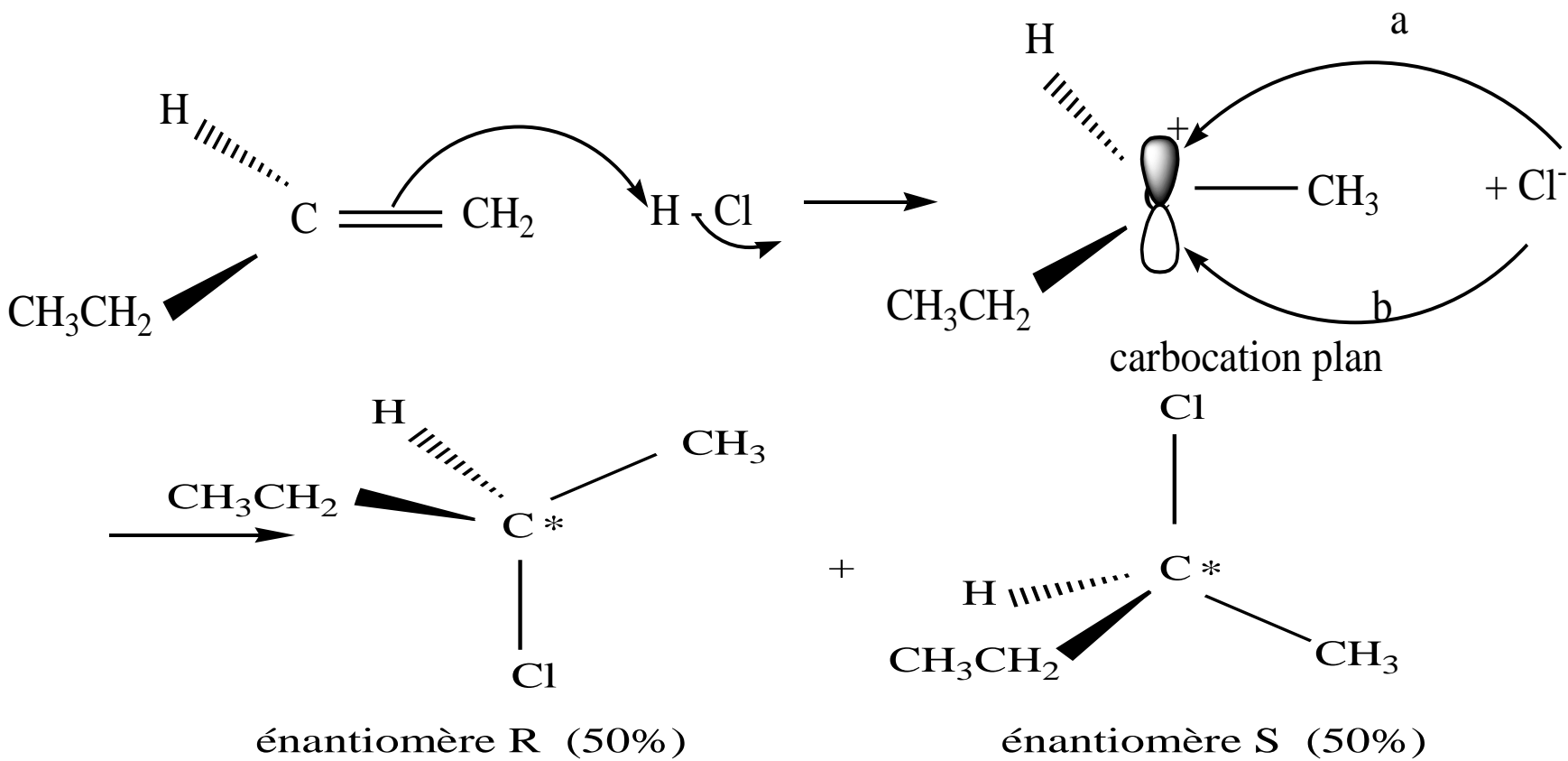
racémique

+



(S)- (+)-carvone (50%)
 $\alpha_{\lambda}^{20} = 61^{\circ}$

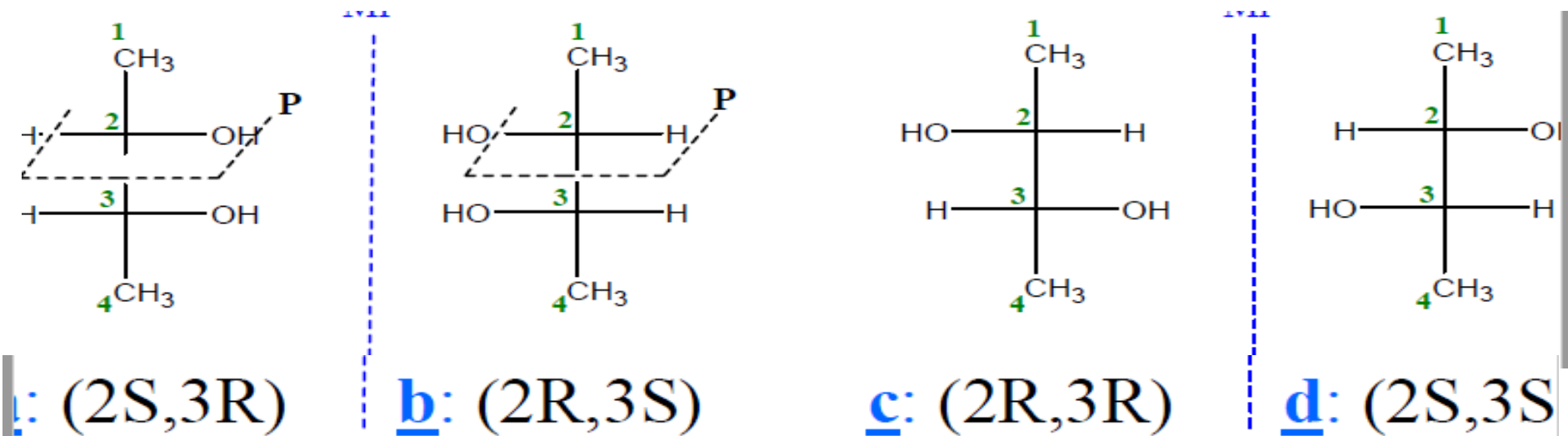
- Racémisation** : réaction au cours de laquelle un racémique est formé. Exemple: AE de H - Cl sur la C = C:



- Résolution** : réaction qui permet de séparer les énantiomères d'un racémique.

- **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.

Exemple: butane-2,3-diol ($2C^*$) - 4 stéréoisomères selon Fischer.



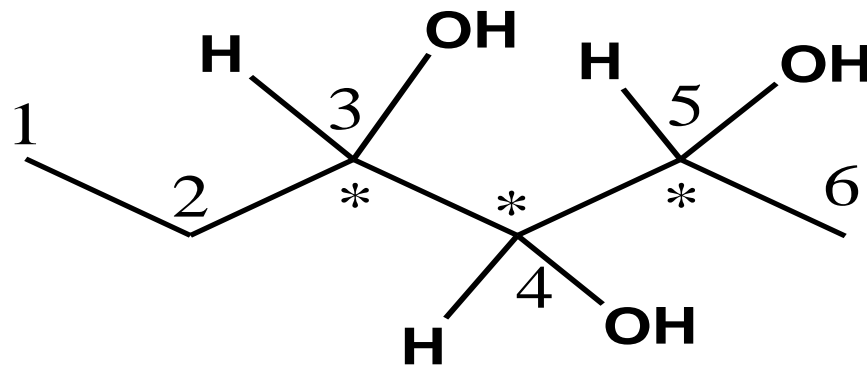
Le stéréoisomère ($2S,3R$) est superposable à son image ($2R,3S$). Il est donc **achiral** et est optiquement **inactif** car il a un plan de symétrie P. **a** ou **b** est appelé forme **méso**. • Le butane-2,3-diol possède donc 3 stéréoisomères

* une forme **méso** (**a** ou **b**) optiquement **inactive**.

* un couple d'énantiomères **c** et **d**.

- **Epimères** : *dias* qui ne diffèrent que par la configuration absolue au niveau d'un seul C*.

Exemple: hexane-3,4,5-triol
 (3C*) - 2ⁿ stéréoisomères
 (8) stéréoisomères :



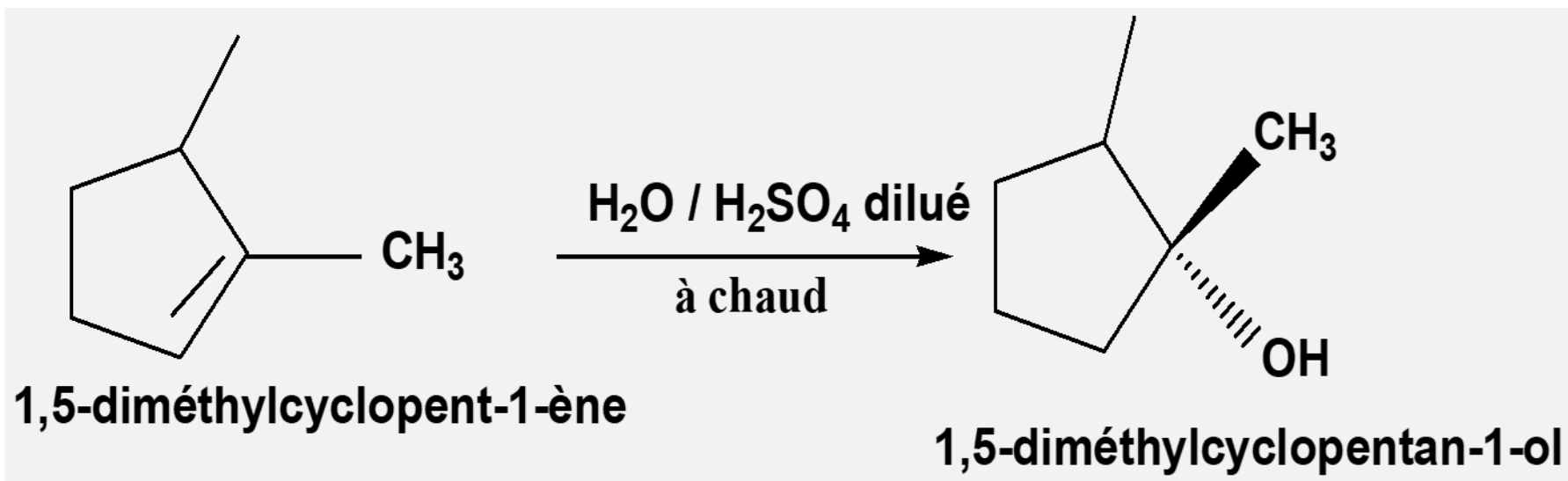
- | | | | |
|---------------|----------------|---------------|----------------|
| 1. (2R,3R,4R) | 2. (2S,3S,4S); | 3. (2R,3R,4S) | 4. (2S,3S,4R); |
| 5. (2R,3S,4S) | 6. (2S,3R,4R); | 7. (2R,3S,4R) | 8. (2S,3R,4S) |

Epimères:

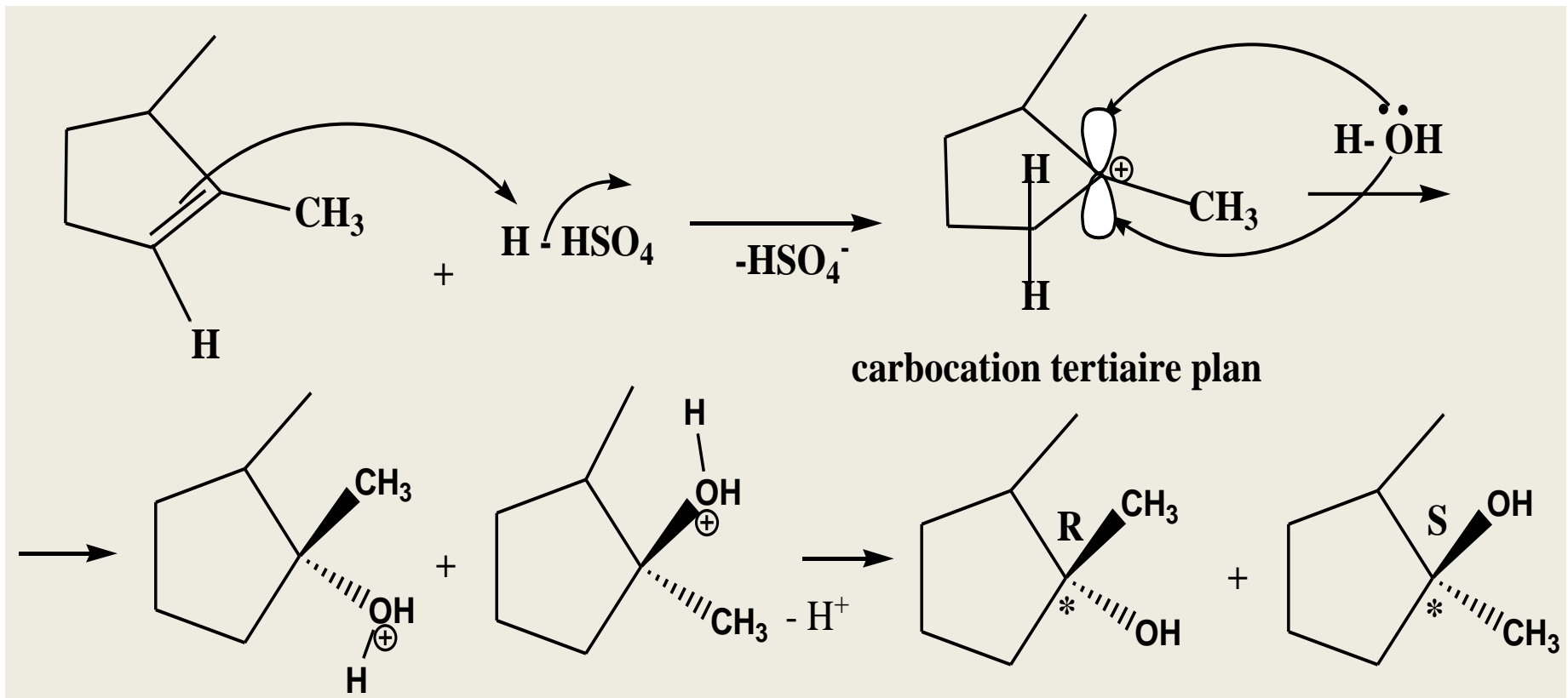
1 et 3 ; 1 et 6; 1 et 7; 2 et 4; 2 et 5.; 2. et 8.

Exemple 2 de AE: Addition de H₂O (hydratation) (Réaction de BERTHLOT)

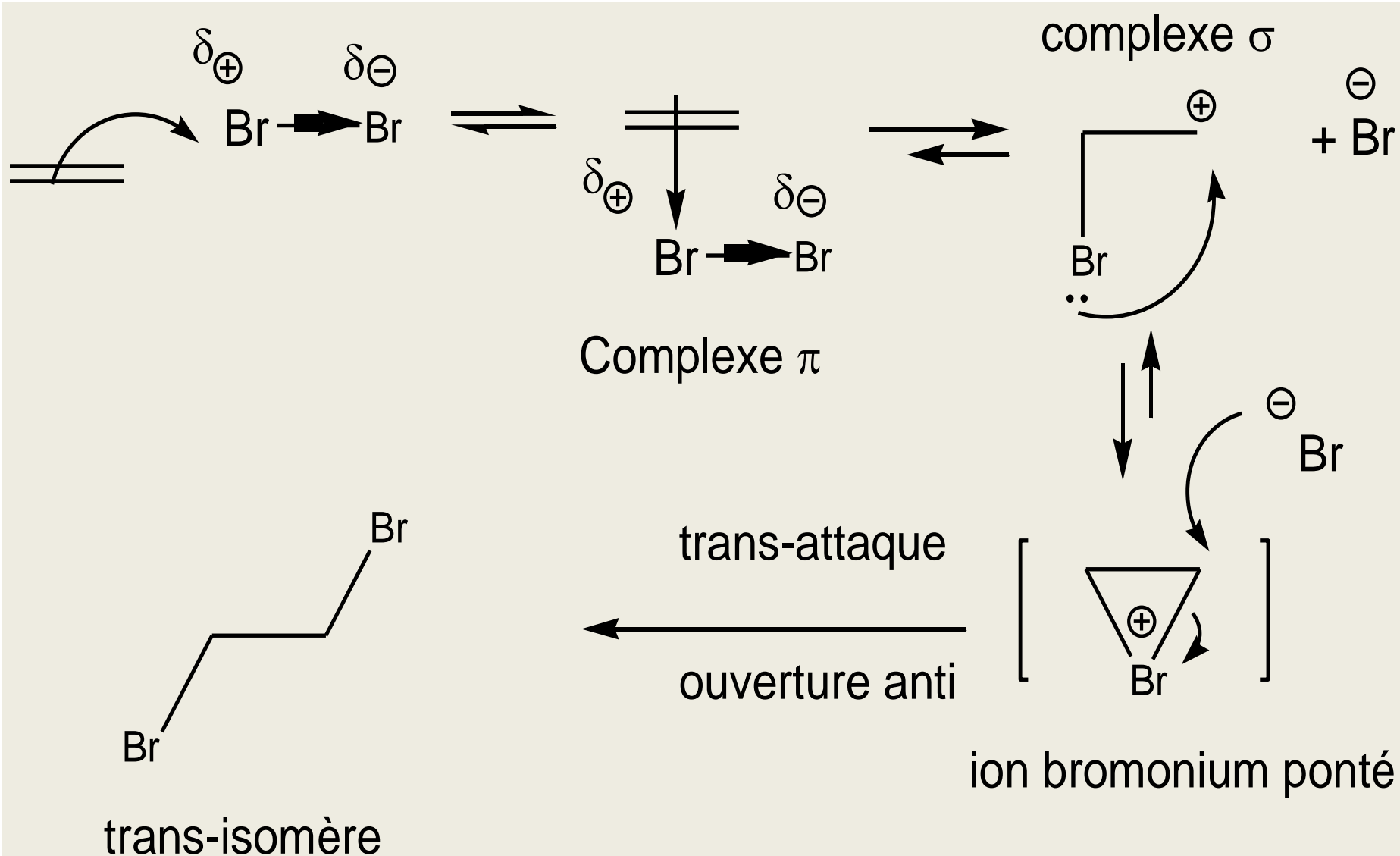
□ Préparation régiosélective du méthylcyclopentanol



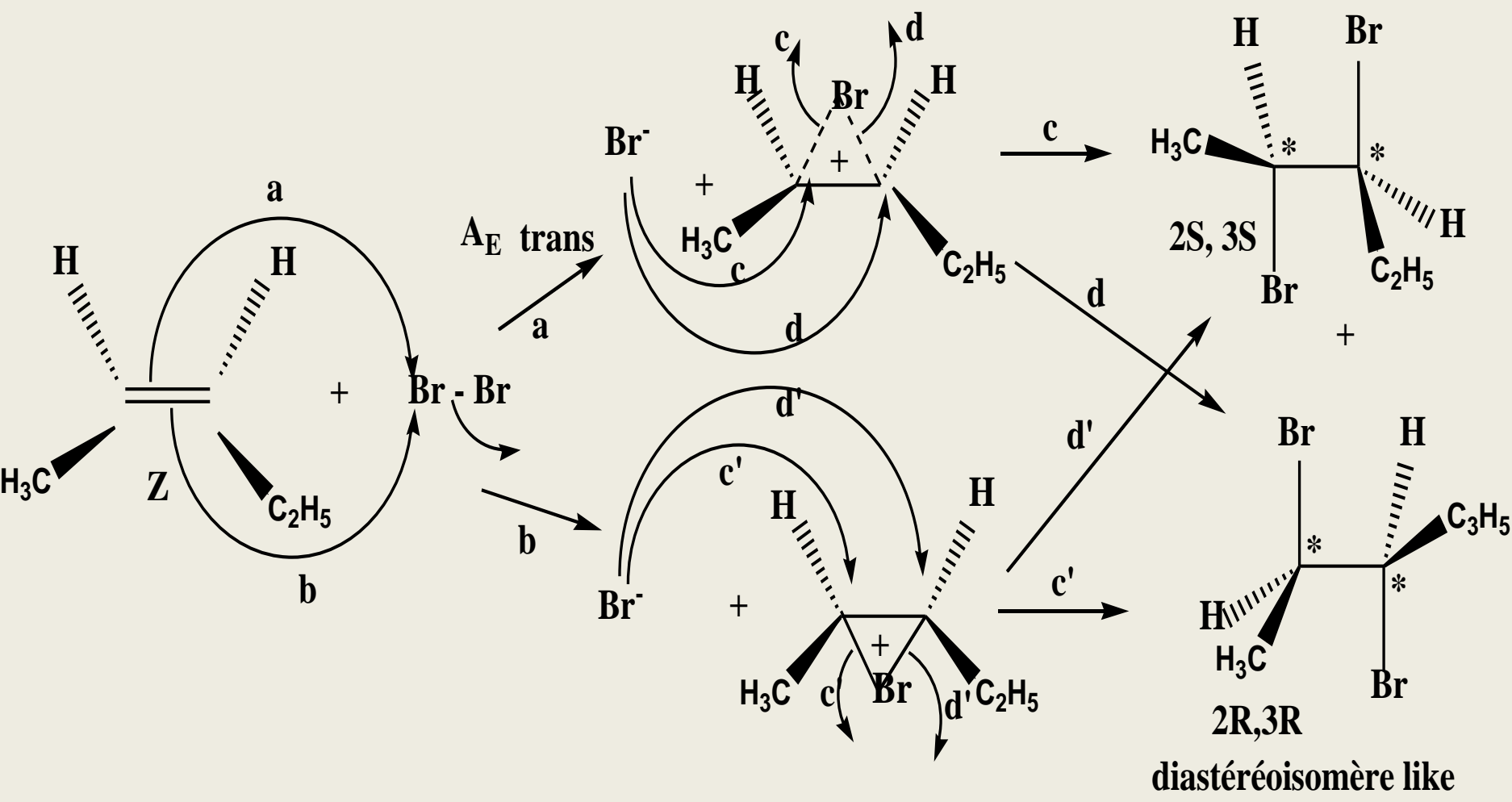
Mécanisme

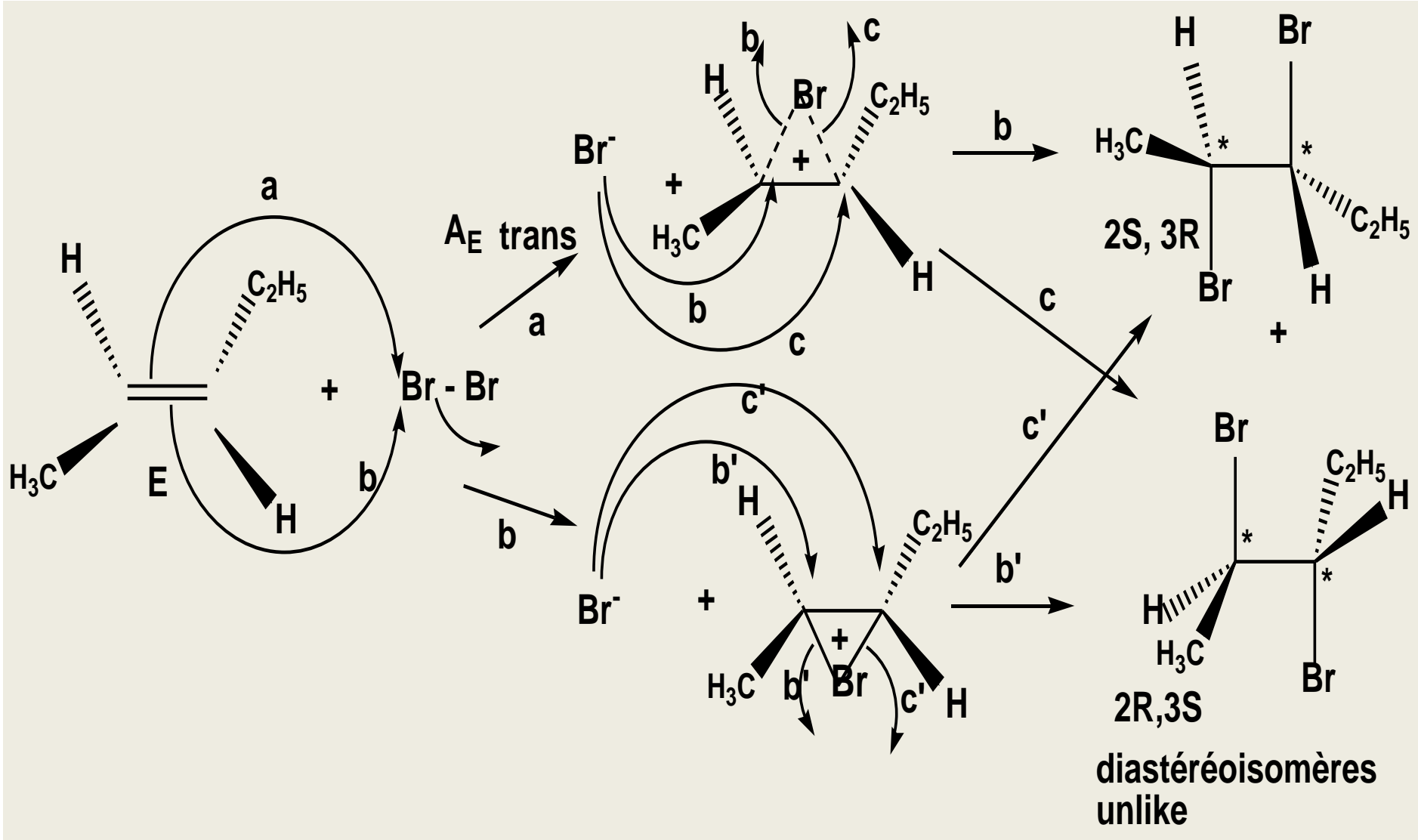


Exemple 3 de AE : addition de X₂ (dihalogénation - trans-A_E diastéréospécifique)



□ Cas du pent-2-ène : A_E diastéréospécifique

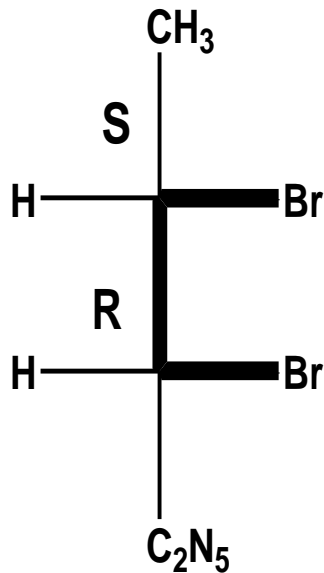




La *trans*-bromation des dias- **E** et **Z** conduit respectivement à **un racémique unlike** et **un racémique like (racémisation)**

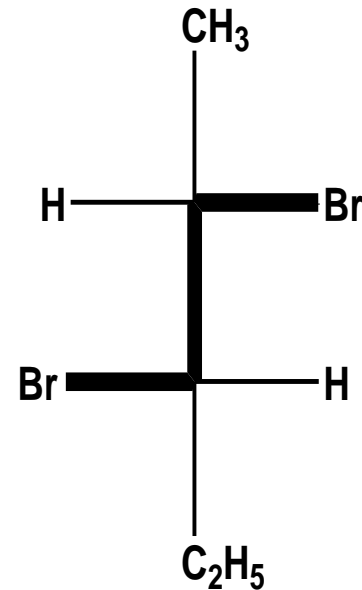
□ Diastéréoisométrie Erythro / Thréo

Selon Fischer



Erythro

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



Thréo

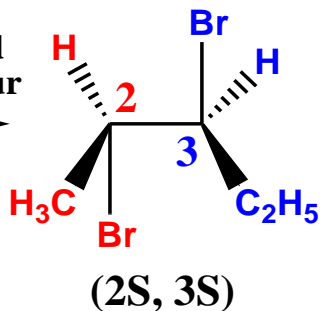
Au moins 2 substituants identiques des C* disposés de part et d'autre de la liaison C*-C*

Conformères décalés

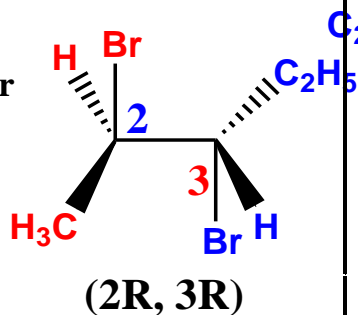
Selon Newman

Selon Cram

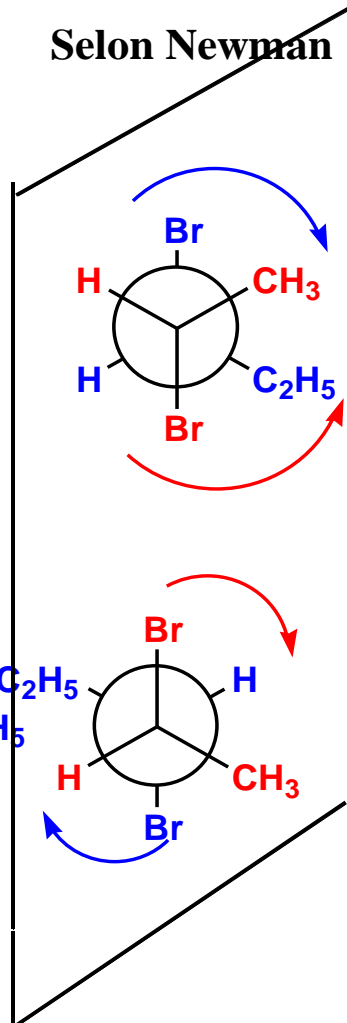
Sens du regard
de l'observateur



Sens du regard
de l'observateur



Conformères éclipsés



Thréo

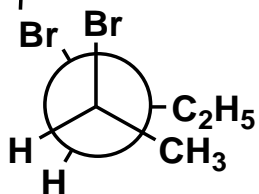
Selon les règles CIP, les sens de rotation sur chaque C* sont contraires.

C2: Br > CH₃ > H

C3: Br > C₂H₅ > H

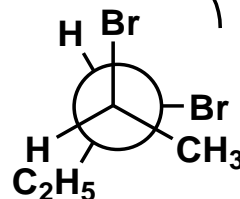
Erythro

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



Erythro

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



Thréo

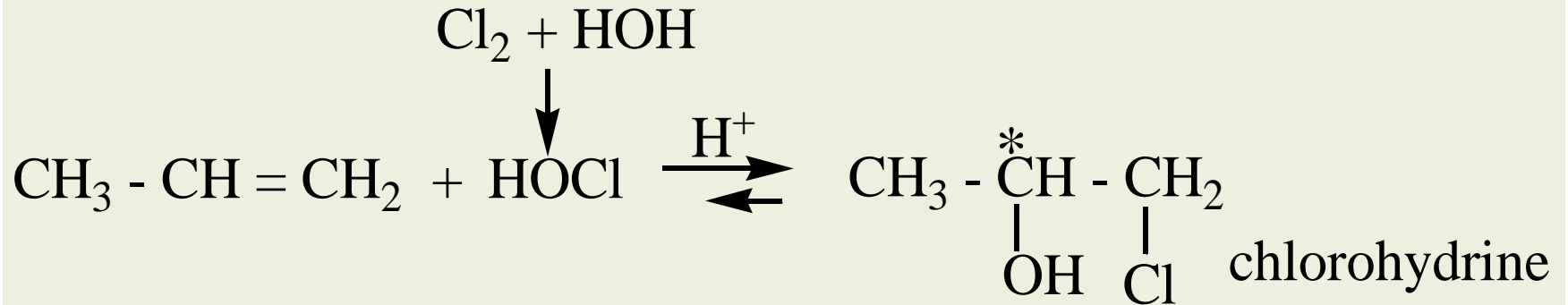
Superposition minimum
des substituants identiques
liés aux C*

Remarques:

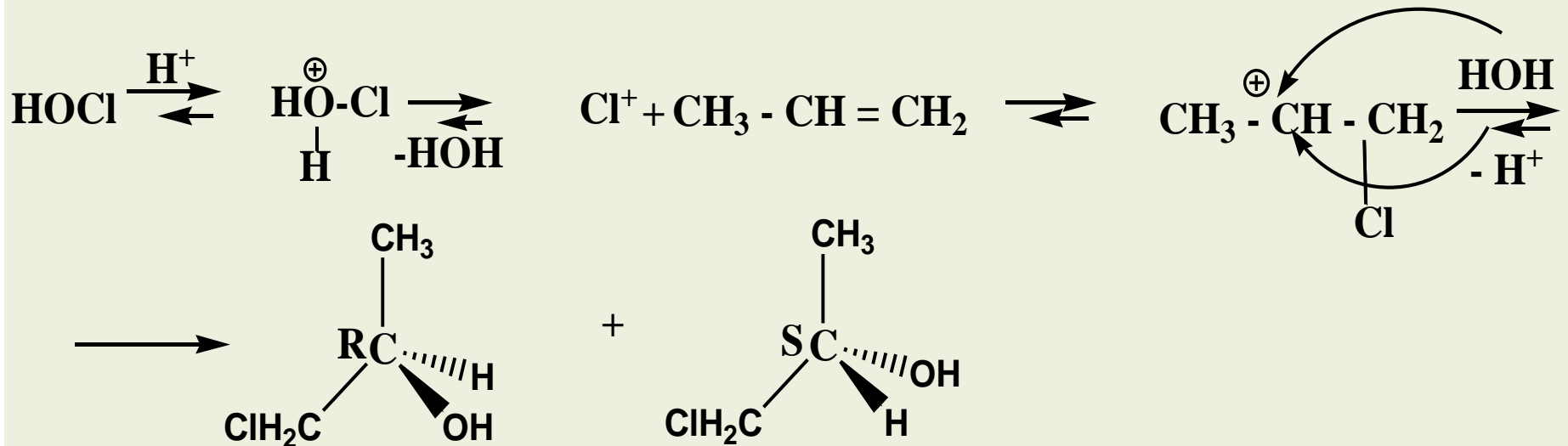
- *Il est faux de croire que l'isomère Erythro correspond nécessairement au couple (S,S) ou (R,R) - like*
- *Il est faux de croire que l'isomère Thréo correspond nécessairement au couple (R,S) ou (S,R) - unlike*
- *Pour connaître la diastéréoisomérisation Erythro/Thréo, il n'est pas nécessaire de déterminer 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.*

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

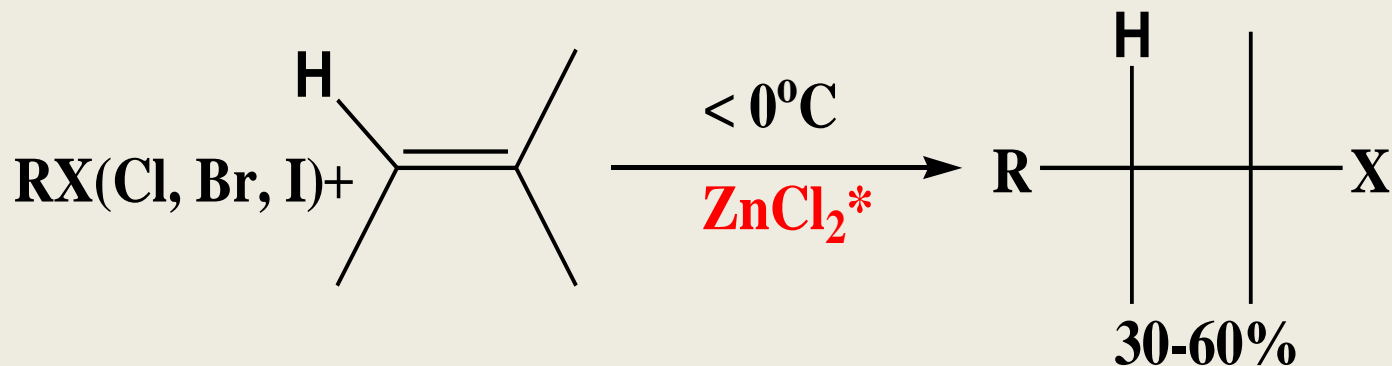
Cas de HOCl (acide hypochloreux)



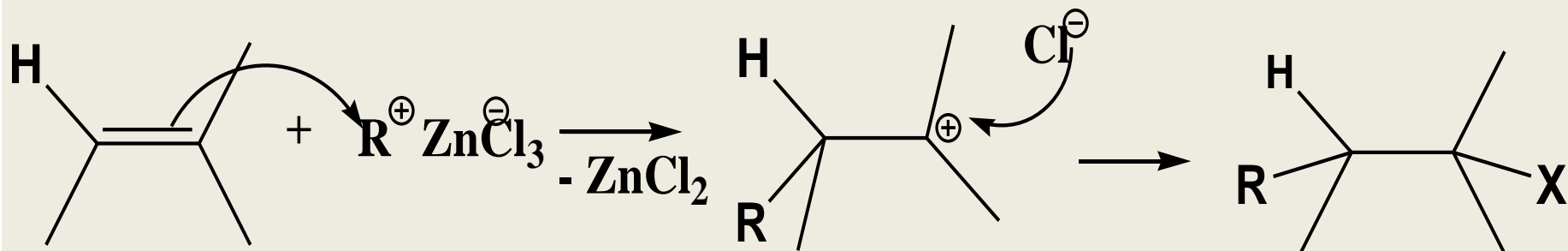
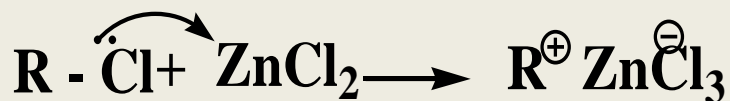
Réaction est régiosélective de type Markovinkov.



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

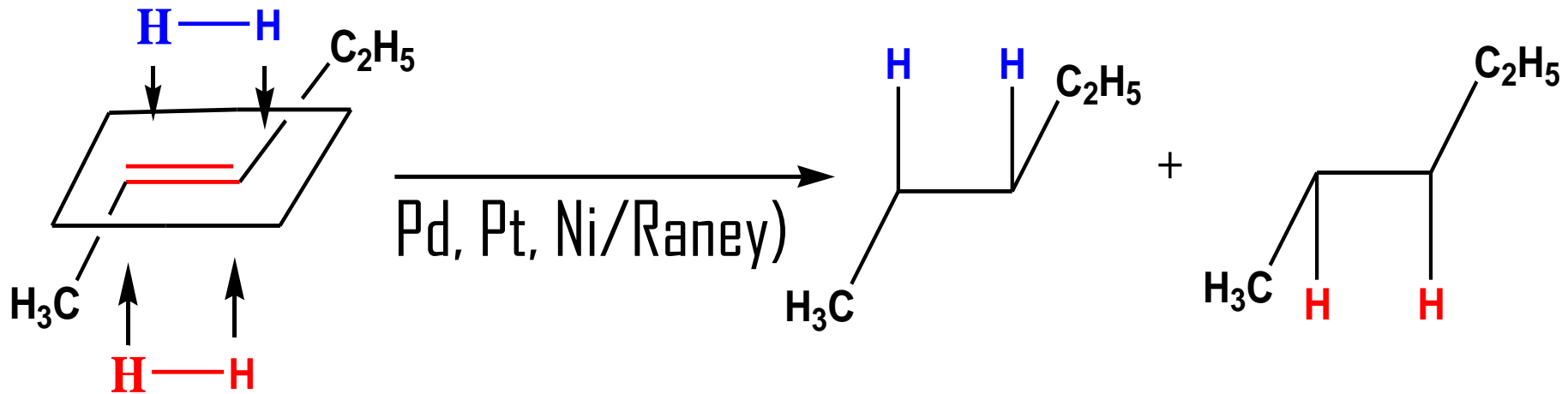


*ZnO, MgO, PbO, AlCl_3 , FeCl_3 , HgCl_2



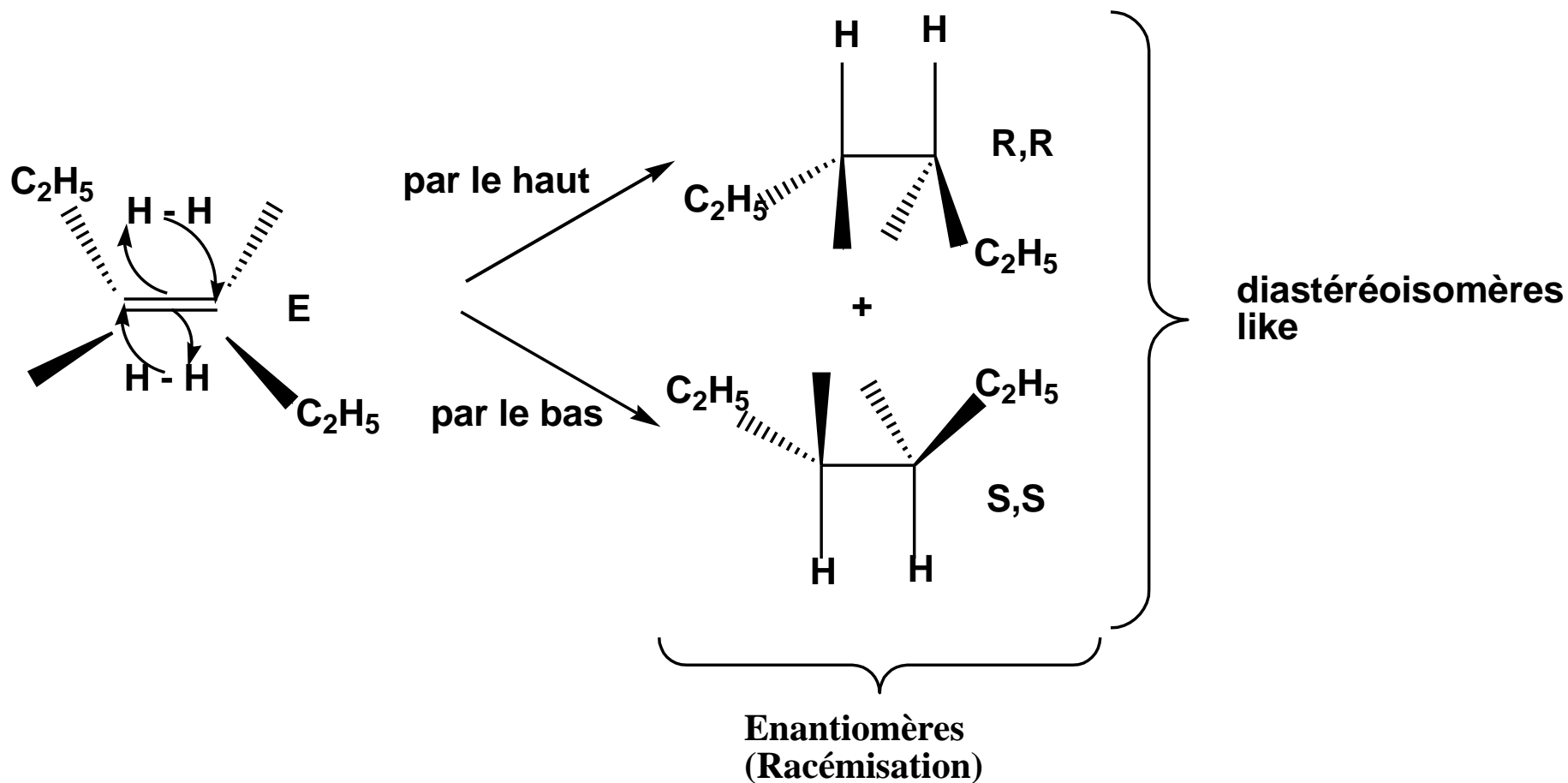
Remarque: la réaction est de type MARKOVNIKOV

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

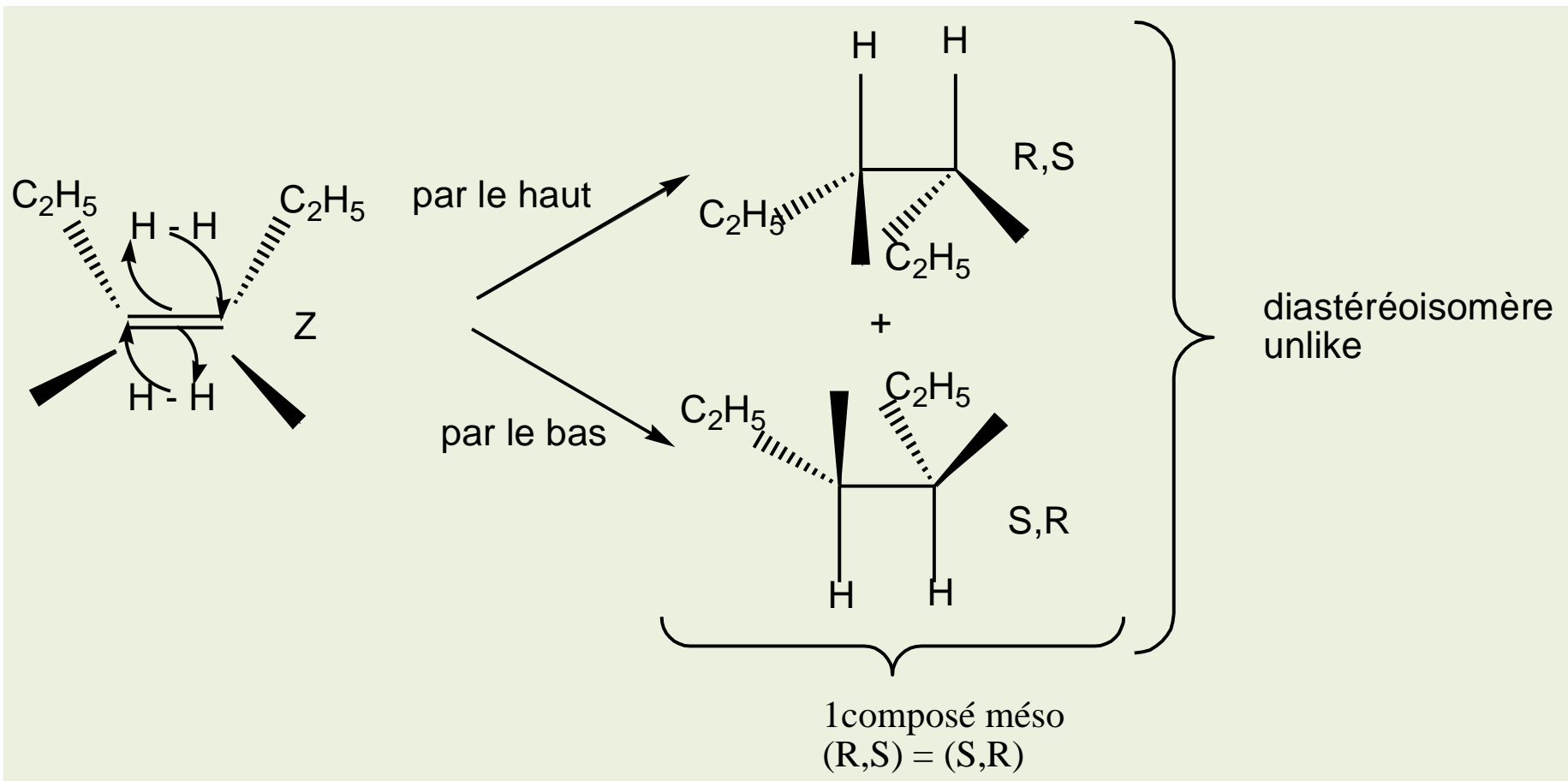


- **Réaction stéréospécifique** fournit un stéréoisomère unique dont la stéréochimie dépend du substrat de départ au nombre de stéréoisomères possibles.

Hydrogénation diastéréospécifique du 3,4-diméthylhex-3-ène



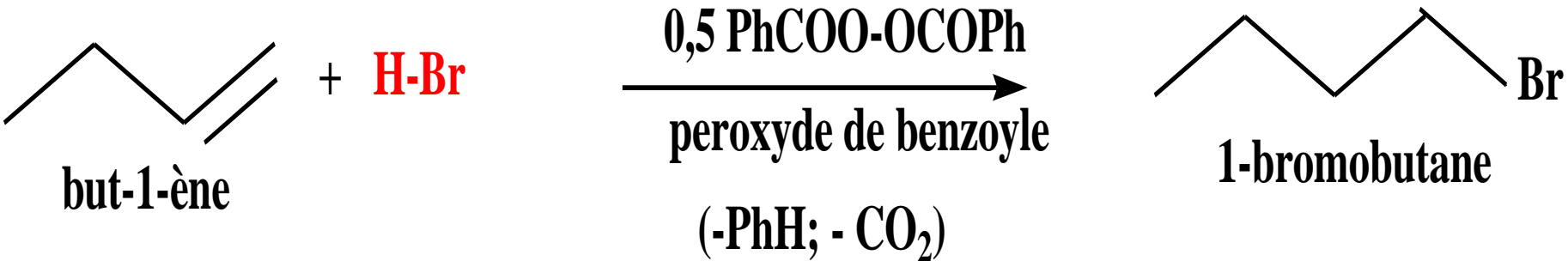
• **Réaction diastéréospécifique** fournit un couple de diastéréoisomères unique dont la stéréochimie dépend du substrat de départ au nombre de diastéréoisomères possibles.



Remarque : **stéréochimie dépend de celle de l'alcène initial**

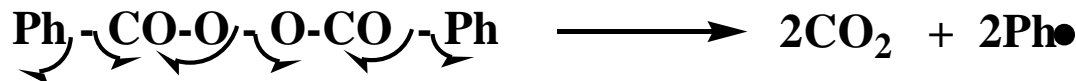
- le dia- (E) conduit au racémique *like*
- le dia- (Z) conduit au dia- *méso*

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

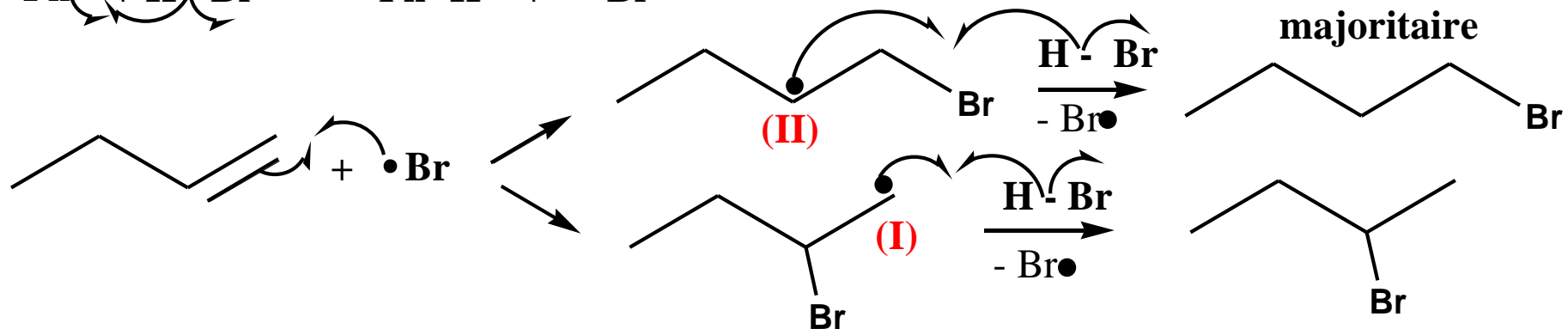
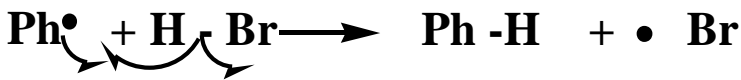


Mécanisme de A_R :

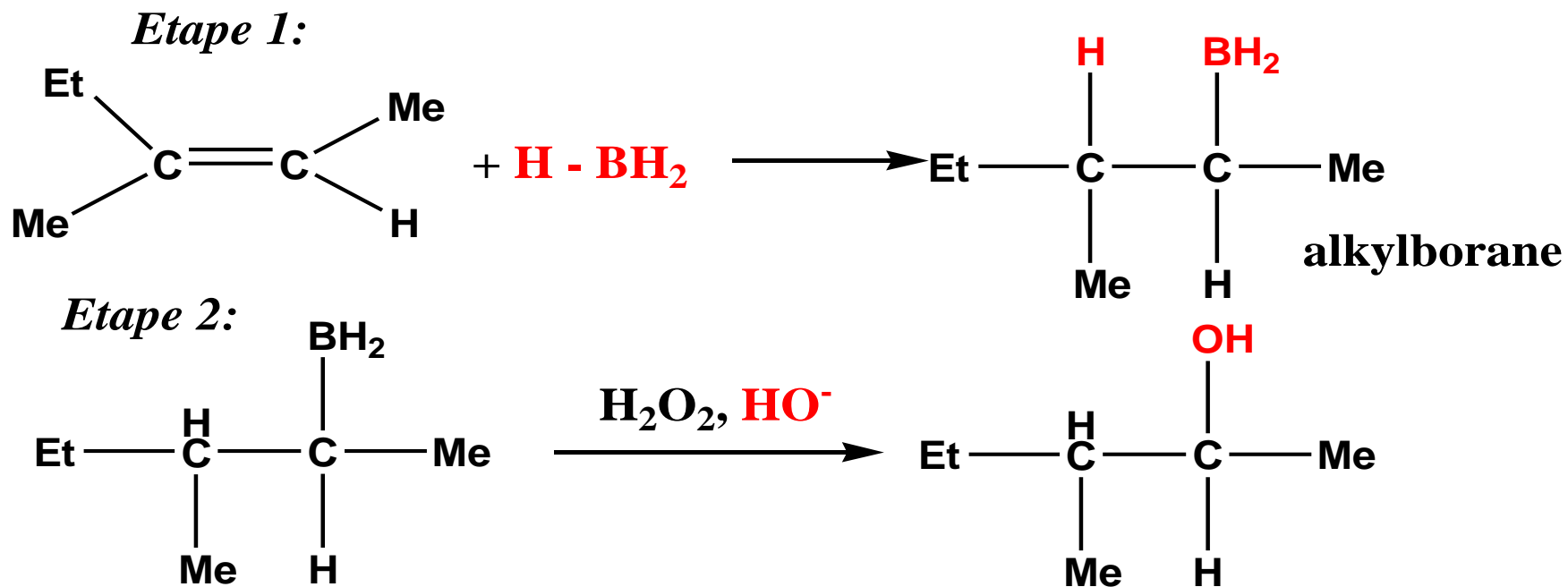
1^{ère} étape: Initiation



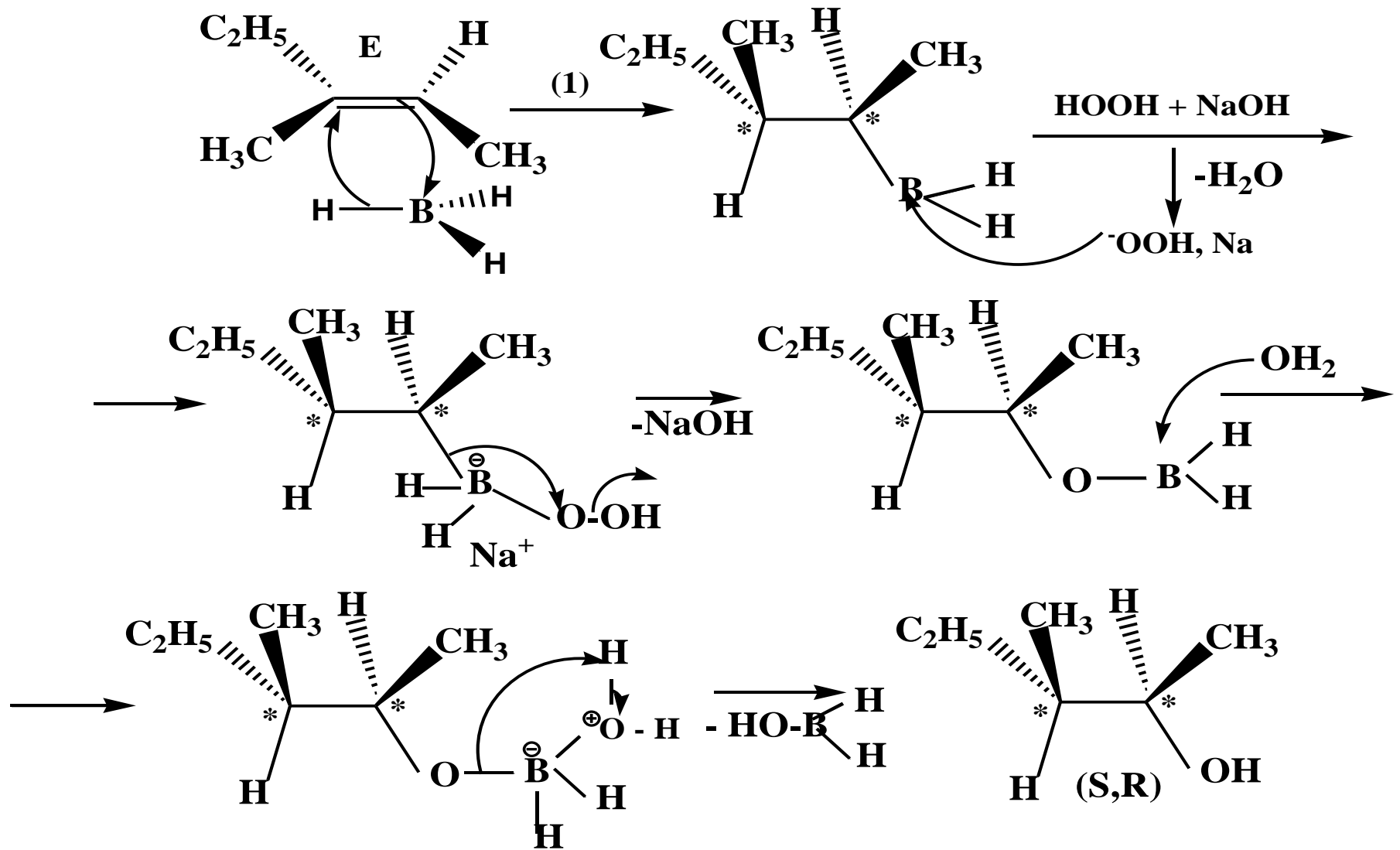
2^{ème} étape: Propagation



□ Addition des boranes (BH₃): Hydratation par hydroboration (réaction de BROWN, 1956) :

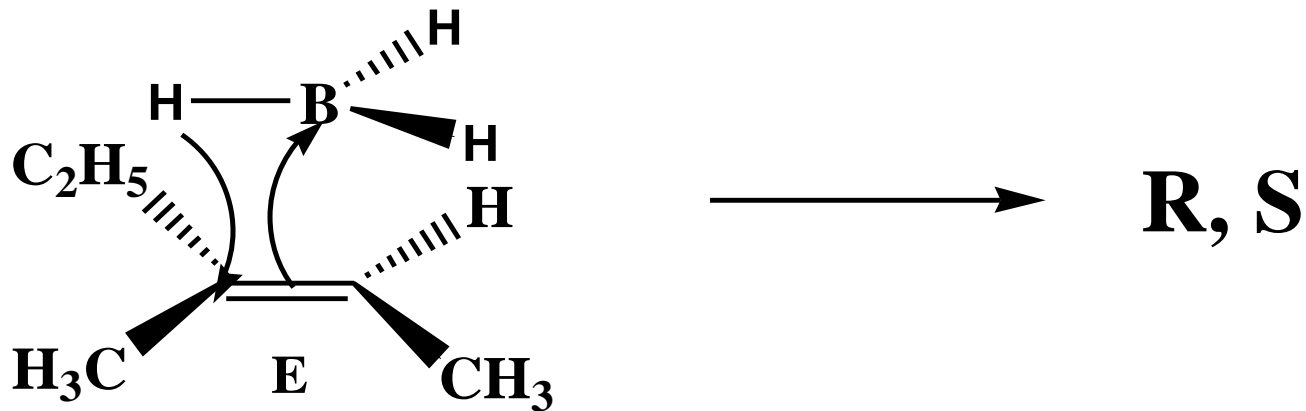


C'est une syn-addition de la liaison **B-H** sur la **C=C**.
Régiosélective (on forme l'alcool le moins substitué, car **B** puis **OH** sont fixés majoritairement sur le C le moins encombré de la C=C de type **anti-MARKOVNIKOV**)



La réaction est **diastéréospécifique** si la stéréochimie du produit dépendant de celle de l'alcène initial

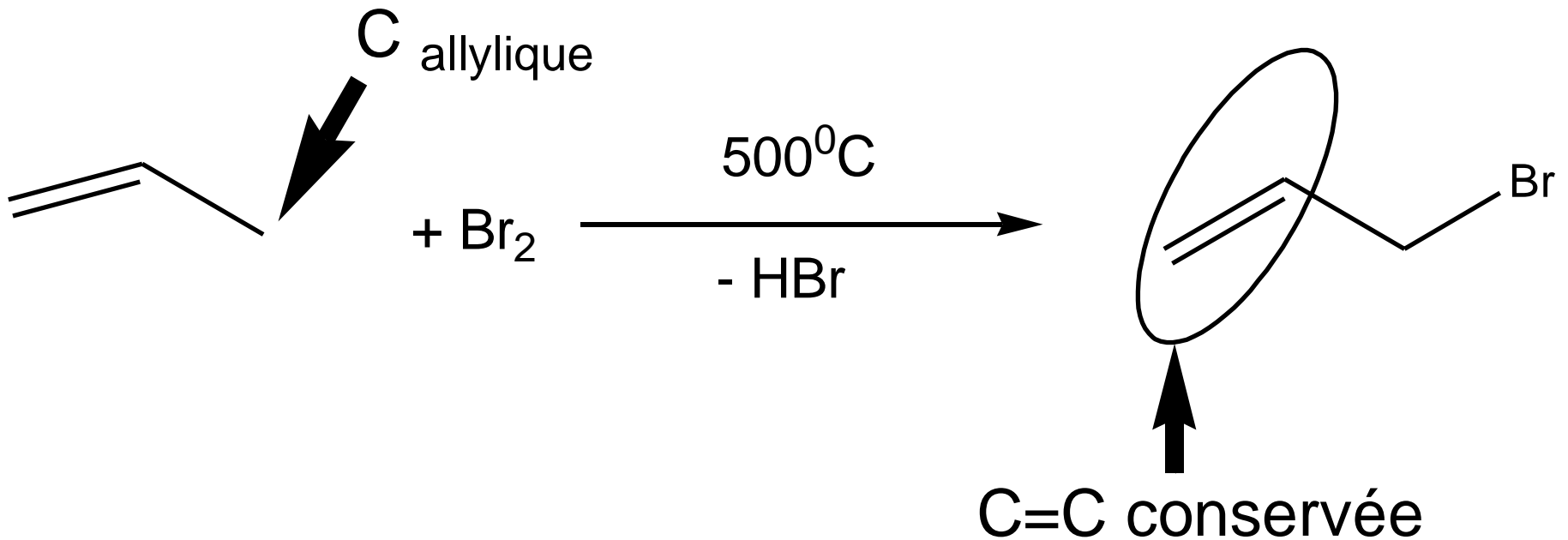
Par-dessus:



Stéréochimie dépend de celle de l'alcène initial

- le dia- (E) conduit au racémique (R,S) et (S,R) *unlike*
- le dia- (Z) conduit au racémique (R,R) et (S,S) *like*

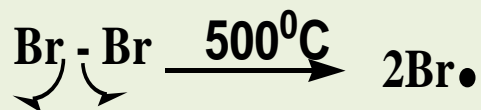
□ Substitution radicalaire (S_R) sur un C allylique (C en position α de la double liaison C=C)



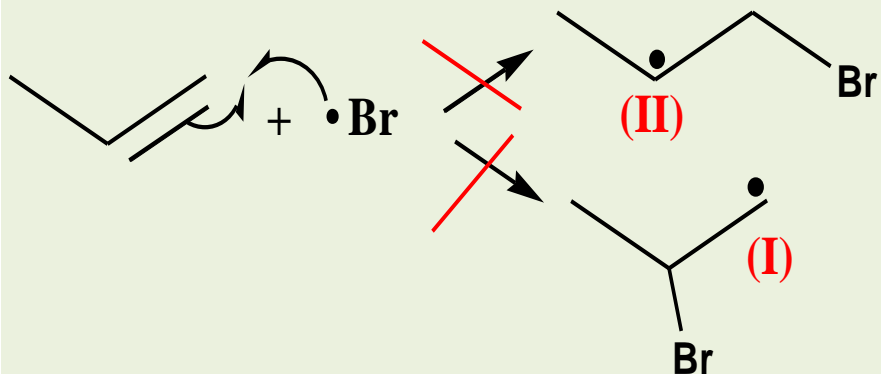
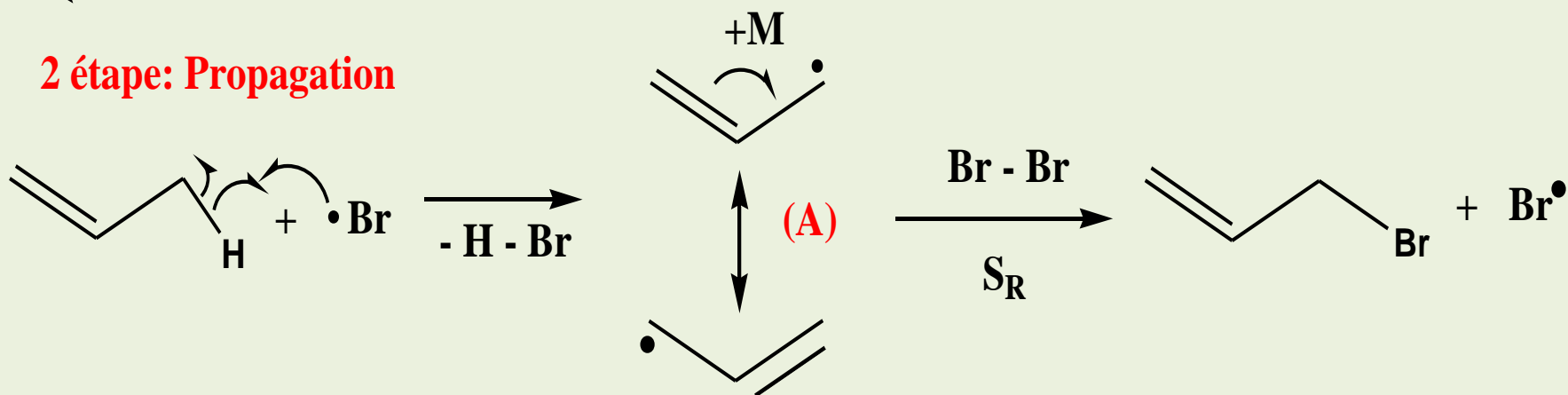
La réaction est chimiosélective car entre la C=C et le C allyle, elle exerce une préférence sur le C en position allyle.

Mécanisme de S_R :

1^{ère} étape: Initiation



2^e étape: Propagation

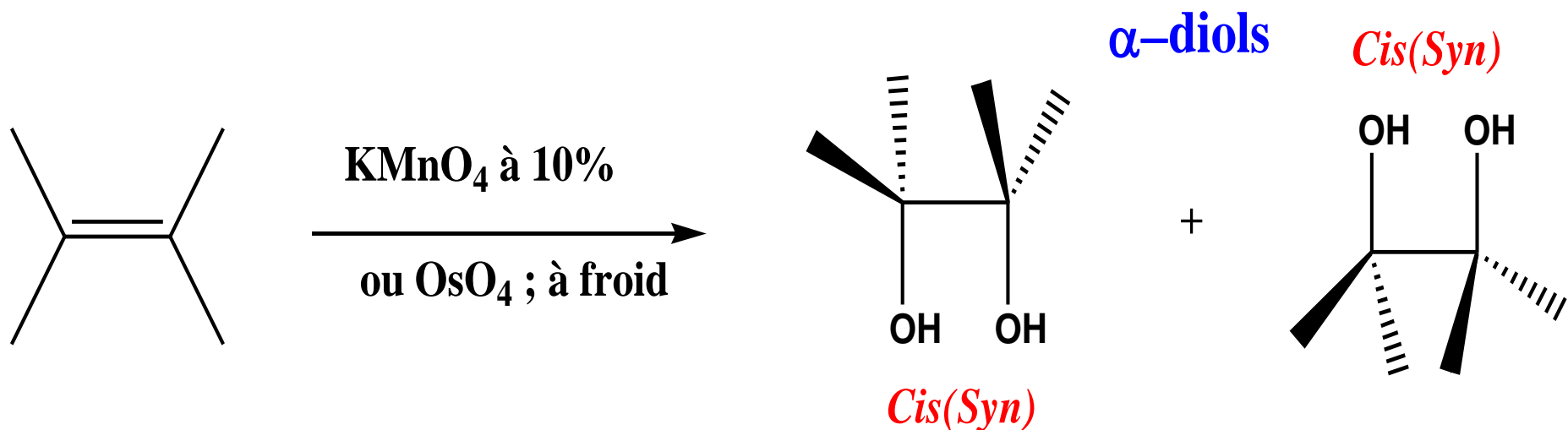


Réactions d'oxydation

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.

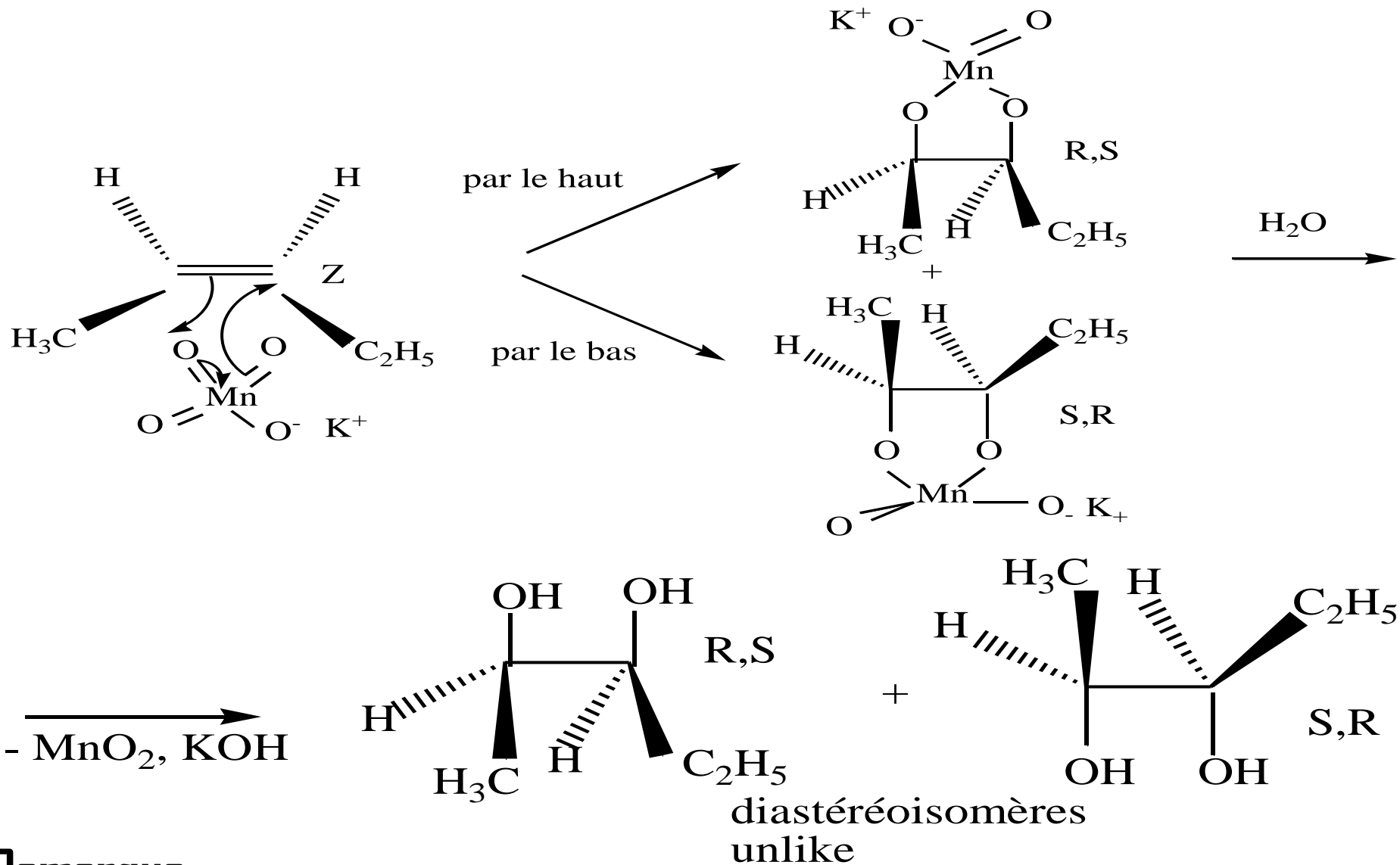
□ Oxydations ménagées de la C=C:

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



Réaction stéréospécifique (diastéréospécifique)

Rappel: réaction stéréospécifique est une réaction dans laquelle un substrat de configuration déterminée et unique est transformé en un produit de configuration déterminée et unique.



Remarque :

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

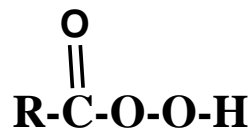
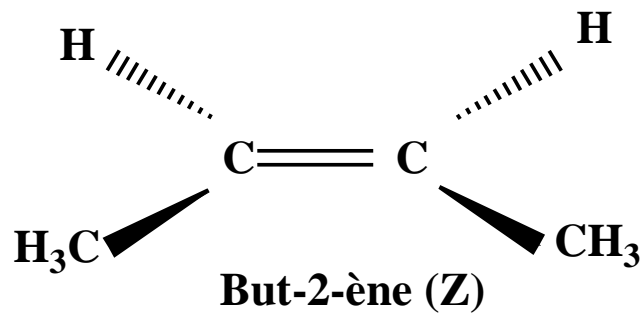
L'alcène dia-(Z) conduit au **racémique glycols unlike.**

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

Cis-époxydation (réaction de PRILEJAEV)

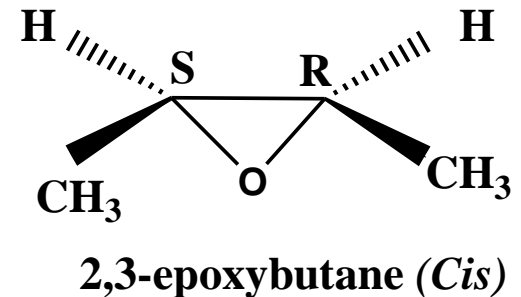
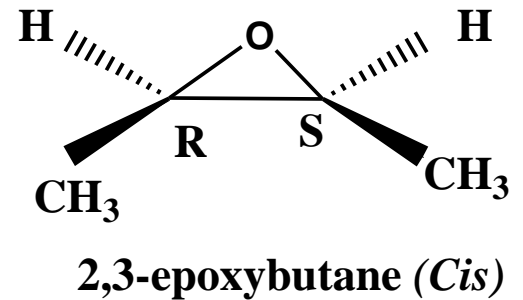


époxydes



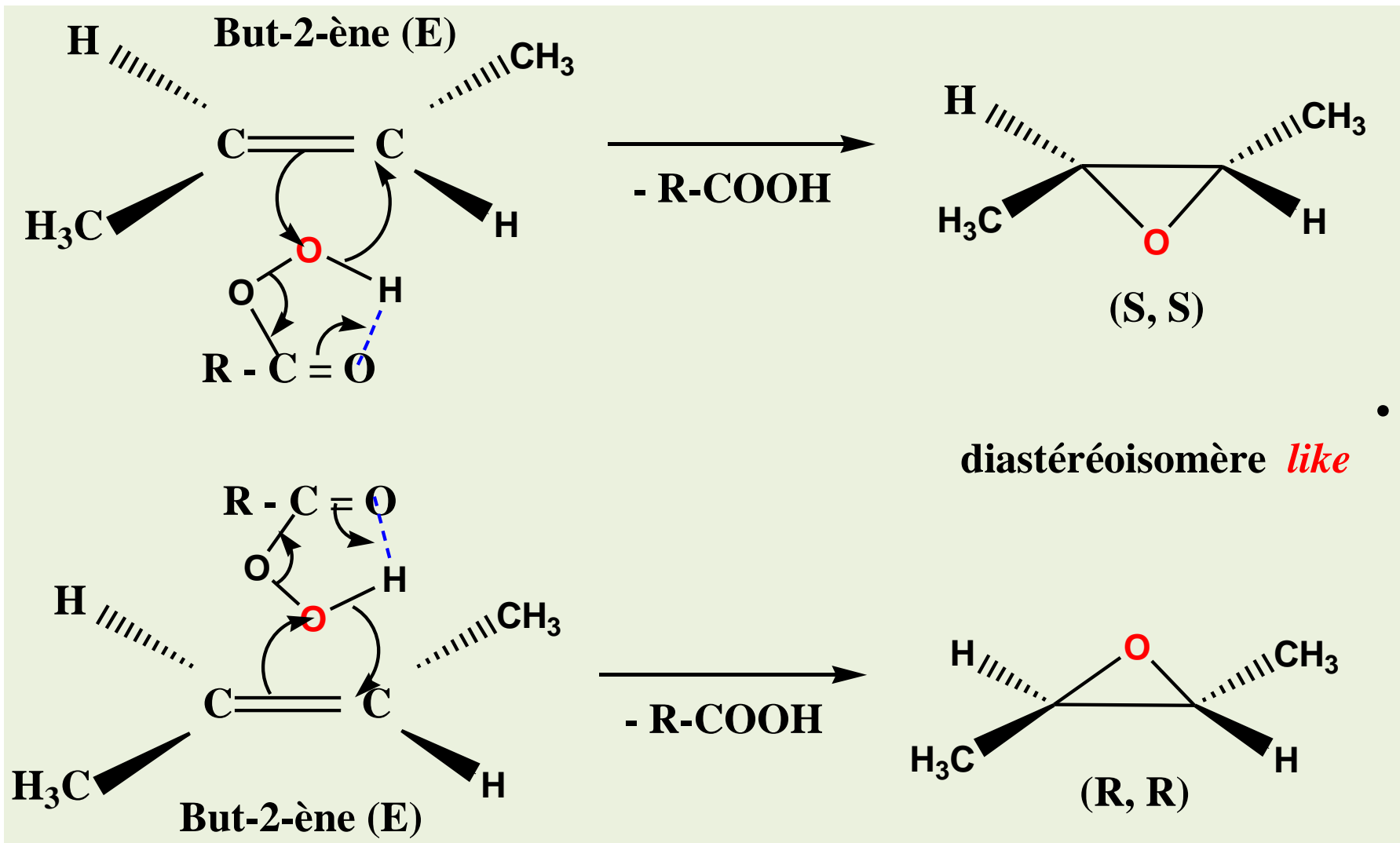
par le haut

par le bas



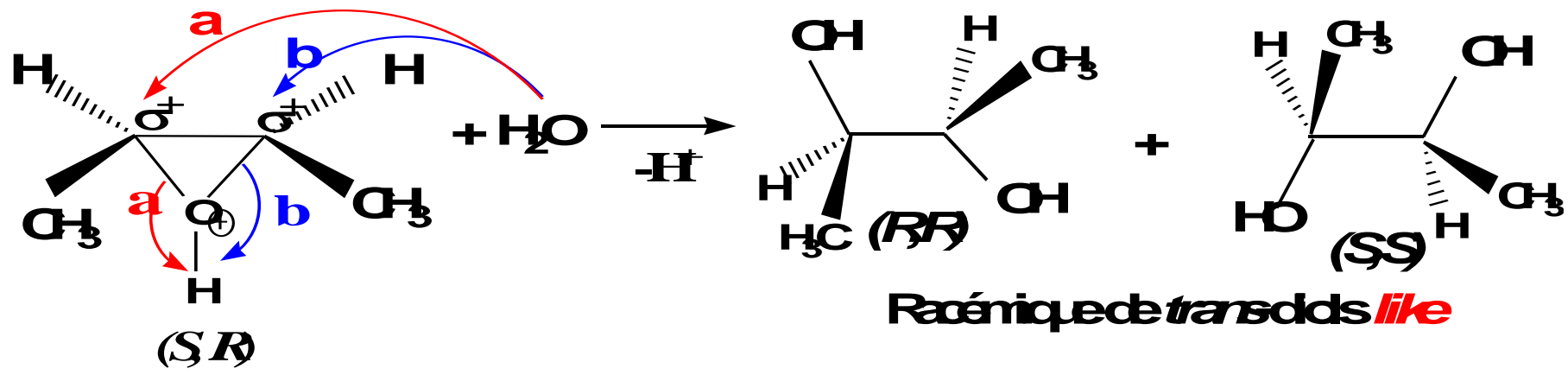
(R, S) et (S, R)
diastéréoisomère **unlike**

Mécanisme:



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

En milieu H^+



époxydes: (S, R) et (R, S)	H_2O/H^+ →	Racémique de <i>trans</i> -diols <i>like</i>
époxydes: (R, R) et (S, S)	H_2O/H^+ →	Racémique de <i>trans</i> -diols <i>unlike</i>

• **Réaction stéréosélective** est une réaction dans laquelle un substrat de configuration donnée est transformé en un mélange des stéréoisomères du produit, en quantités inégales (un stéréoisomère majoritaire)

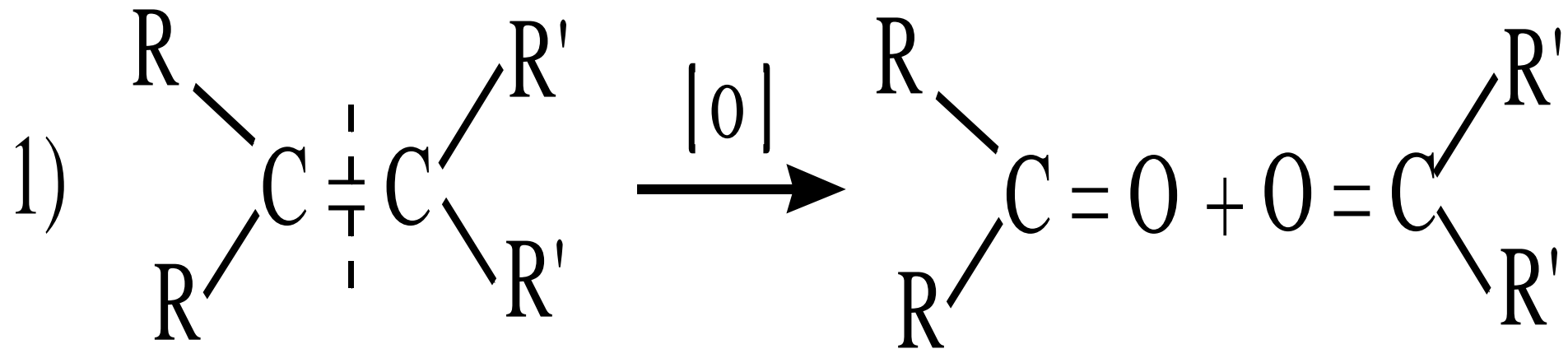
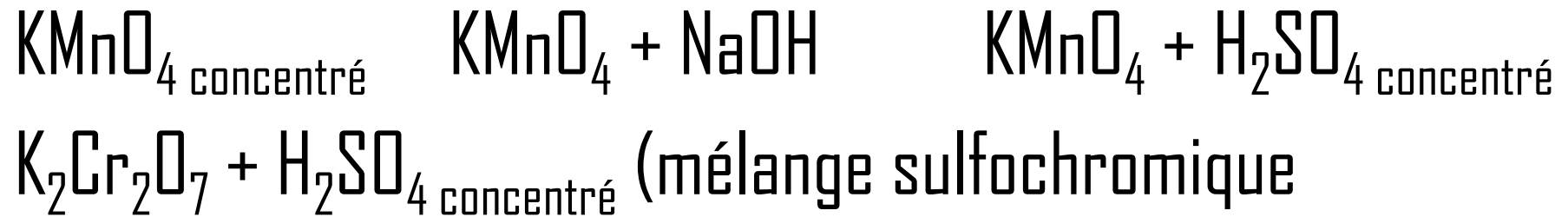
• **Réaction stéréospécifique** est une réaction dans laquelle un substrat de configuration déterminée et unique est transformé en un produit de configuration déterminée et unique.

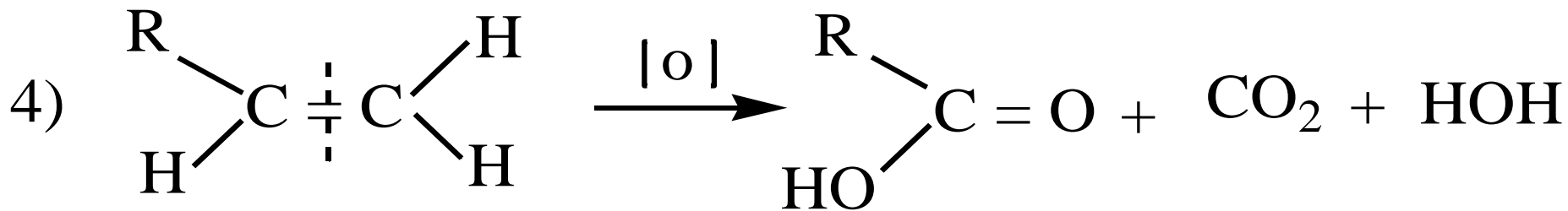
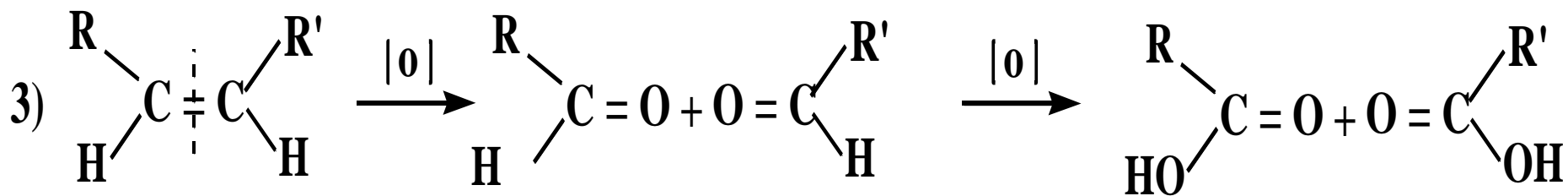
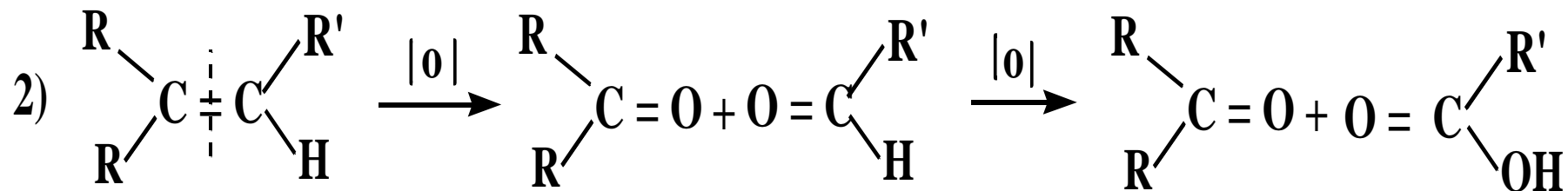
• **Réaction régiosélective** favorise la formation d'un produit majoritaire à partir d'un site réactionnel parmi d'autres possibles.

• **Réaction régiospécifique** favorise la formation d'un seul produit à partir d'un site réactionnel parmi d'autres possibles.

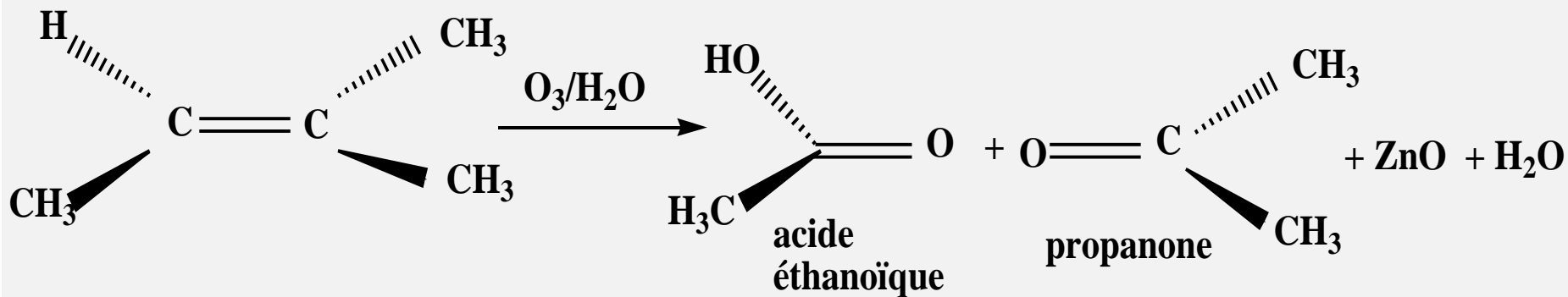
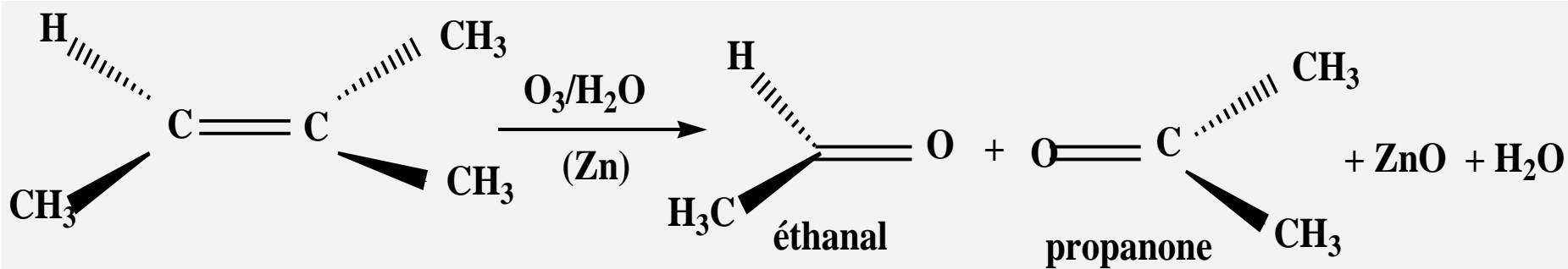
Oxydation brutale: coupure oxydante de la C=C

1. Action des oxydants forts à chaud:





2. Ozonolyse



CHAPITRE III.

HYDROCARBURES INSATURES

(ALCYNES OU ACÉTYLÉNIQUES)

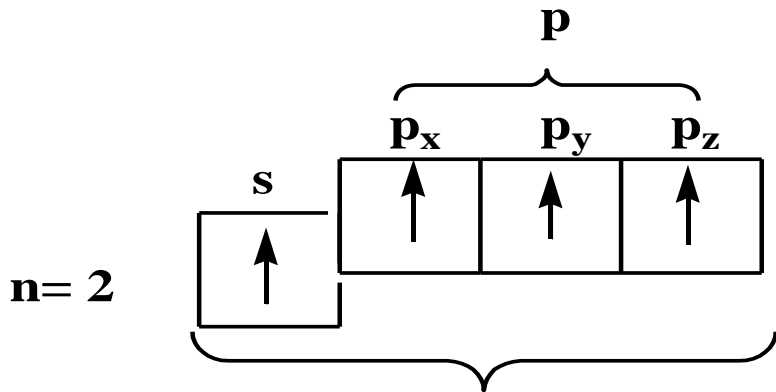
Généralités

- 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

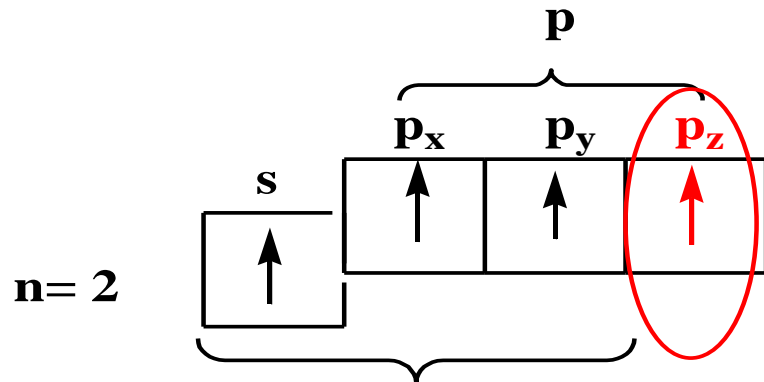
2 types d'alcynes

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

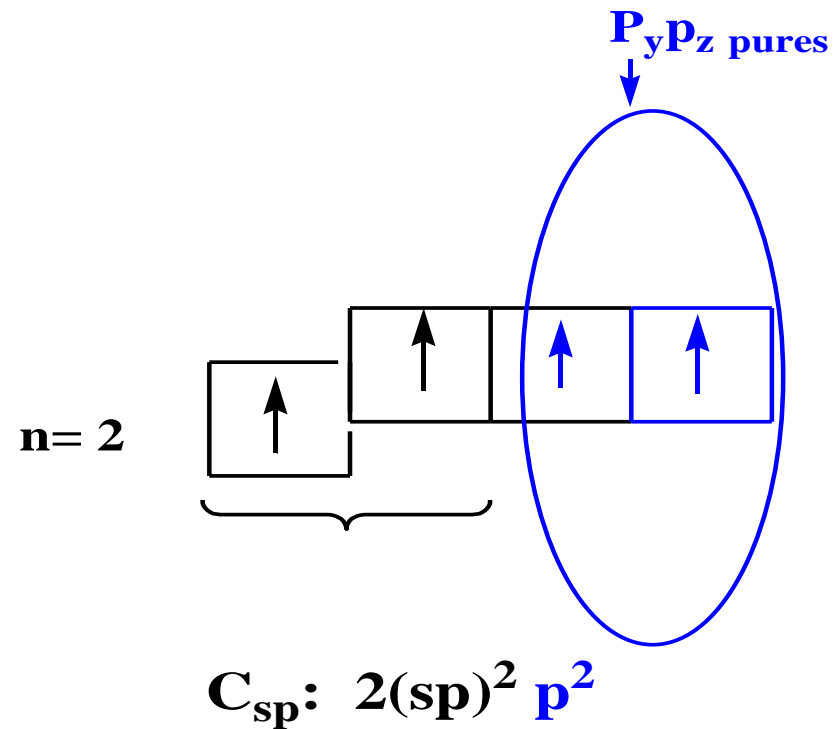
Géométrie diagonale : Hybridation sp



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

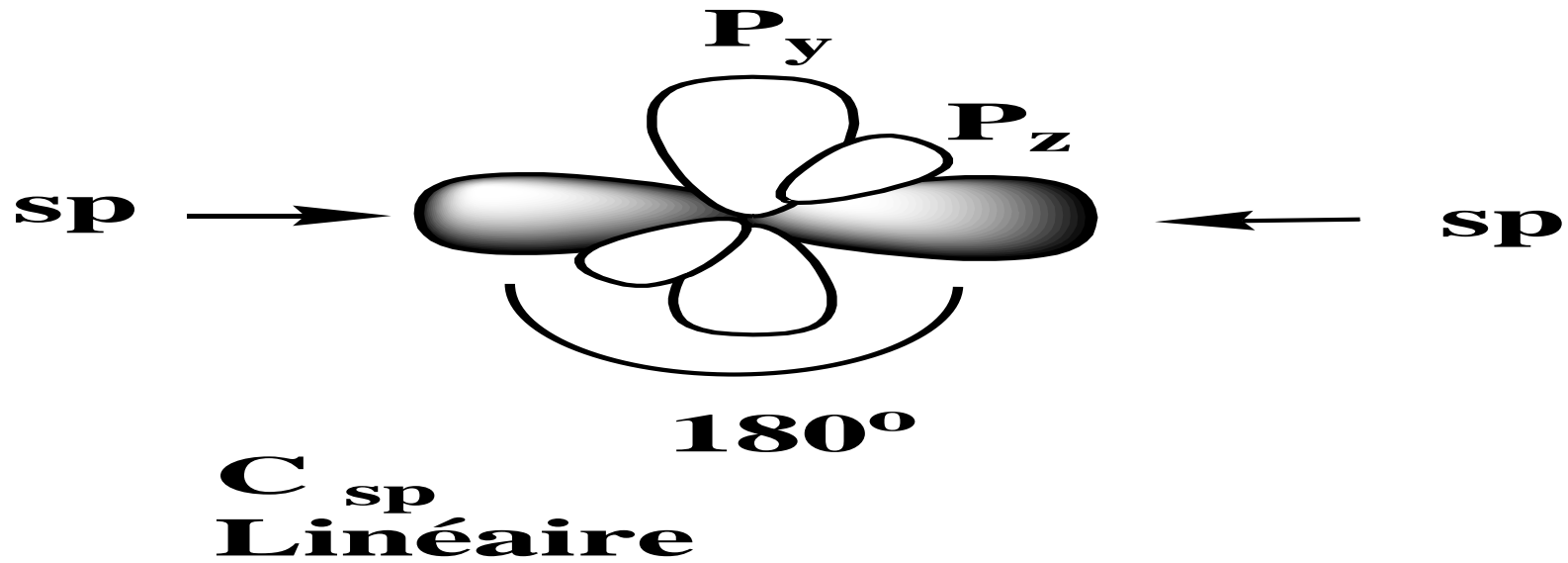


$$C_{sp^2}: 2(sp^2)^3 p^1$$



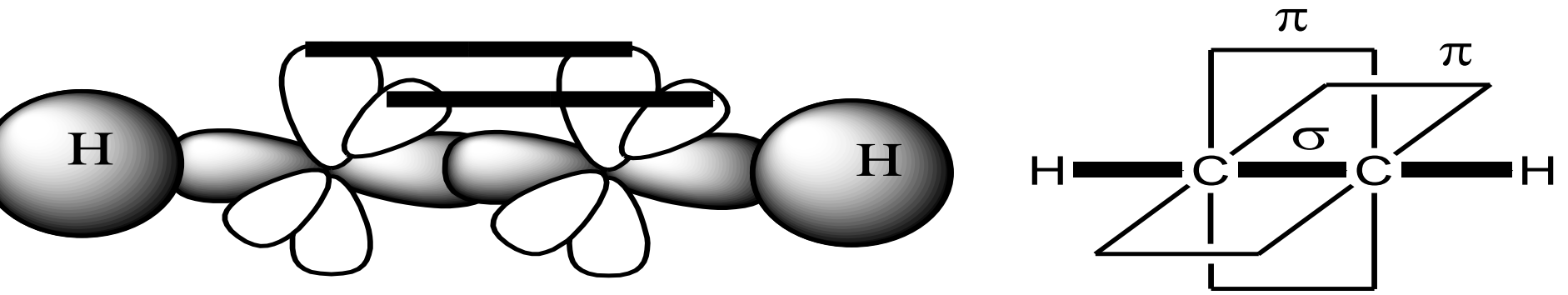
$$C_{sp}: 2(sp)^2 p^2$$

Structure digonale (ou linéaire) du C hybridé sp



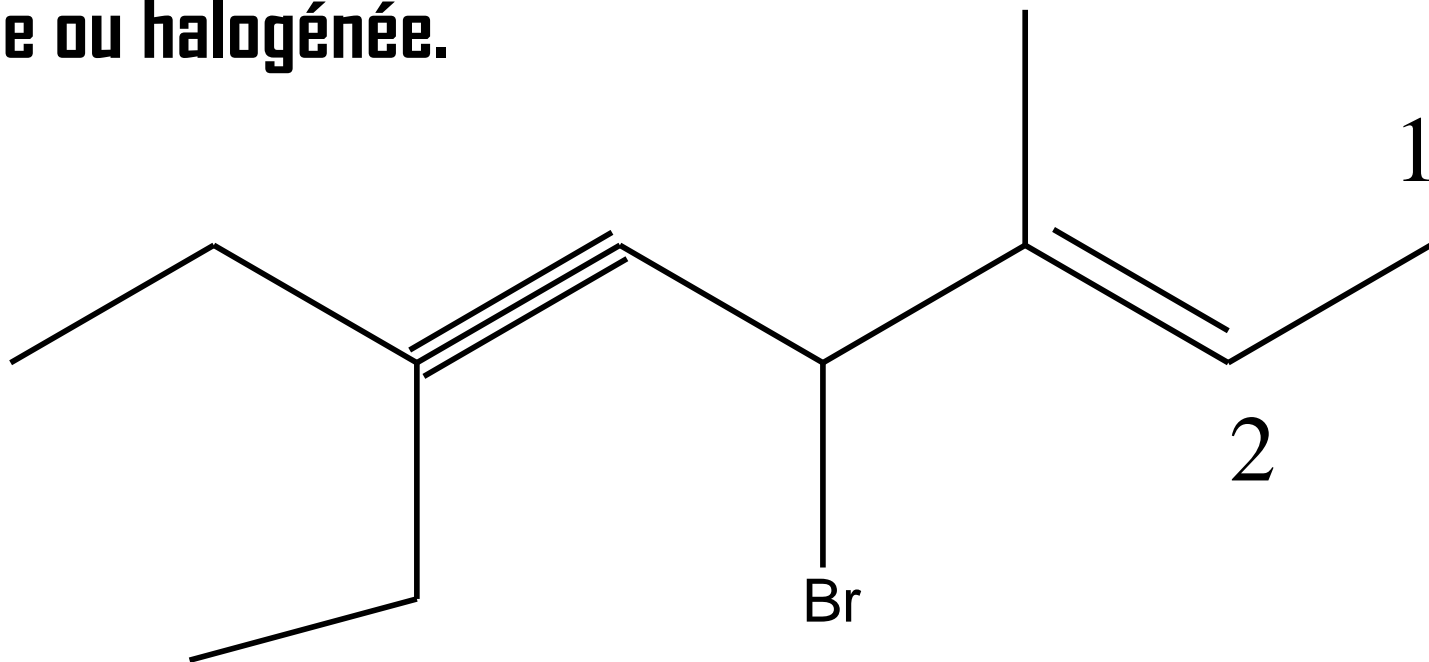
Structure de la triple liaison

C_2H_2 (Acétylène)



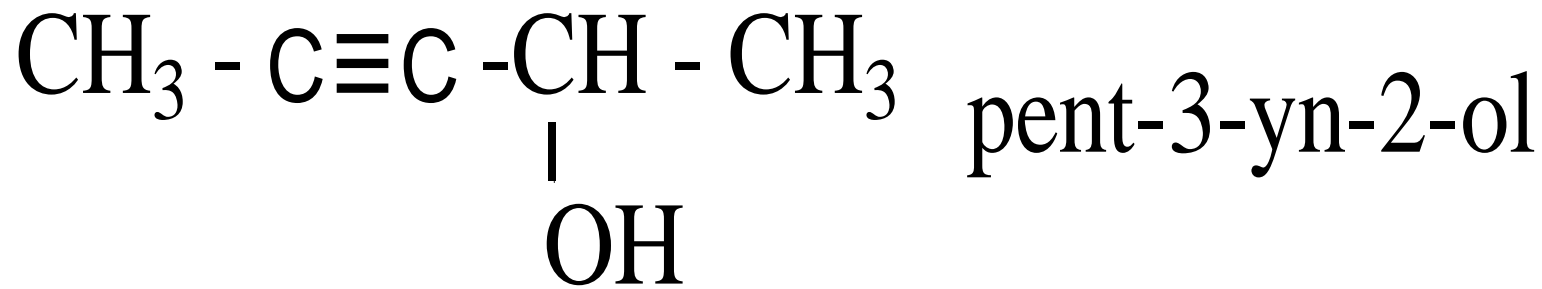
NOMENCLATURE

- 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 $C\equiv C$),...
- La $C\equiv C$ tout comme la $C=C$ est prioritaire sur la substitution alkyle ou halogénée.

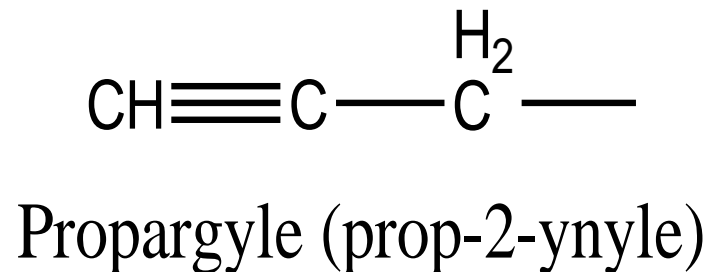
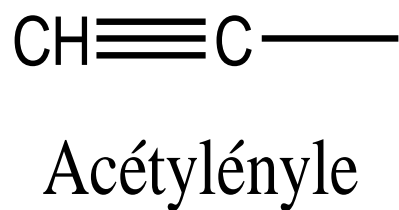
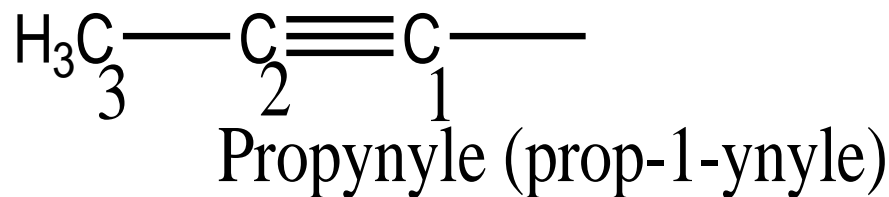


4-bromo-6-éthyl-3-methyloctan-2-én-5-yne

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



Quelques radicaux acétyléniques importants



Préparation des alcynes

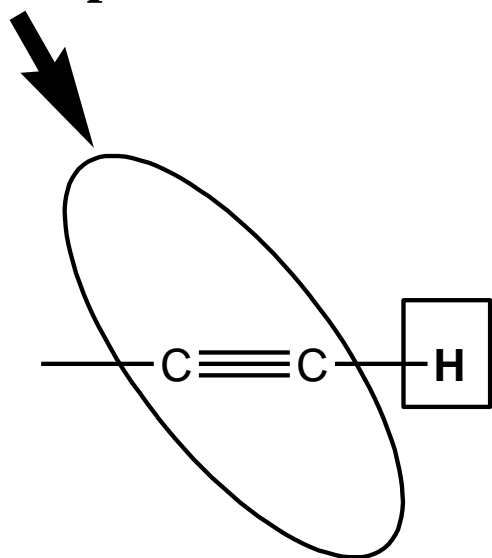
EXPLORER PAR VOUS-MEMES!

www.lablbosn.com

Réactivité

- $C\equiv C$ (1,20 Å) plus courte que $C=C$ (1,34 Å).
- A_E plus difficilement avec les alcynes

Site nucléophile (base de Lewis)



Site acide
Faible



□ Acidité faible des alcynes vrais

	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{HC}\equiv\text{CH}$
pKa	50	44	25

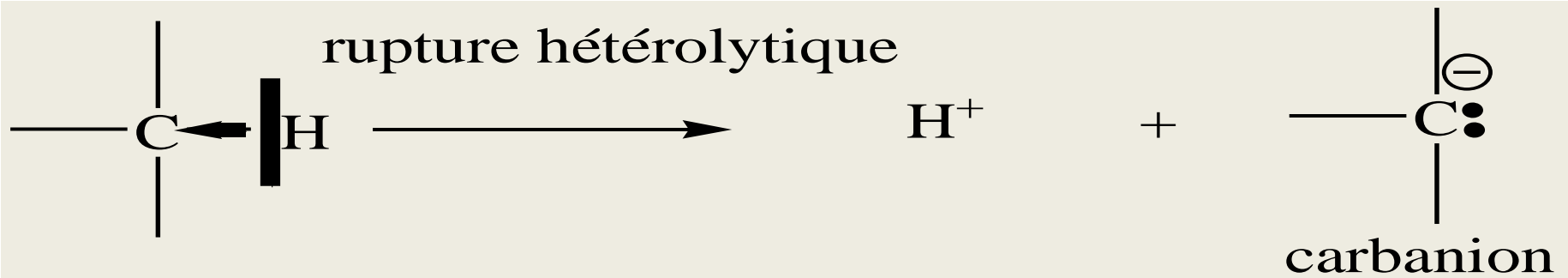
$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} \Rightarrow$ liaison C - H polarisée induisant un caractère acide du H acétylénique: C_{sp} est plus électronégatif que H



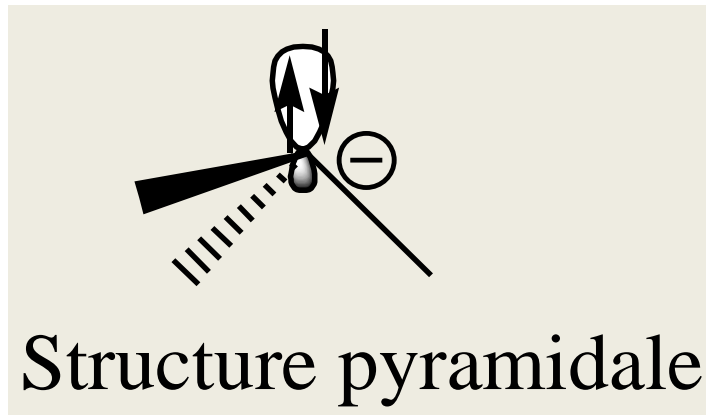
croissance de l'électronégativité

Structure du carbanion (C⁻)

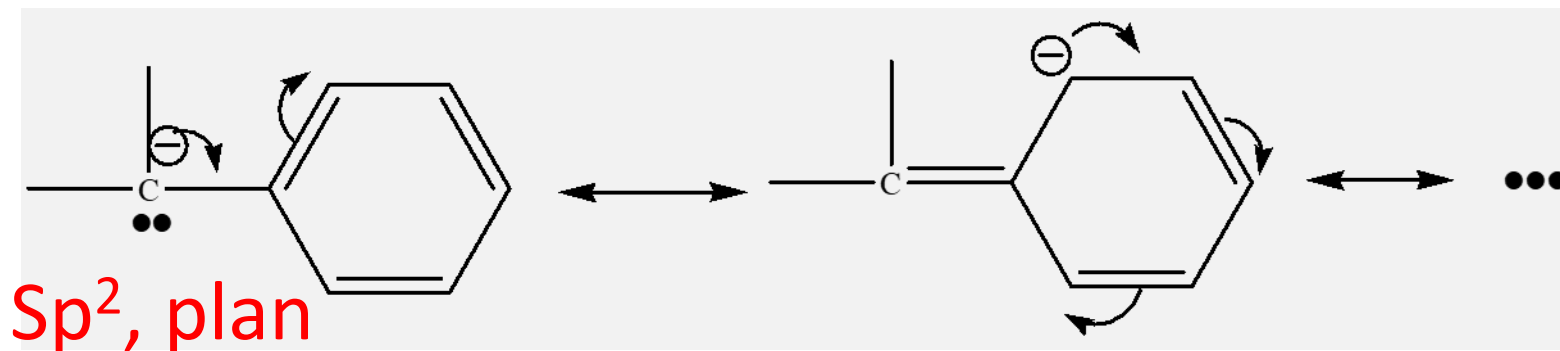
- Un C⁻ charge négative (Base de Lewis).



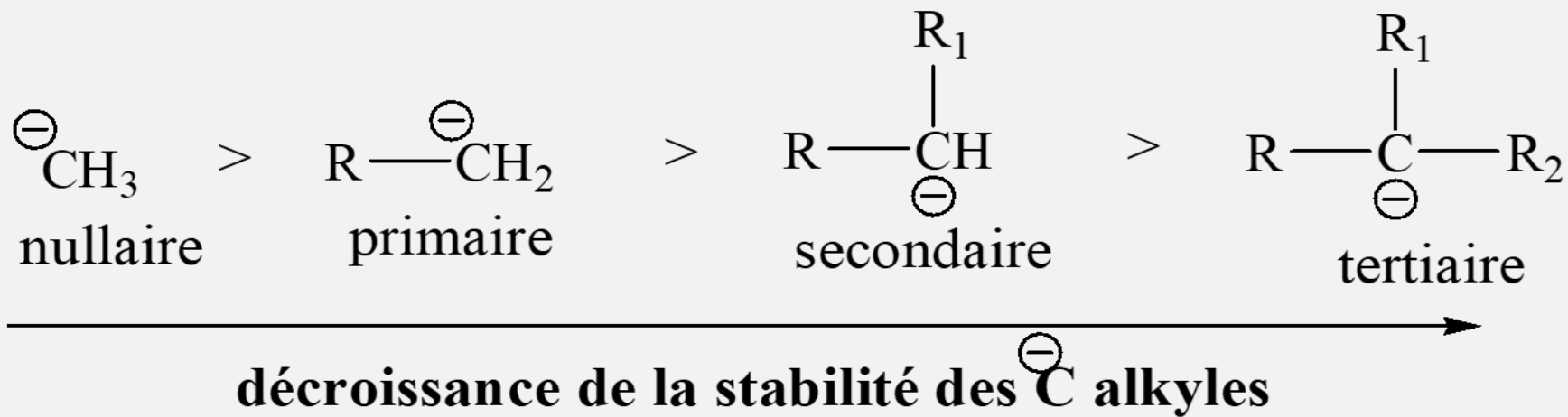
- C⁻ est hybridé sp^3 , mais a une topologie pyramidale
- Configuration électronique: $2(sp^2)^3 2p^1$



Attention !!!

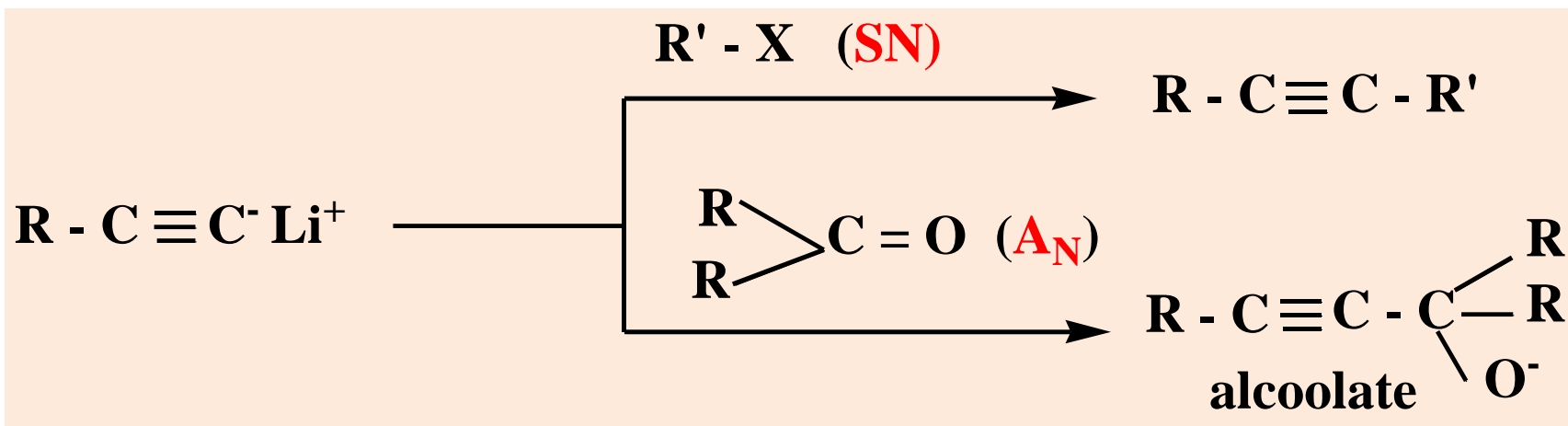


- I et -M stabilisent le carboanion.

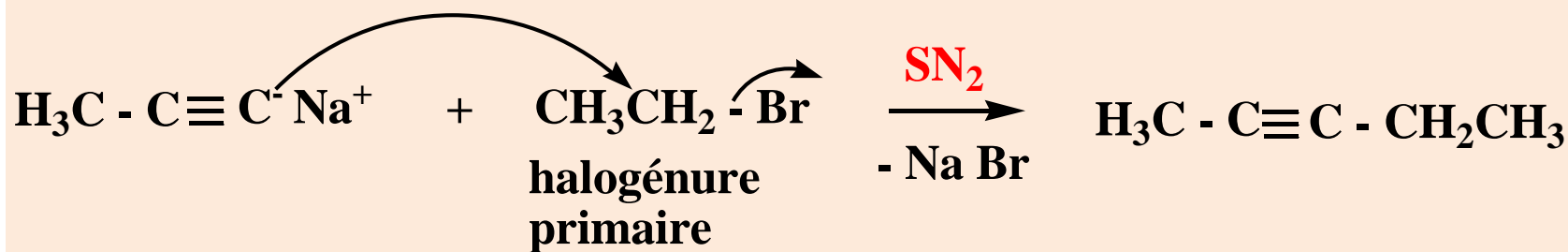


Réactivité des alcynures comme nucléophiles

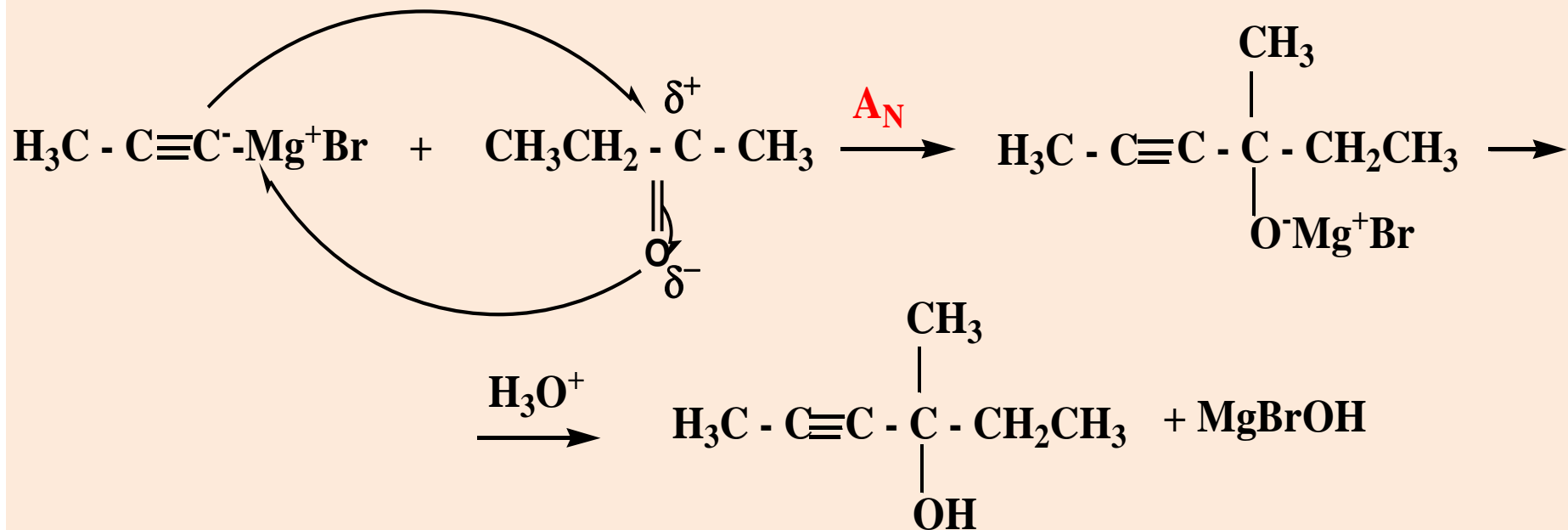
R-X= dérivés halogénés (X= Cl, Br, I)



A) Substitution nucléophile (S_N) par les alcynures



B) Addition nucléophile (A_N) par les alcynures

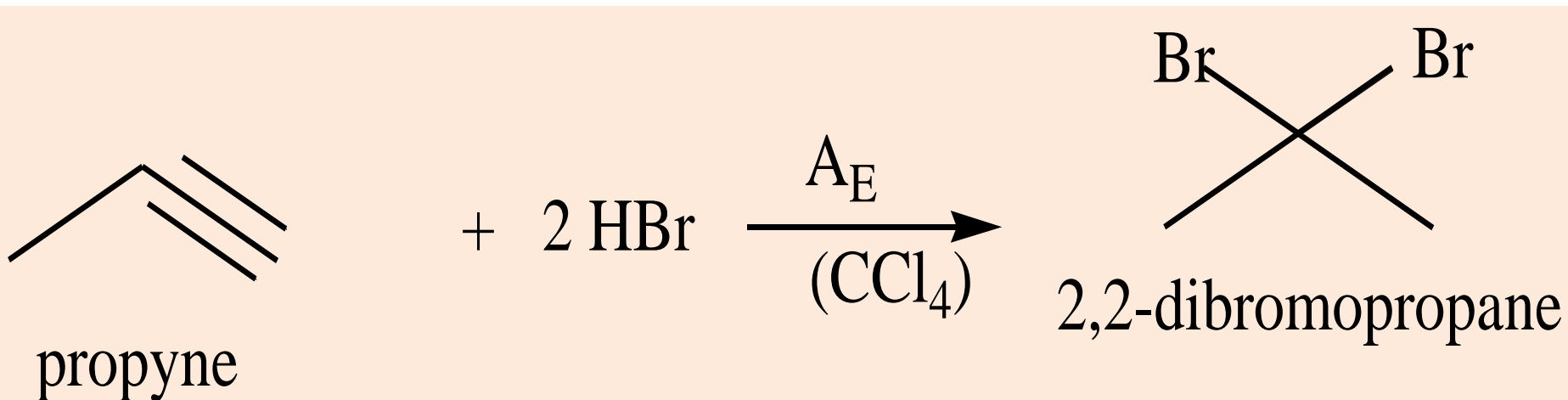


Nucléophilie de la triple liaison:

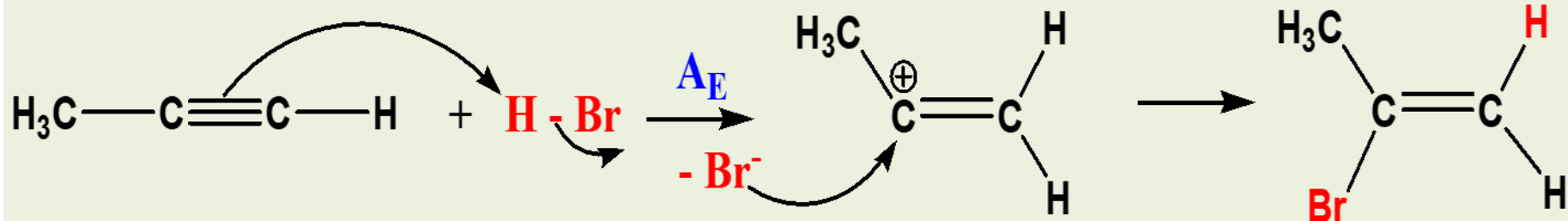
1. AE d'hydracide (HCl, HBr)

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

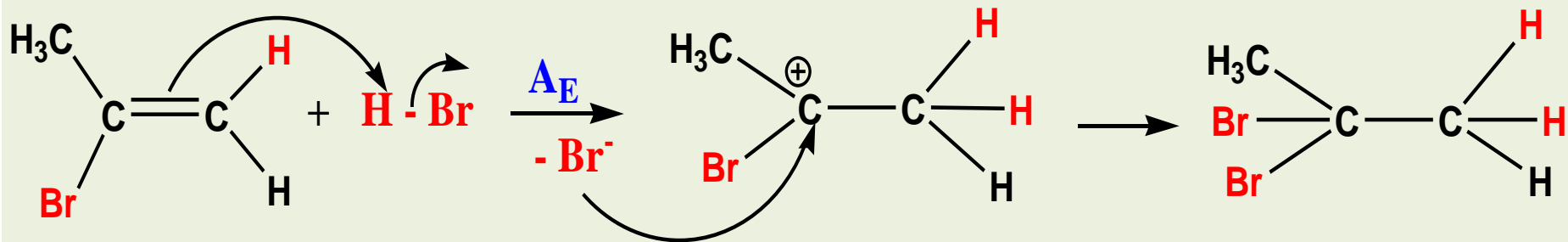
Exemple: gem-dihydrobromation de la propyne



Première A_E de H - Br

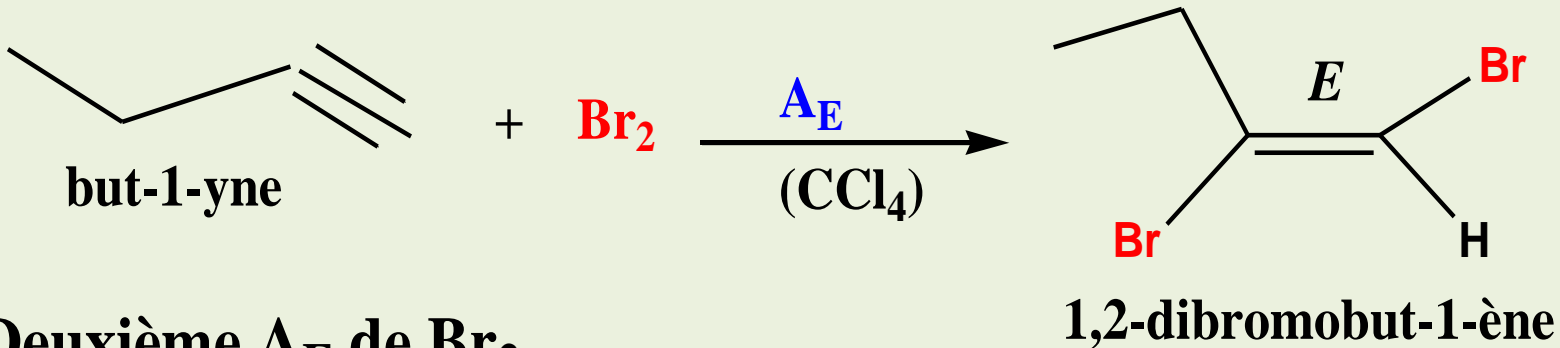


Deuxième A_E de H - Br

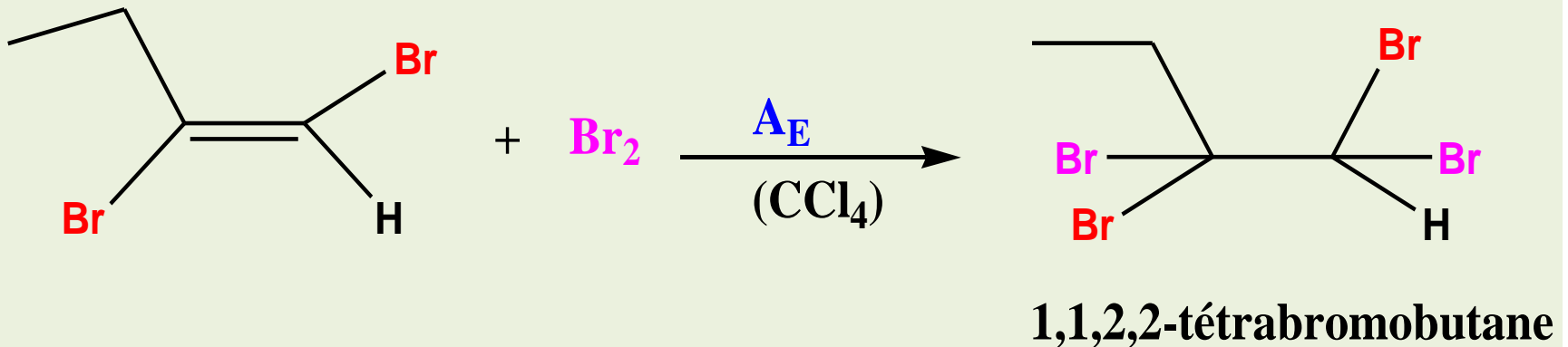


2. A_E de dihalogène (Cl₂, Br₂): Tétrabromation du but-1-yne par addition de Br₂.

Première A_E de Br₂

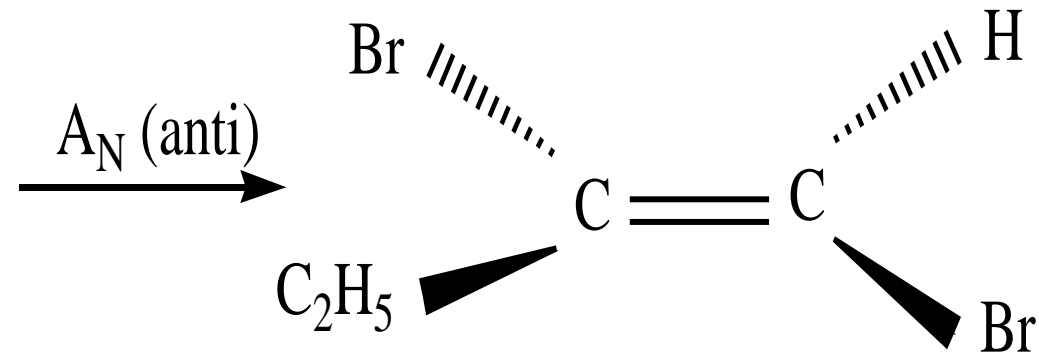
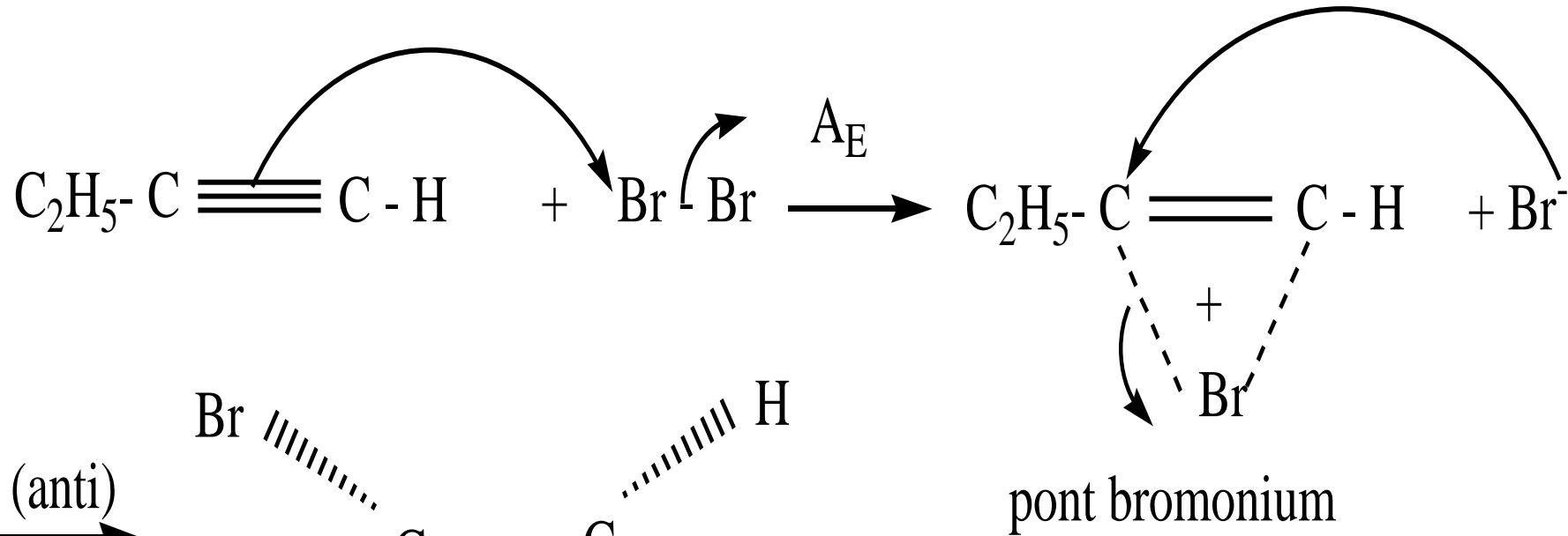


Deuxième A_E de Br₂



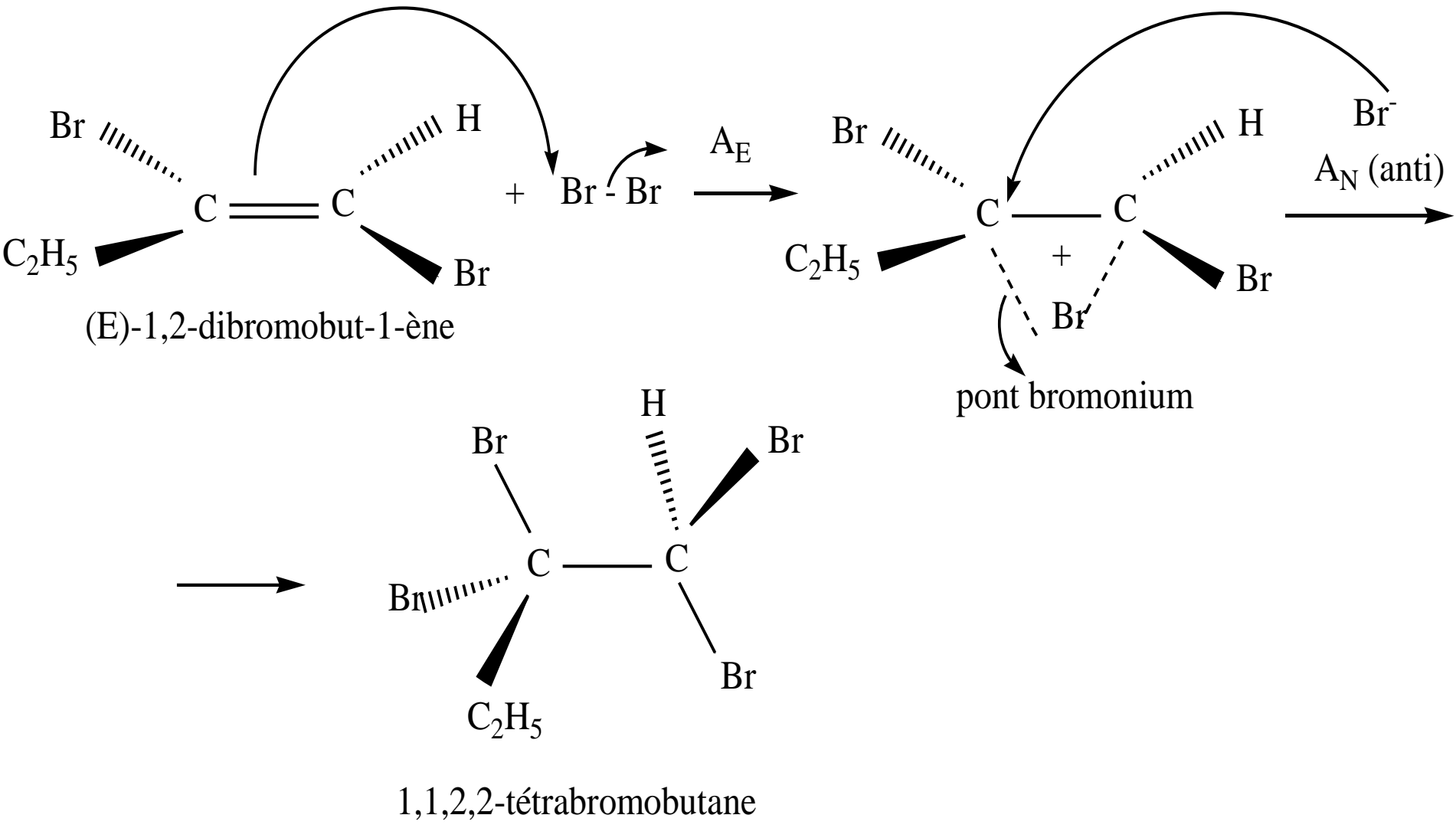
Mécanisme : *trans(anti)-A_E* stéréospécifique

- Première *A_E* de Br₂

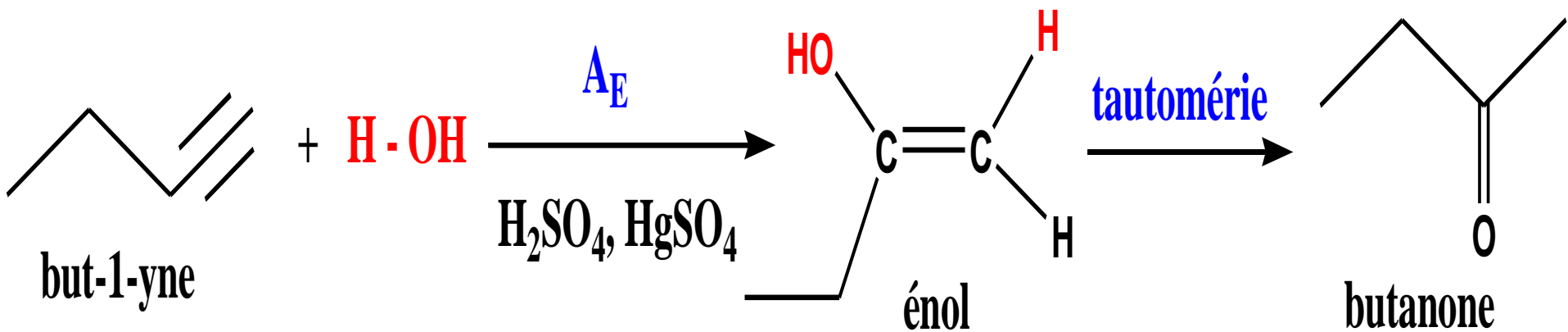


(E)-1,2-dibromobut-1-ène

• Deuxième A_E de Br_2 :



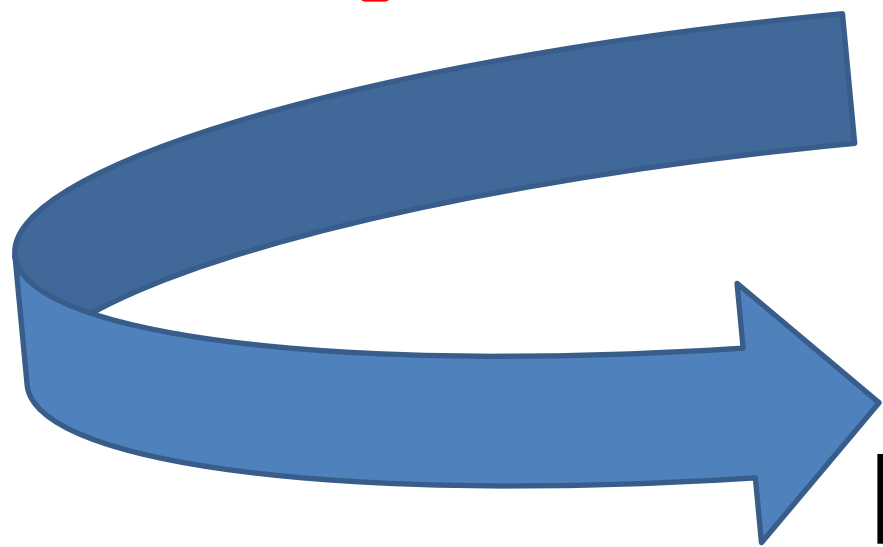
3. A_E acido-catalysée de H₂O: hydratation des alcynes (réaction de KOUTCHEROV)



➔ Régiochimie de la réaction est de type MARKOVNIKOV

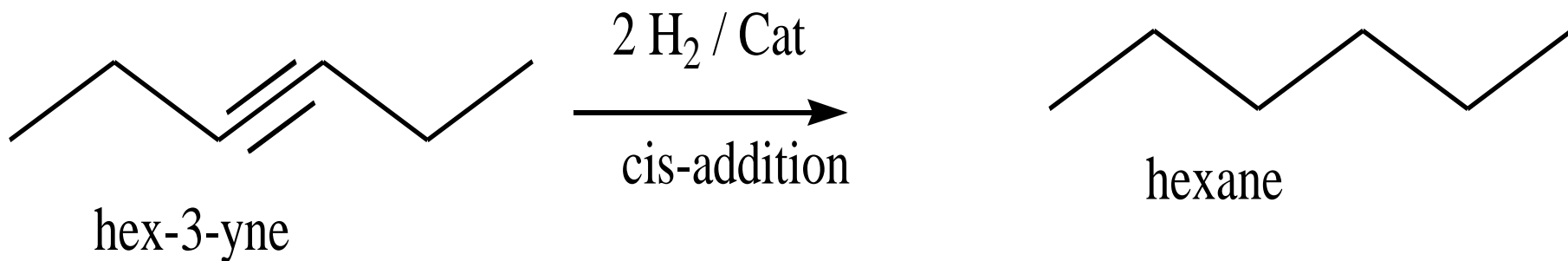
• **Alcynes disubstitués symétriques** conduit à la formation **de cétones**

• **Alcynes disubstitués dissymétriques** forment **un mélange de cétones**

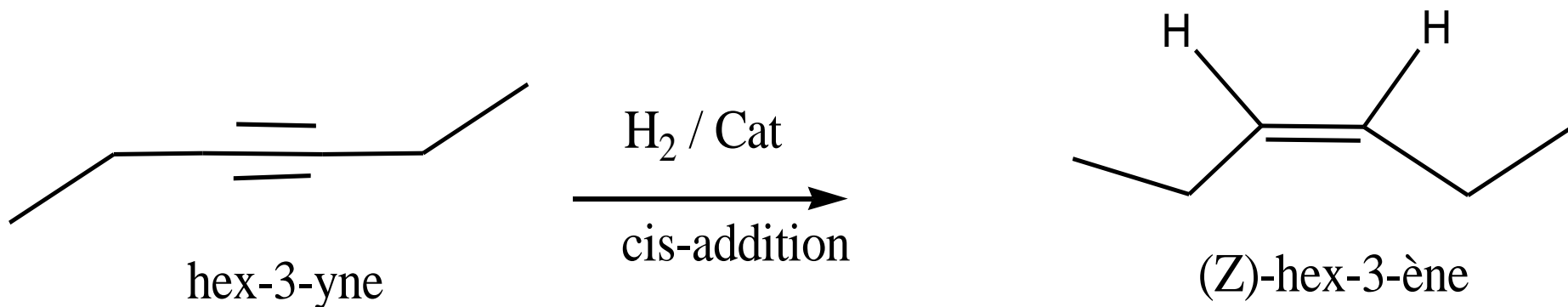


Réaction régiosélective

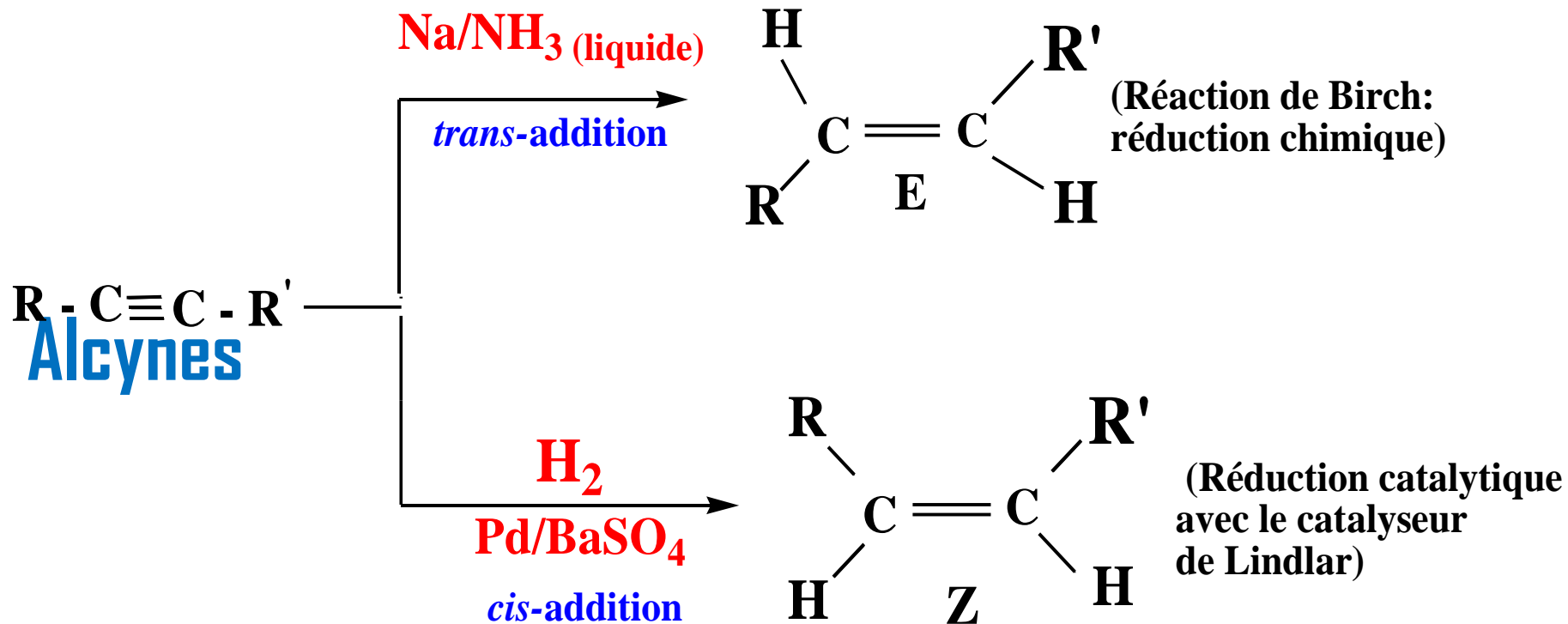
4. Réduction de la $C\equiv C$. Hydrogénation catalytique: *Cis(ou syn)*-addition



cat: Ni (Raney), Pd, Pt



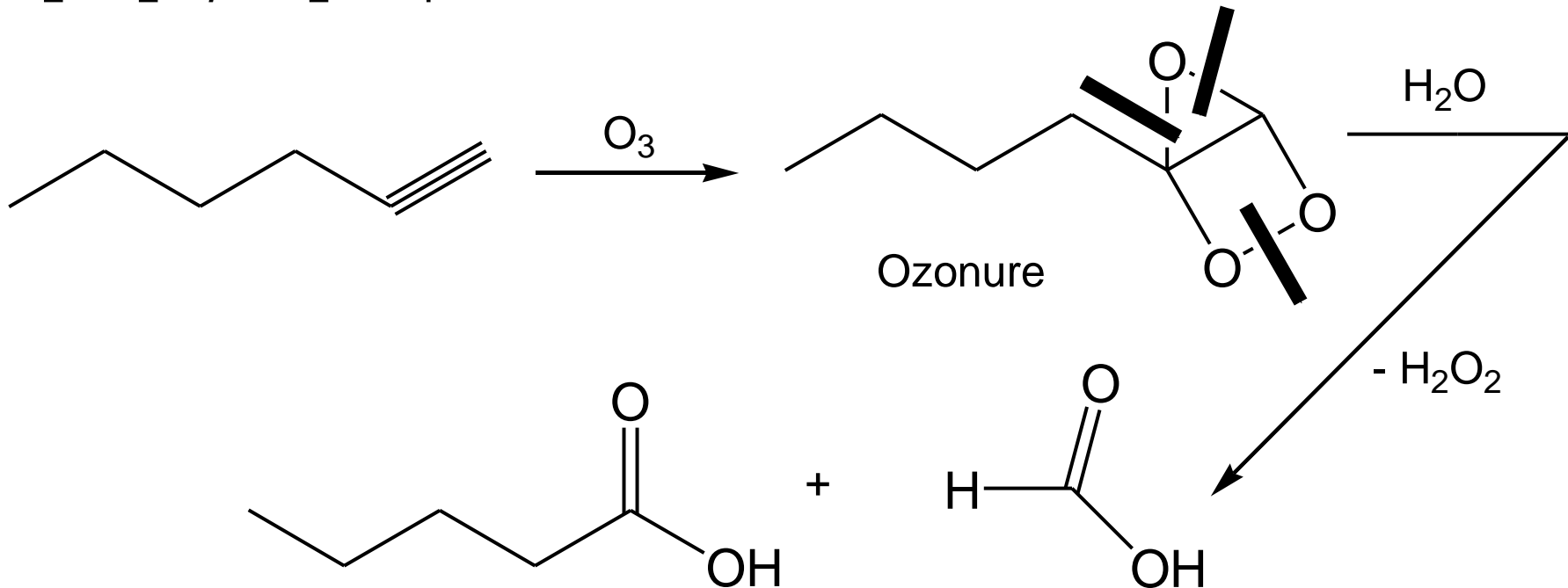
Réduction des alcynes en alcènes

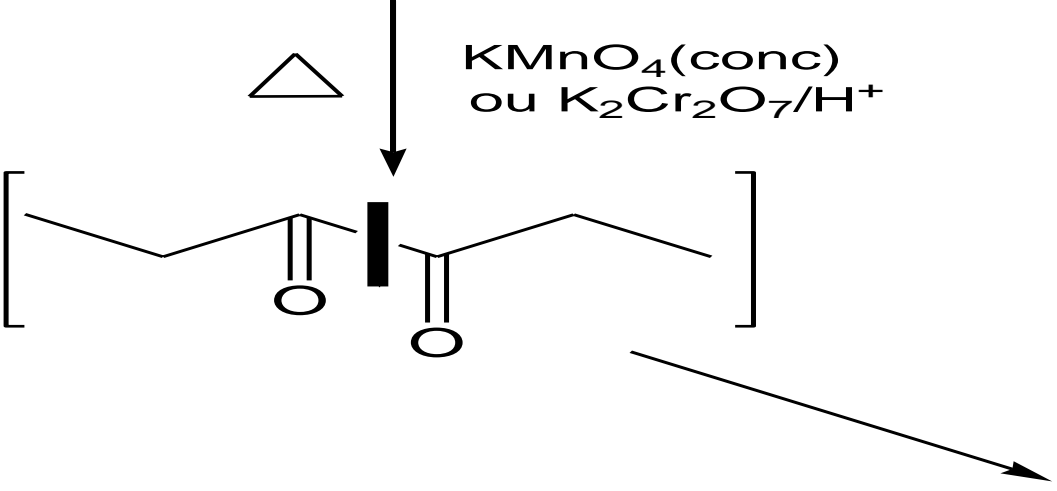
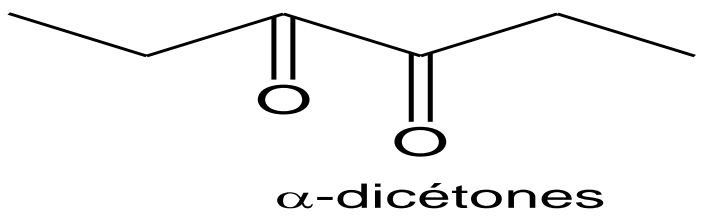
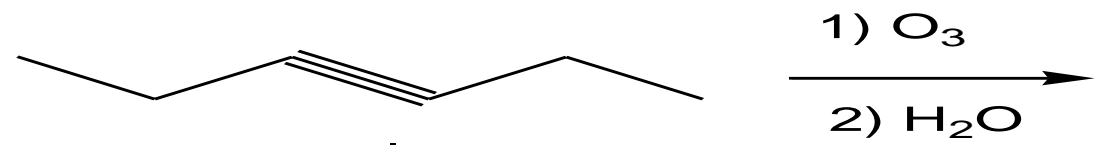


Oxydation de la $C\equiv C$

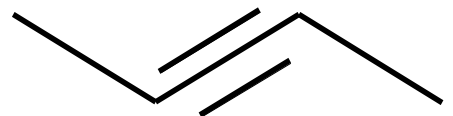
○ Oxydation brutale

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.

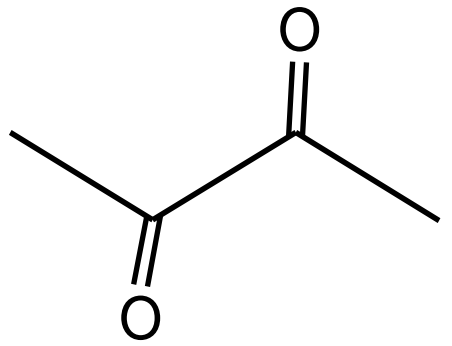
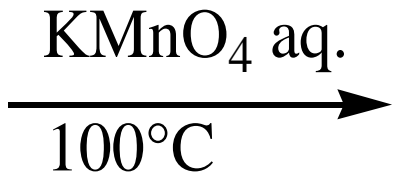




○ Oxydation douce



but-2-yne



butane-2,3-dione
 α -dicétone

HYDROCARBURES AROMATIQUES

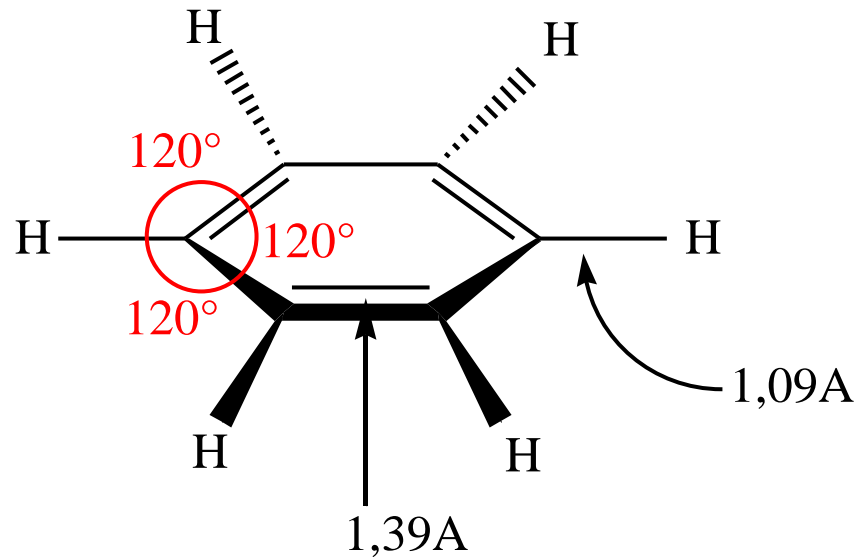
CHAPITRE V. BENZENE ET DERIVES

Définition

Les composés benzéniques (arènes) = hydrocarbures aromatiques possédant un cycle hexatriénique conjugué.

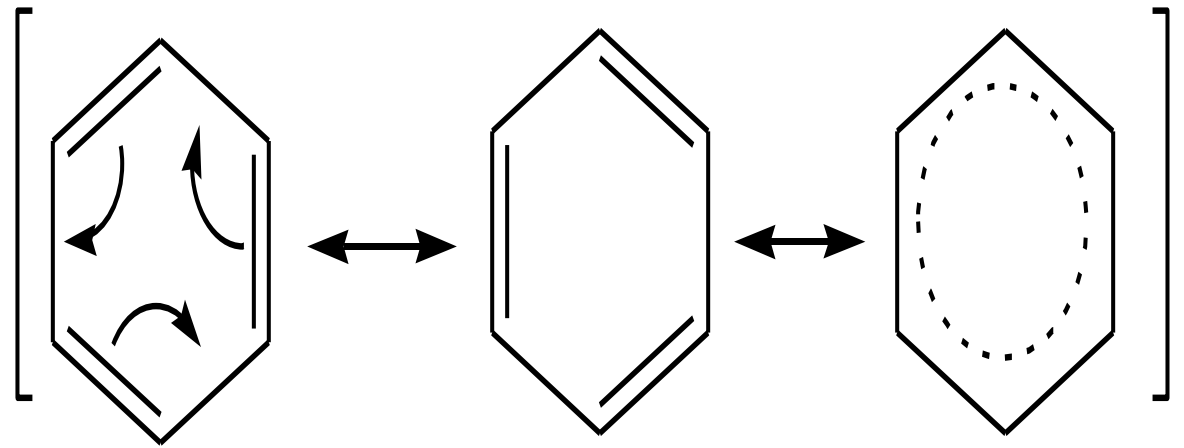
Benzène

Structure



Le benzène (C₆H₆) est **une molécule plane** dont le squelette carboné est un hexagone régulier.

La distance C-C est 1,39 Å. **Les C_{sp^2} ont 6 électrons dans les orbitales p qui sont délocalisés sur tout le cycle.** C'est pourquoi la liaison $C_{ar}-C_{ar}$ est intermédiaire entre les liaisons simples et doubles ($C_{sp^3}-C_{sp^3}=1,54$ Å; $C_{sp^2}-C_{sp^2}=1,33$ Å). La molécule du benzène est symétrique et très stable. Sa structure chimique est celle proposée par KÉKULÉ.



Hybride de résonance

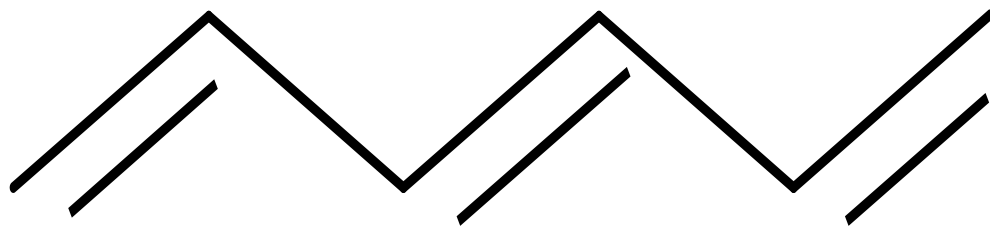
Notion d'aromaticité

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. 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).

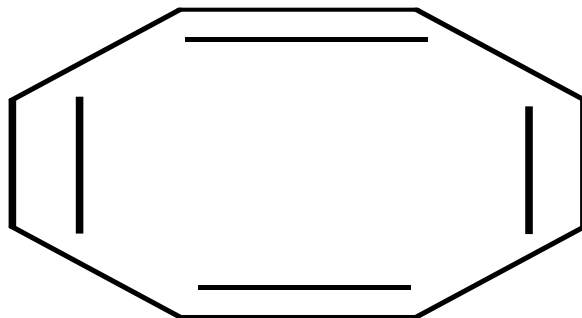
Il existe donc trois catégories de composés: les **aromatiques** qui possèdent $4n + 2 e^{-\pi}$, les **anti-aromatiques** qui ne possèdent que $4n e^{-\pi}$, et les **non aromatiques** qui ne sont ni anti-aromatiques ni aromatiques.

■ Composés non/ pas aromatiques



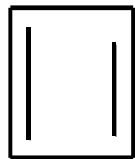
Hexa-1,3,5-triène conjugué possède $4n+2$ $e^- \pi$ ($n=1$)
conjugués mais **acyclique**

Cycloocta-1,3,5,7-tétraène ($4n$ $e^- \pi$ avec $n=2$), **n'est pas plan**. Il se comporte comme un polyène

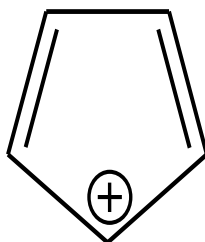


▪ Composés anti-aromatiques

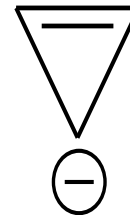
Un hydrocarbure est anti-aromatique s'il est monocyclique, **plan ou quasiment plan** et possède **$4n e^- \pi$ électrons conjugués**, $n = 0, 1, 2, 3, \dots$



Cyclobuta-1,3-diène
 $4e^- \pi$



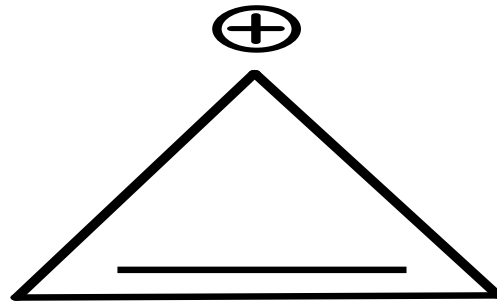
Carbocation cyclopentadiényle
 $4e^- \pi$



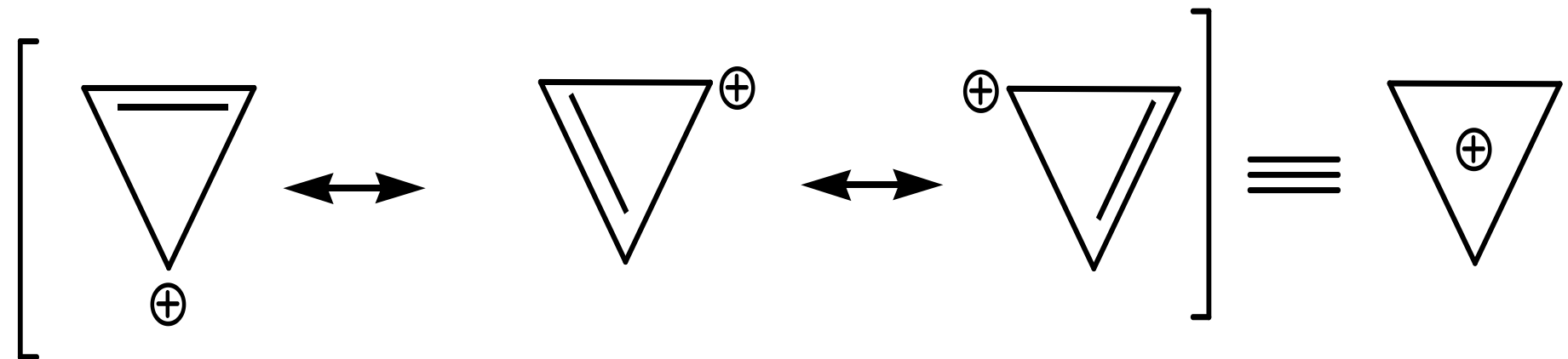
Carbanion cyclopropényle
 $4e^- \pi$

Composés aromatiques

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

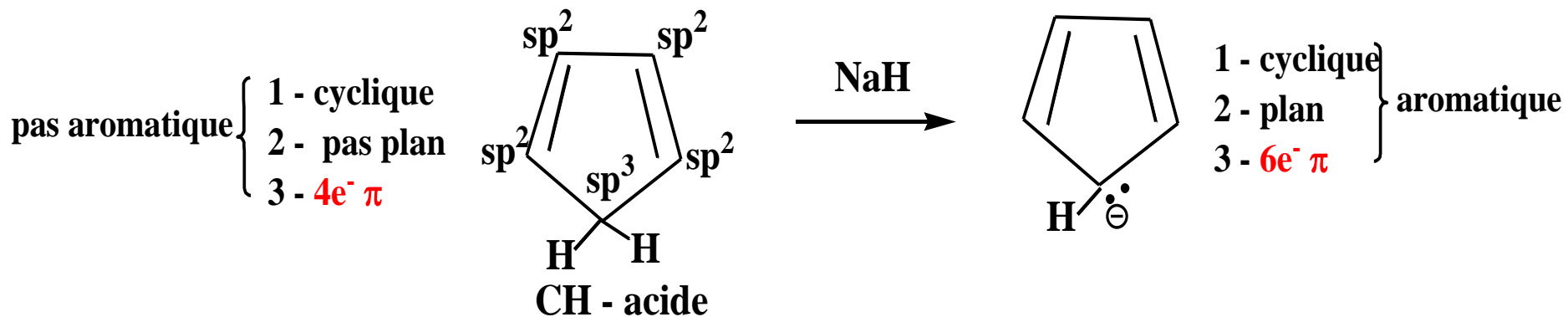


Le cation cyclopropénium est stabilisé par mésomérie

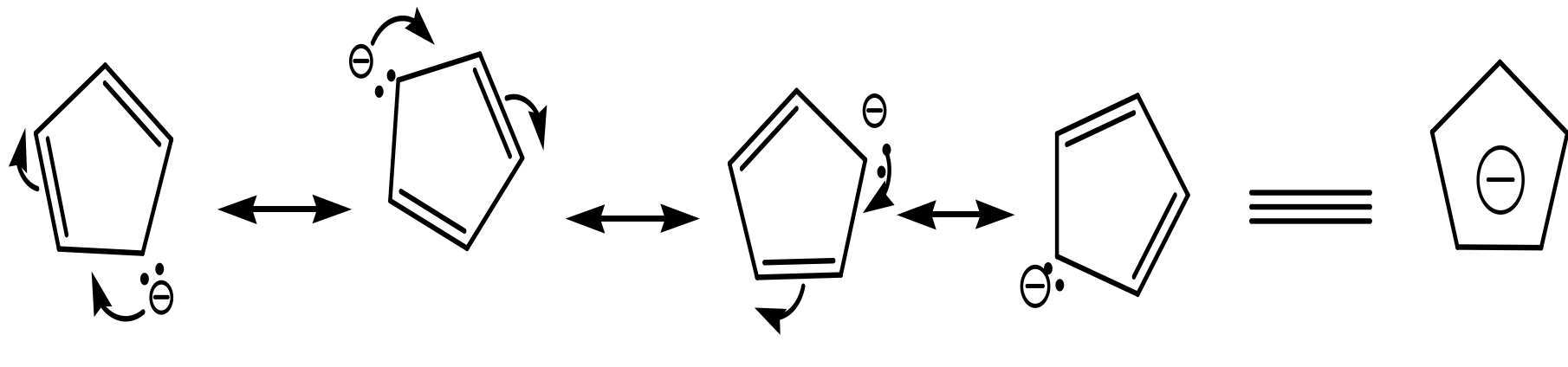


○ Composé à $6e^- \pi$:

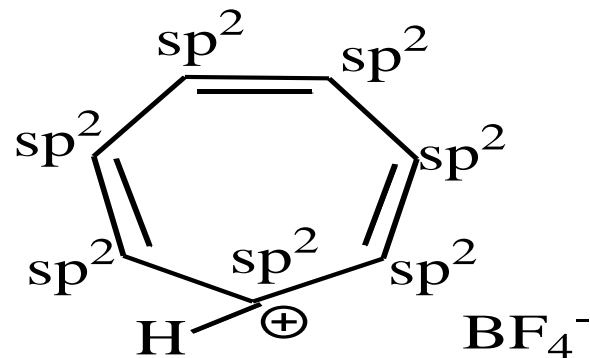
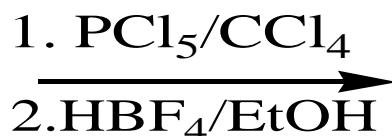
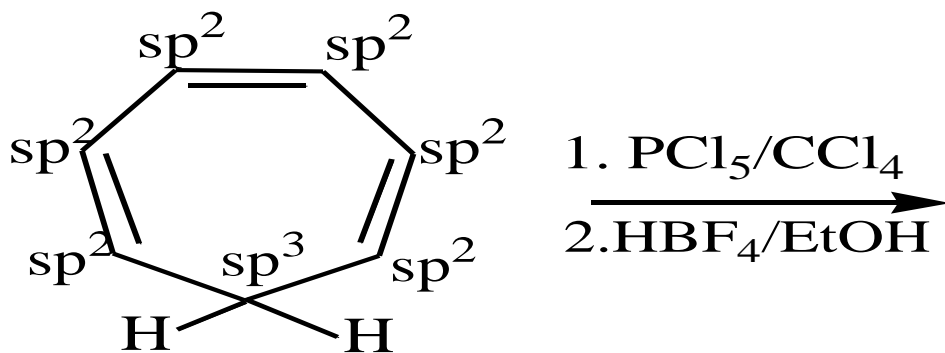
Anion cyclopentadiényle



L'ion cyclopentadiényle est un carbanion stabilisé par mésomérie



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



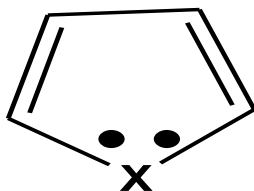
1 - cyclique
2 - pas plan
3 - $6e^- \pi$

} pas aromatique

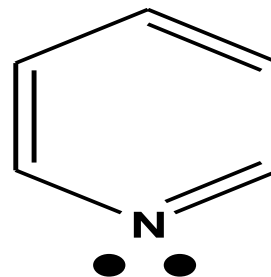
1 - cyclique
2 - plan
3 - $6e^- \pi$

} aromatique

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

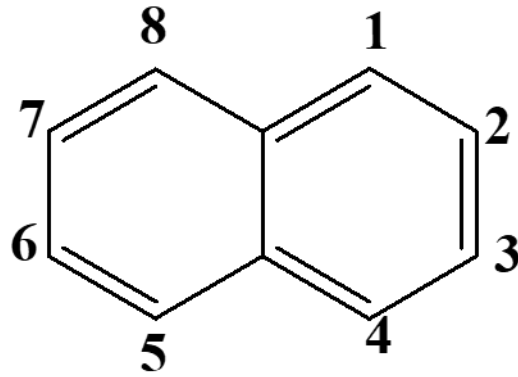


X = NH, Pyrrole
O, furane
S, thiophène



Pyridine

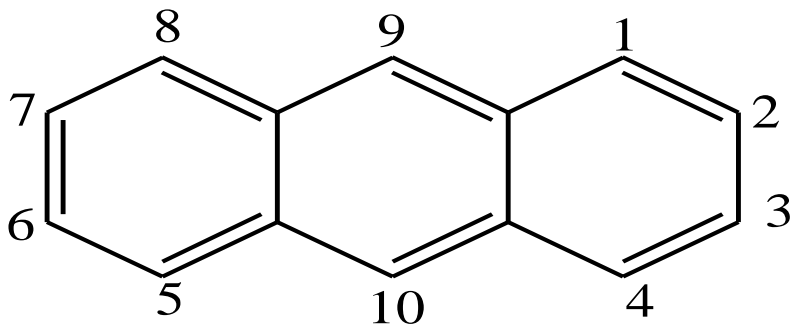
○ Composé à $10 e^- \pi$



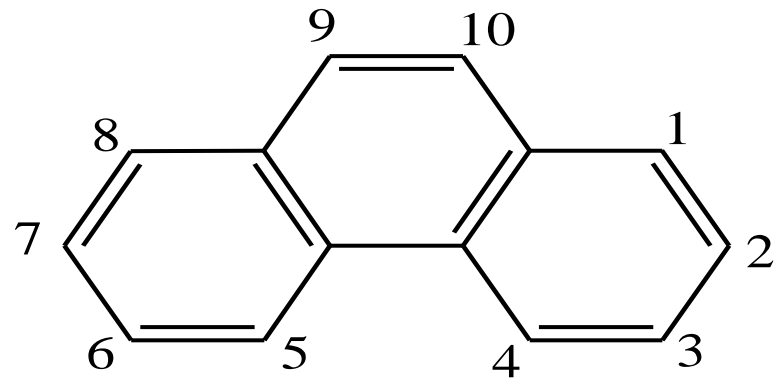
naphtalène

cyclique
plan (tous les C_{sp^2}
système conjugué

○ Composé à $14 e^- \pi$



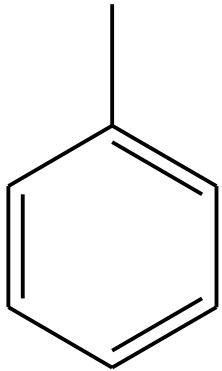
anthracène



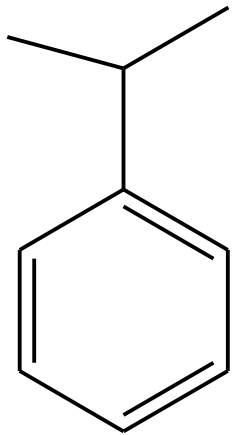
phénanthrène

Nomenclature

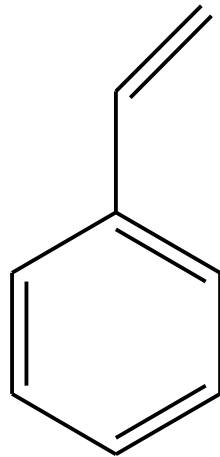
➤ Benzènes monosubstitués n'ont pas d'isomères (carbones du noyau benzénique tous équivalents)



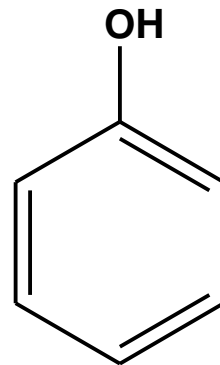
Méthyl-
benzène
(Toluène)



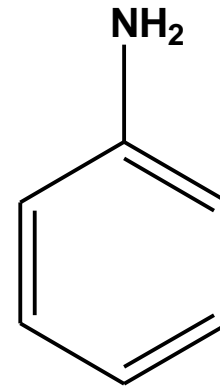
Isopropyl-
benzène
(Cumène)



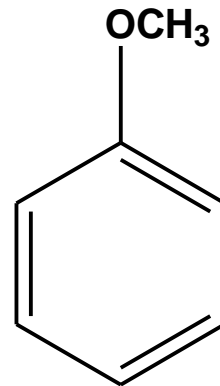
Vinyl-
benzène
(Styrène)



hydroxy-
benzène
(Phénol)

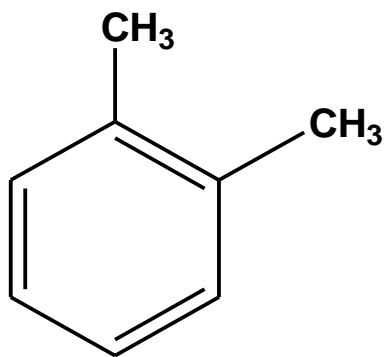
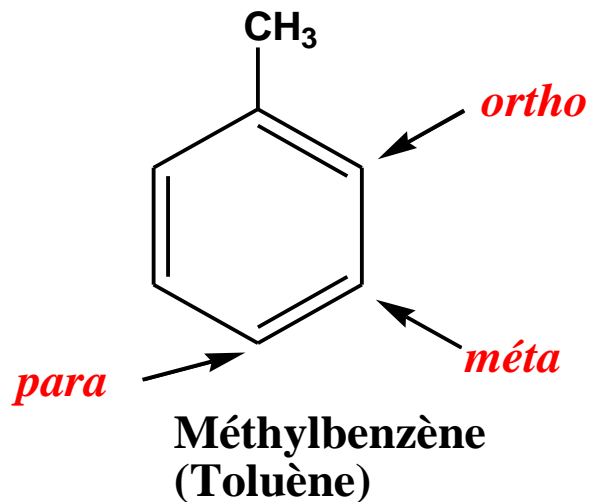


amino-
benzène
(Aniline)

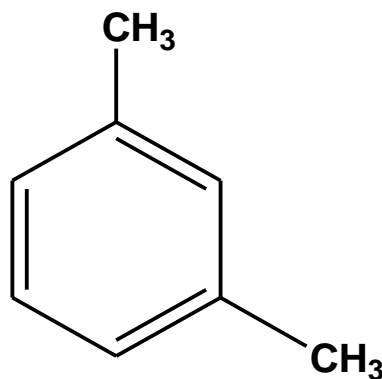


Métoxy-
benzène
(Anisole)

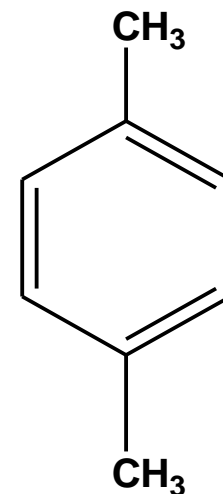
➤ Benzènes di substitués peuvent présenter 3 isomères



1,2-diméthylbenzène
ou *o*-méthyltoluà.ène
(*ortho*-xylène)

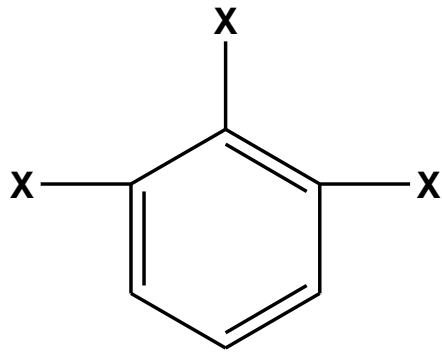


1,3-diméthylbenzène
ou *m*-méthyltoluène
(*méta*-xylène)

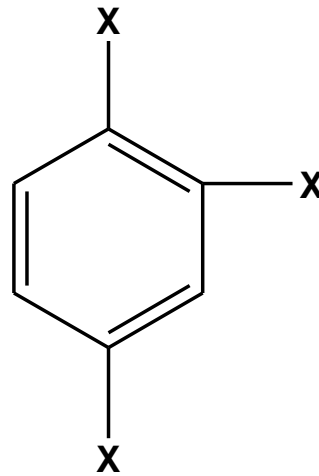


1,4-diméthylbenzène
ou *p*-méthyltoluà.ène
(*ortho*-xylène)

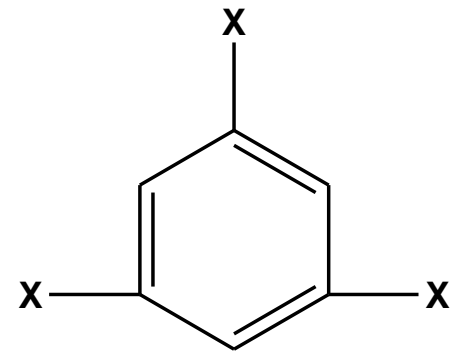
➤ Benzènes tri substitués peuvent présenter 3 isomères



**1,2,3-
Substitution adjacente**



**1,2,4
Substitution asymétrique**



**1,3,5-
Substitution symétrique**

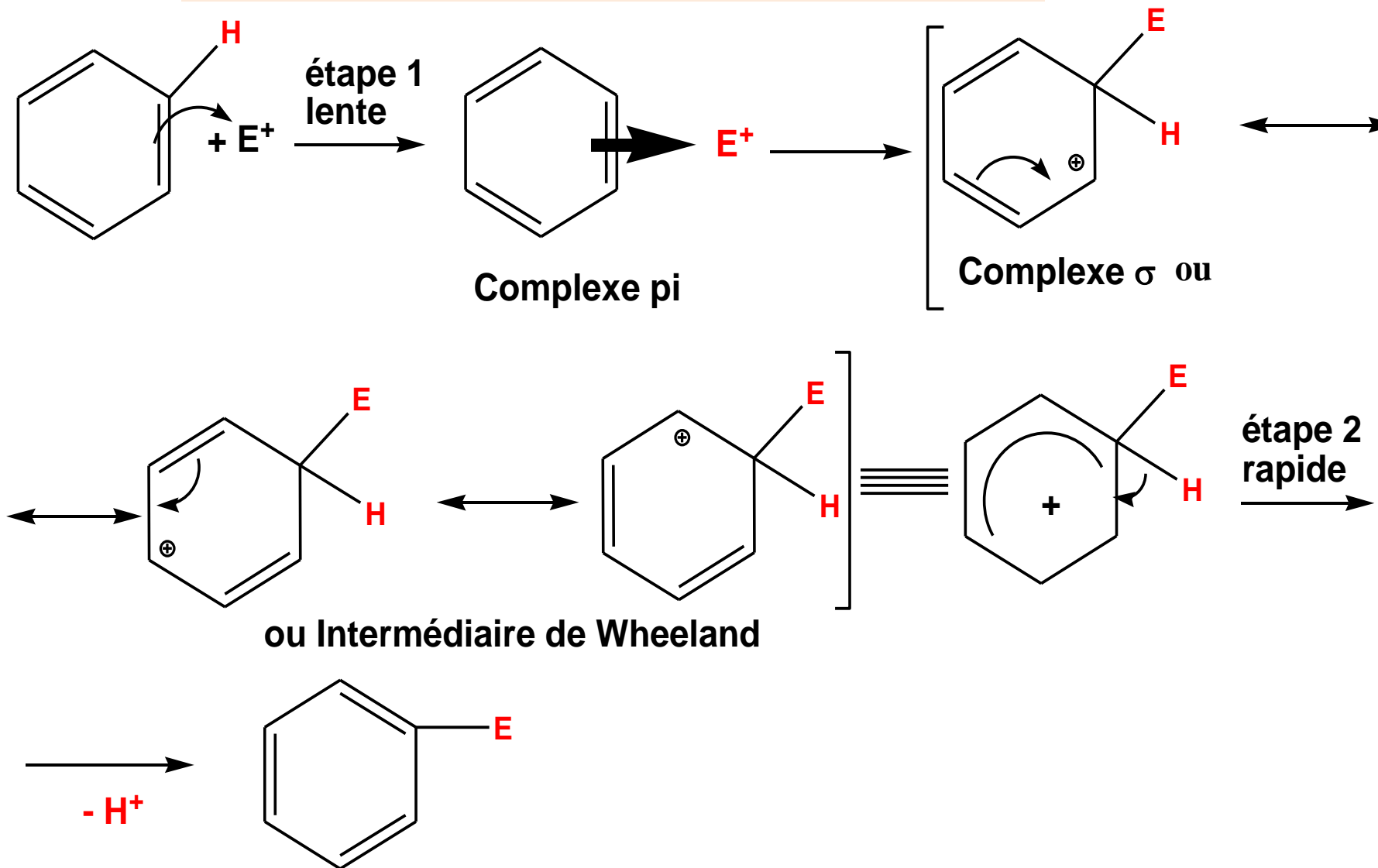
Réactivité

□ Substitution électrophile aromatique (SE_{Ar})



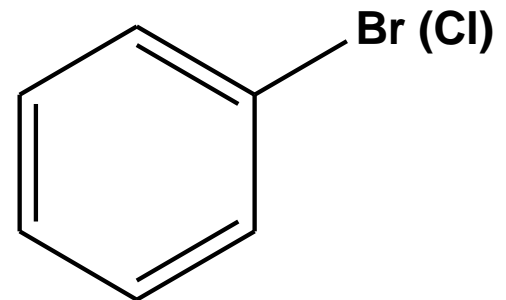
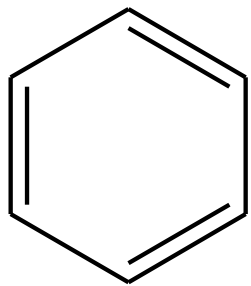
Acides de Lewis: AlCl_3 ; FeBr_3 ; ZnCl_2

Mécanisme général de la SE_{Ar}



1. Halogénéation aromatique

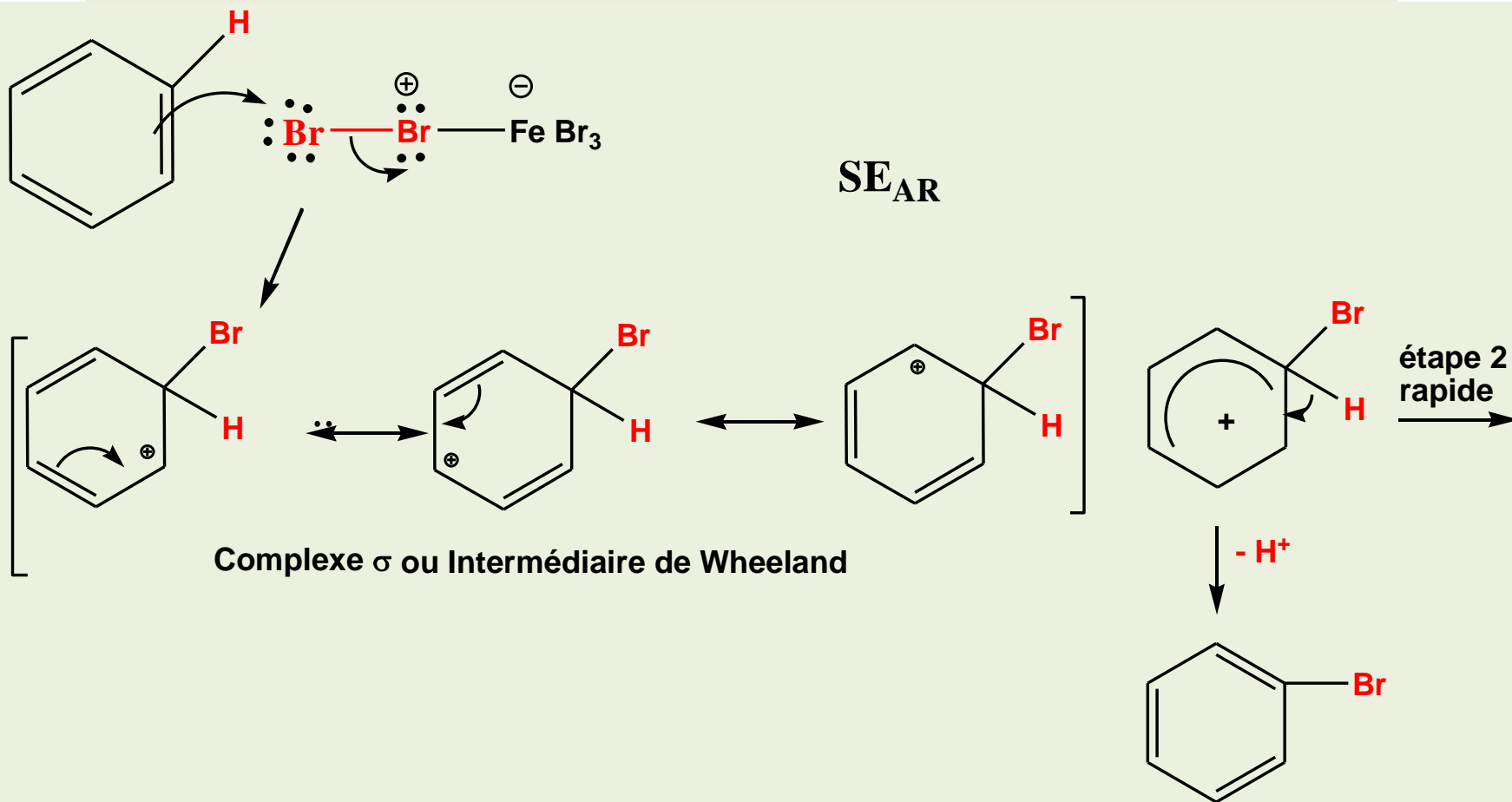
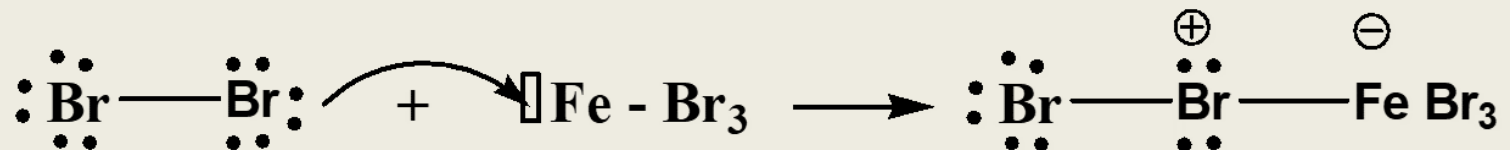
- SE_{Ar} ; Acide de Lewis: $FeBr_3$, $FeCl_3$, $AlCl_3$... (quantité catalytique)
- Milieu anhydre



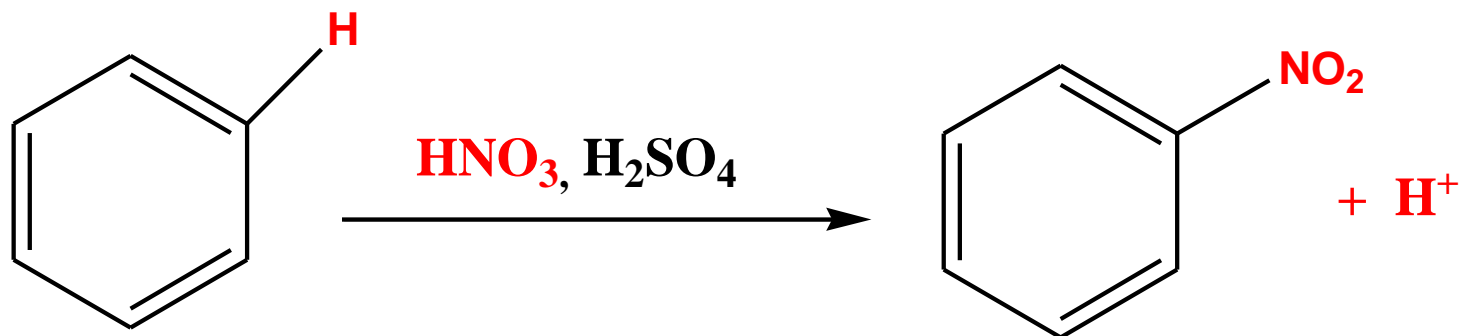
**bromobenzène ou
chlorobenzène)**

Mécanisme:

Formation de Br⁺ (E⁺):

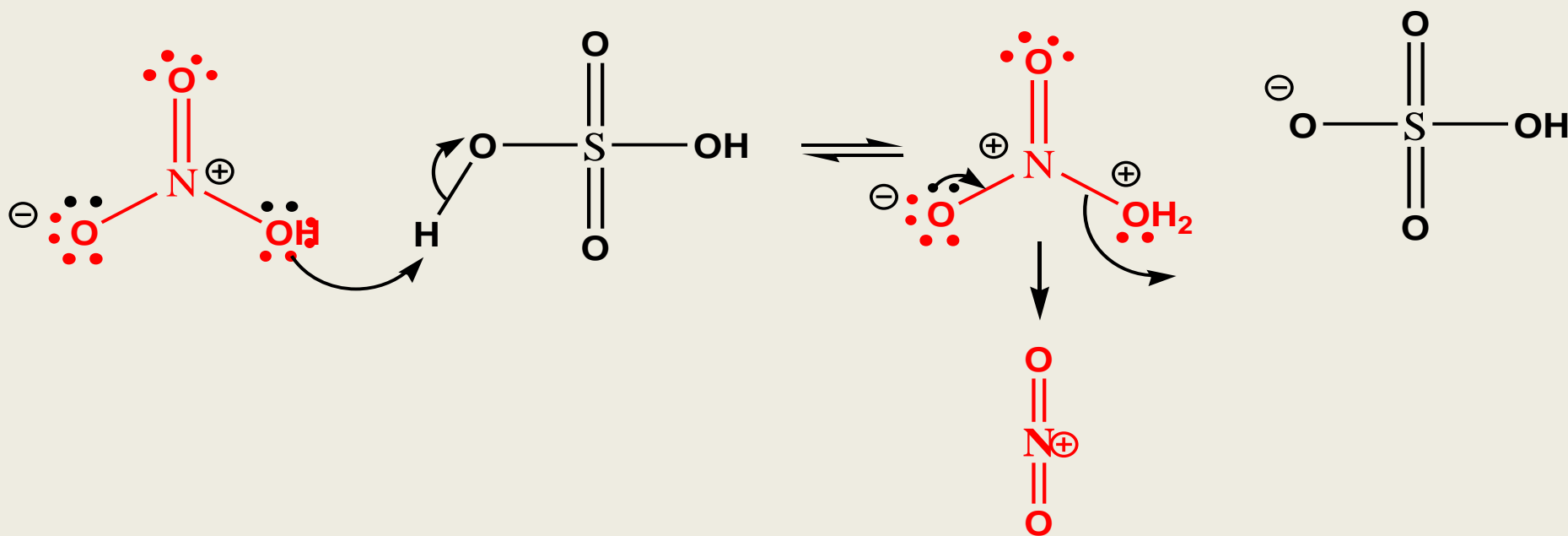


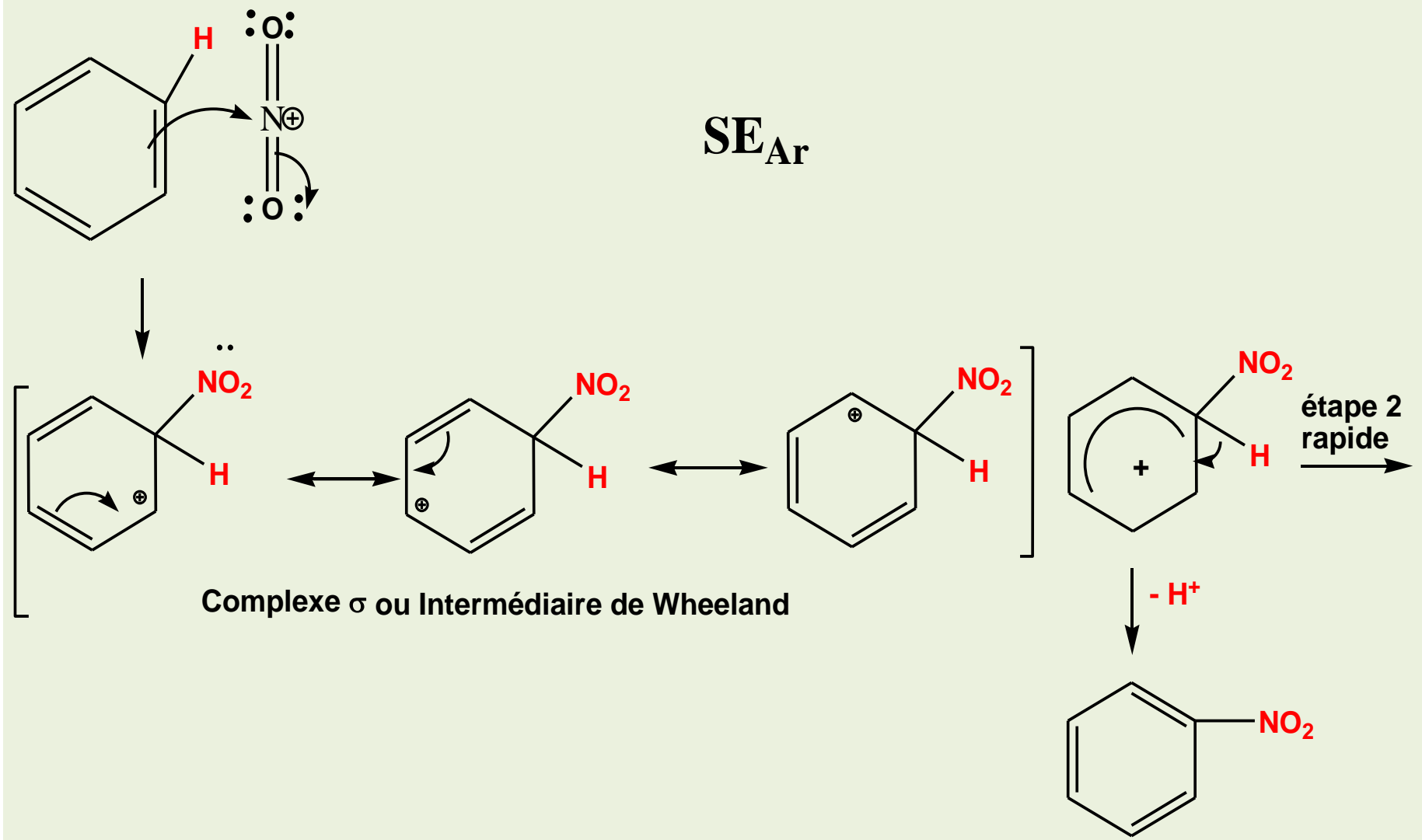
2. Nitration



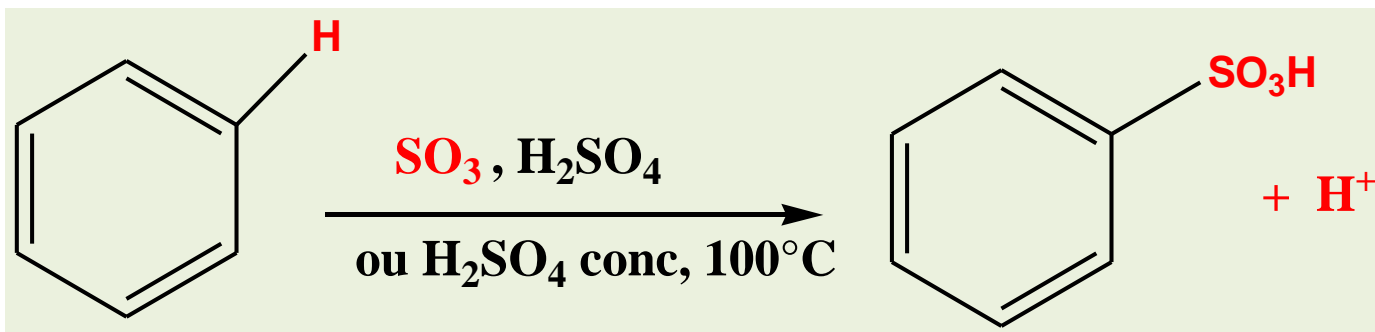
Mécanisme:

Formation de NO_2^+ (E^+)



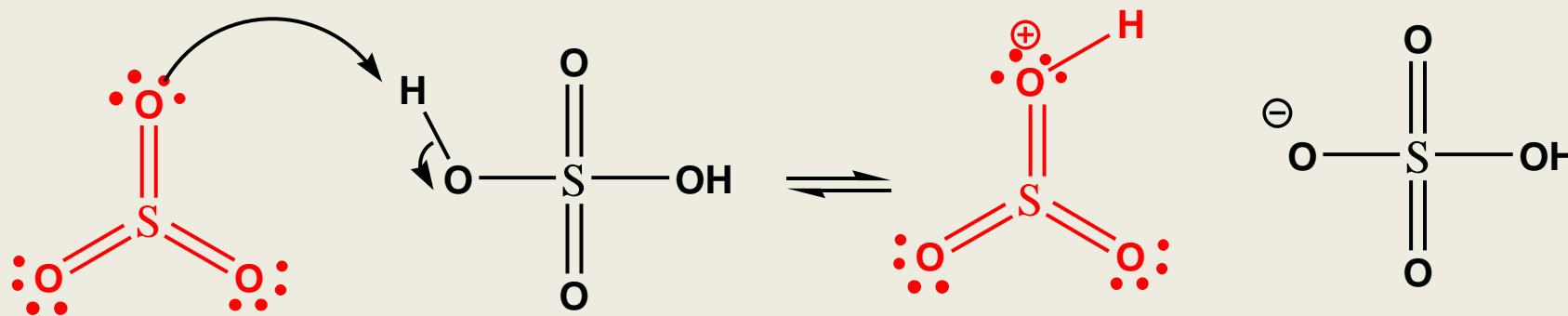


3. Sulfonation

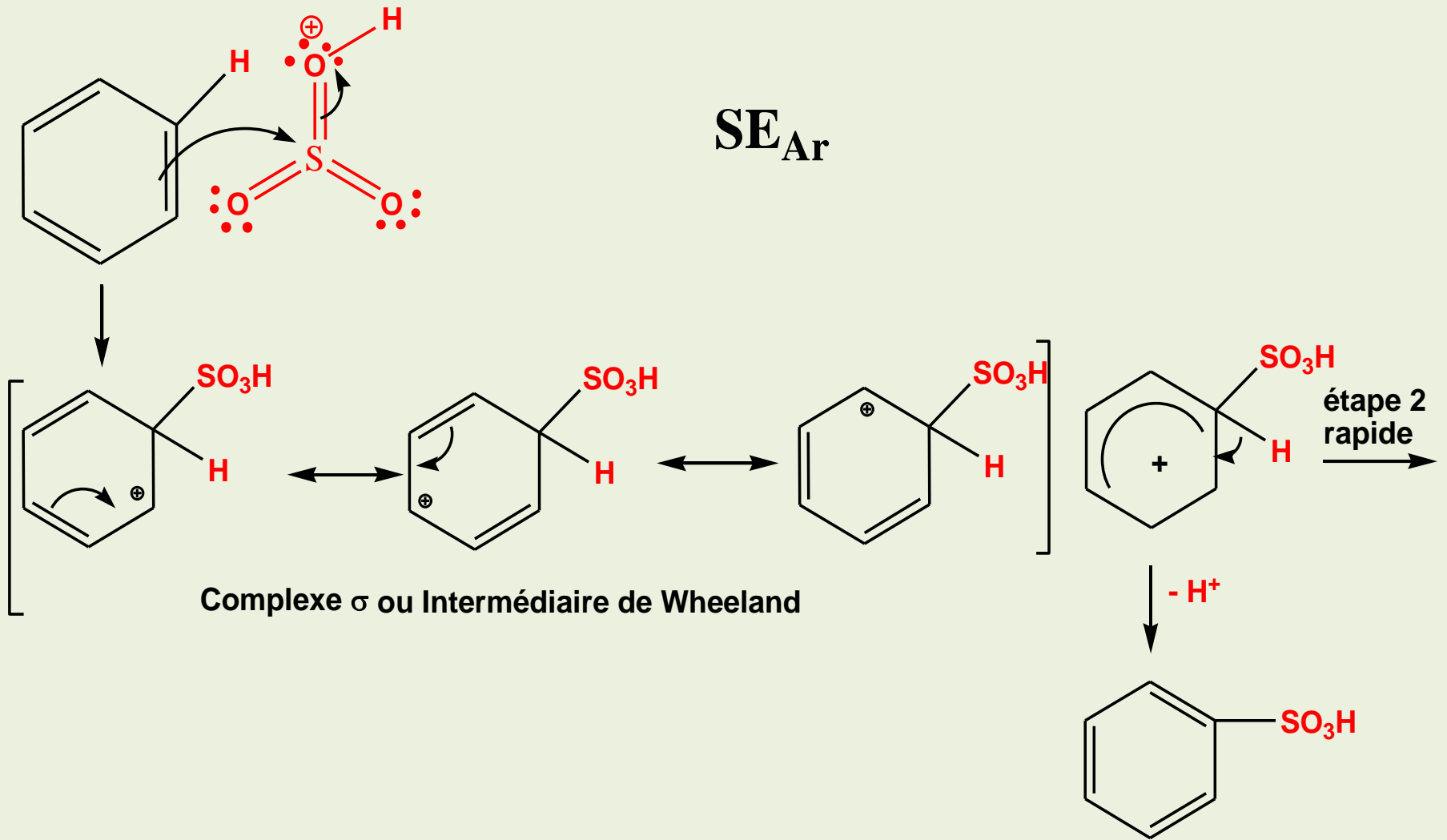


Mécanisme:

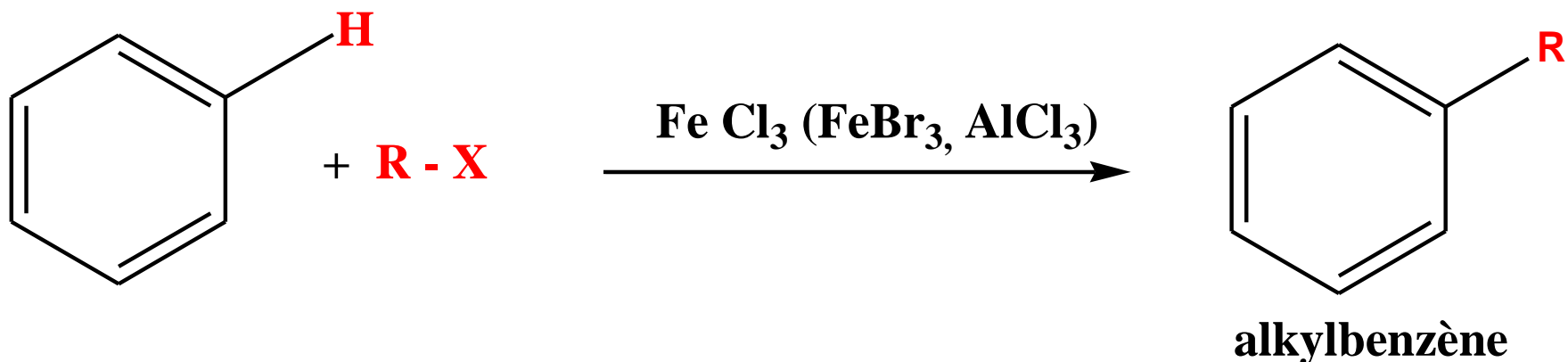
Formation de HSO_3^+ (E^+)



SE_{Ar}



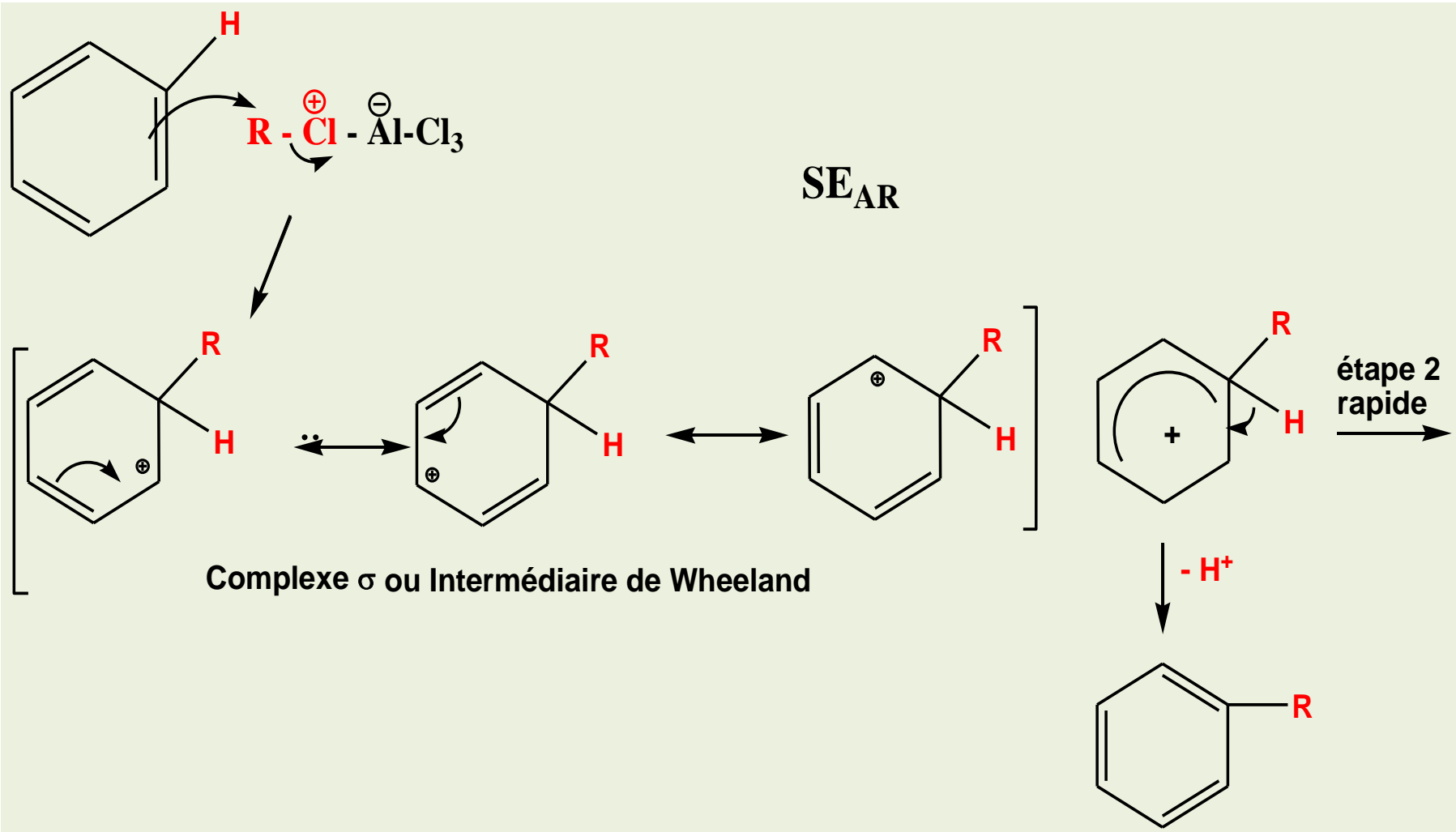
4. Alkylation de FRIEDEL-CRAFTS



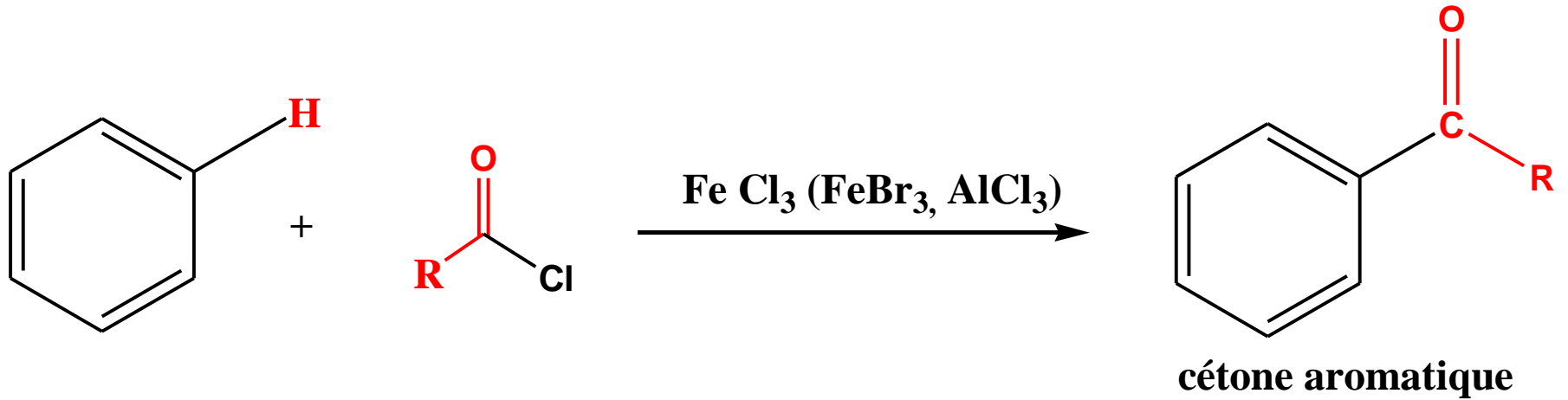
Mécanisme:

Formation de R^+ (E^+)



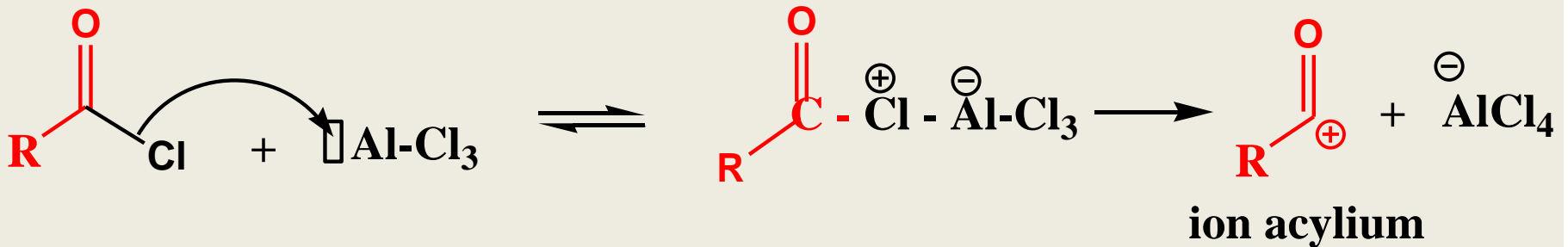


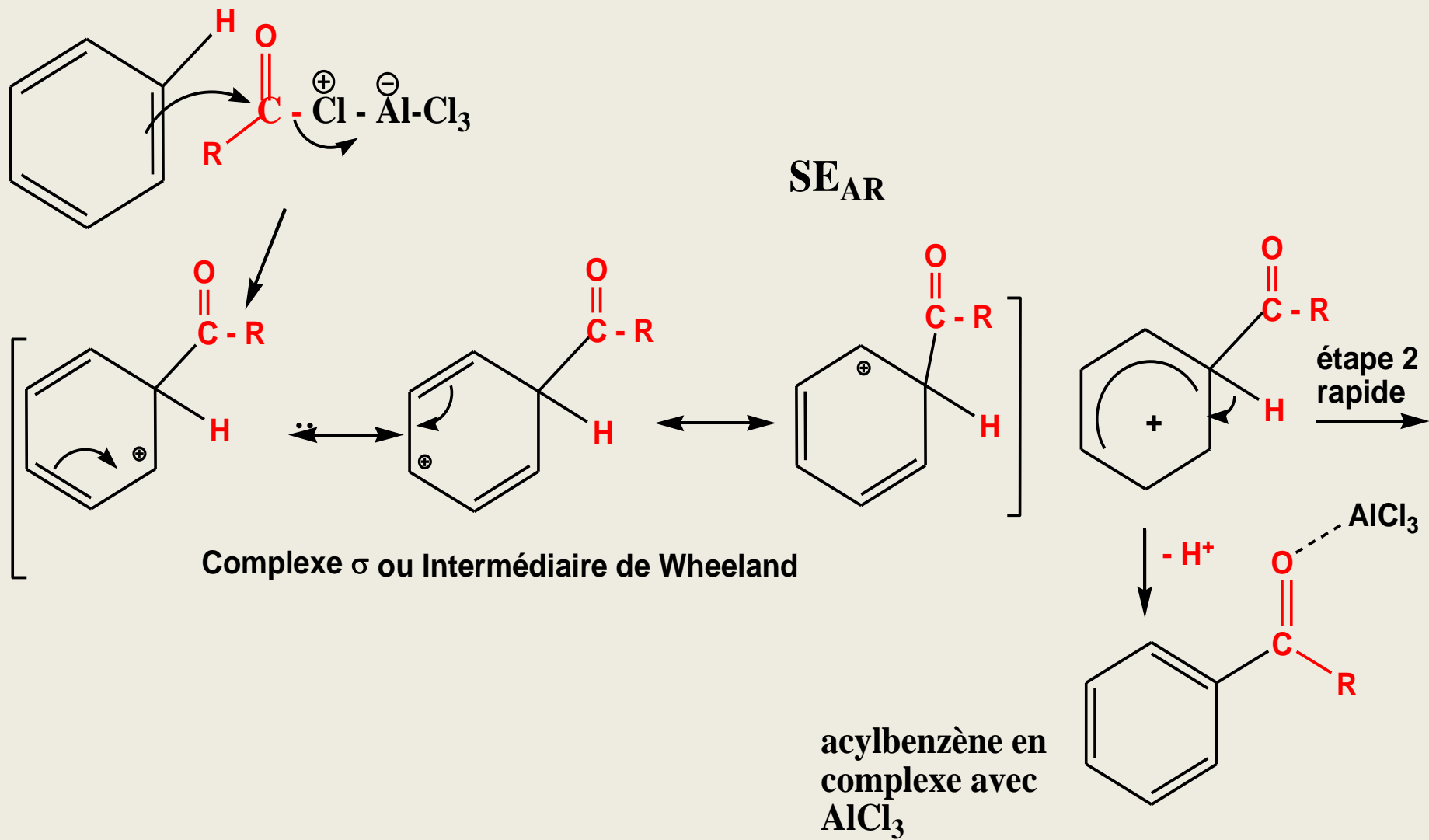
5. Acylation de FRIEDEL-CRAFTS



Mécanisme:

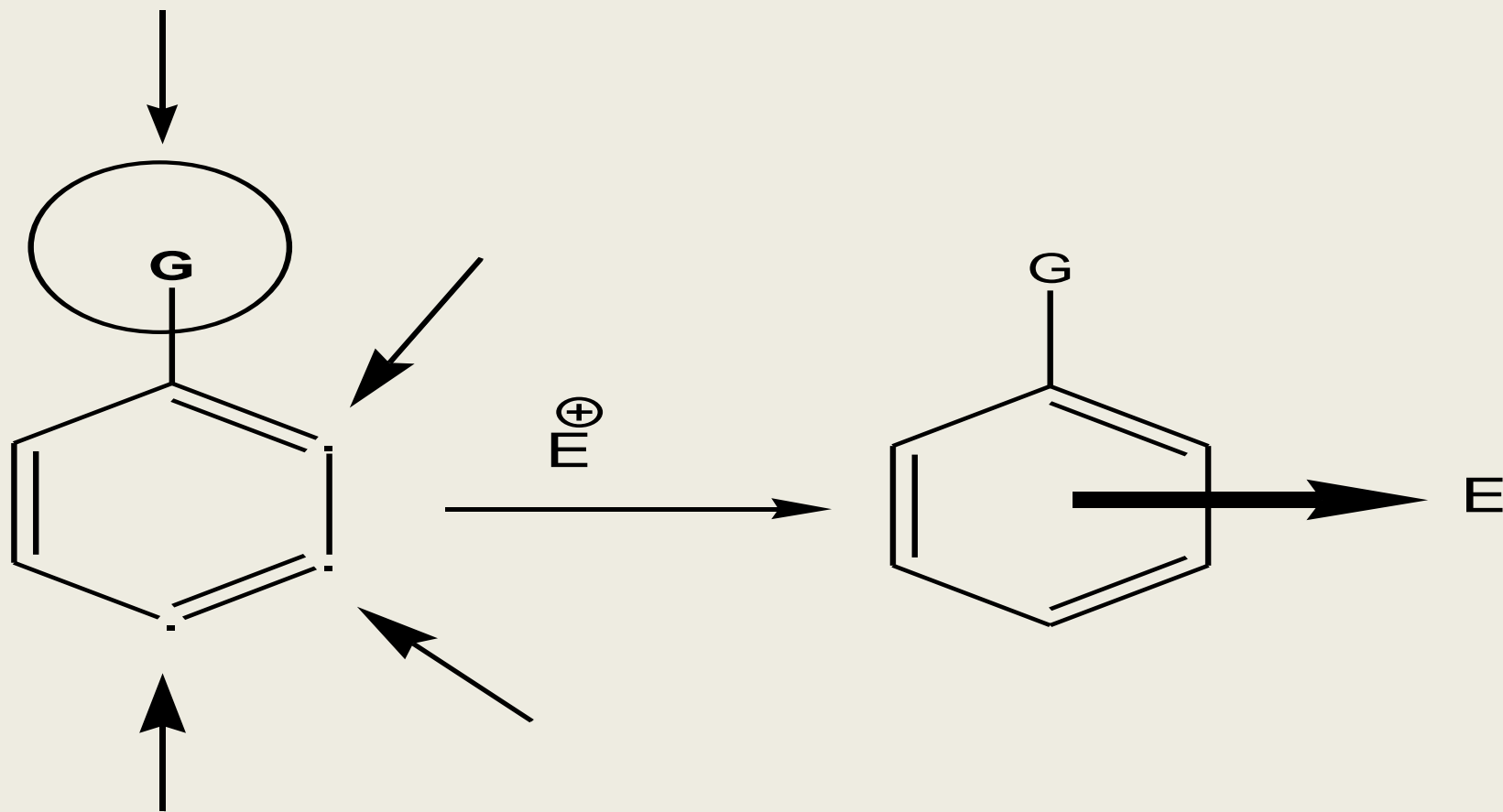
Formation de RCO^+ (E^+)



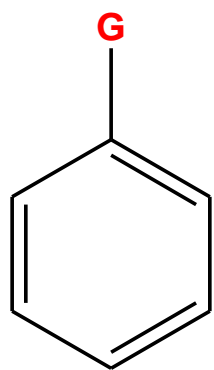


Polysubstitution: effets des substituants sur la SE_{Ar}

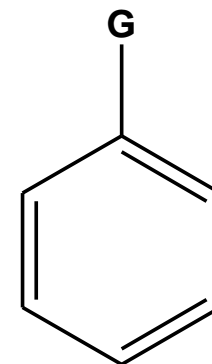
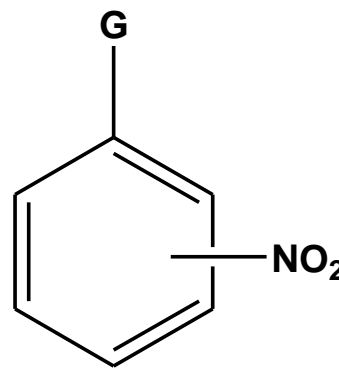
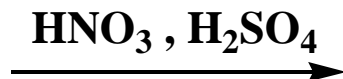
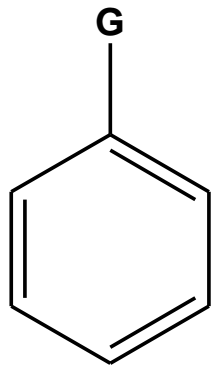
Activant ou désactivant



Réactivité relative de quelques composés substitués



G activant
donneur d'e⁻



G désactivant
attracteur d'e⁻

G =
vitesse

-N(CH₃)₂
9.10⁶

-OH
10³

-CH₃
25

-H
1

-Cl
3.10⁻¹

-COOH
4.10⁻³

-NO₂
10⁻⁴

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.

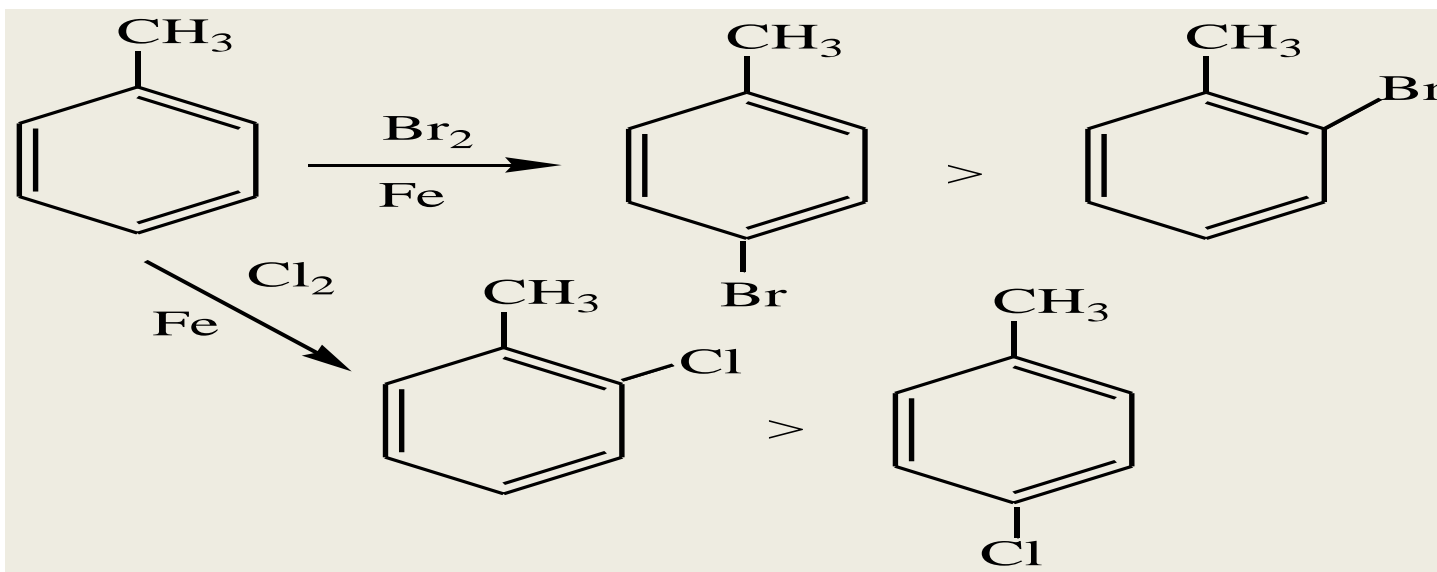
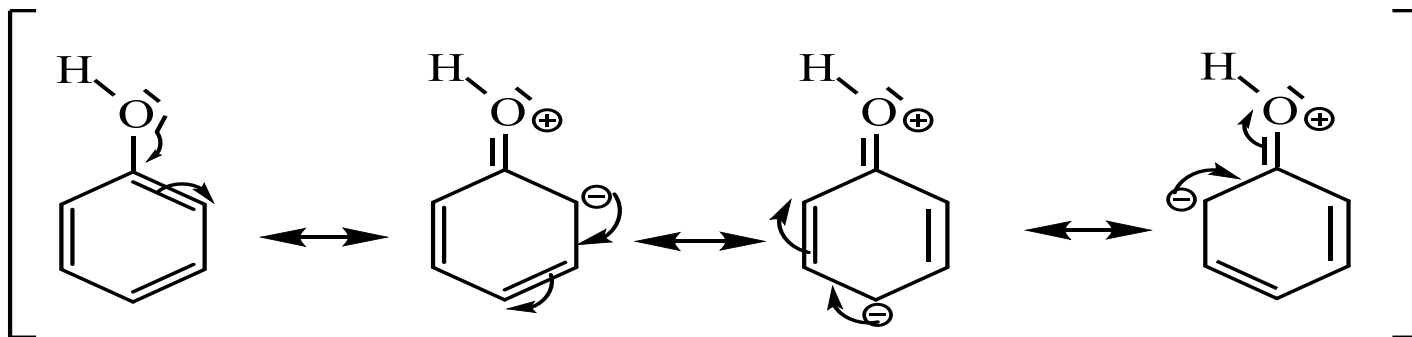
Activants : groupements (+I, +M) qui augmentent la réactivité du cycle aromatique vis-à-vis de la SE_{Ar} en stabilisant l'intermédiaire de Wheland: - NH_2 , - NR_2 , -OH, -OR, -SR, -NHCOR, -alkyles

Désactivants: groupements (-I, -M) qui baissent la réactivité du cycle aromatique vis-à-vis de la SE_{Ar} en destabilisant l'intermédiaire de Wheland:- NO_2 , - N^+R_3 , - CF_3 , -CN, -C=O (aldéhyde, cétone, ester, amide), -halogènes

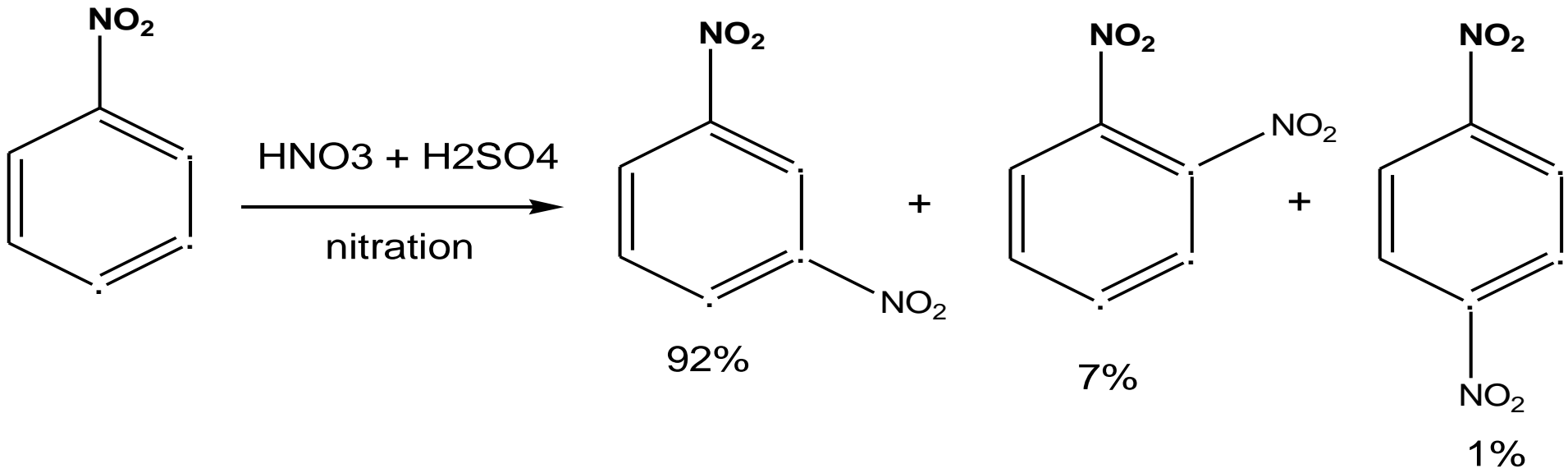
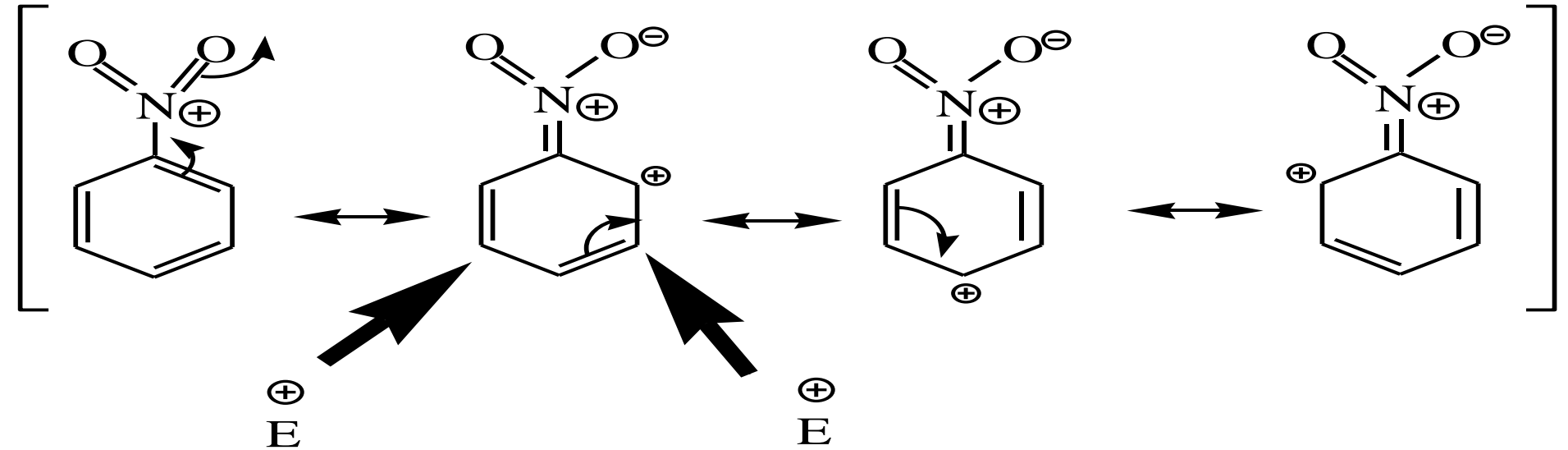
❖ Orientation de la 2^{ème} SE_{Ar}: Régiosélectivité de SE_{Ar}

Les activateurs sont o-, p-orienteurs (ou orienteurs 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 orienteurs de 2nd ordre)



Cas particuliers des halogènes

Les halogènes (principalement Cl, Br et I) constituent un cas particulier car 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)**

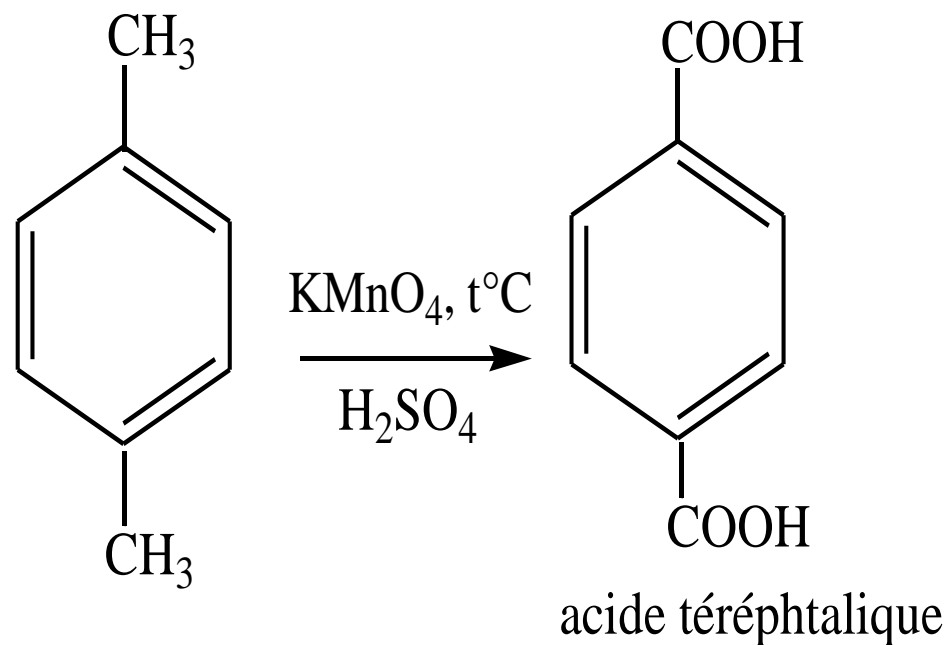
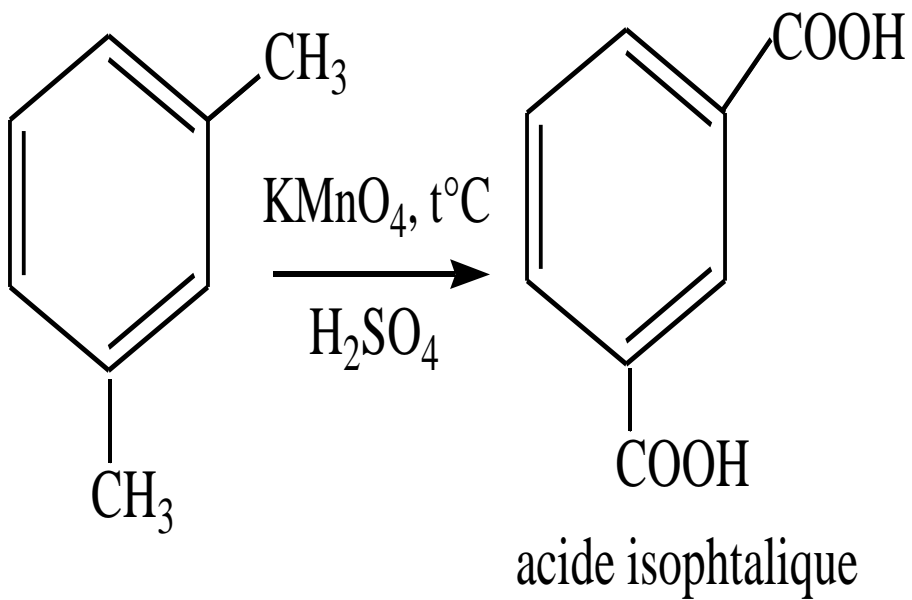
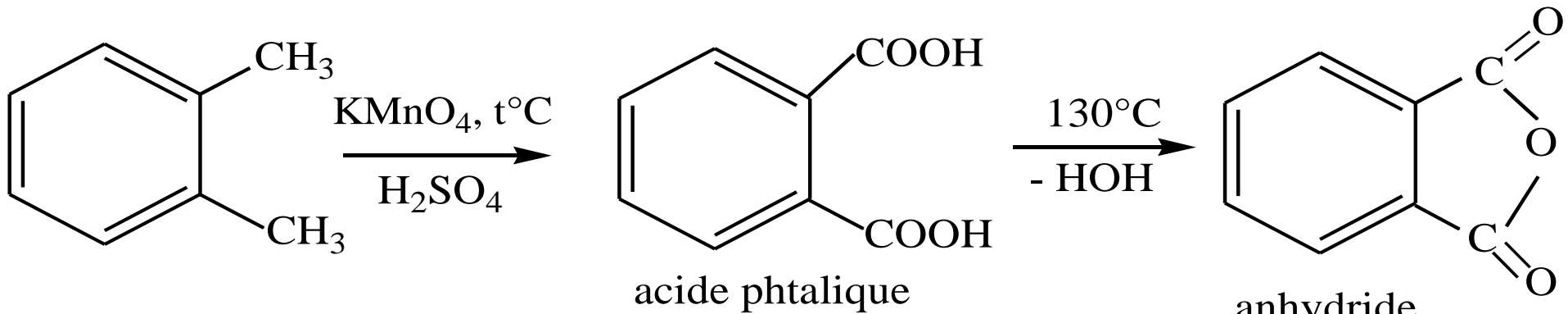
Faibles

alkyles, aryles

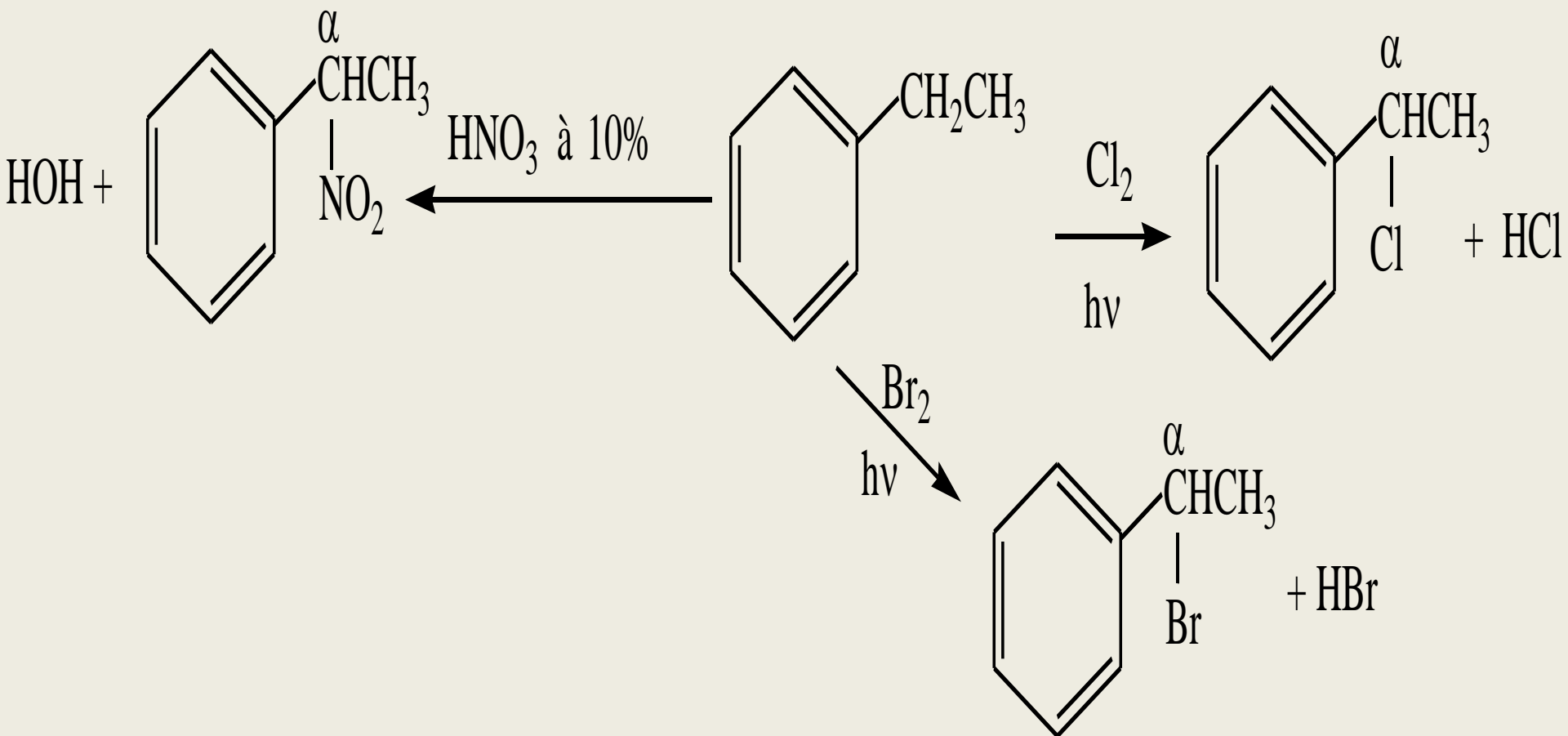
halogènes

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

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



S_R sur la chaîne latérale

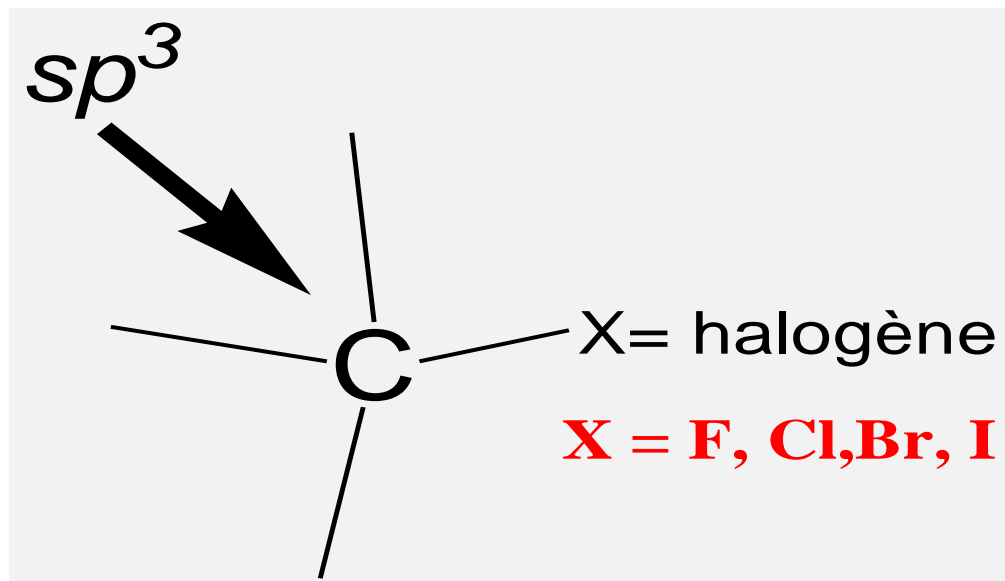


COMPOSES

MONOFONCTIONNELS

MONOVALENTS

CHAPITRE VI: DERIVES HALOGENES



Exemple

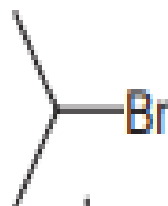
Catégorie

Liaison avec *un* atome de carbone



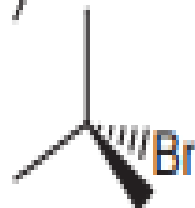
Dérivé halogéné primaire (I)

Liaison avec *deux* atomes de carbone



Dérivé halogéné secondaire (II)

Liaison avec *trois* atomes de carbone

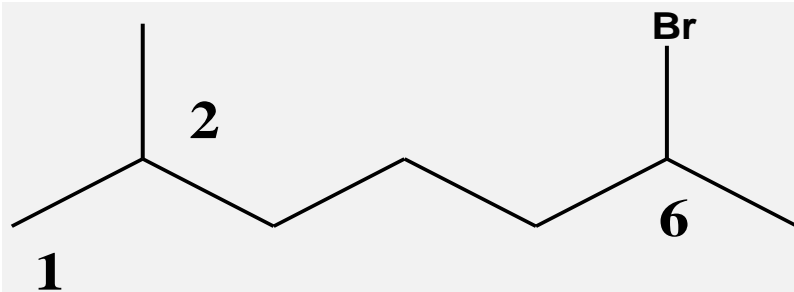


Dérivé halogéné tertiaire (III)

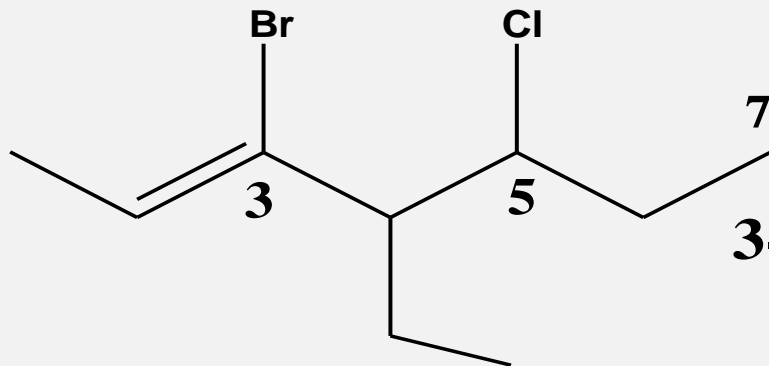
Nomenclature

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

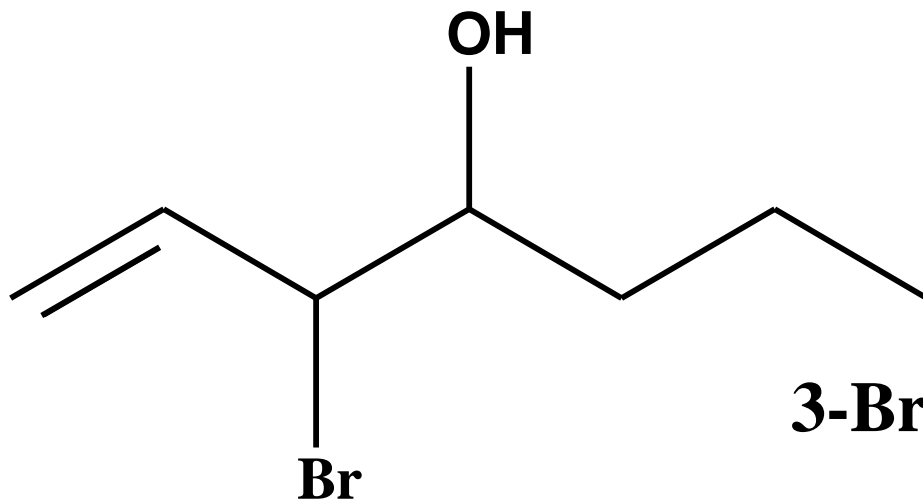
Remarque: L'halogène n'est pas prioritaire sur un substituant alkyle ou une insaturation.



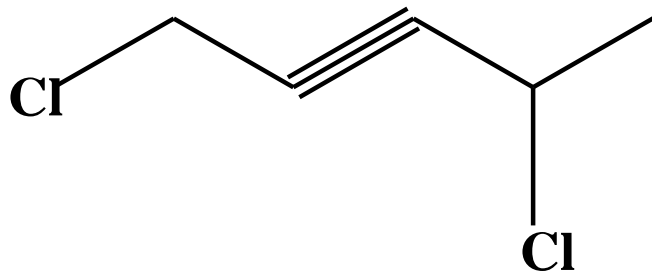
6-Bromo-2-méthylheptane



3-Bromo-5-chloro-4-éthylhept-2-ène



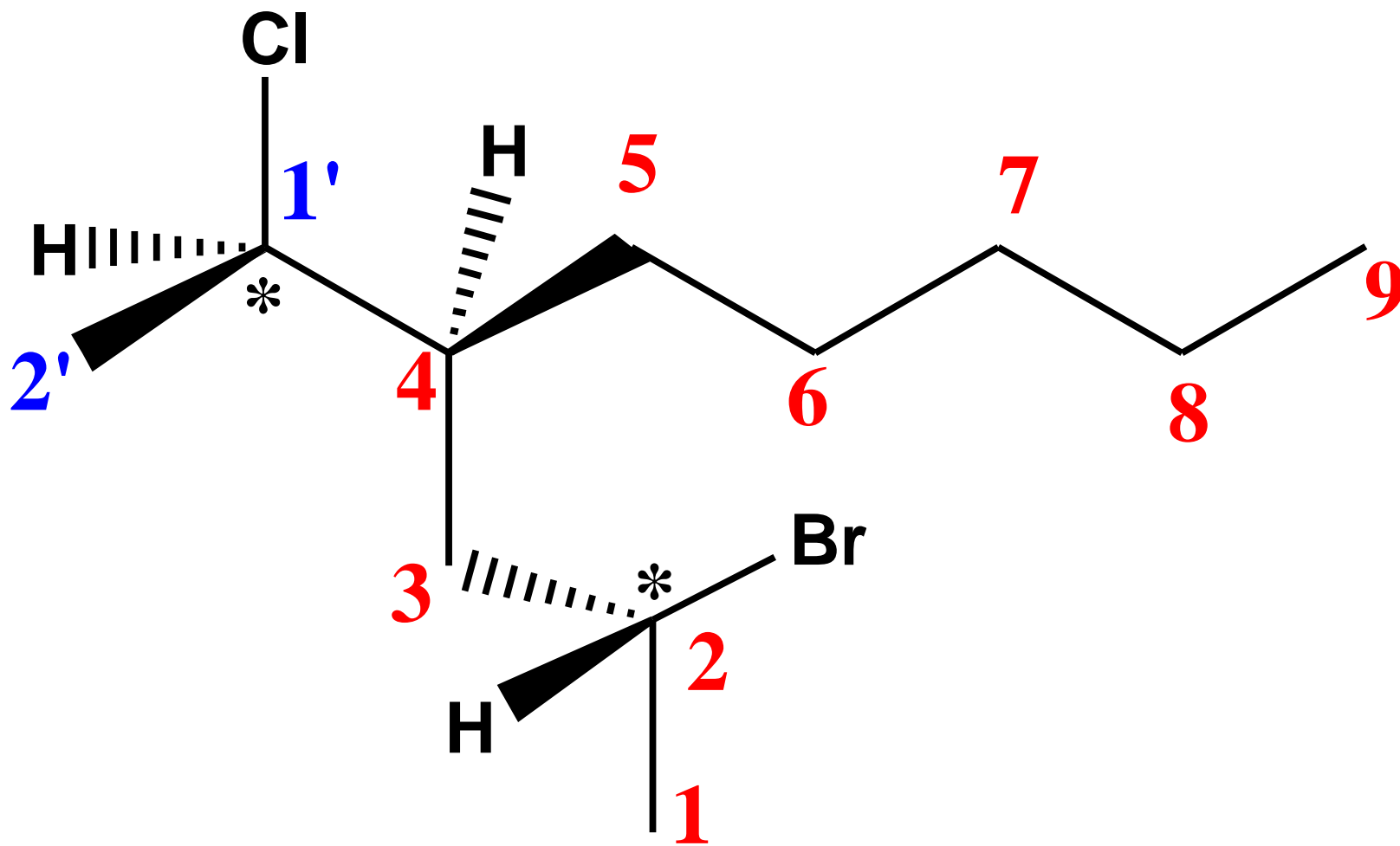
3-Bromohept-1-èn-4-ol



1,4 - Dichloropent-2-yne

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

$\text{CF}_3 - \text{CF}_2 - \text{CF}_3$ perfluoropropane



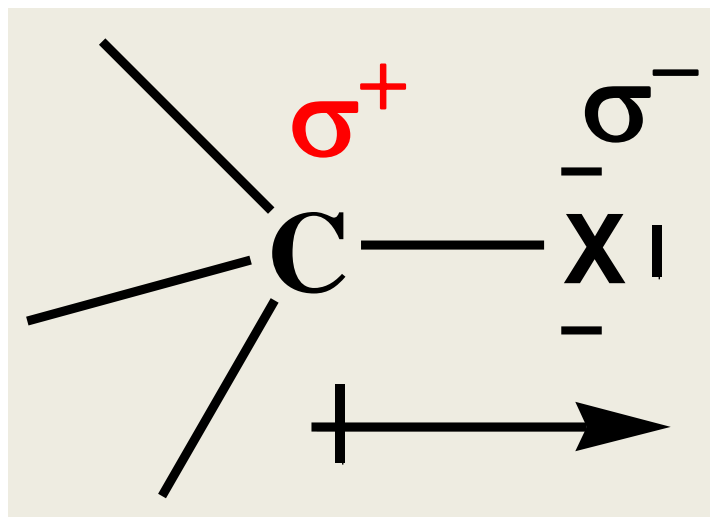
2R -bromo-4S-(1'R-chloroéthyl)nonane

Préparation des dérivés halogénés

EXPLORER PAR VOUS-MEMES!

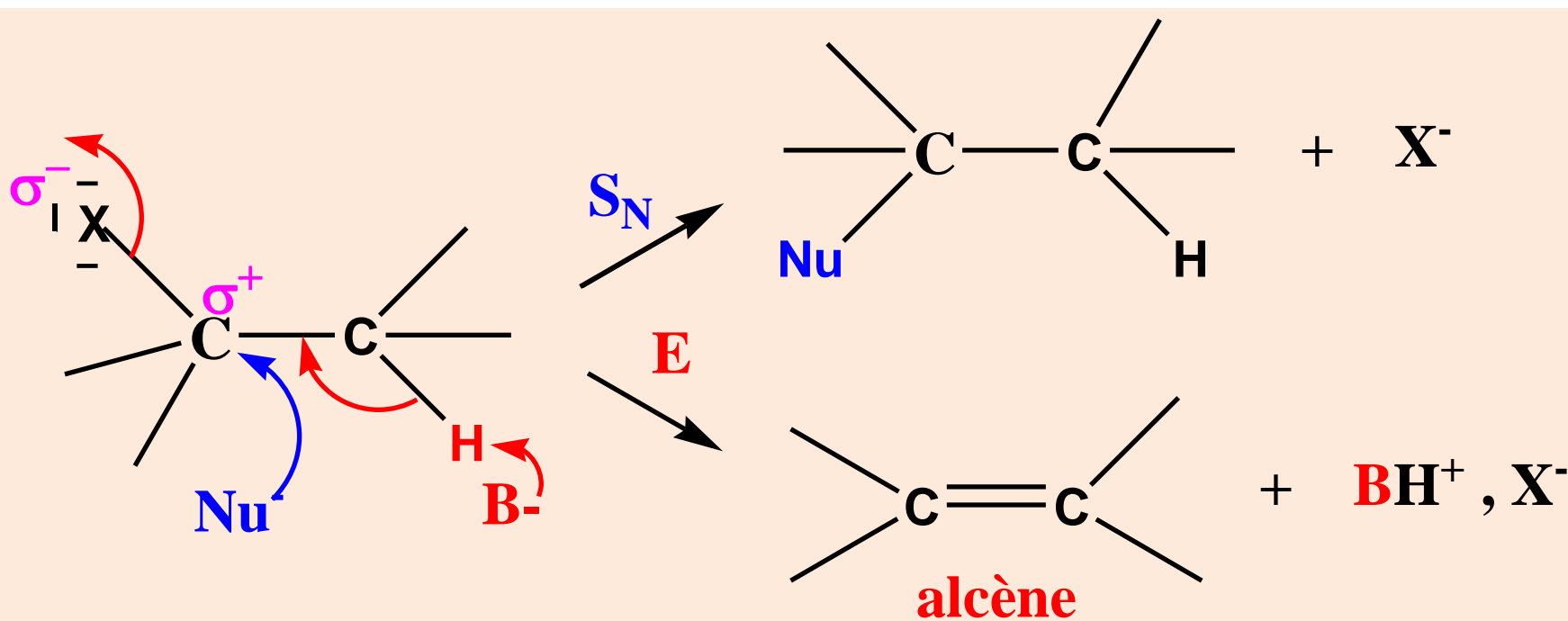
www.lablsbosn.com

Réactivité



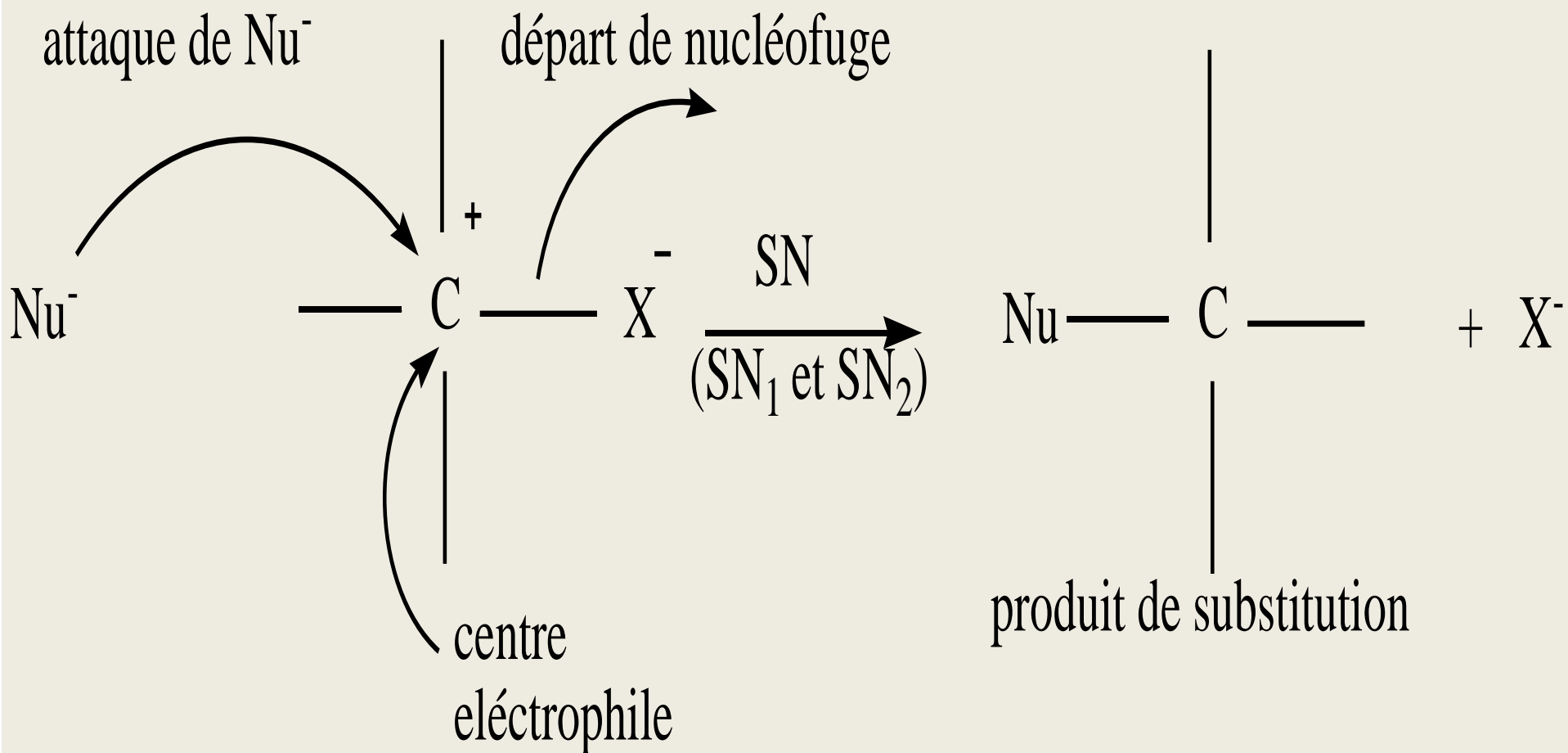
Plus l'halogène est électronégatif, plus la liaison C – X est polarisée (F > Cl > Br > I)

Les dérivés halogénés réagissent selon 2 principaux types de réactions : **réaction de substitution (SN)** de l'halogène par un autre atome ou groupe d'atomes et **réaction d'élimination (E)** de l'halogène et d'un H porté par le carbone adjacent avec formation d'une double liaison C=C.



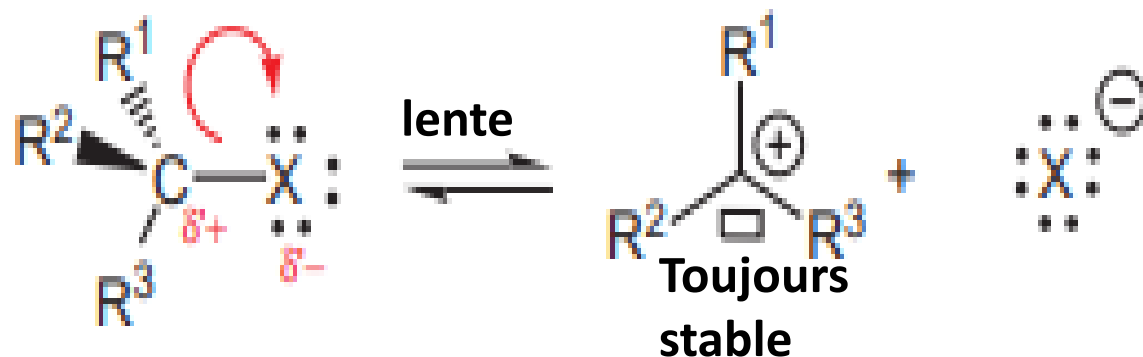
□ Réactivité sur le centre électrophile: SN

SN (réaction hétérolytique) se déroule dans des conditions douces (sans élévation de la T°)



❖ Substitution nucléophile monomoléculaire ou d'ordre 1 (SN₁)

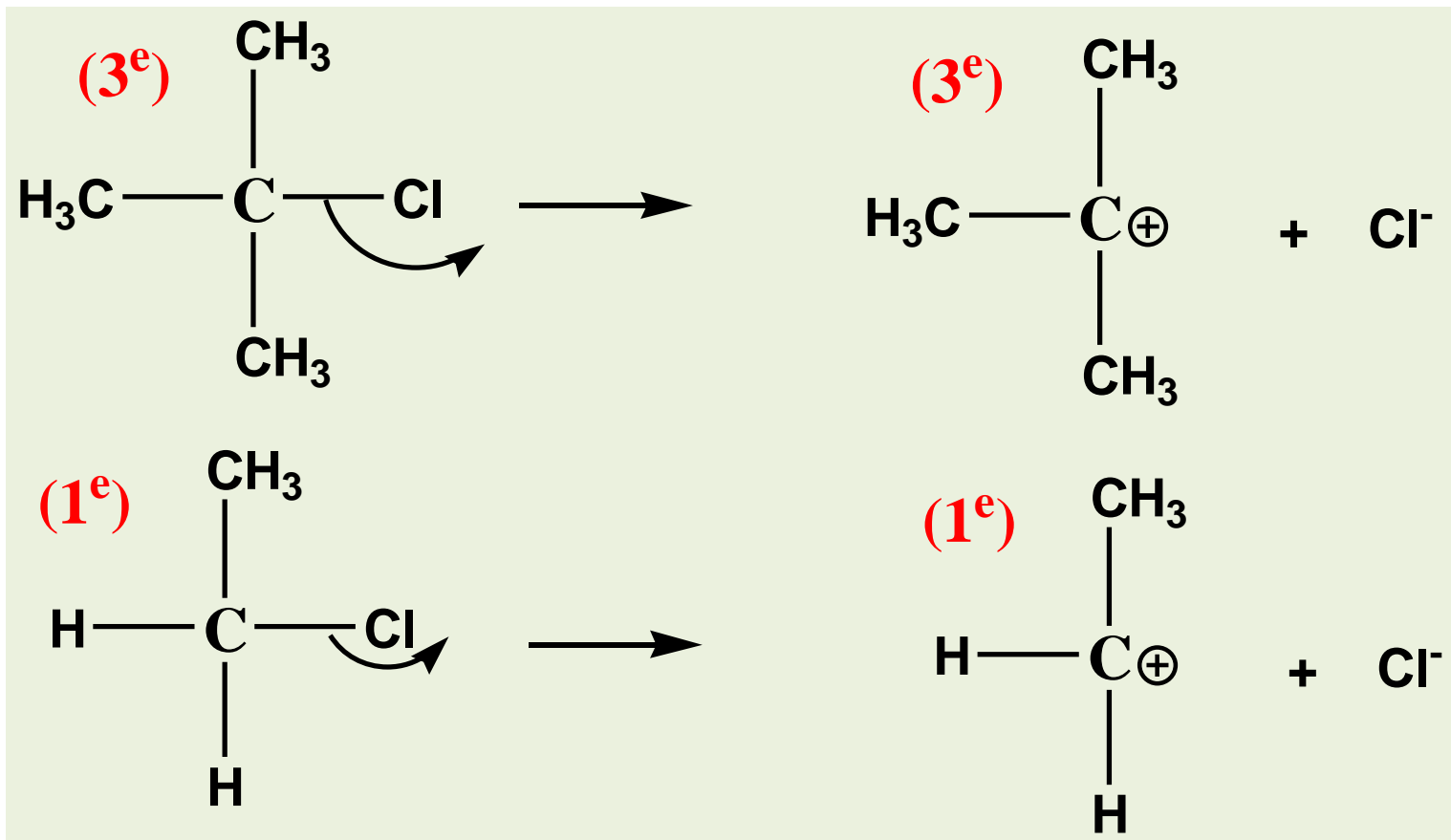
Première étape



Seconde étape

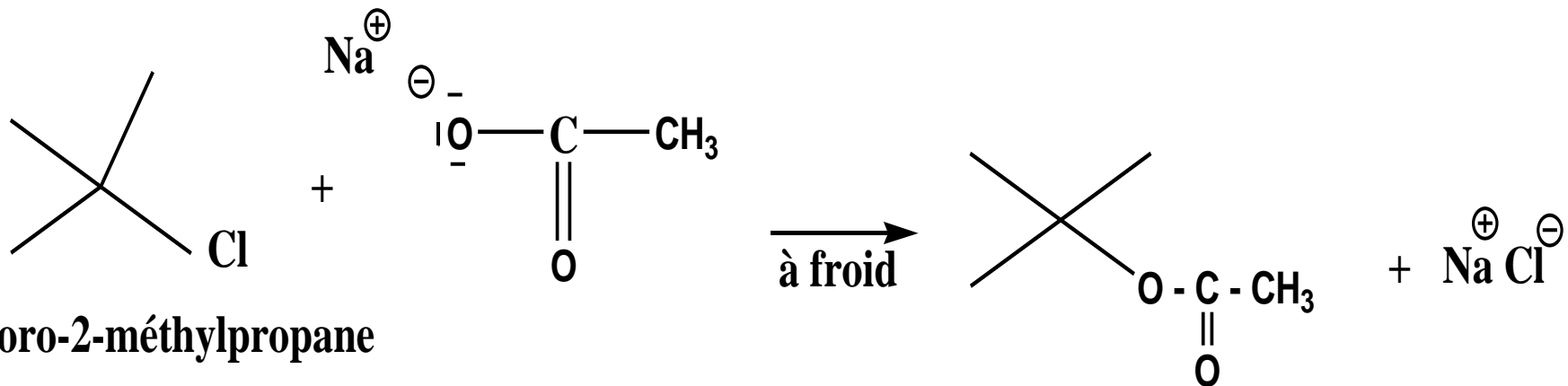


Cinétique d'ordre 1: $v = k [R - X]$



Attention! Réarrangements

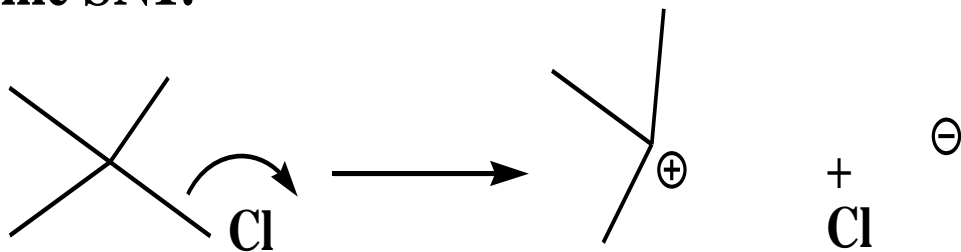
Exemple 1



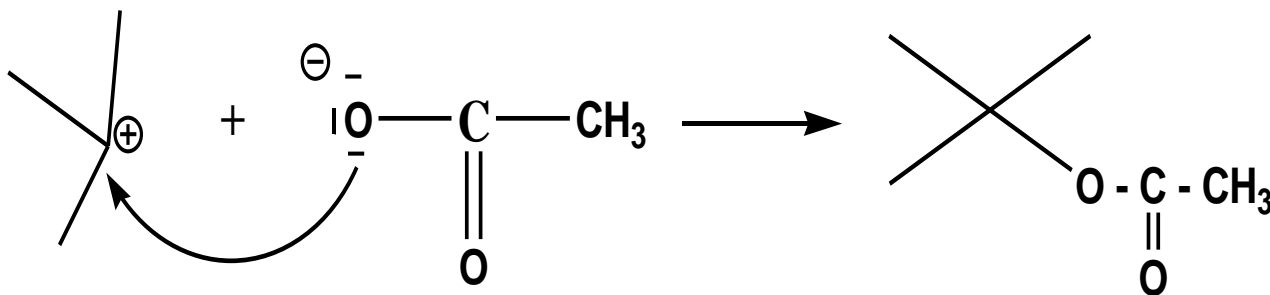
2-chloro-2-méthylpropane

Mécanisme $\text{S}_{\text{N}}1$:

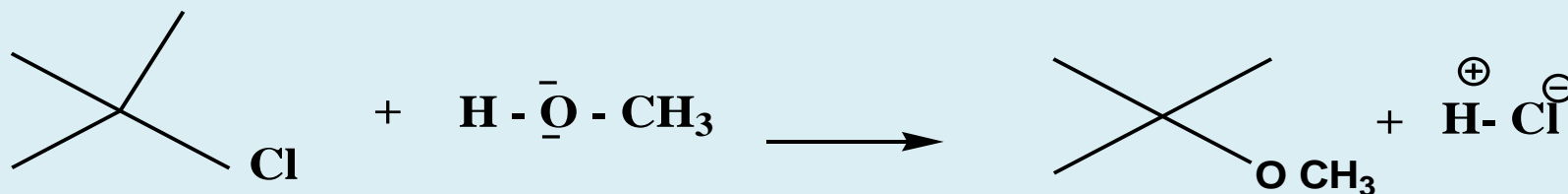
1^e étape:



2^e étape:

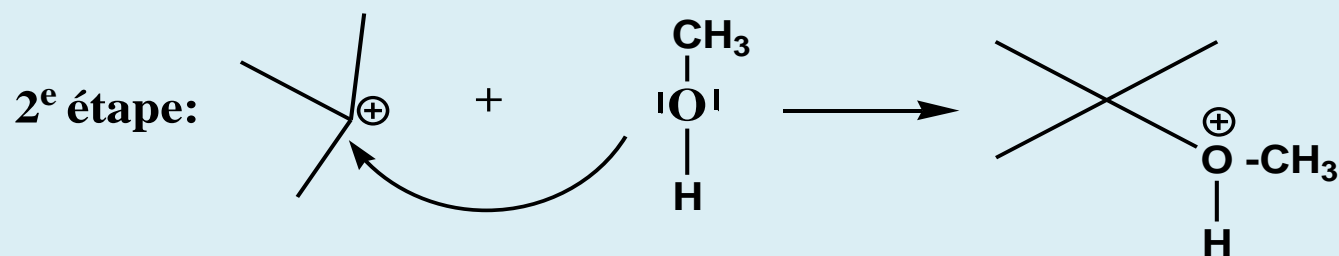
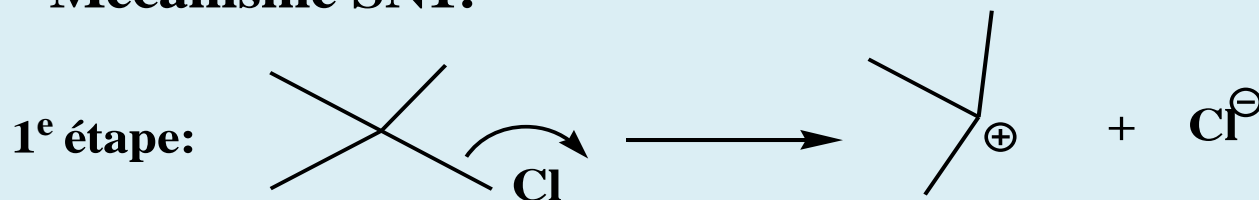


Exemple 2: Solvolyse

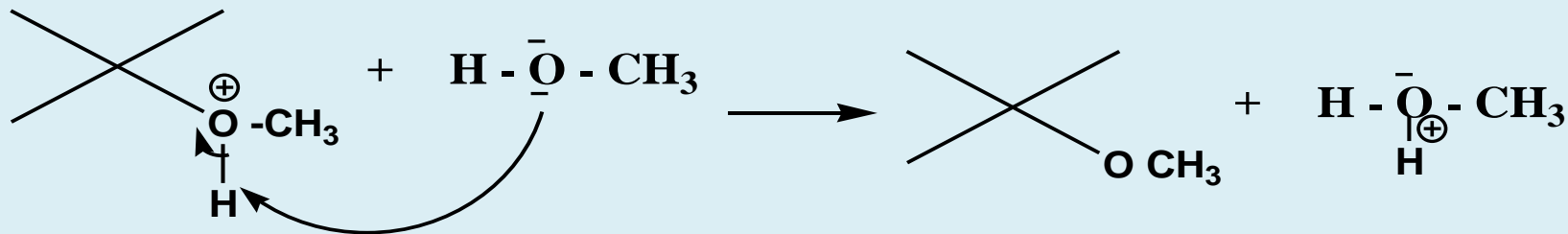


2-chloro-2-méthylpropane

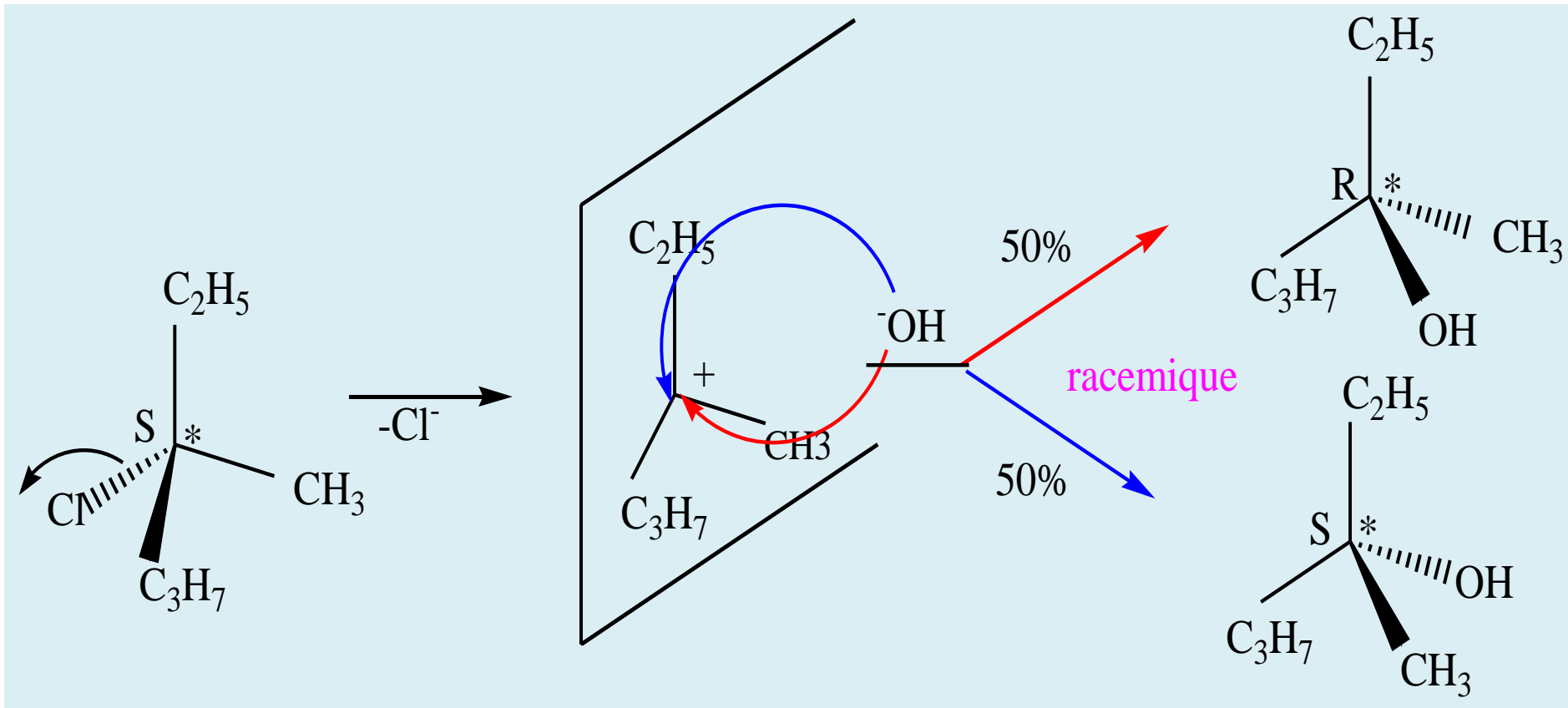
Mécanisme SN1:



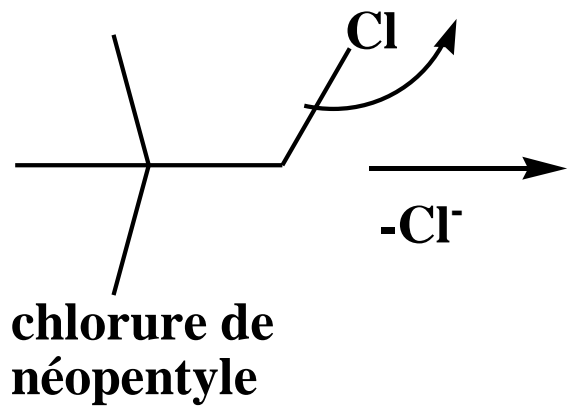
Echange acido/basique



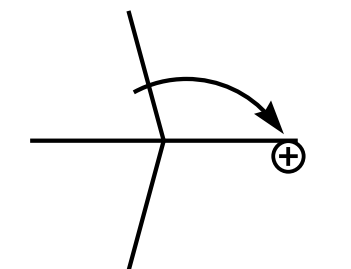
Conséquence stéréochimique: Si la S_N1 est faite sur un centre stéréogène (C^* , par exemple, il y a *racémisation*. La réaction est donc **non stéréospécifique**.



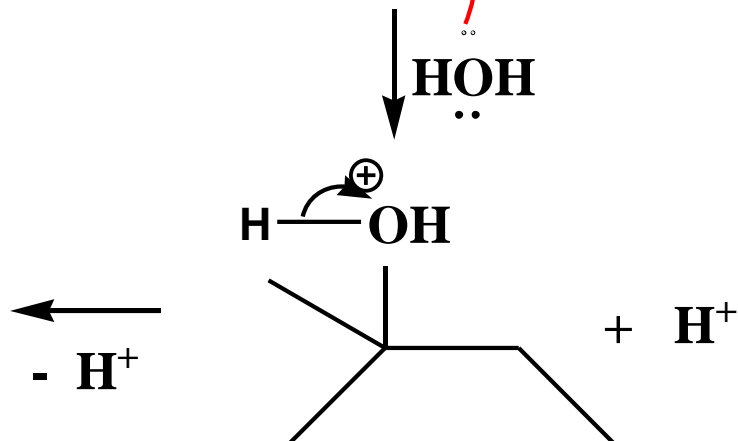
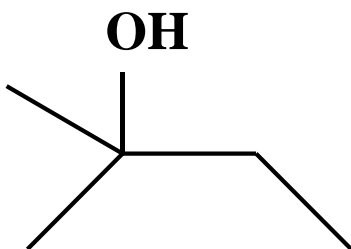
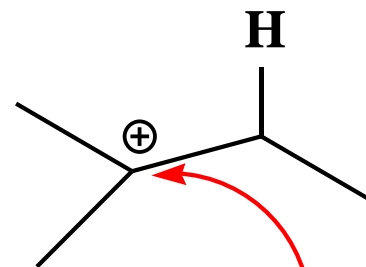
Exemple 1 :



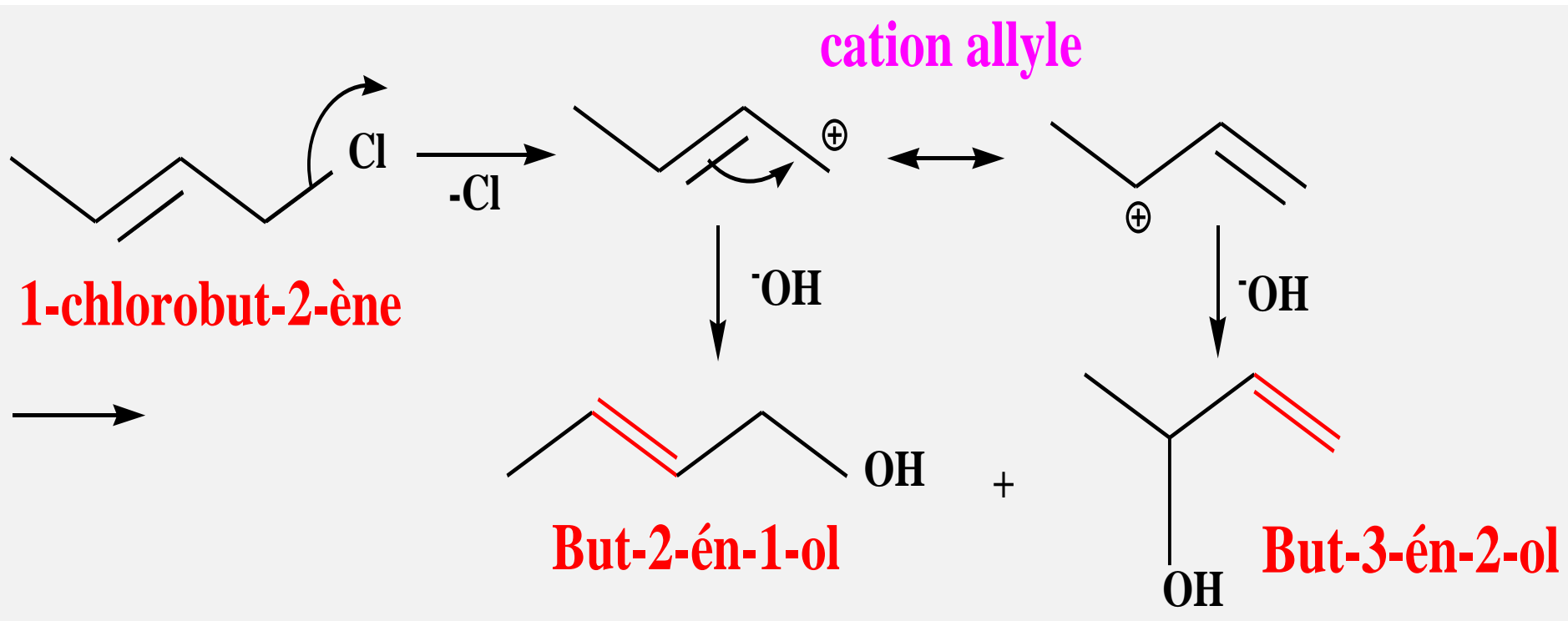
carbocation
primaire



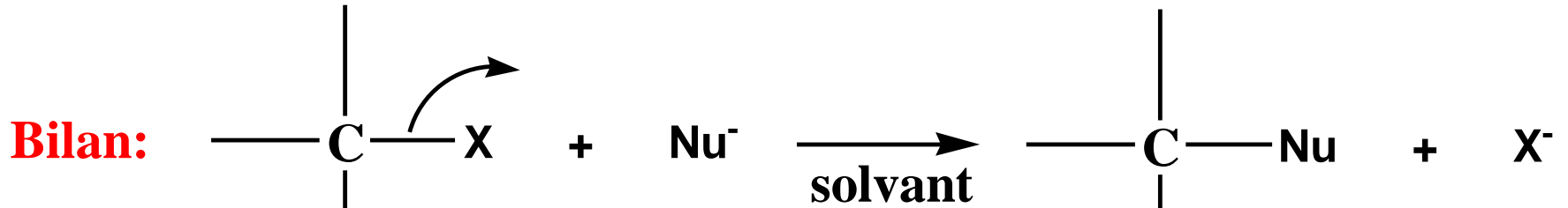
carbocation
tertiaire



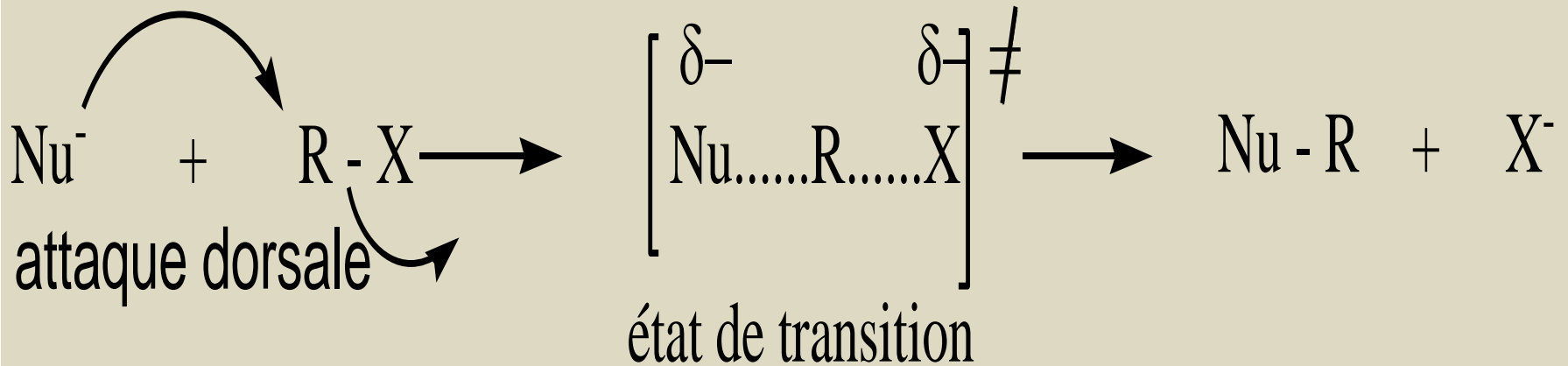
Exemple 2 :



Substitution nucléophile bimoléculaire ou d'ordre 2 (S_N2)



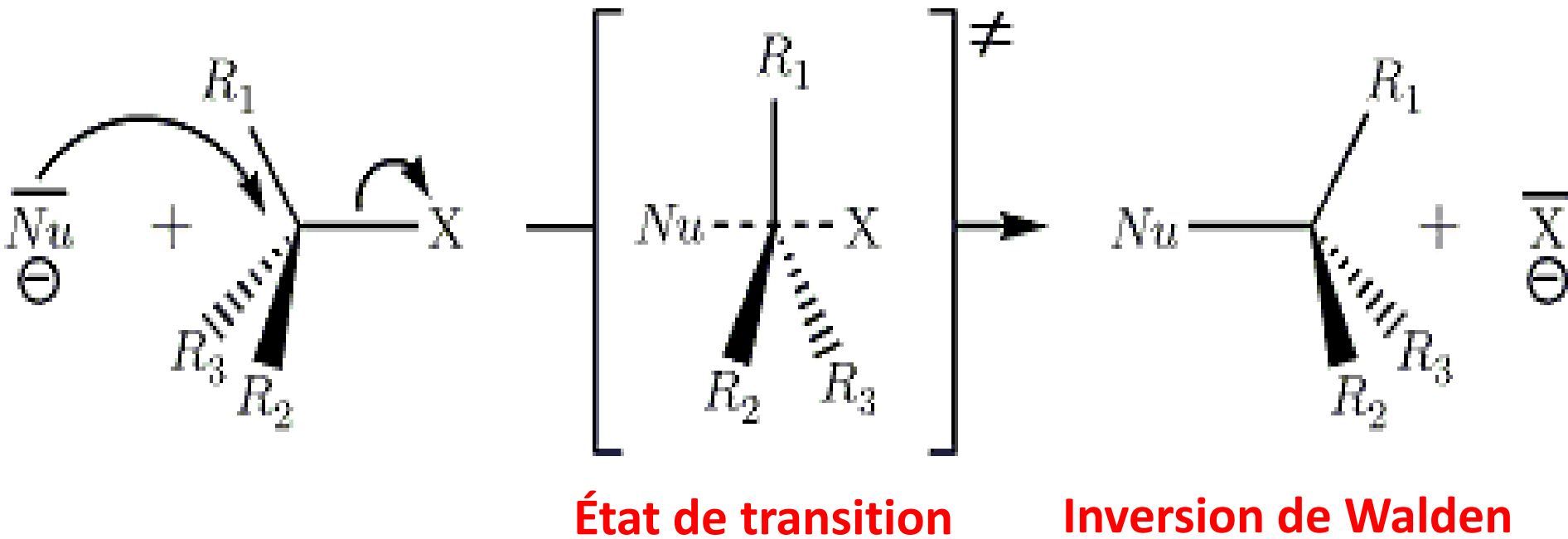
C'est une réaction en un seul « acte concerté ou synchrone ».



cinétique d'ordre 2: $v = k[\text{Nu}][\text{R-X}]$

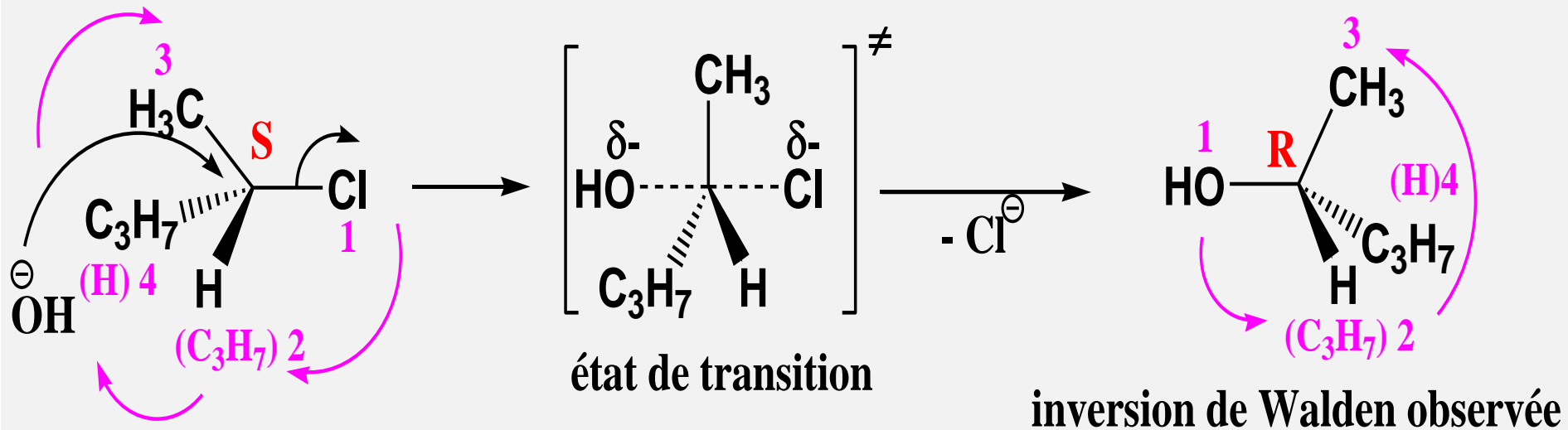
Conséquence stéréochimique: S_N2 stéréospécifique

- Inversion de Walden (effet parapluie) toujours observée.



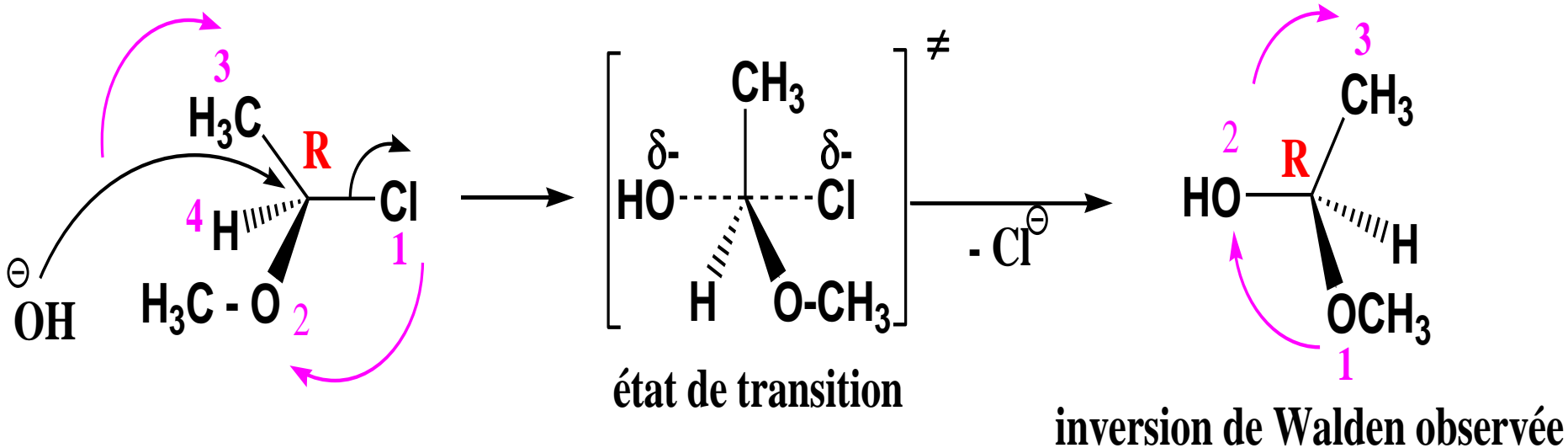
La S_N2 est une réaction stéréospécifique!

Exemple 1



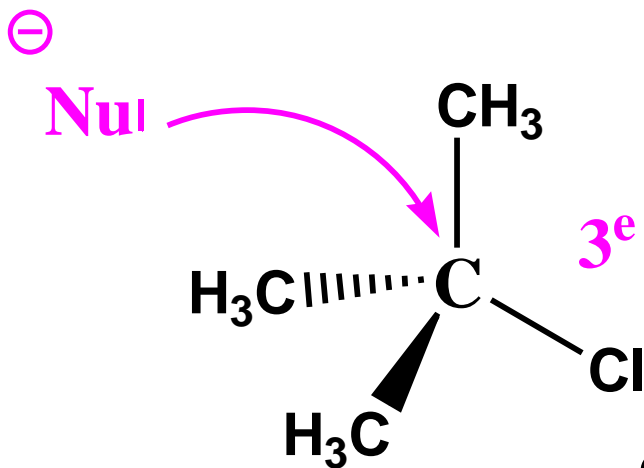
Inversion de configuration absolue de C^* observée

Exemple 2



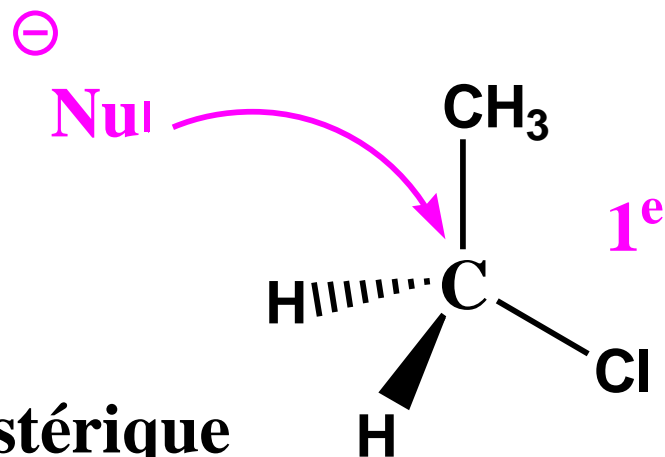
Toutefois, sur un C^* , il peut avoir rétention de configuration absolue ou inversion de configuration absolue si et seulement si l'ordre de priorité des groupes est conservé lors du remplacement du nucléofuge par le nucléophile.

Influence de classe de halogénure d'alkyle sur la vitesse de la SN₂



encombrement stérique

favorable



défavorable

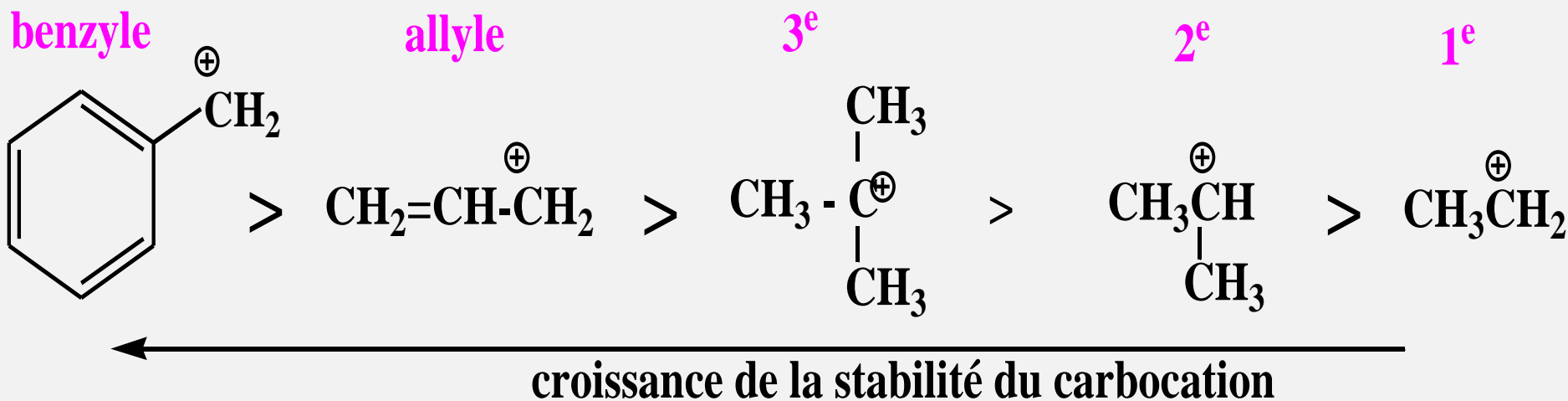


□ Comparaison entre les réactions SN_1 ou SN_2

1. Structure électronique et stérique de l'halogénoalcane

En SN_2 plus la structure du substrat est complexe plus l'approche du Nu^- est difficile et plus la vitesse diminue, donc les **R-X primaires** sont favorables.

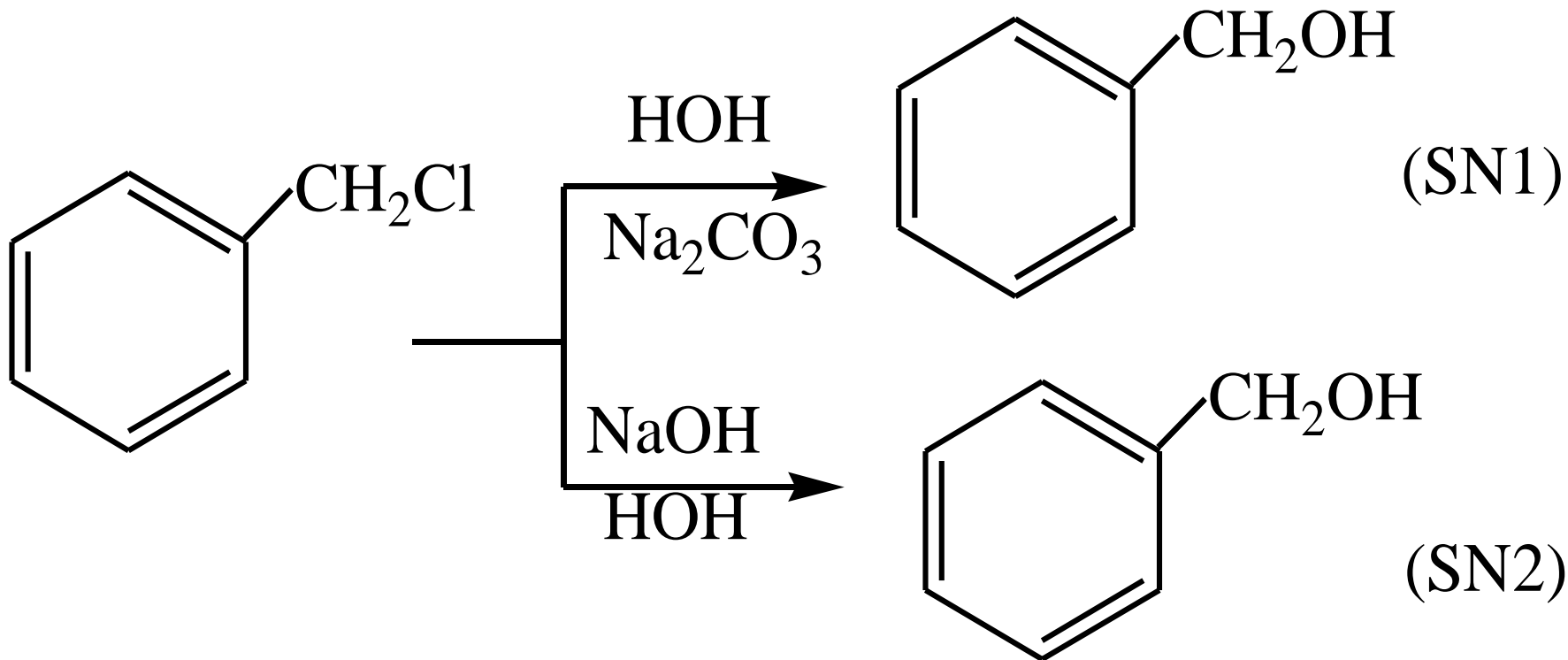
En SN_1 plus le substrat s'ionise facilement pour former un C^+ stable et plus la réaction est facile, donc les **R-X tertiaires** sont favorables.



2. Nature du nucléophile

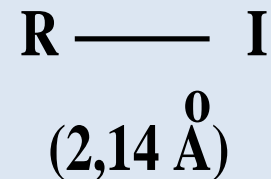
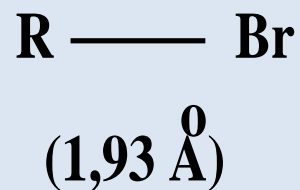
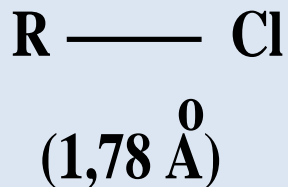
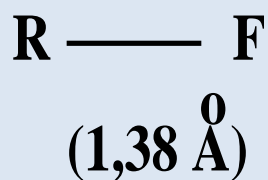
La SN_2 dépend du caractère du Nu^- , plus le Nu^- est fort plus la SN_2 se fait facilement. Tandis que la SN_1 ne dépend pas de la force du Nu^-

1)



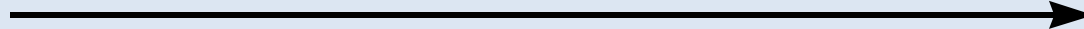
3. Nature du nucléofuge

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

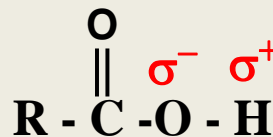
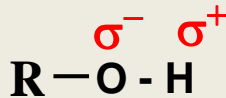
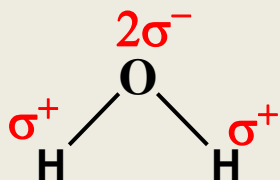


Ordre croissant de réactivité

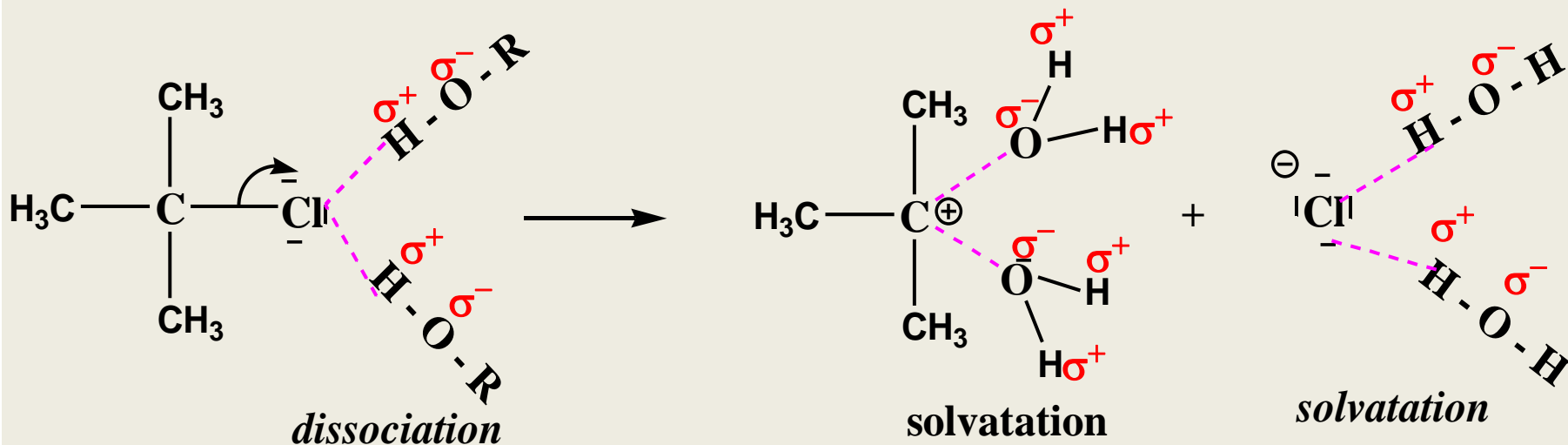
plus réactif
la liaison moins
solide

4. Influence de la nature du solvants sur la vitesse des SN1/ SN2

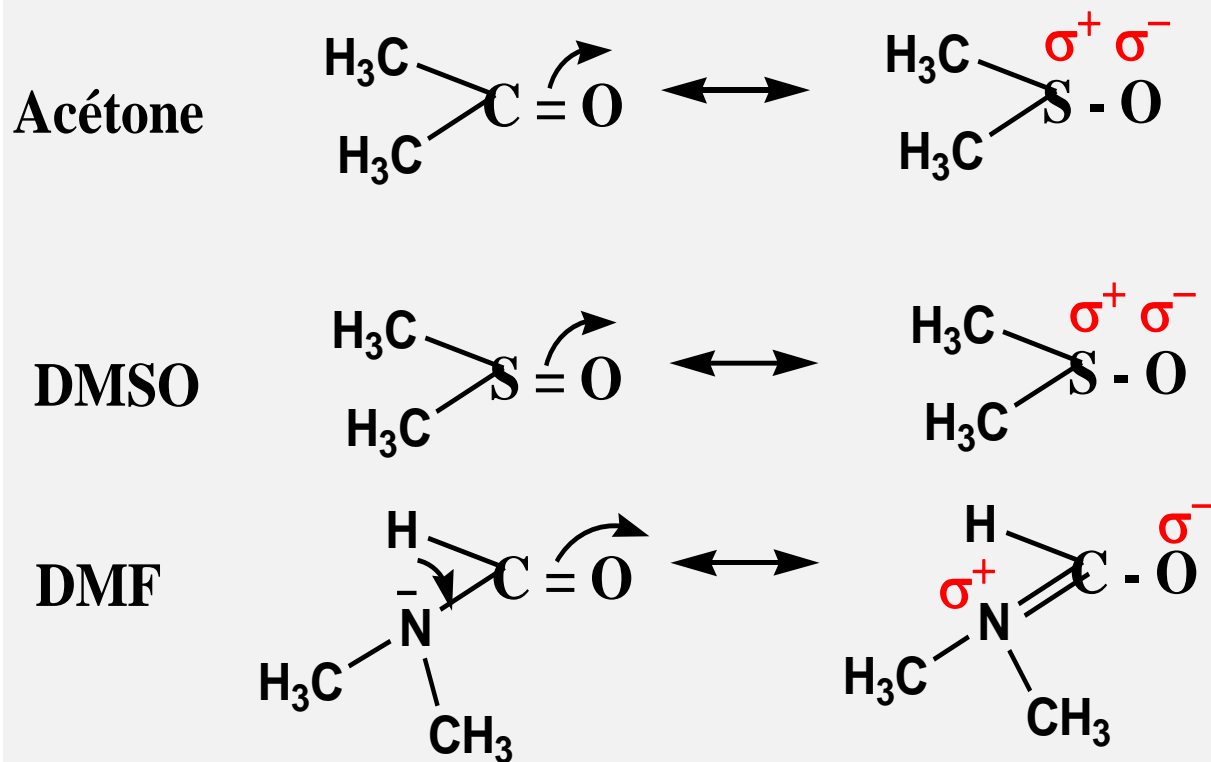
Solvant polaire protique



Favorise la SN₁



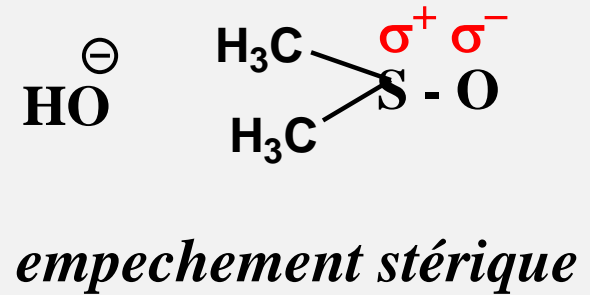
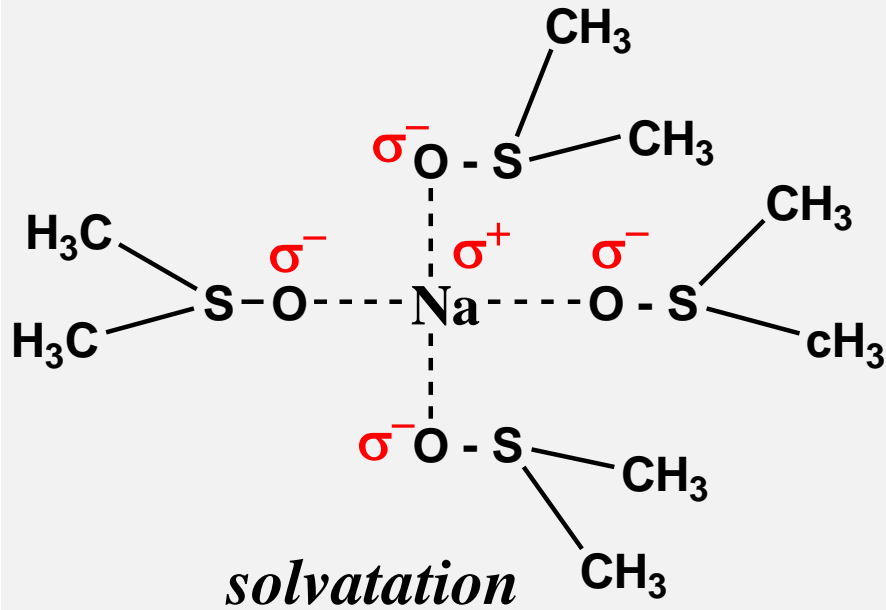
Solvant polaire aprotique



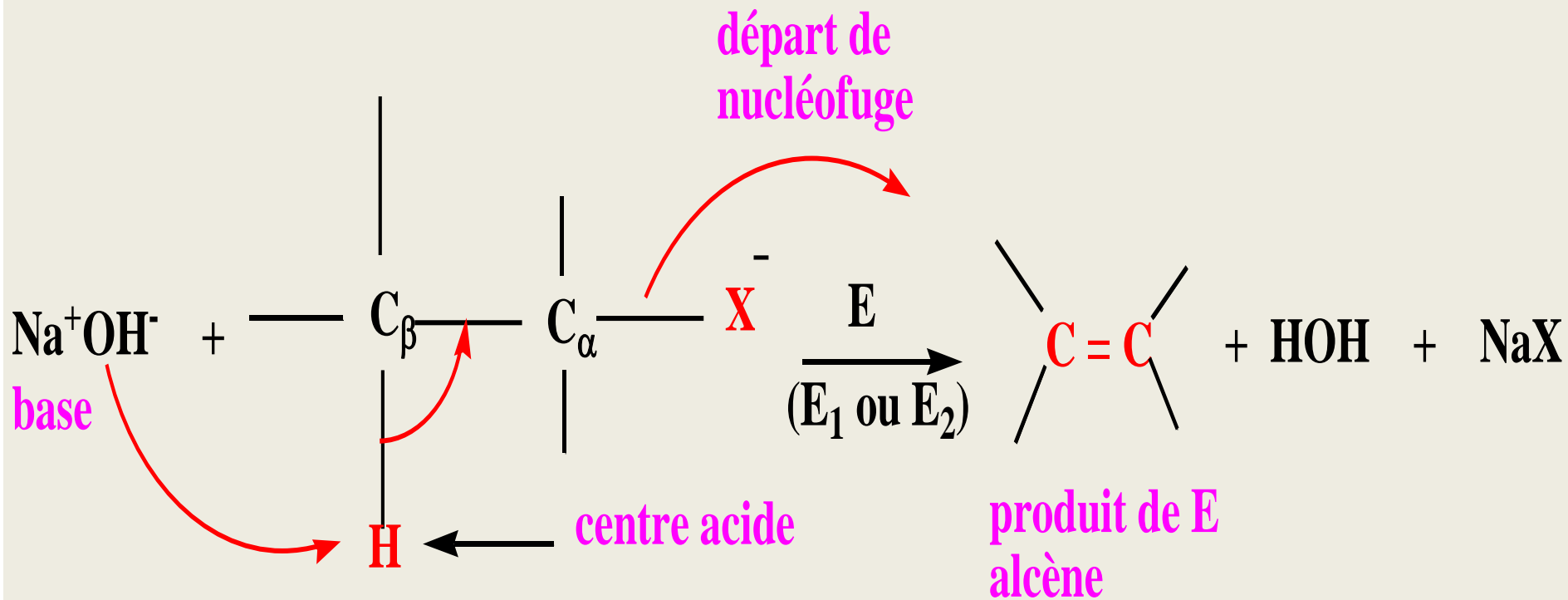
Favorisent la S_N2

La S_N2 est favorisée par un solvant aprotique car il augmente la nucléophilie du Nu^-

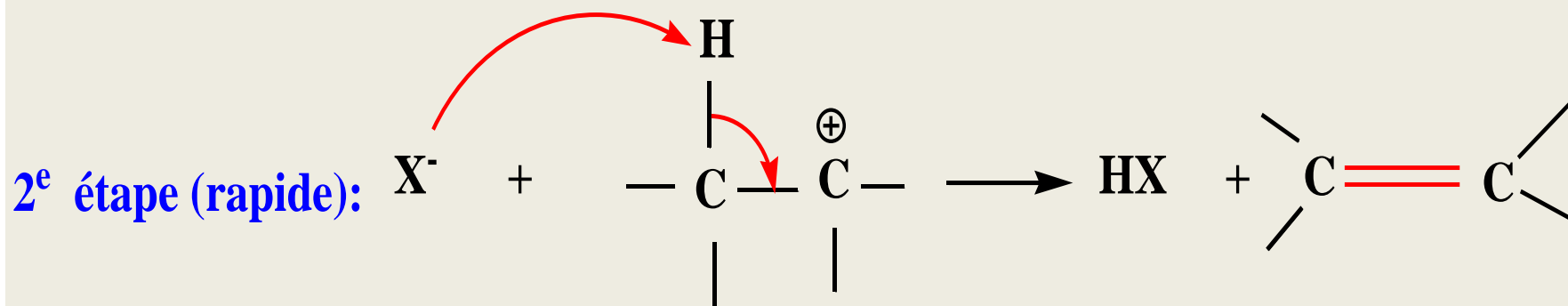
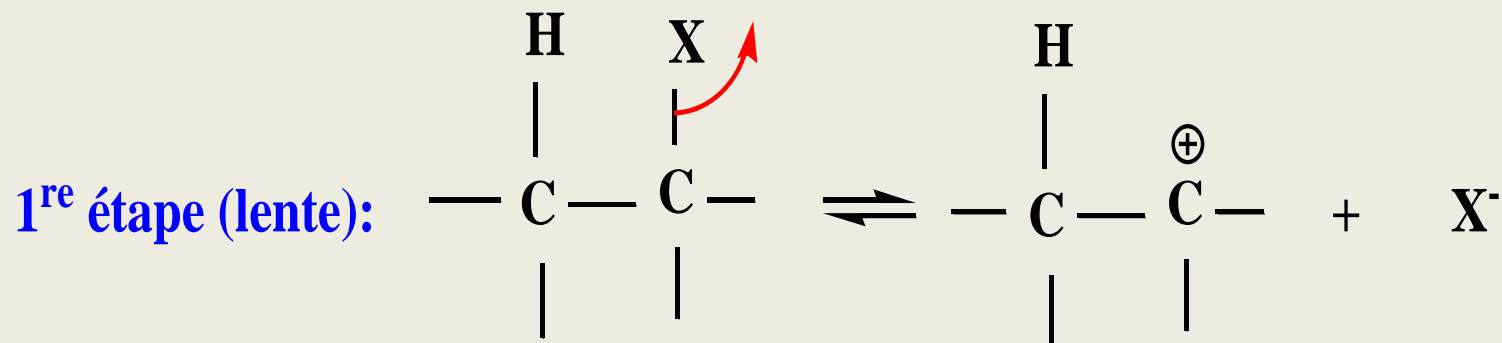
Réactif: (Na⁺ OH⁻)



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

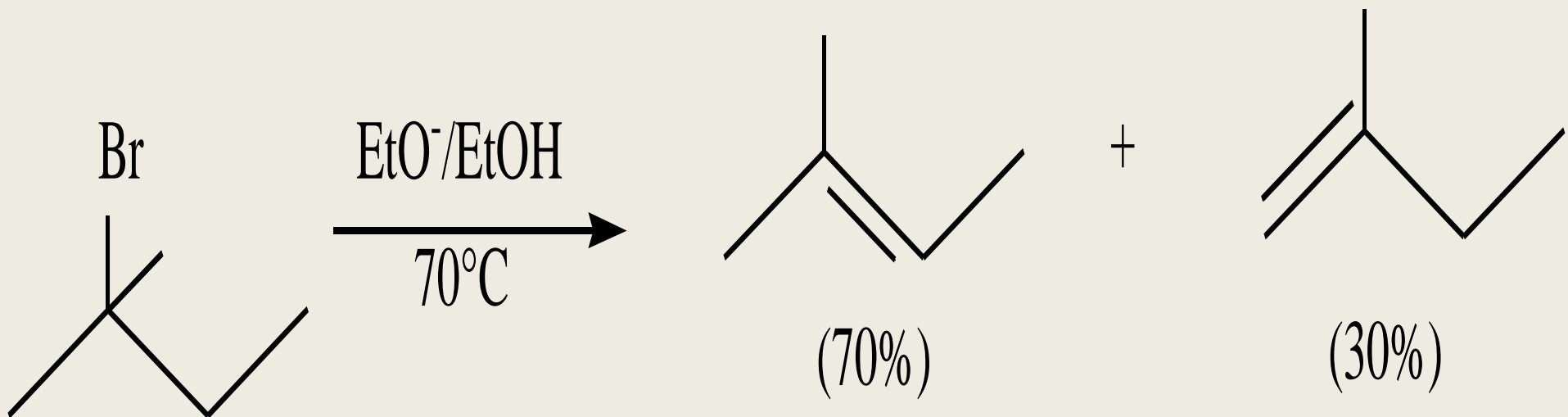


○ Elimination monomoléculaire ou d'ordre 1 (E1)

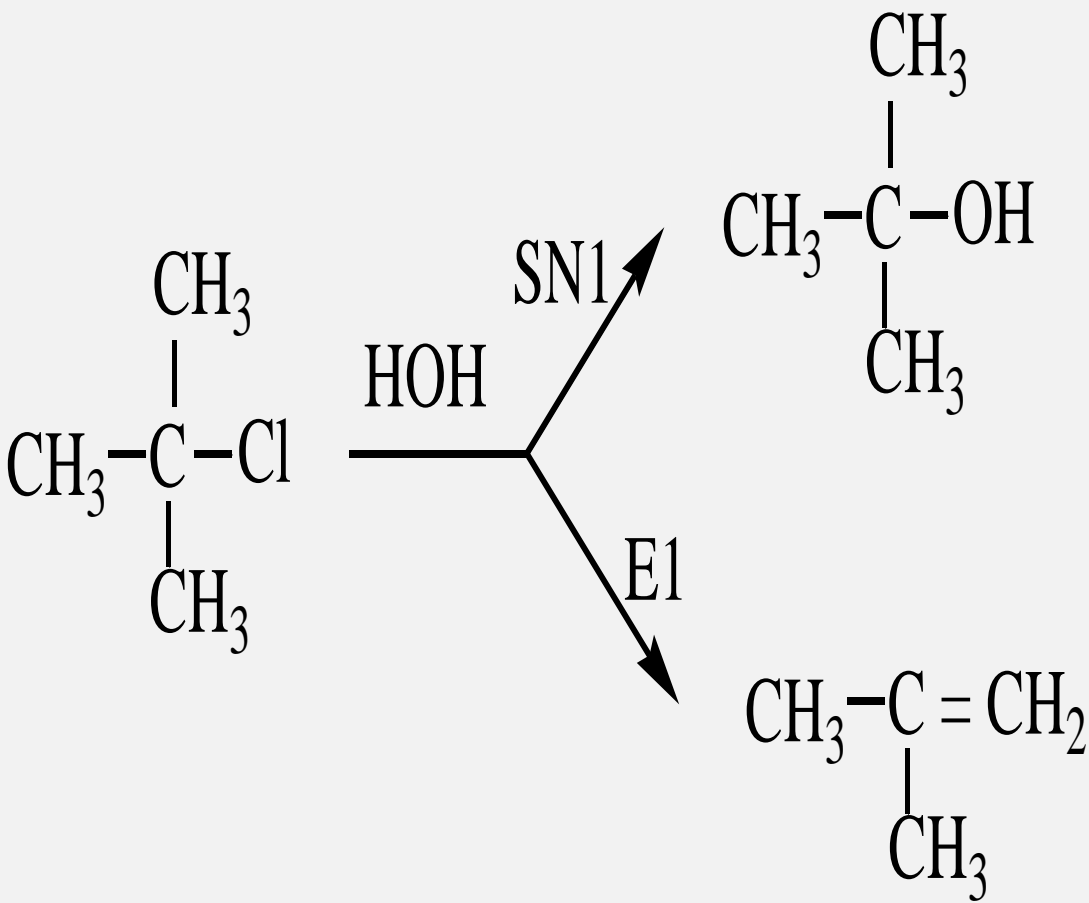


Cinétique d'ordre 1: $v = k [\text{R} - \text{X}]$

Cette réaction est **régiosélective**. Si la C=C peut se former en 2 positions, elle se formera préférentiellement avec le C le plus substitué: c'est la **règle de Zaytsev**.



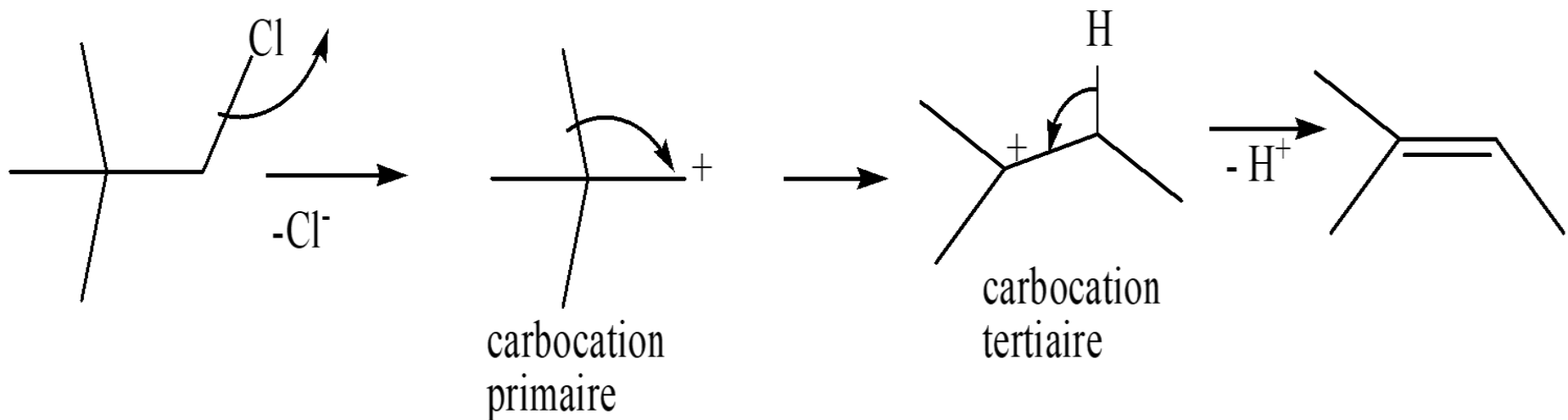
La E1 se passe dans des conditions de température plus rigoureuses que la SN₁



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

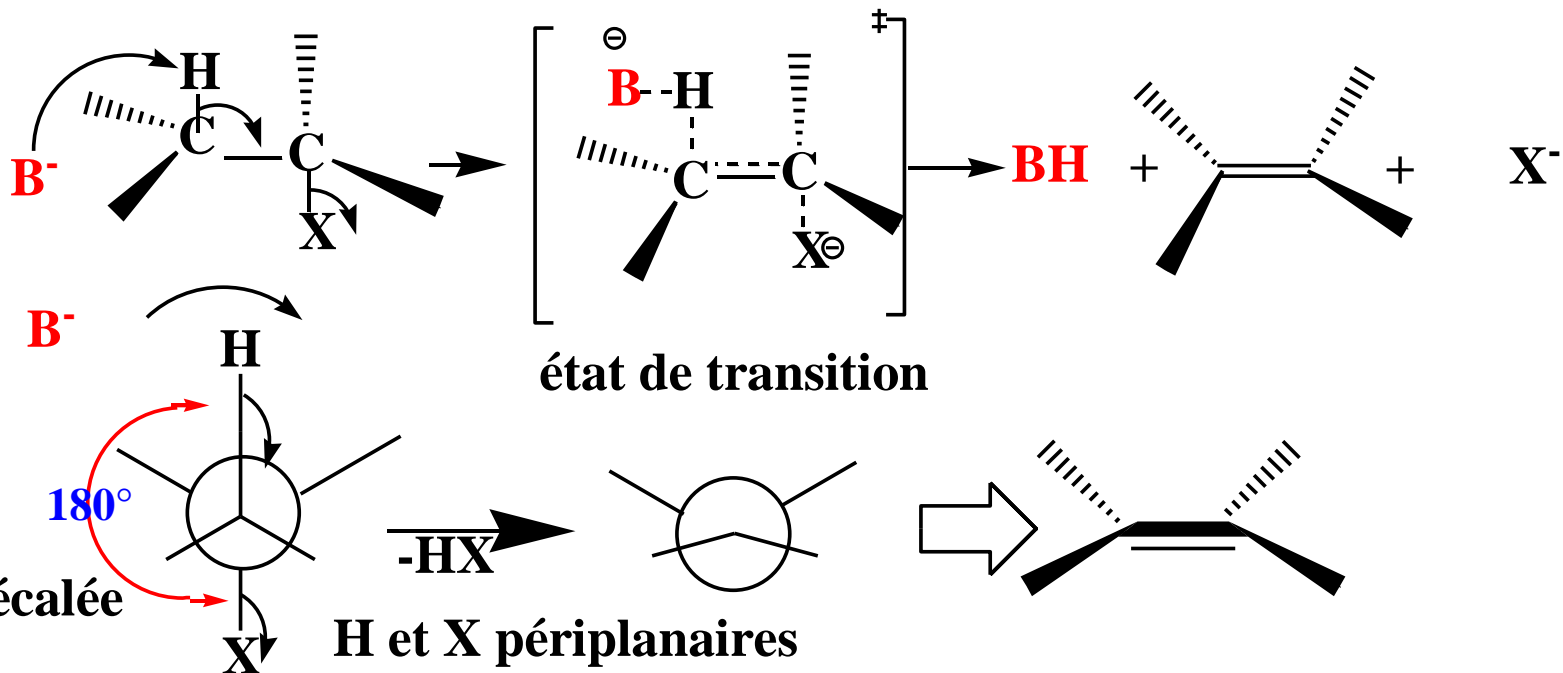
Hormis les températures élevées, la **E1** est favorisée par les mêmes facteurs qui favorisent la **SN1**. Elle est donc facilitée

- Lorsque le carbocation est stabilisé (par +I et +M);
- Lorsque l'halogénure est un bon nucléofuge ($I > Br > Cl$)
- Dans les solvants protiques
- Tout comme en SN1, en E1 le carbocation (**C⁺**) **formé** peut se réarranger pour se stabiliser davantage avant la formation du produit d'élimination.



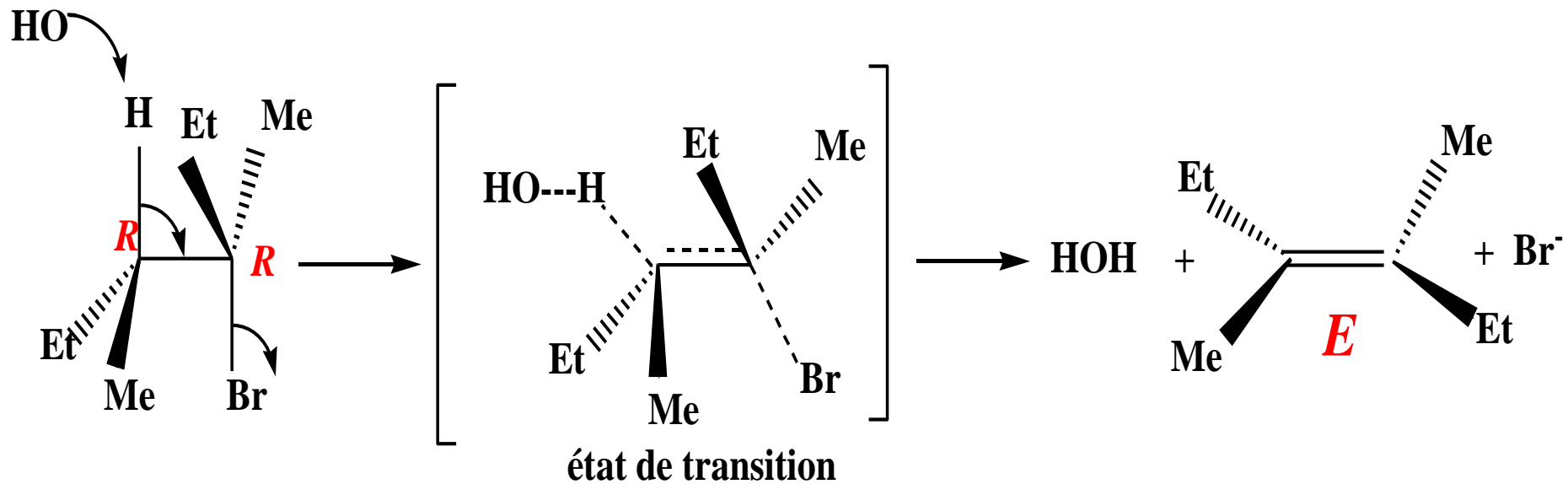
○ Elimination bimoléculaire ou d'ordre 2 (E2)

Elle se réalise en seule étape concertée. C'est une **trans-E** (ou **E-anti**) stéréospécifique.



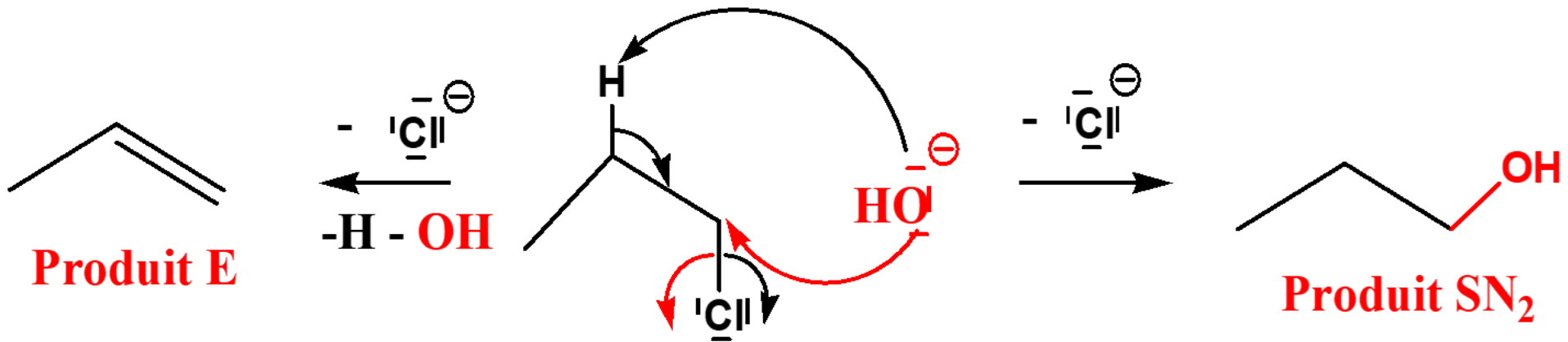
cinétique d'ordre 2: $v = k [B^-] [R-X]$

La E2 est **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

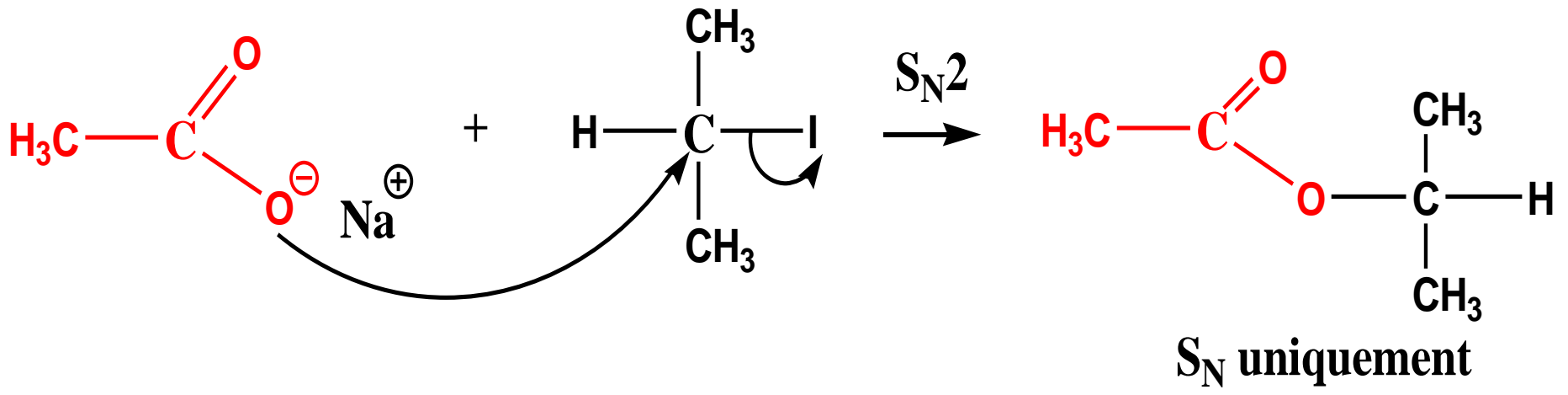
Les réactions d'E et de SN sont compétitives. En règle générale, on obtient en fonction des conditions opératoires, l'E (ou la SN) avec en plus un produit issu de la réaction de SN (ou d'E).



Facteurs influençant la proportion E/SN

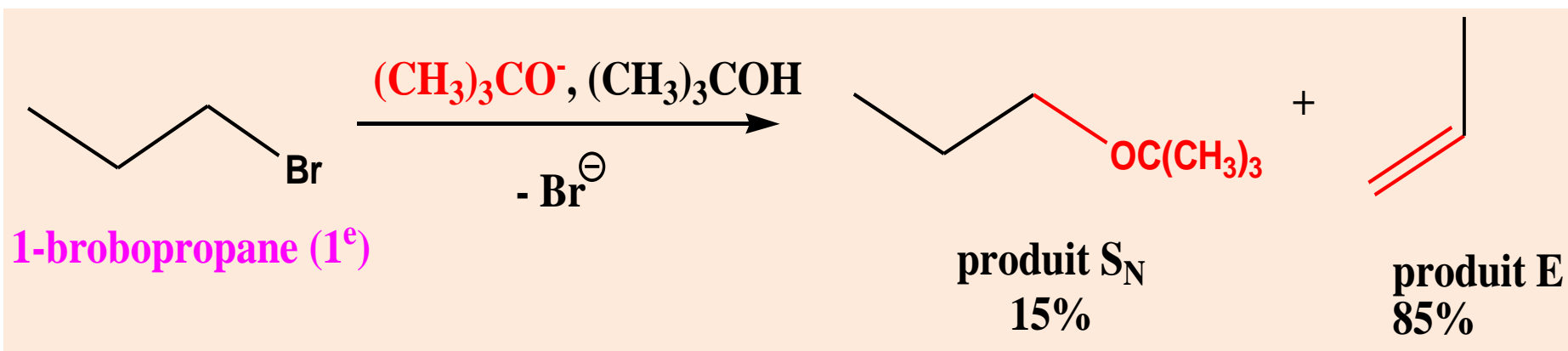
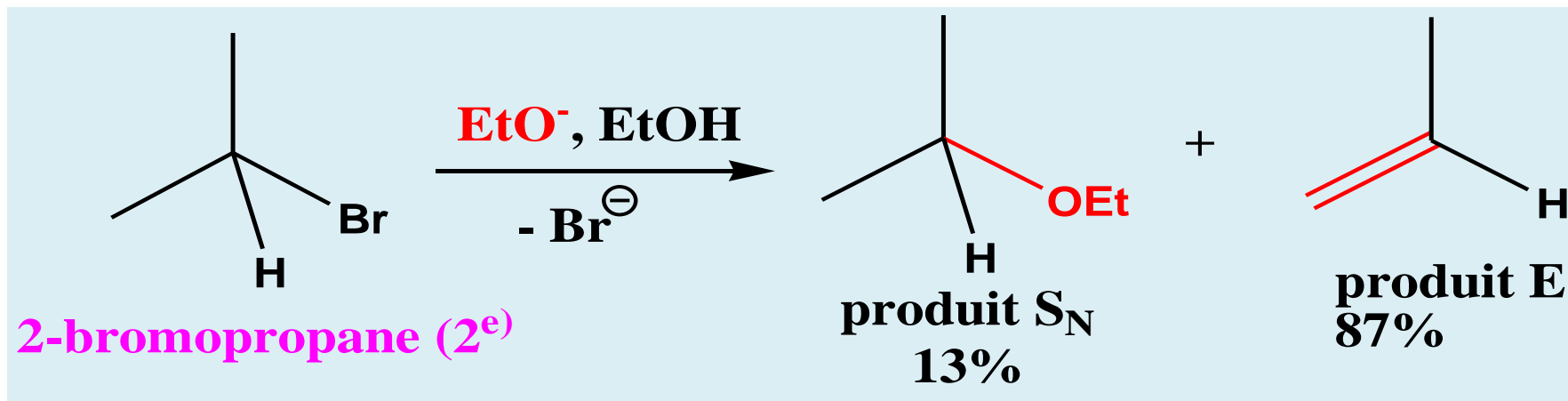
1. La nature du réactif

- Cas de Nu- puissant et faiblement basique:

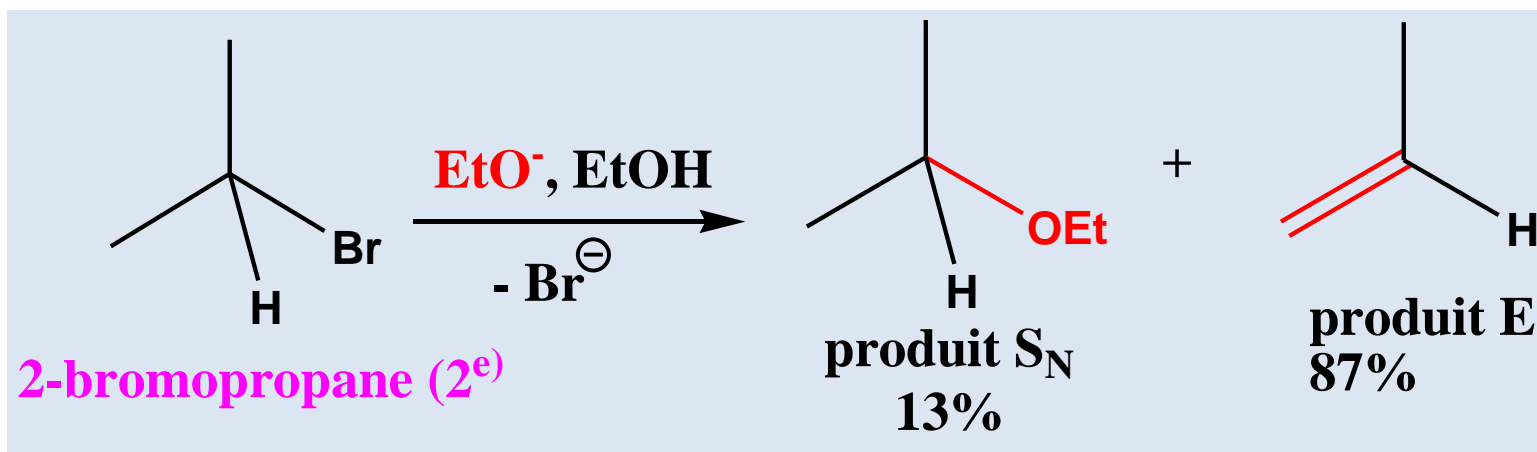
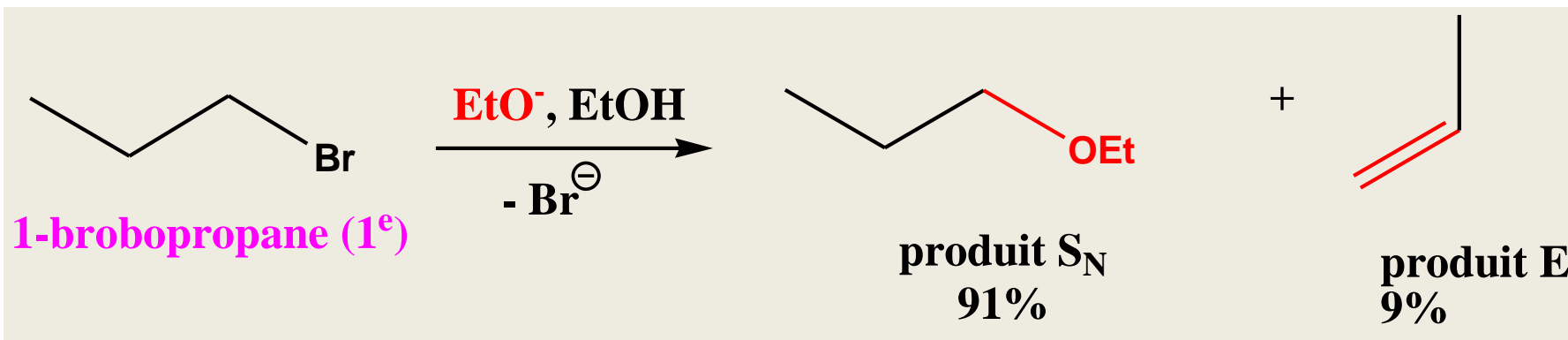


Quelques exemples de Nu- puissants et faiblement basiques: **I-**, **Br-**, **RCOO-**, **RS-**, **N₃-**, **NC-**

- Cas de Nu- basique:



2. La nature du substrat



En résumé: Influence du réactif (Nu/base)

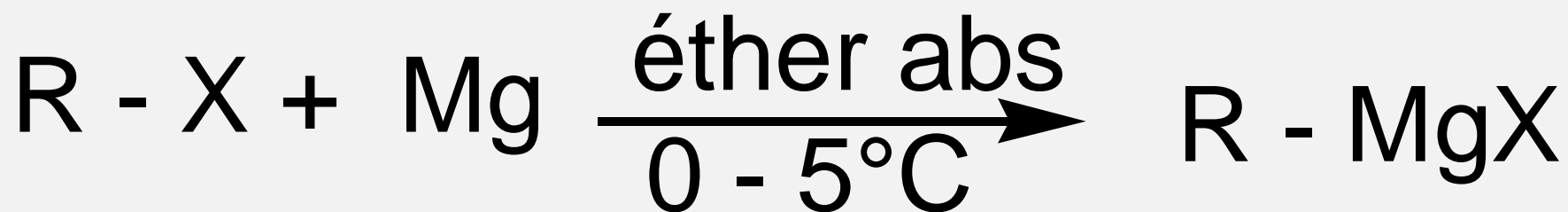
R-X	Nu faible	Nu puissant faiblement basique	Nu basique peu encombré	Nu basique encombré
1^{aire}	Pas de réaction	S_N2	S_N2 (chaîne linéaire) S_N2, E2 (chaîne ramifiée)	E2
2^{aire}	S_N1, E1	S_N2	E2	E2
3^{aire}	S_N1, E1	S_N1, E1	E2	E2

Organomagnésiens mixtes ou réactifs de GRIGNARD (R-MgX)

Formule générale: R-MgX (X= Cl, Br, I)

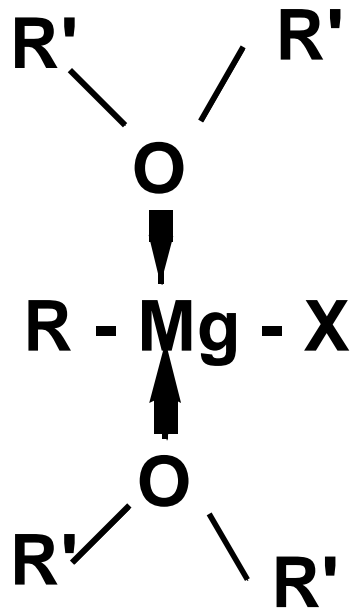
R-MgX n'existent pas à l'état naturel.

- Préparation: synthèse magnésienne



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

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



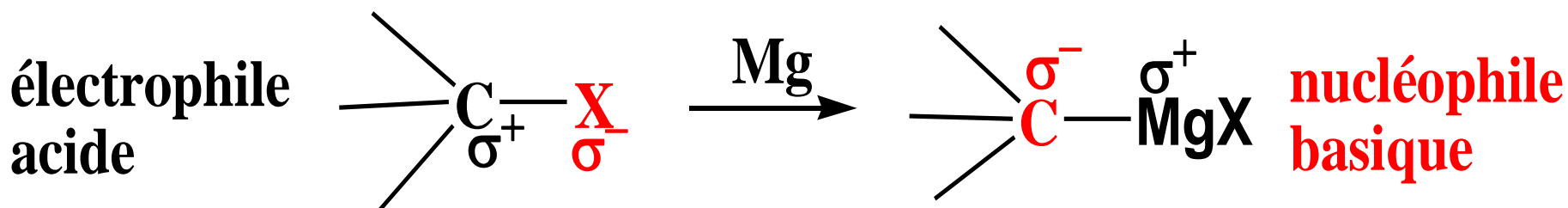
On utilise plus souvent l'ether ordinaire: Et - O - Et

Un équilibre peut se créer entre RMgX et RMgR dépendant de la T° et du solvant au cours de la synthèse de l'organomagnésien : **"équilibre de Shlenk"**



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

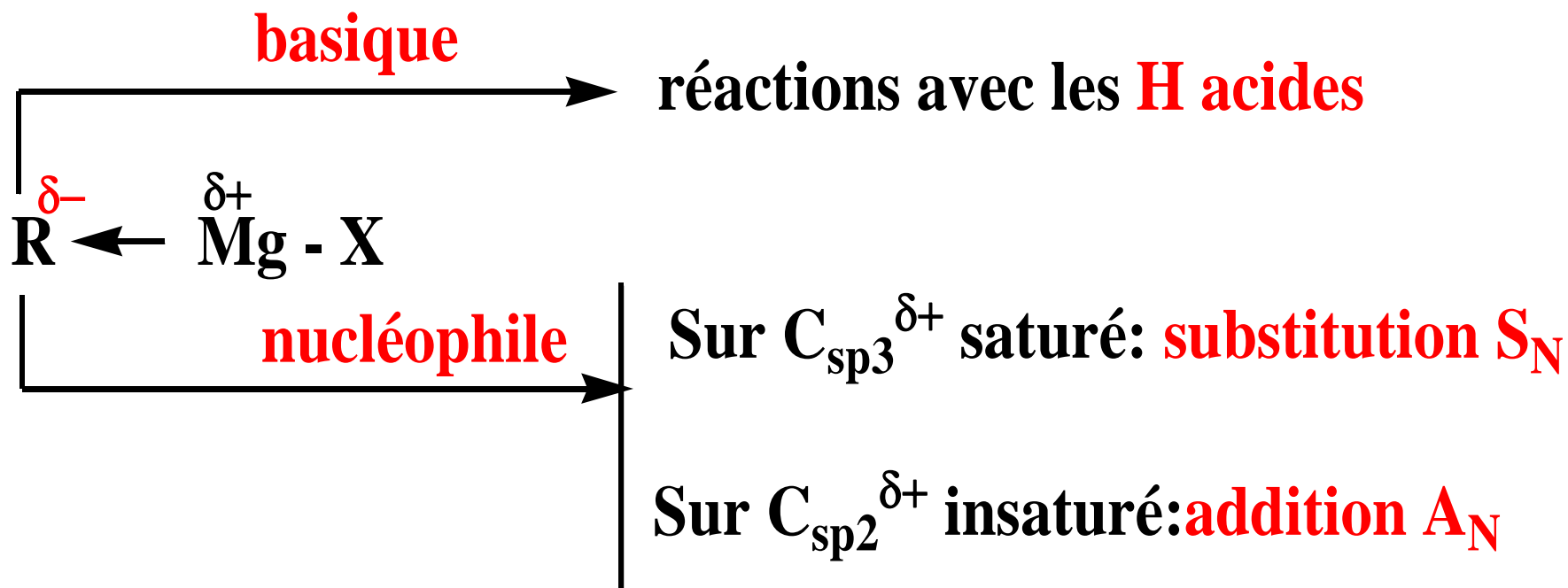
Polarisation de la liaison C-Mg



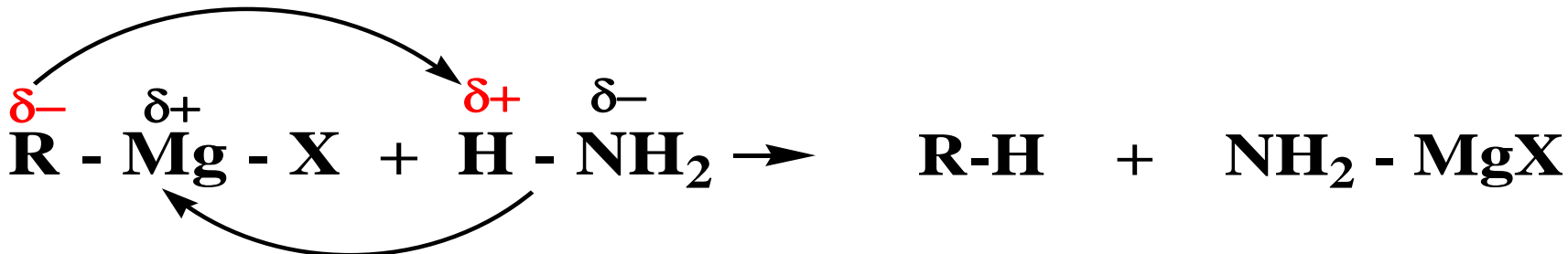
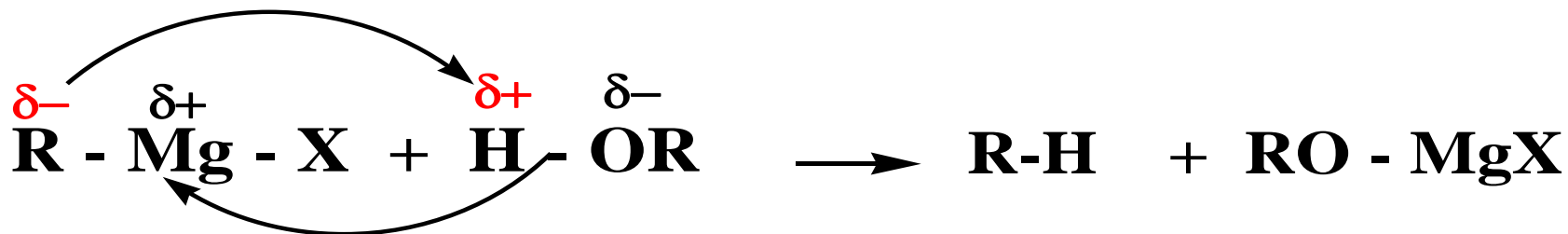
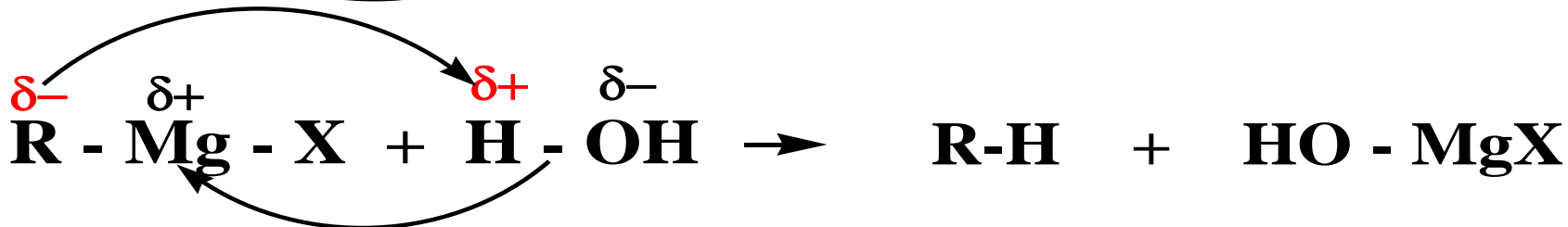
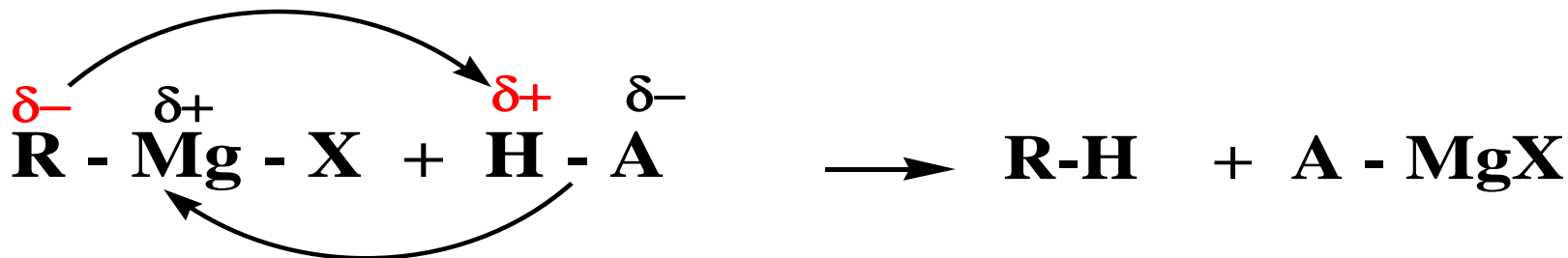
On constate une inversion de polarité encore appelée *Umpolung* qui va déterminer sa réactivité

Réactivité

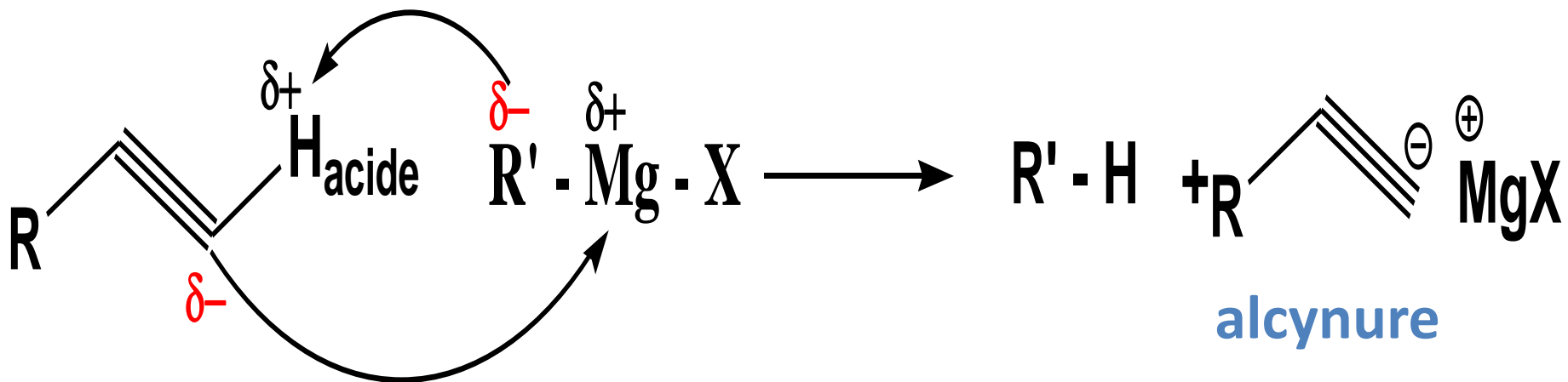
$R^- Mg^+ X =$ carbanion (base de Lewis)



☐ Réactions avec les composés à H acide en tant que des bases fortes (Pas d'intérêt)



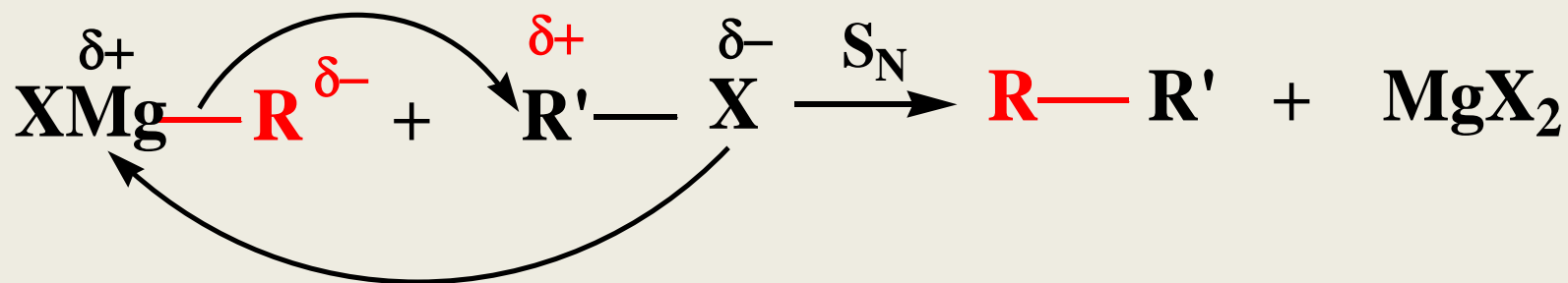
▪ Intérêt en synthèse organique avec alcynes
vrais car formation nouveaux organomagnésiens
acétyléniques



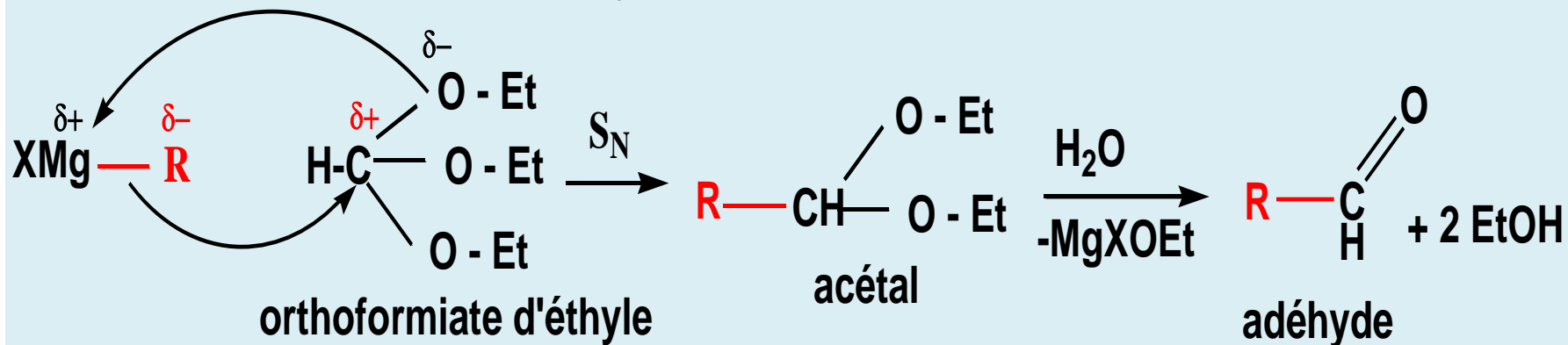
☐ Réactions avec les composés à C électrophile en tant que des nucléophiles puissantes

• Réactions de S_N

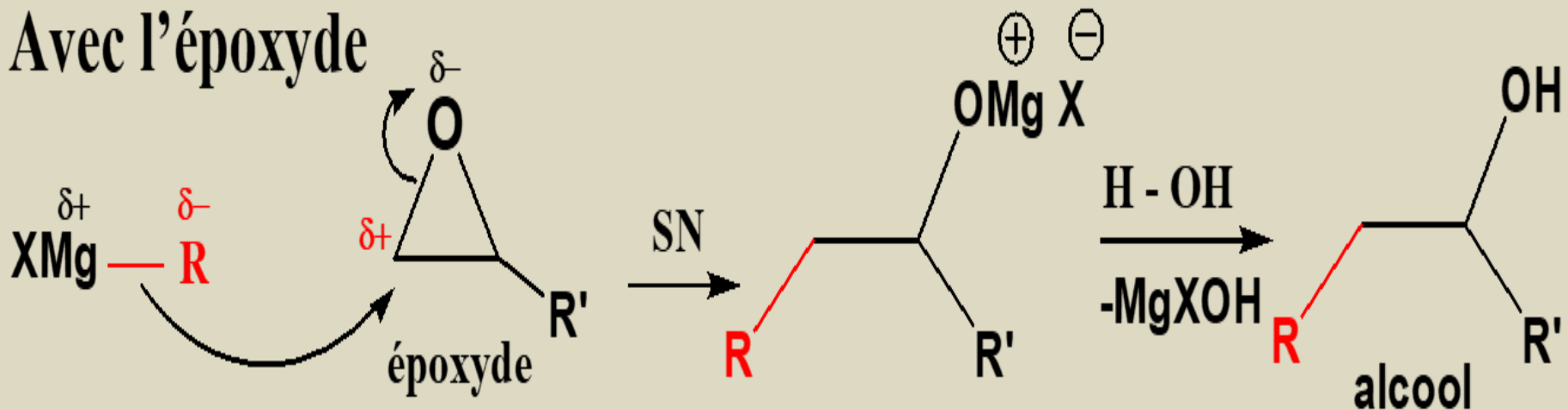
- Avec les dérivés halogénés



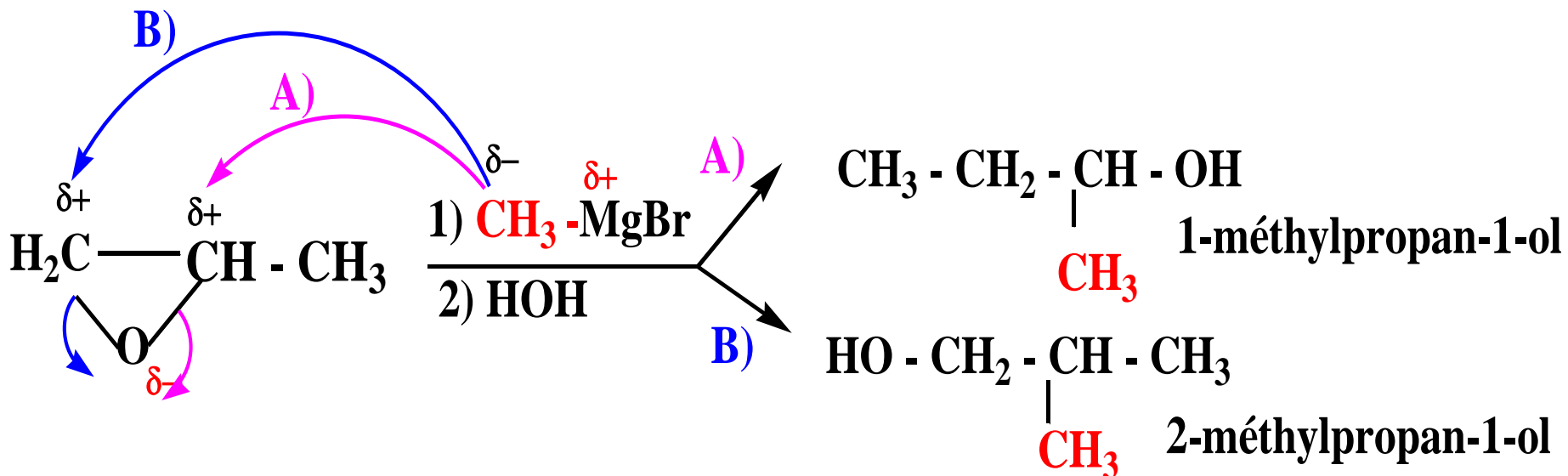
- Avec l'orthoformiate d'éthyle



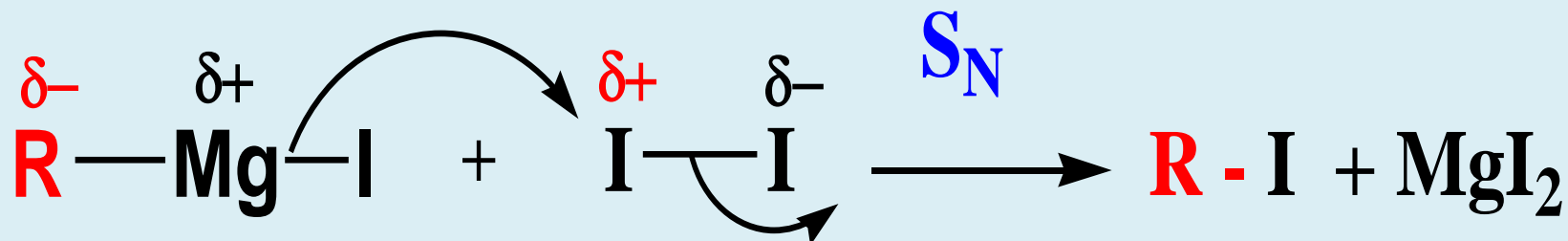
- Avec l'époxyde



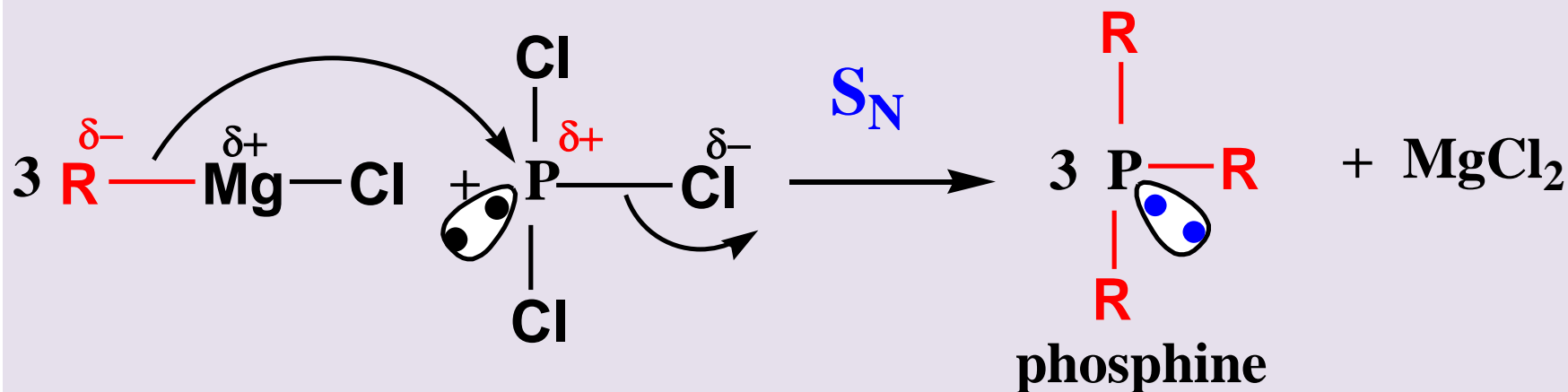
Réaction est **régiosélective**



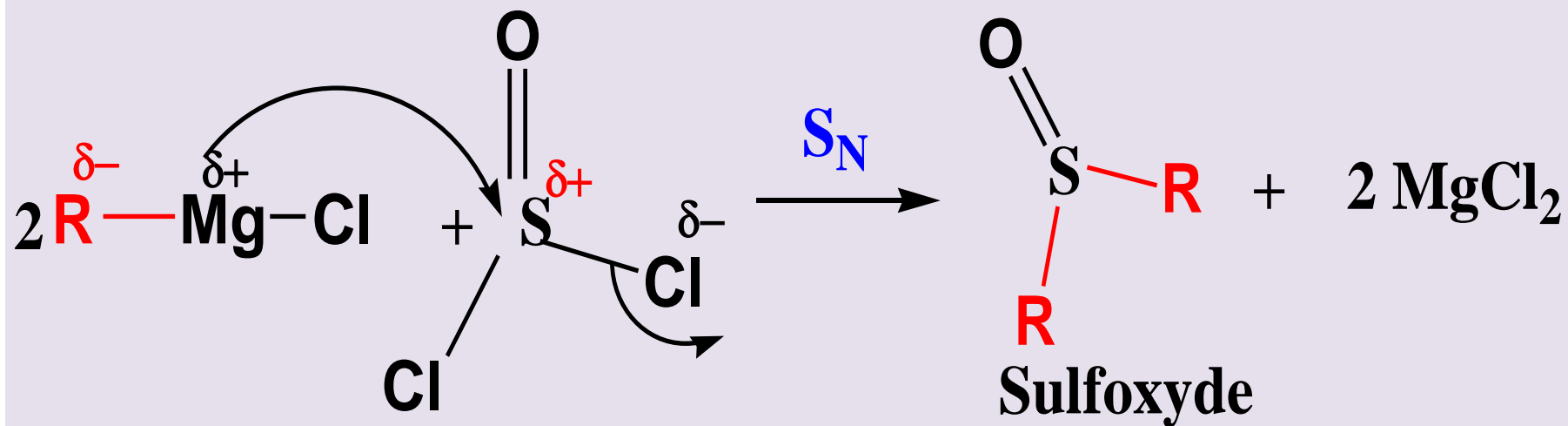
- Avec les halogènes



- Avec le PCl_3 (Trichlorure de phosphore)

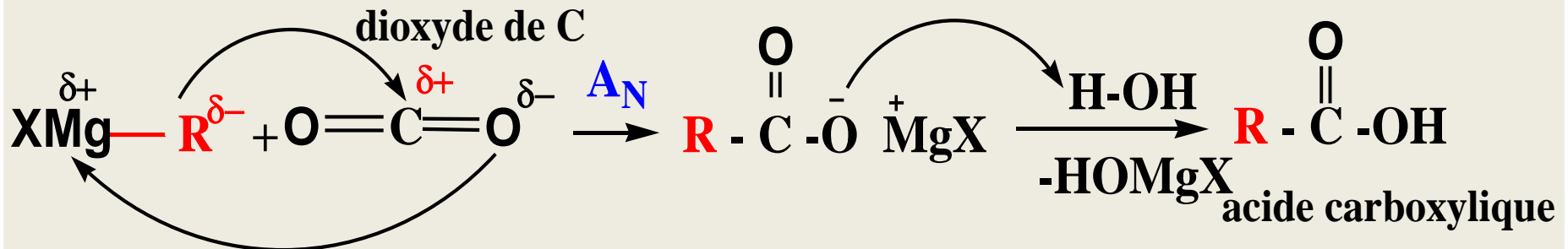
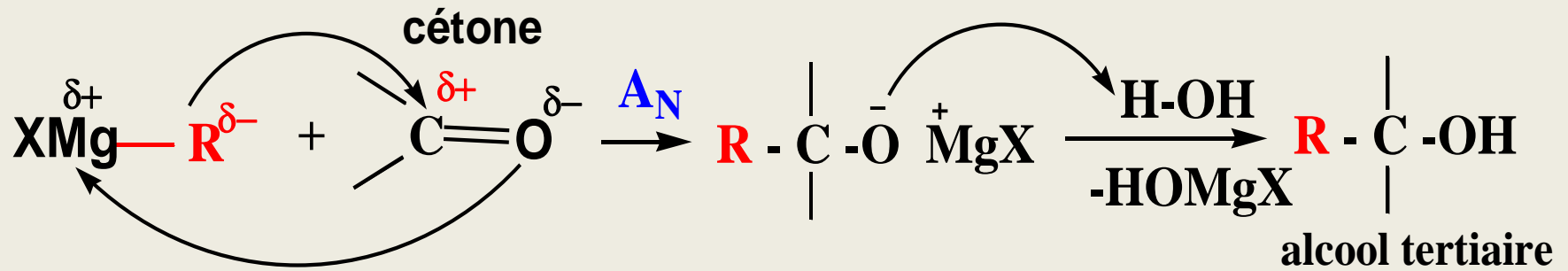
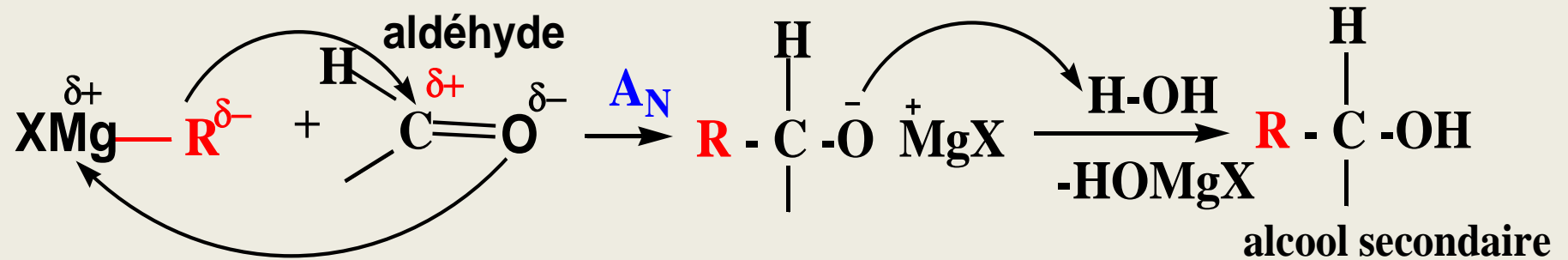


- Avec le SOCl_2 (Chlorure de thionyle)



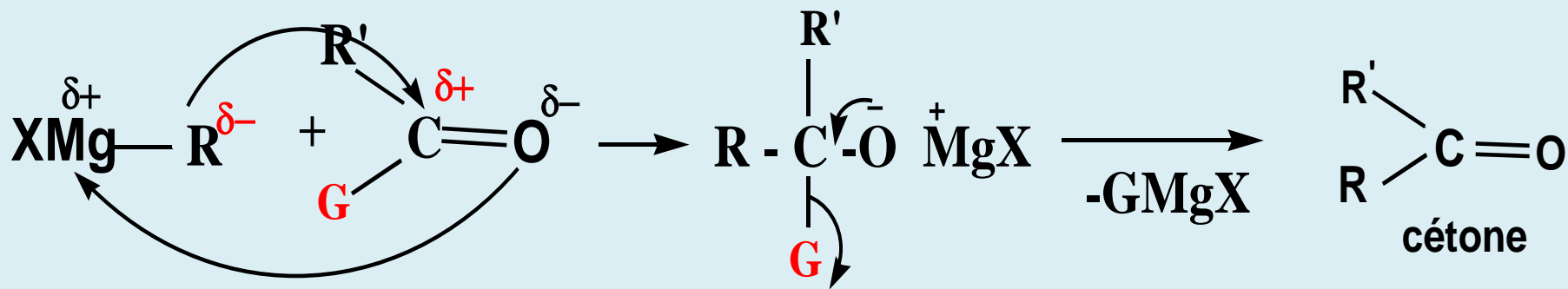
• Réactions d'AN

- Sur aldéhydes, cétones et dioxyde de carbone

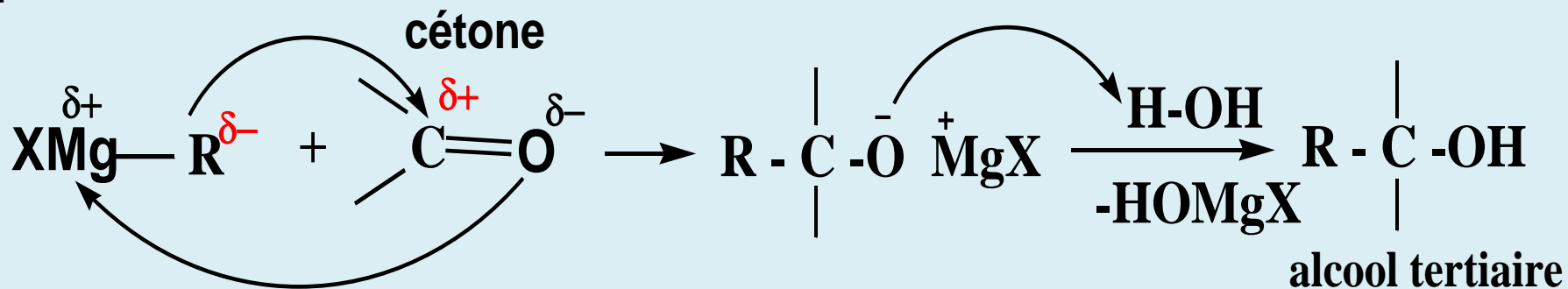


- Sur les esters, chlorures et anhydrides d'acides

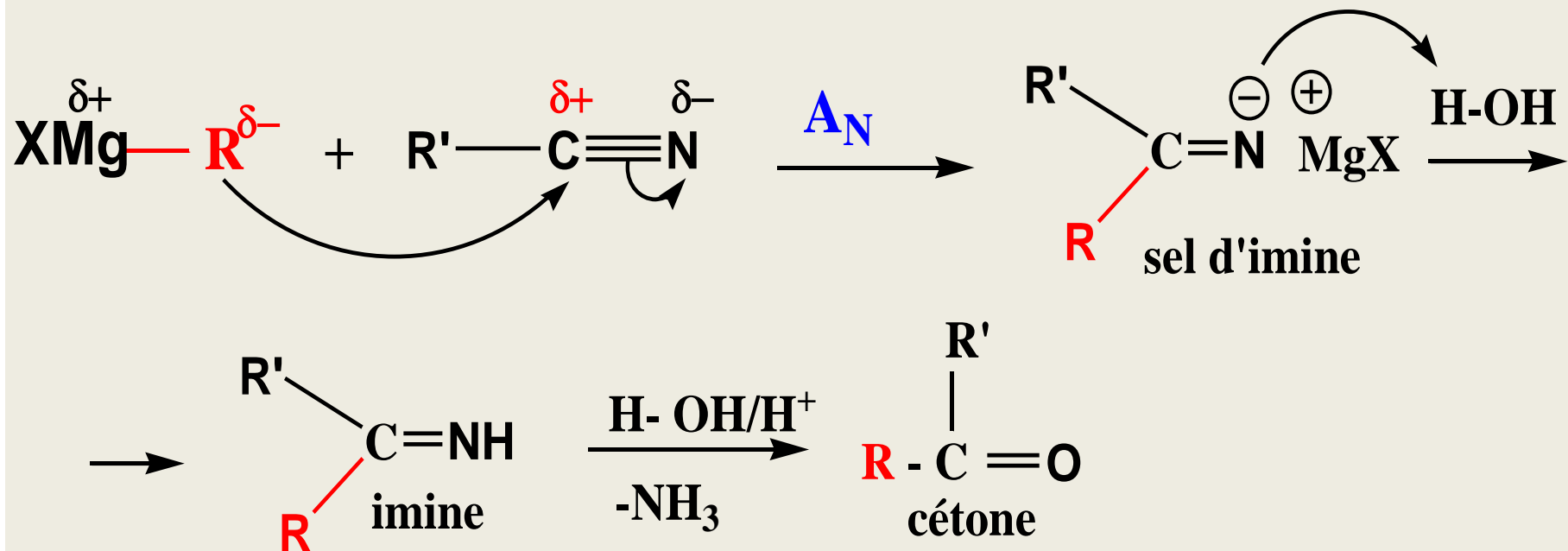
Double addition du magnésien



puis



- Sur les nitriles



Chapitre VIII.

ALCOOLS

Généralité

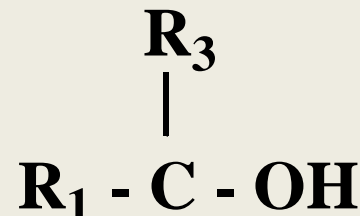
Un alcool est une substance organique dont l'un des C sp^3 porte un OH (**fonction hydroxyle ou bien fonction alcool**) de formule générale :



alcools primaires



alcools secondaires



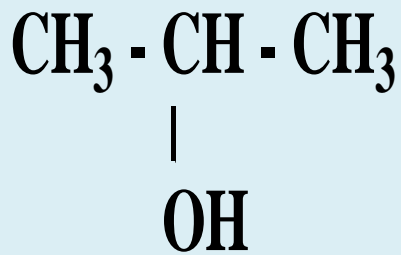
alcools tertiaires



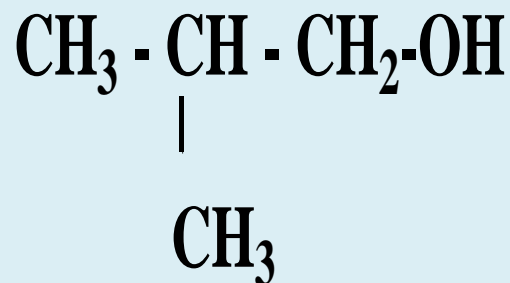
alcool nulnaire

Nomenclature

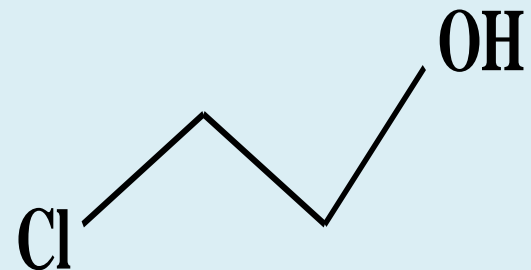
Pour nommer un alcool, on choisit la chaîne carbonée principale comportant la fonction OH. Si OH est la fonction prioritaire, on la désigne par la terminaison **-ol**. La numérotation est effectuée de telle manière que le suffixe désignant OH ait le plus petit indice numérique. **L'OH est prioritaire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



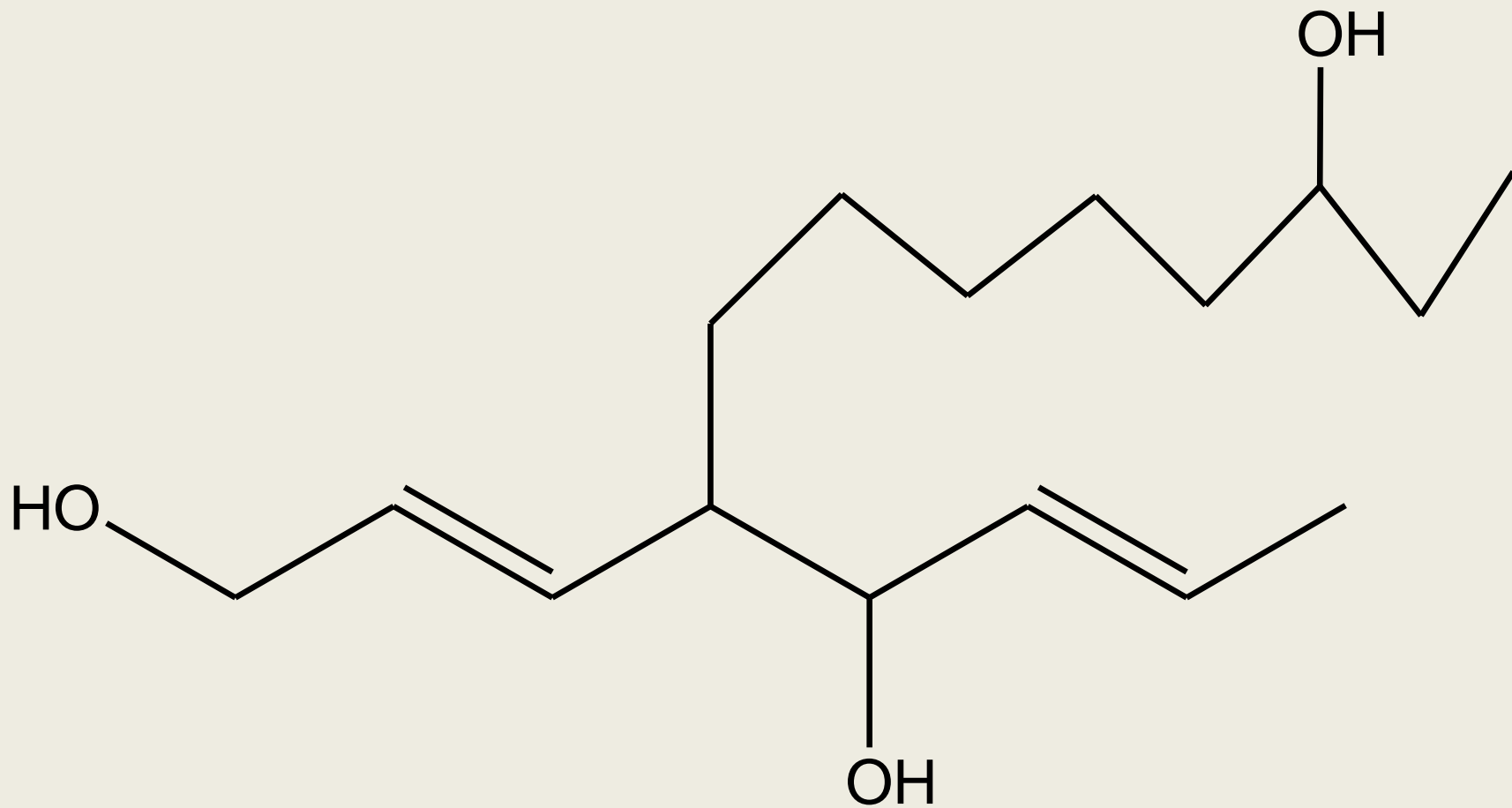
Propan-2-ol



2-Méthylpropan-1-ol

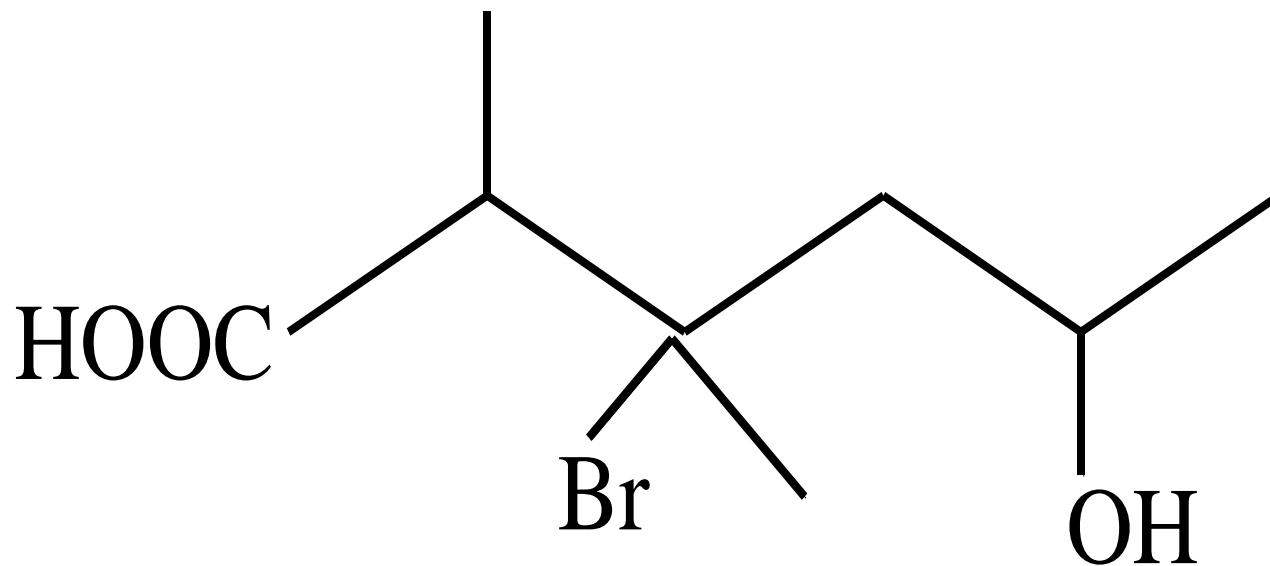


2-Chloroéthanol



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=COH**) et carbonyle (**-C=O**) sont respectivement prioritaires sur OH.

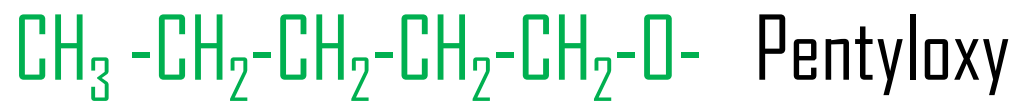


Acide 3-bromo-5-hydroxy-2,3-diméthylhexanoïque

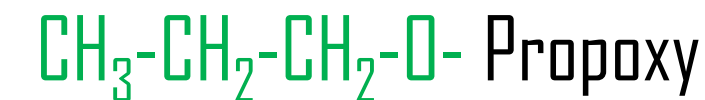
□ Radicaux univalents dérivés des alcools

Les radicaux univalents obtenus à partir des alcools par enlèvement formel de l'atome d'H 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:

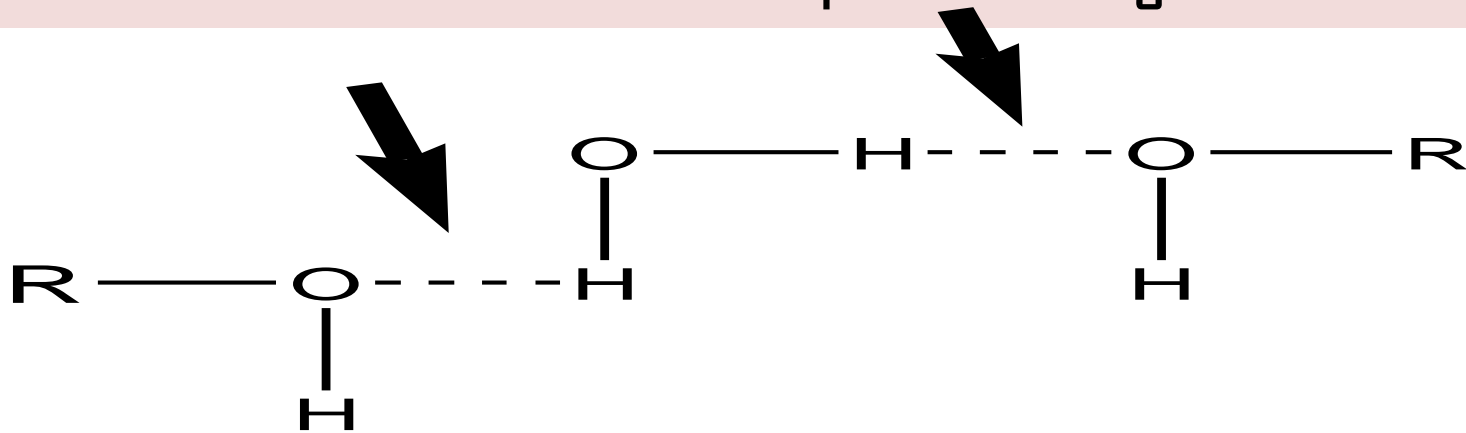


- Exceptions:



Propriétés physiques, liaison hydrogène

- A température ambiante, les alcools sont des liquides
- 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 se baisse quand R augmente.

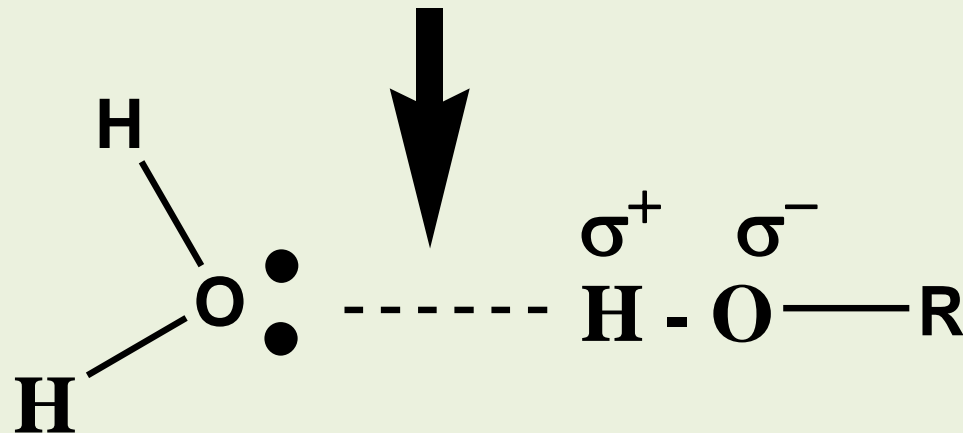


- Les alcools légers sont miscibles à l'eau.

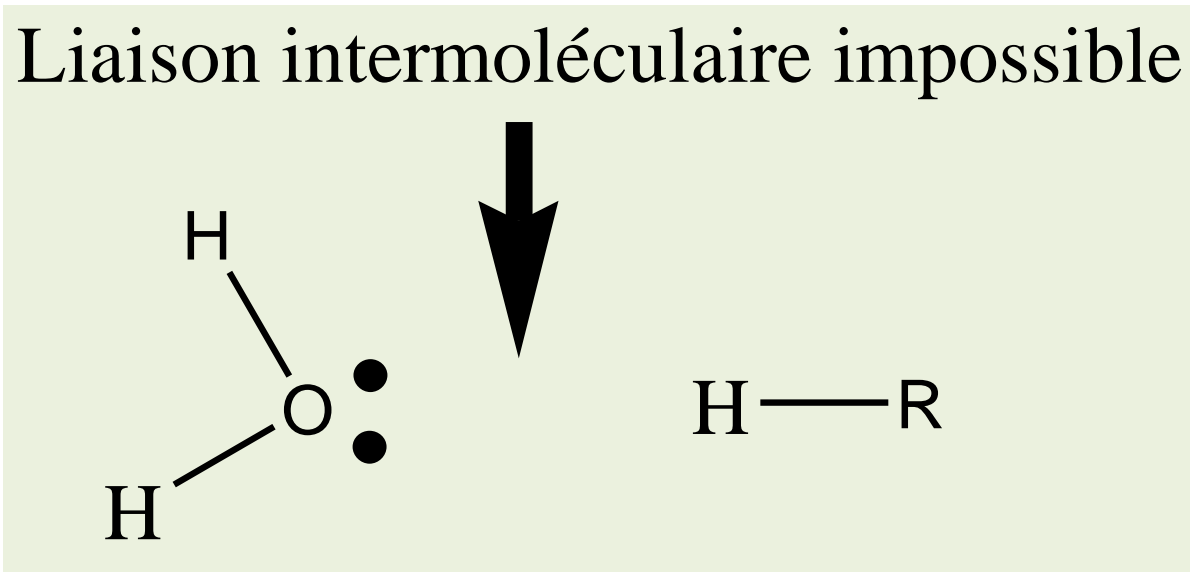
- La miscibilité d'une molécule dans l'eau dépend de la présence de deux types de groupes :

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

Liaison intermoléculaire possible



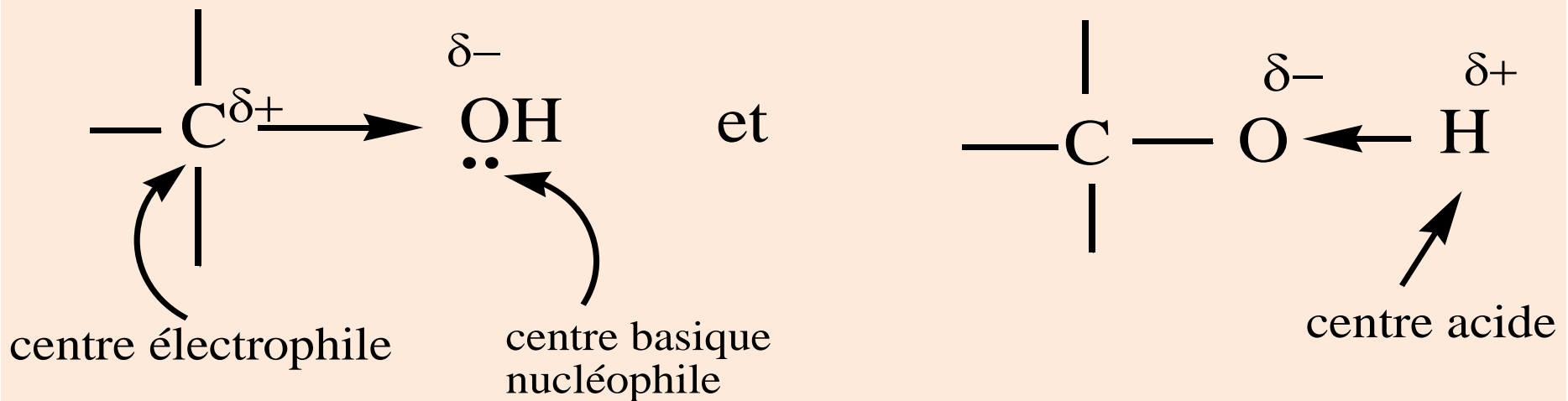
❑ Les groupes hydrophobes ("qui n'aiment pas l'eau") : apolaires, ces groupes ne peuvent pas établir des liaisons intermoléculaires avec les molécules d'eau. C'est le cas des chaînes carbonées.



❖ Ainsi, les alcanes ne sont pas miscibilité à l'eau,

Réactivité des alcools

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*.

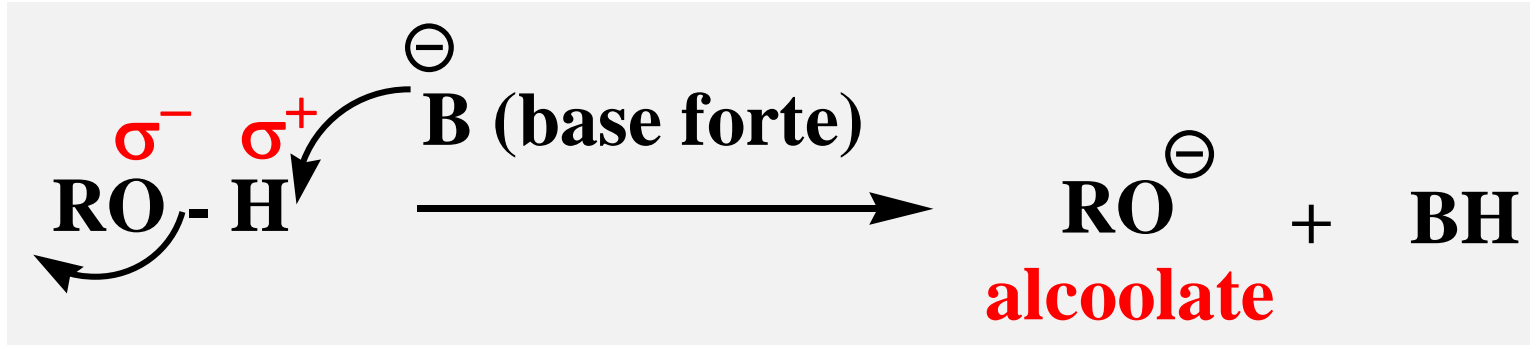


- En milieu basique OH^- : **déprotonation, E1/E2**
- En milieu acide H^+ : **protonation**
- Avec les Nu^- : **SN1/SN2**

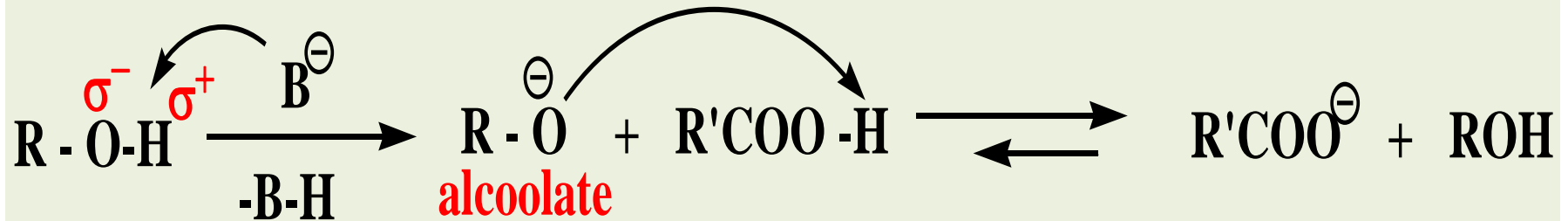
□ Propriétés acido-basiques: les alcools sont amphotères

- Comme acides faibles (acidité des alcools)

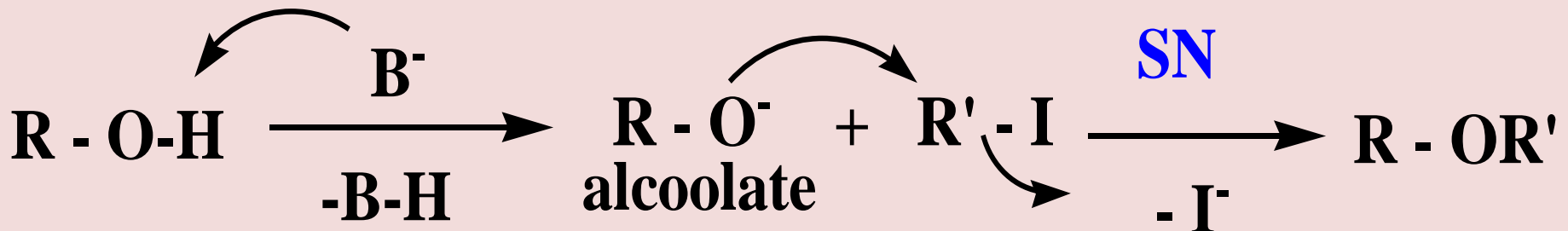
Dans le cas de la déprotonation, l'alcool se transforme en sa base conjuguée forte appelée l'alcoolate (RO^-).

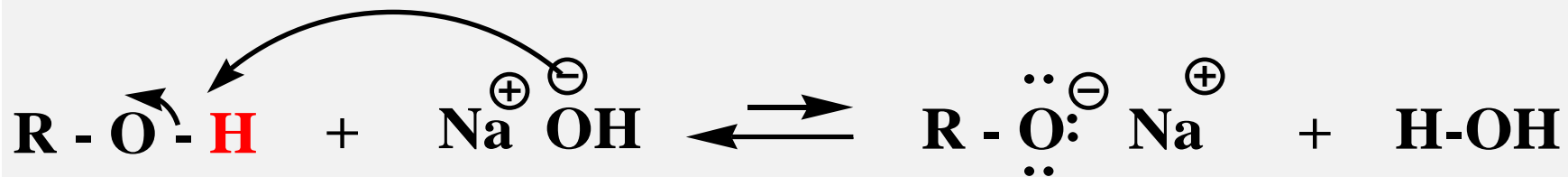


Il peut se comporter comme une **base** et déprotoner divers composés organiques:

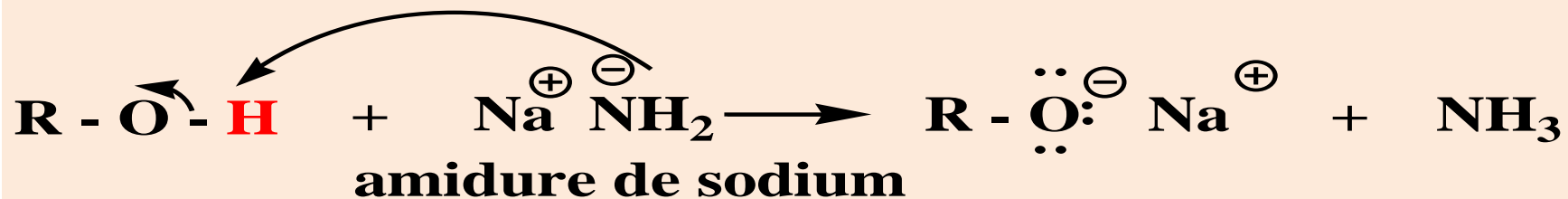


ou peut jouer le rôle de **Nu⁻ fort** dans des réactions de **SN**:

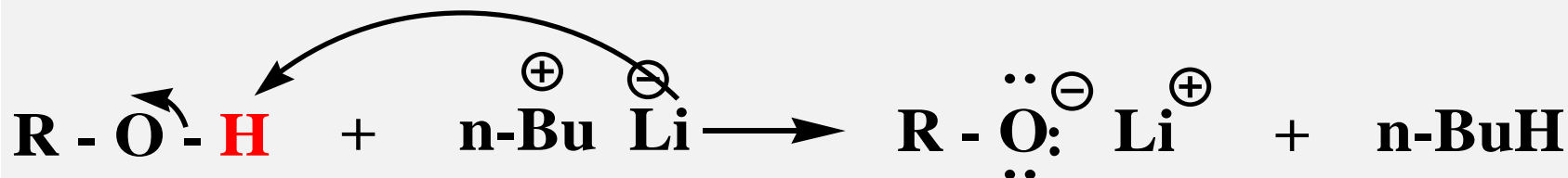
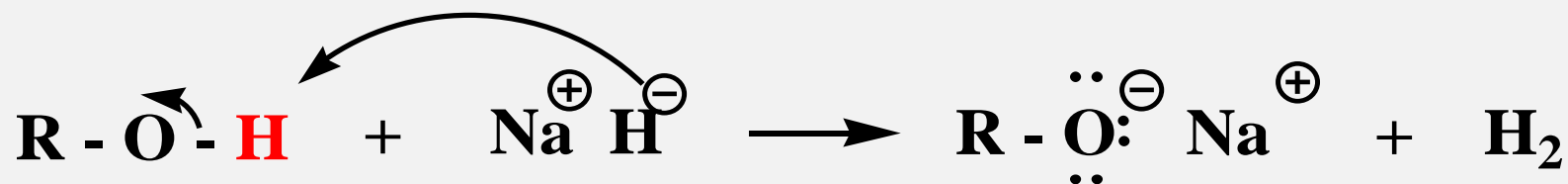




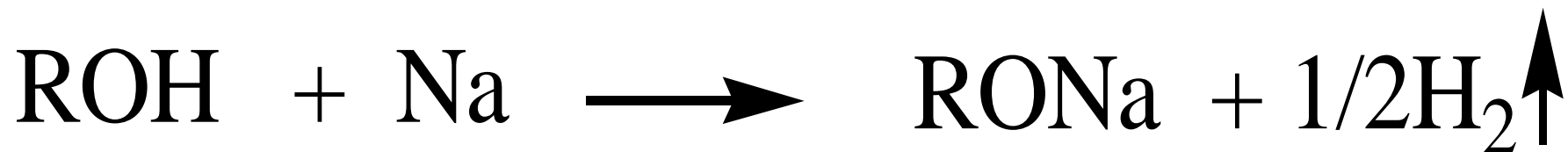
La réaction est incomplète: **RO⁻** est plus forte que **OH⁻**



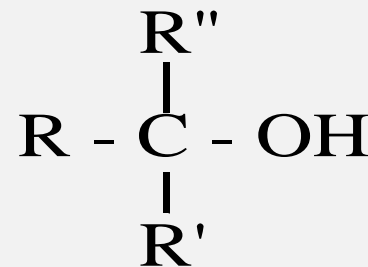
NaNH₂ une base plus forte que RO⁻, la réaction totale



La réaction avec **Na** est aussi 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.

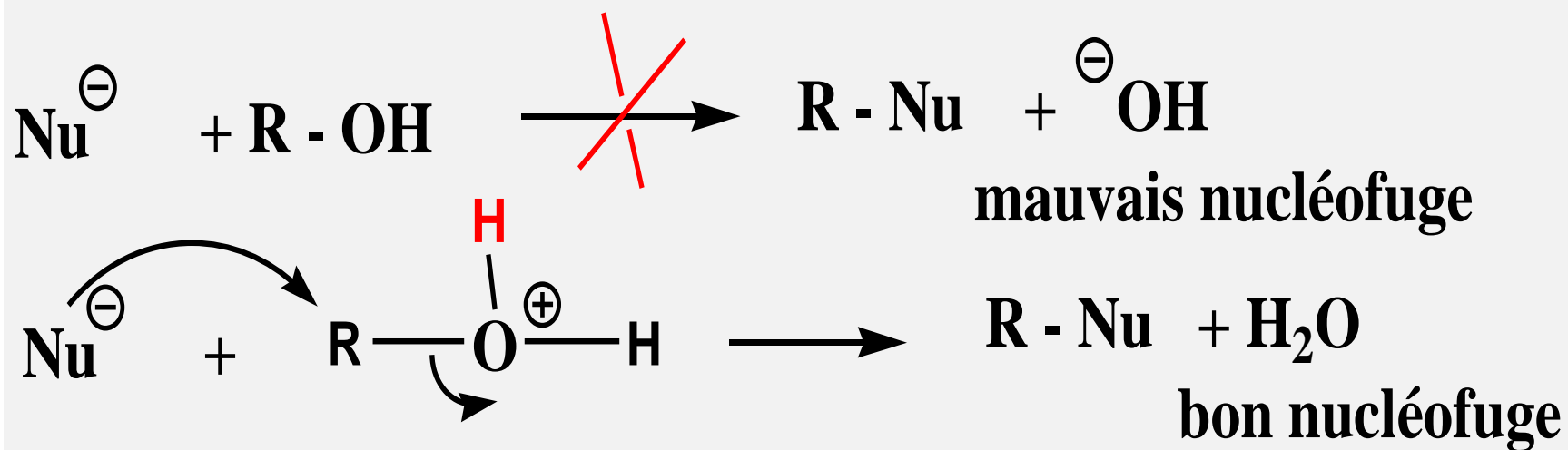
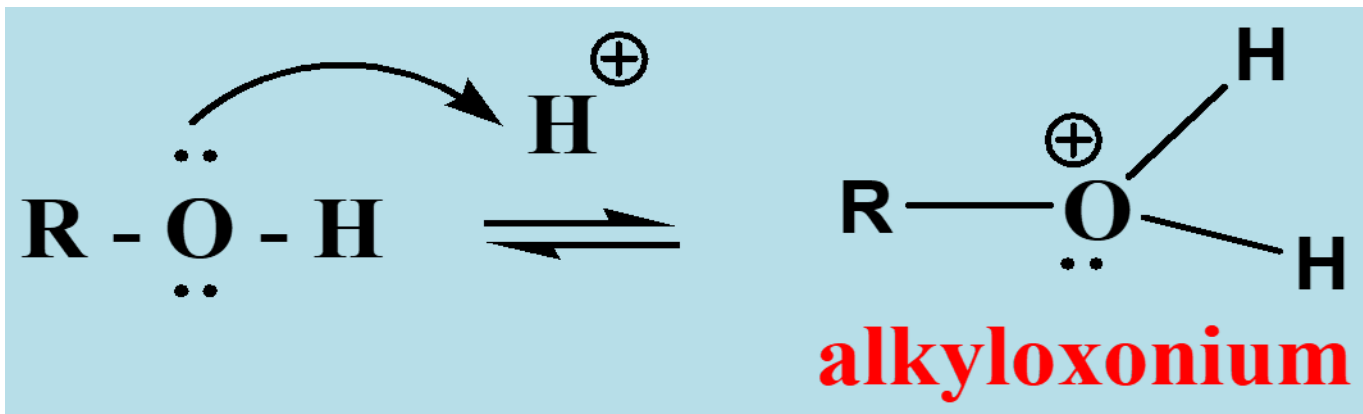


la basicité diminue



l'acidité diminue

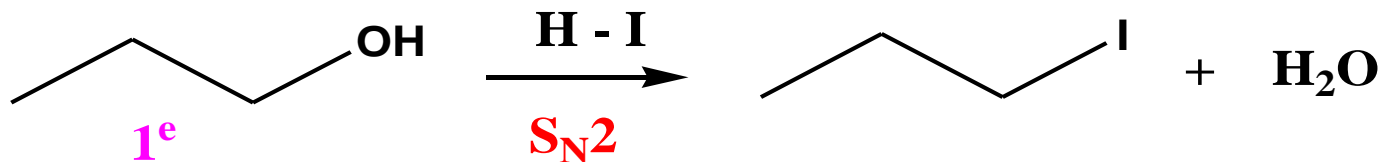
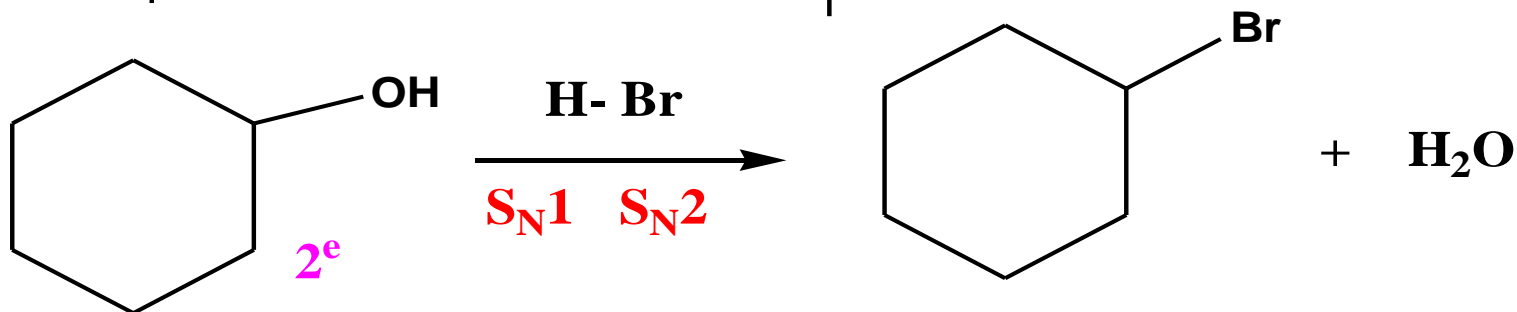
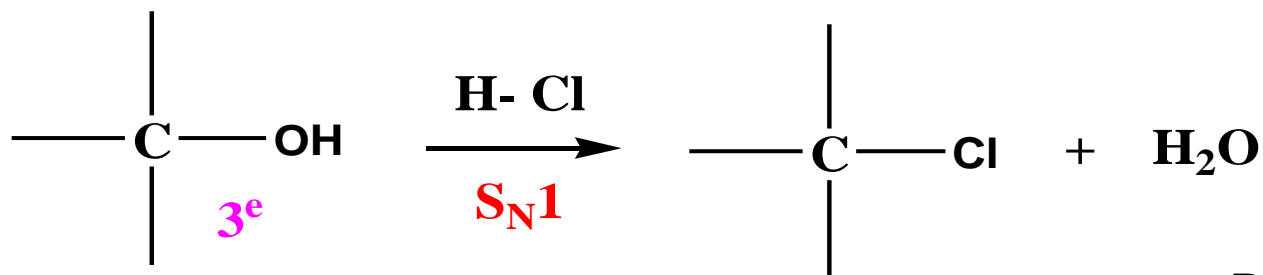
- Comme des bases (basicité des alcools)



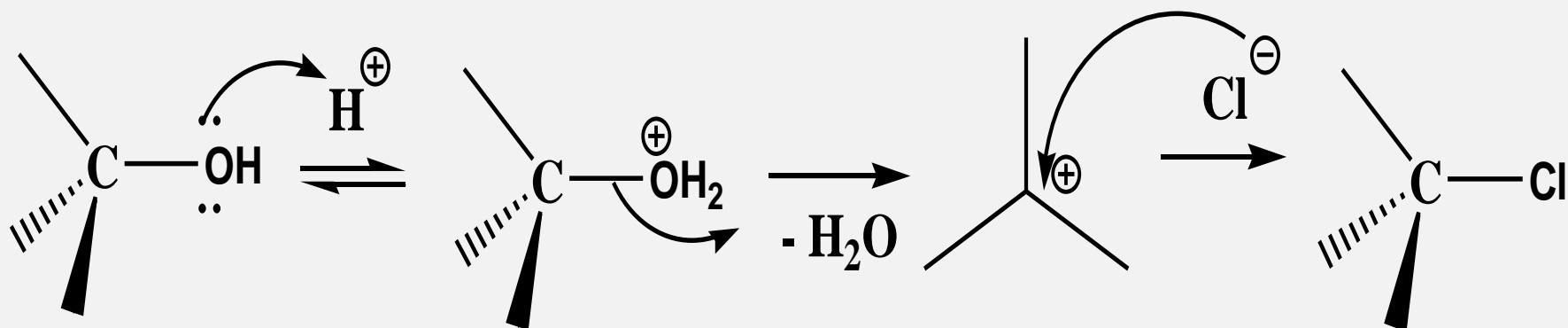
Coupure de la liaison C - O

- l'action des hydracides H-X

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

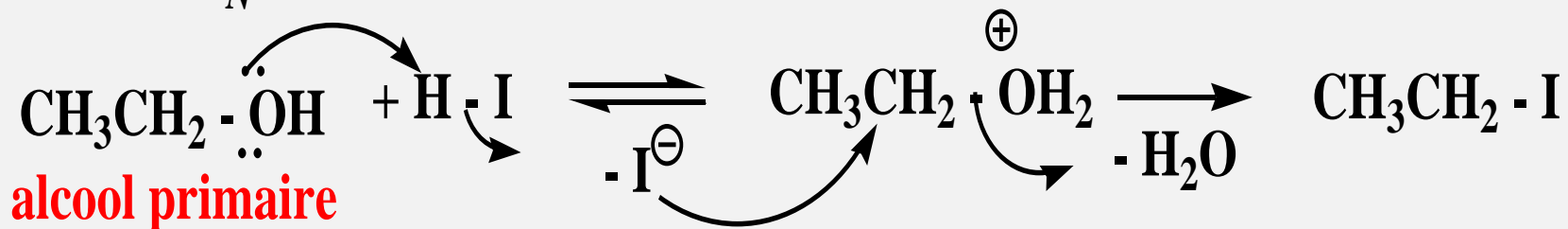


Mécanisme S_N1



alcool tertiaire

Mécanisme S_N2



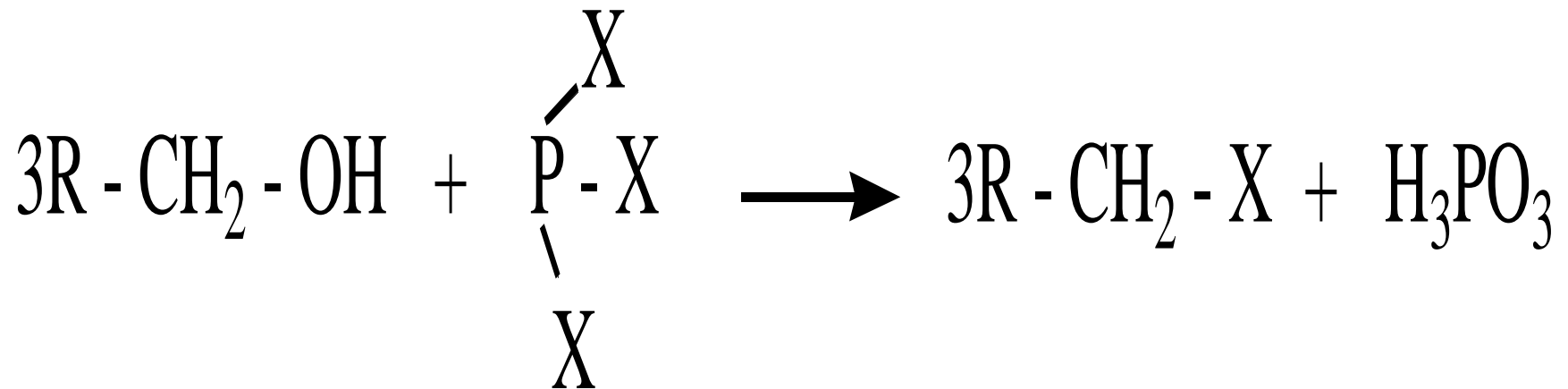
alcool primaire

- Halogénéation des alcools : Substitution

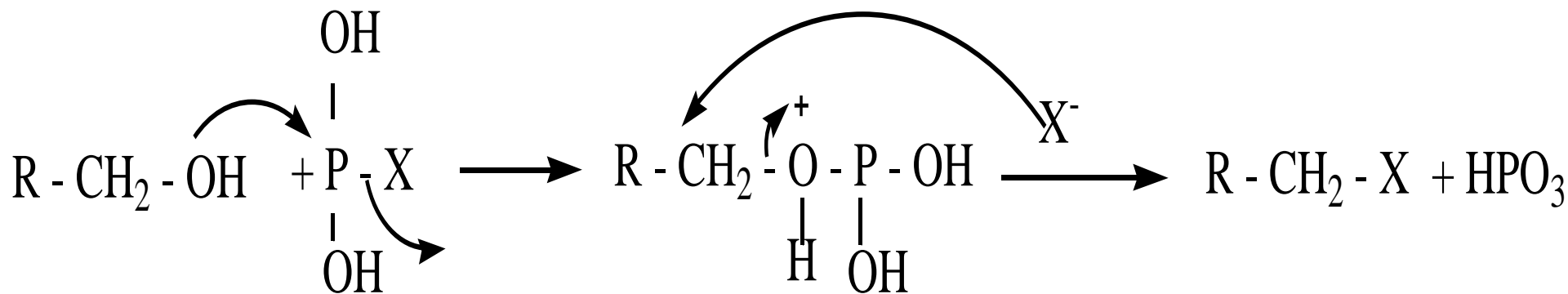
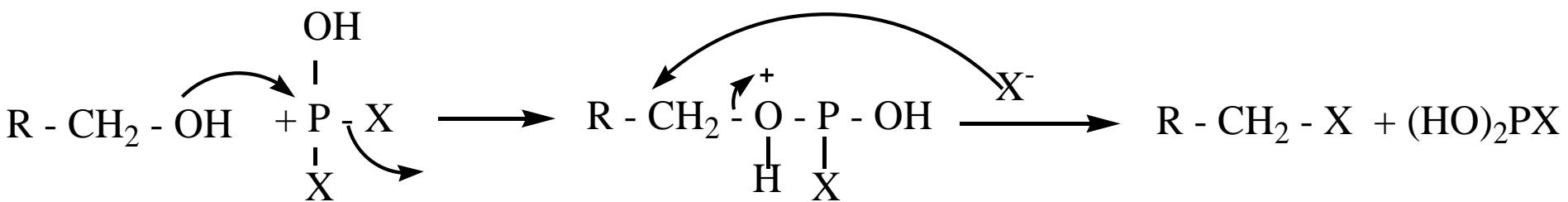
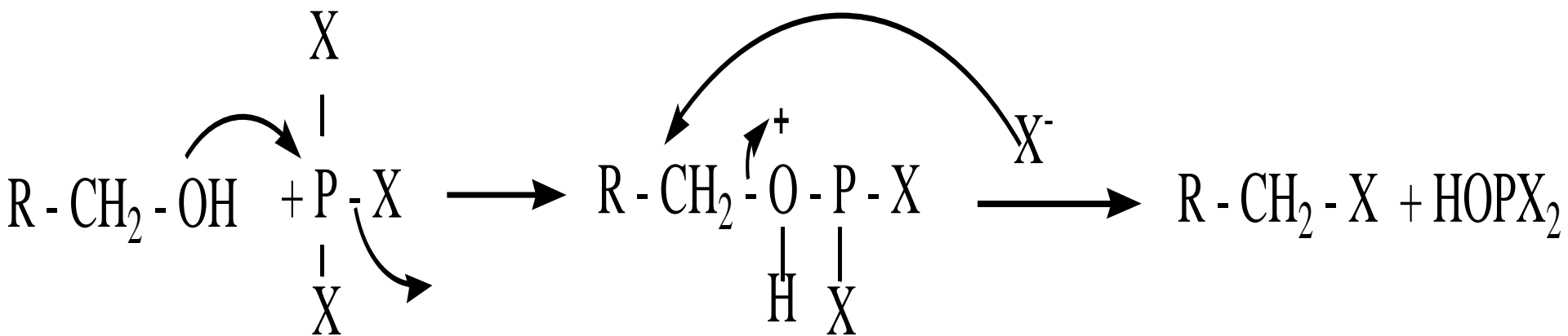
L'halogénéation permet de remplacer **OH** par un halogène (Cl, Br, I).

Les agents d'halogénéation (halogénants) sont : **PCl₃**, **POCl₃**, **PCl₅**, **SOCl₂** (*agents de chloration*) ; **PBr₃**, (*agent de bromation*).

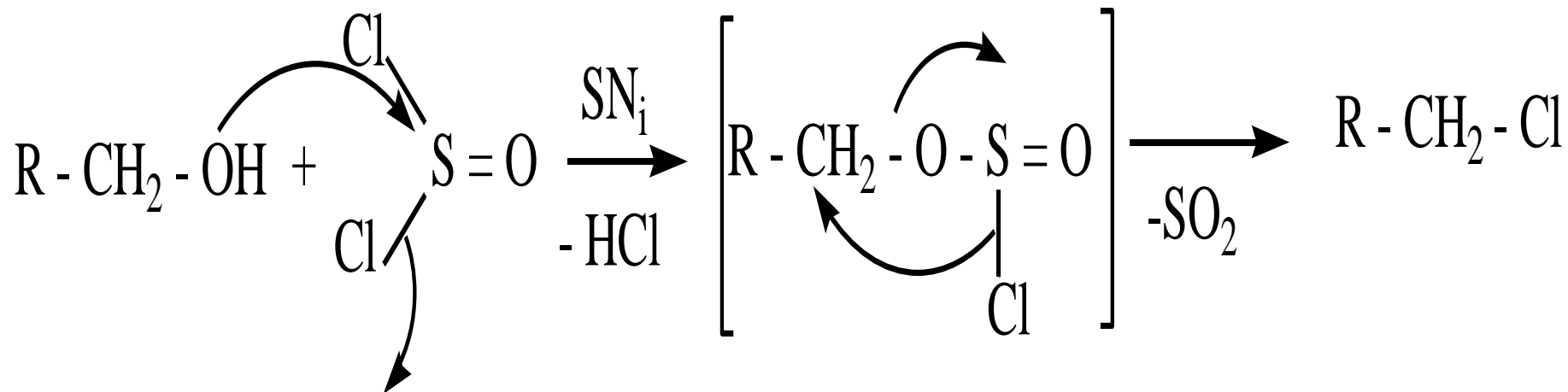
1. Halogénéation par **PX₃** (X=Cl, Br, I)



Mécanisme

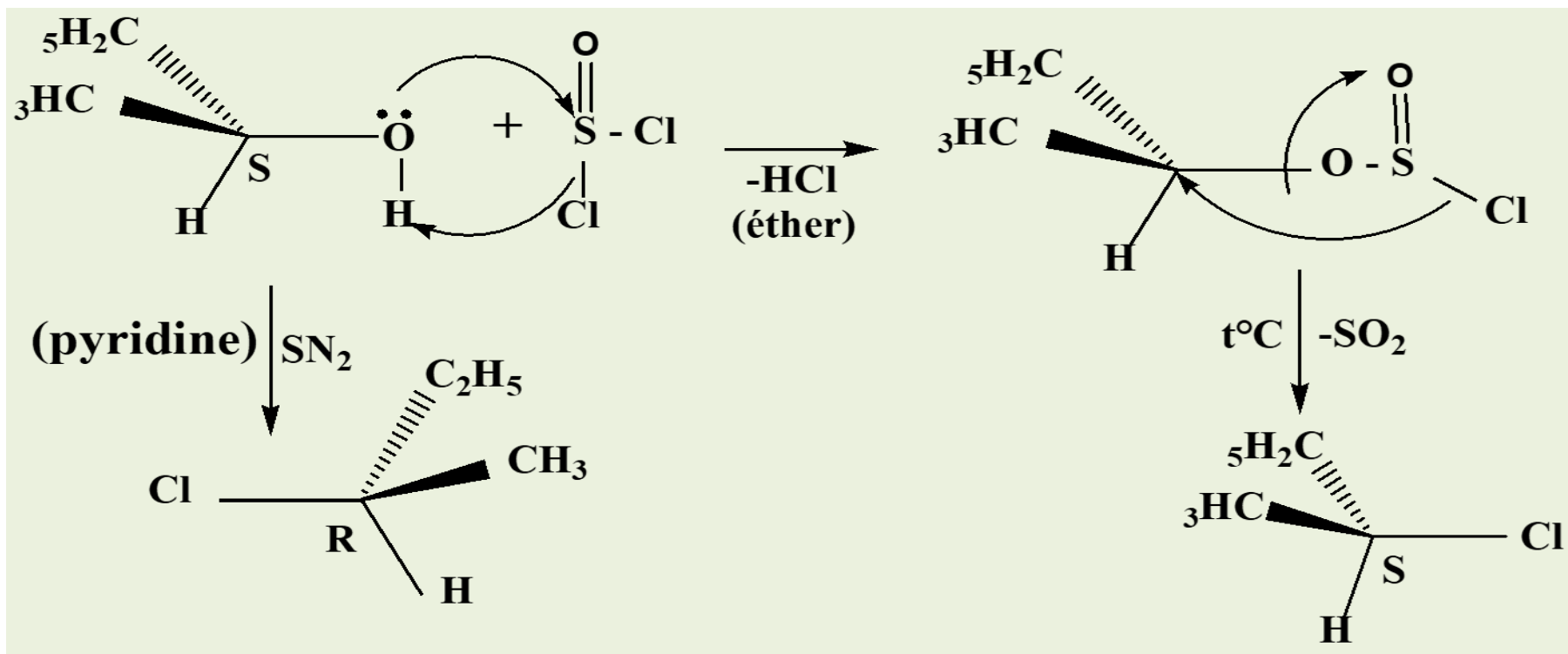


2. Halogénération par SOX₂

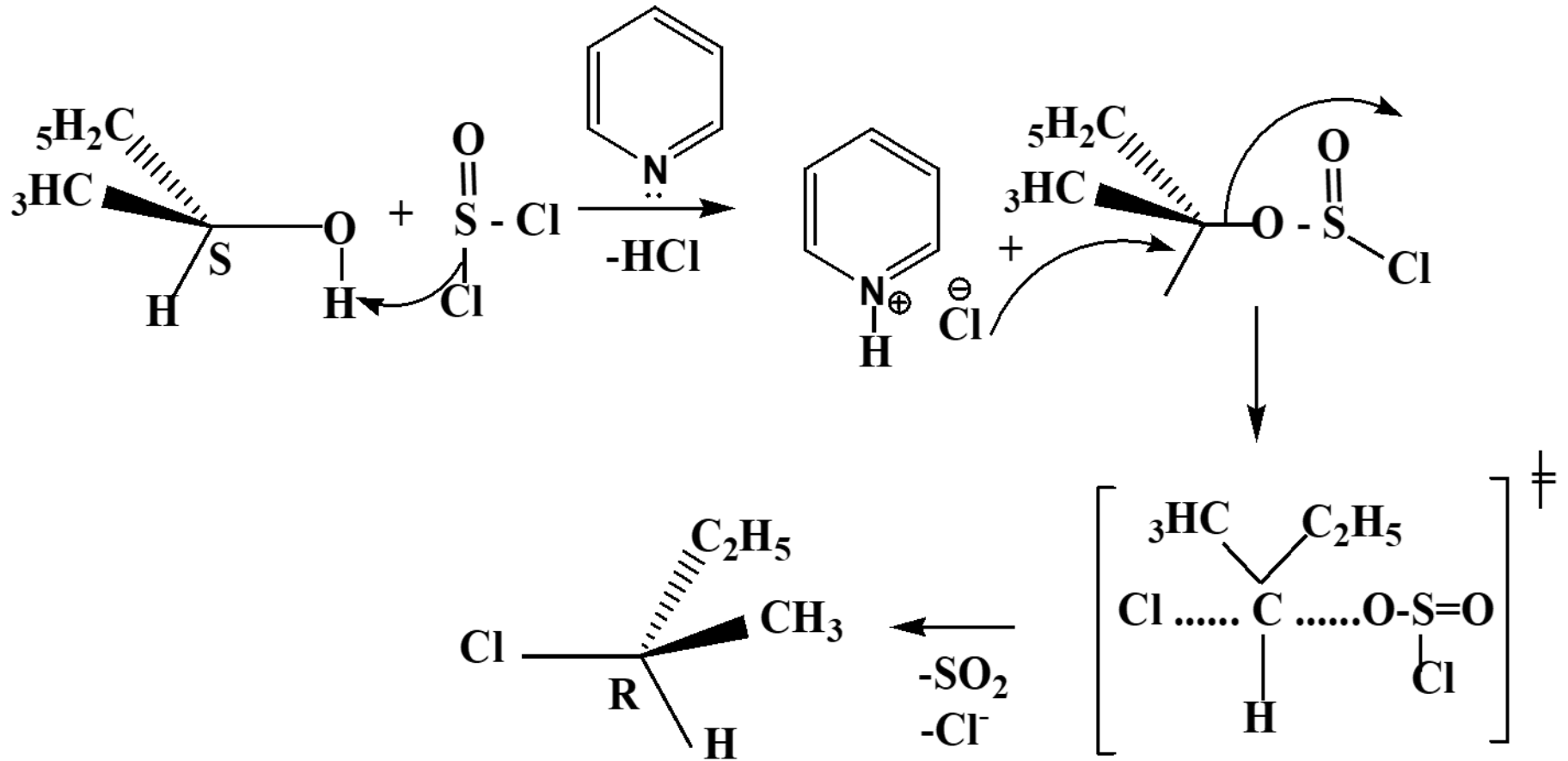


Exemple de chloration d'un alcool sur un C:*

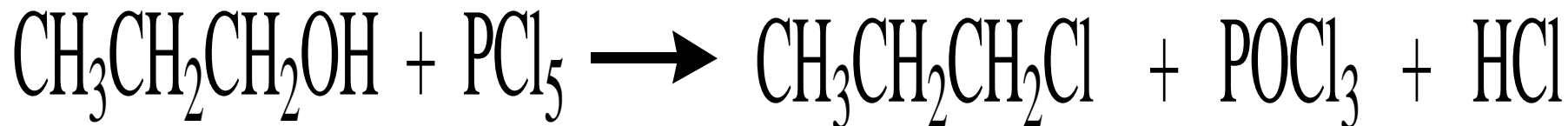
- dans le cas d'une SN_2 classique, on observe une *inversion* ou une rétention de la configuration absolue.
- dans le cas d'une SN_i , on observe une *rétention de la configuration absolue*.



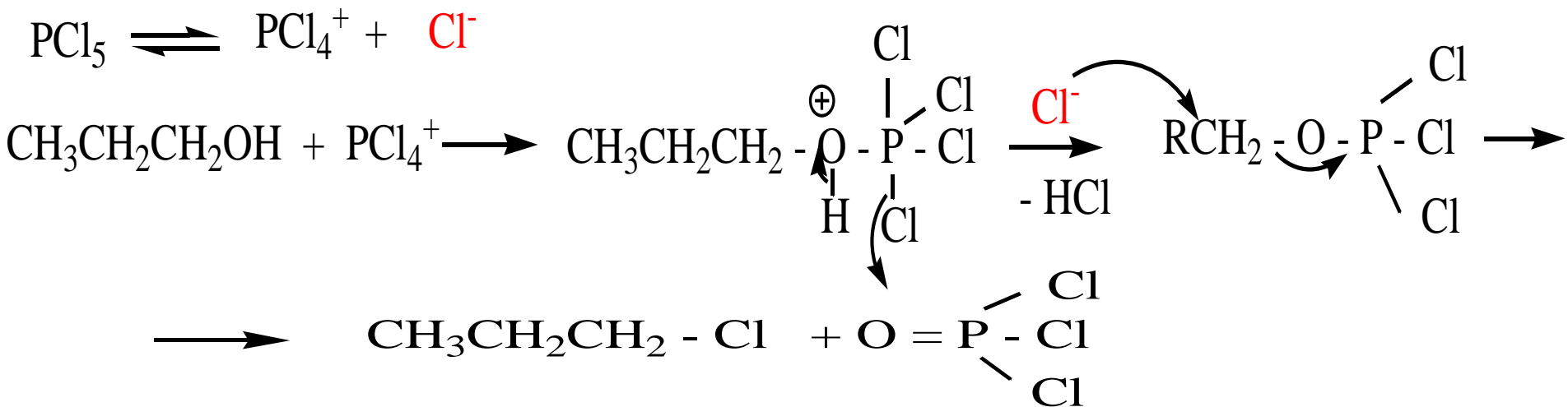
Cette réaction se fait selon S_N2 dans la *pyridine* avec inversion de la configuration absolue du C^* de l'alcool.



4. Halogénéation par PCl_5



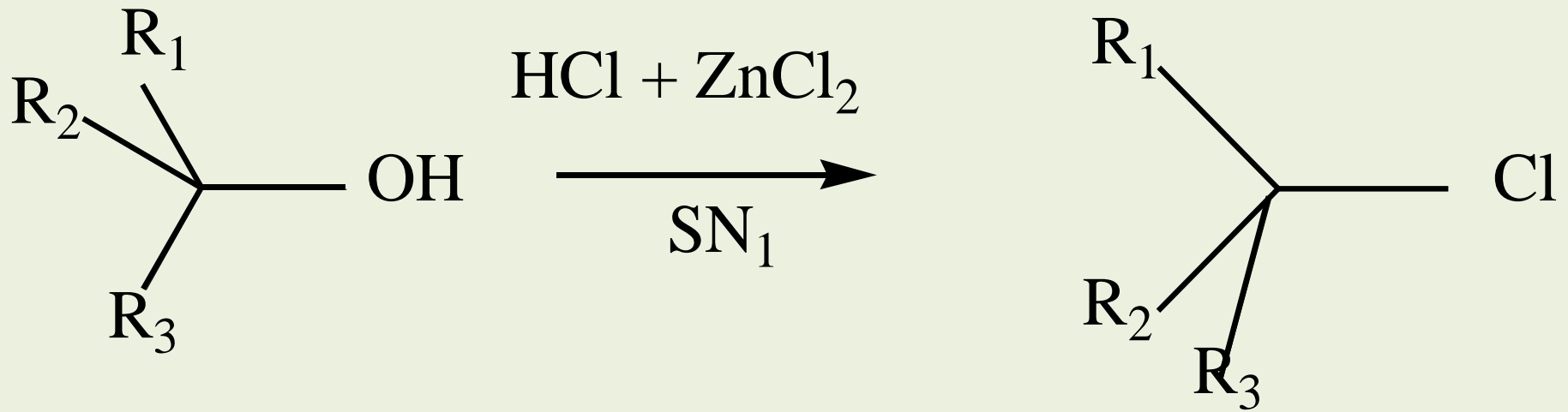
Mécanisme : $\text{S}_\text{N}2$



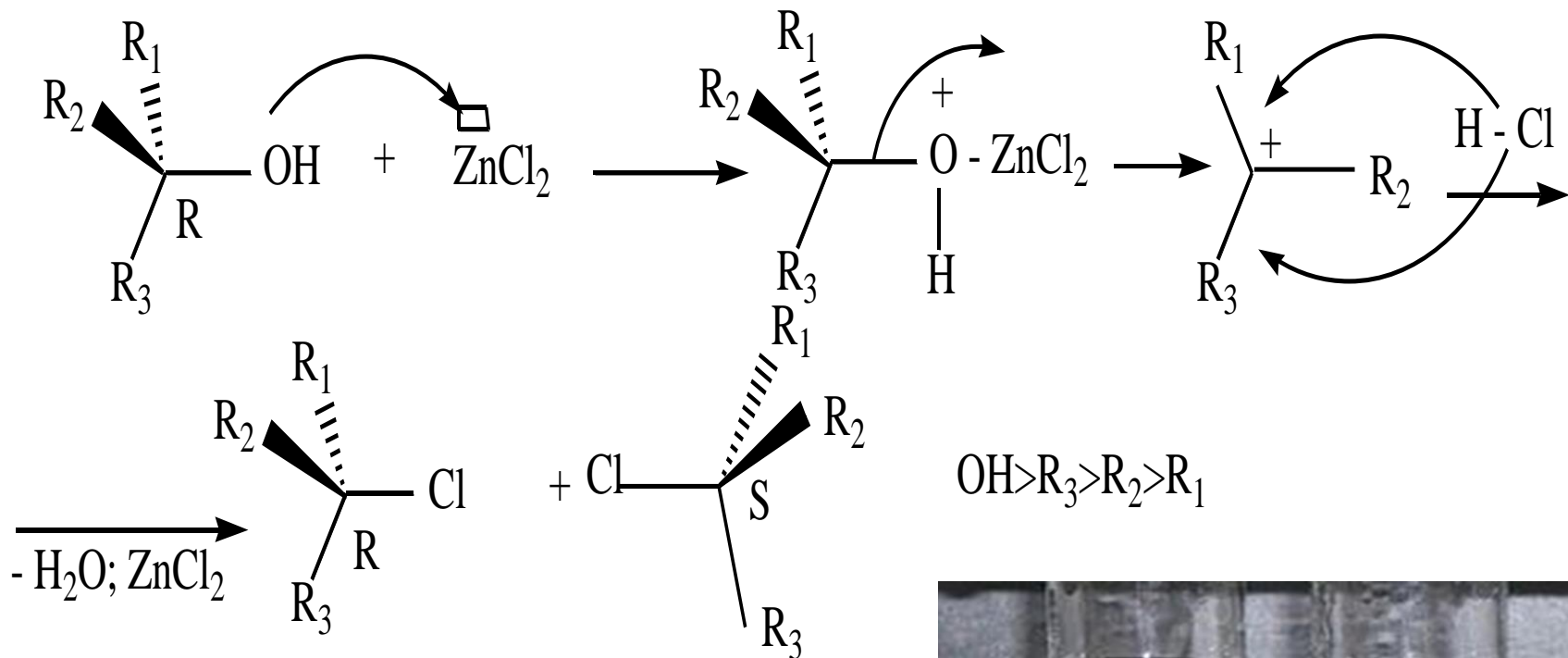
L'alcool ayant un centre stéréogène (chiral) subit dans cette réaction une inversion de configuration

5. Halogénéation par le réactif de Lucas

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



Mécanisme

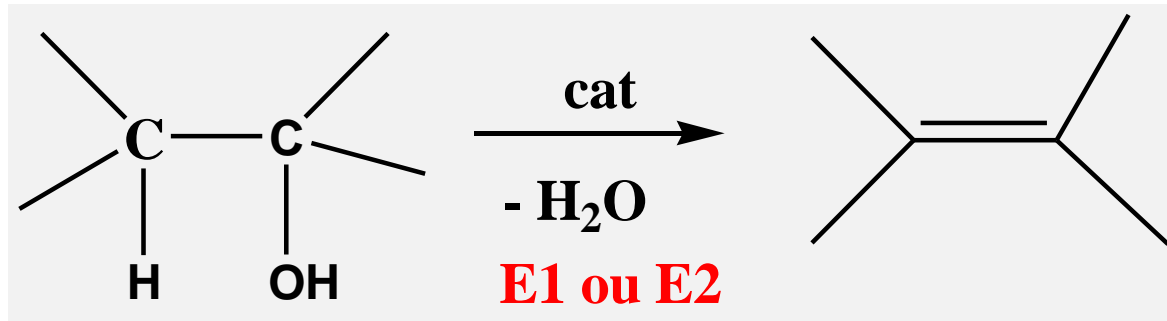


Test positif

Test négatif

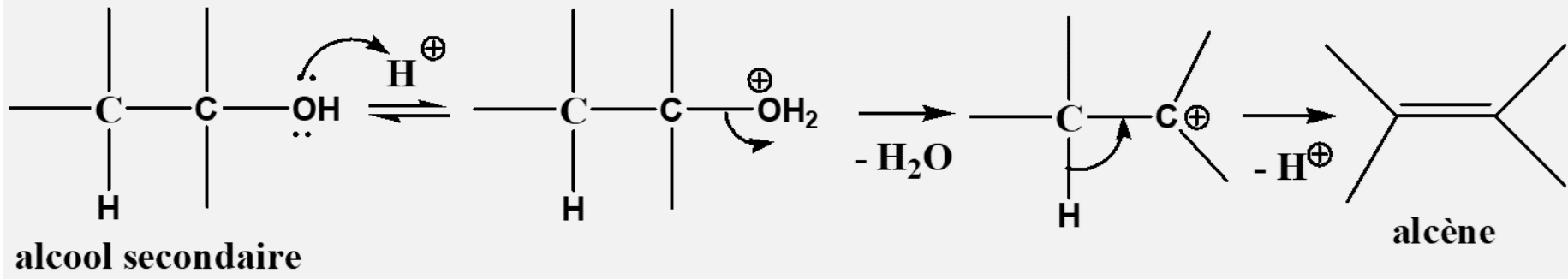
□ Déshydratation des alcools : Elimination

- 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)

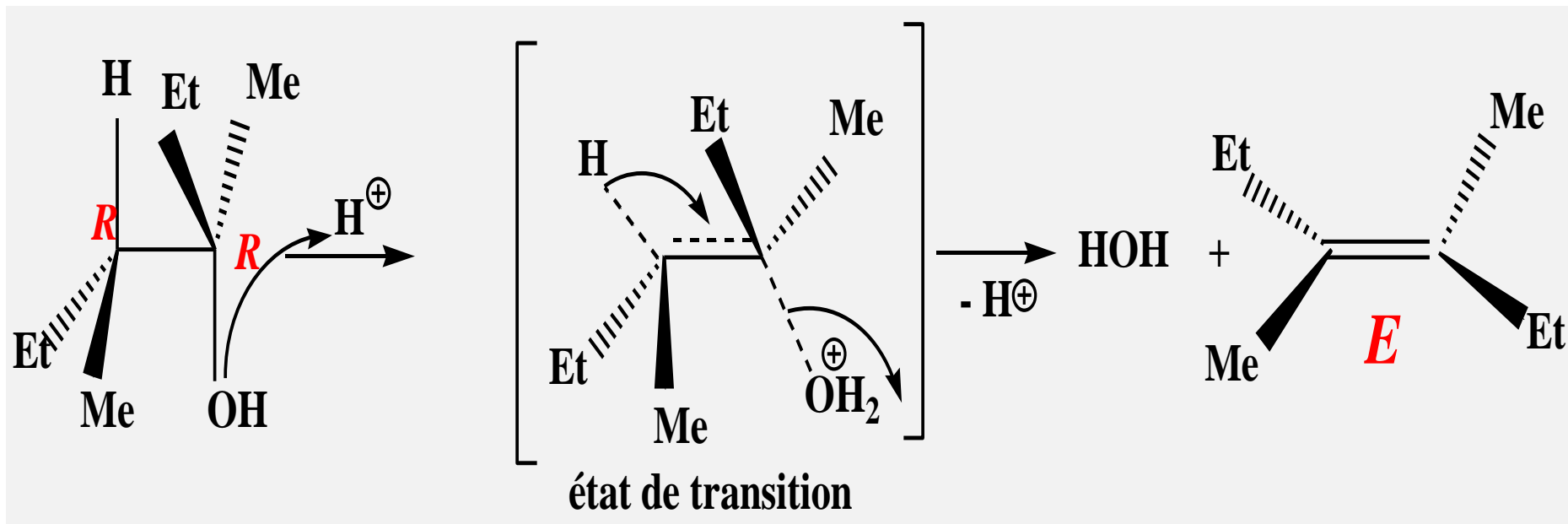


- L'alcool **tertiaire** se déshydrate selon **E₁**.

Mécanisme E1

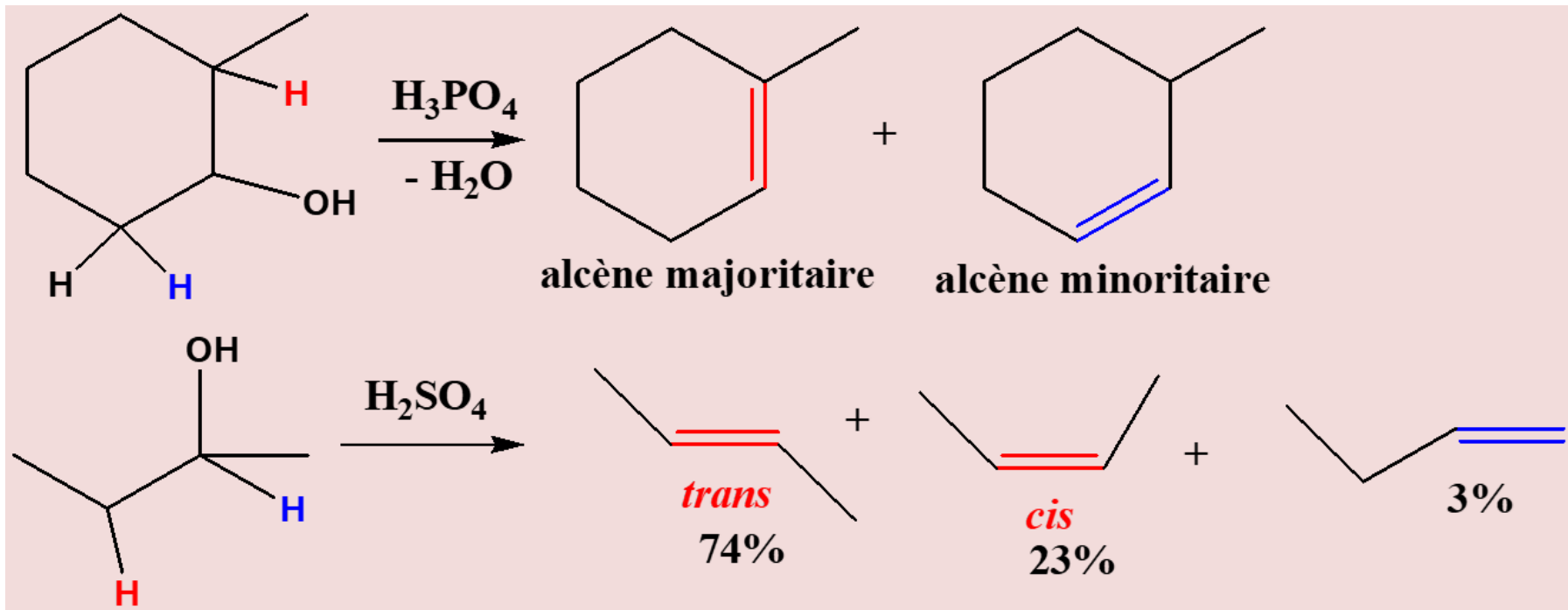


- L'alcool **primaire** se déshydrate selon **E₂**.

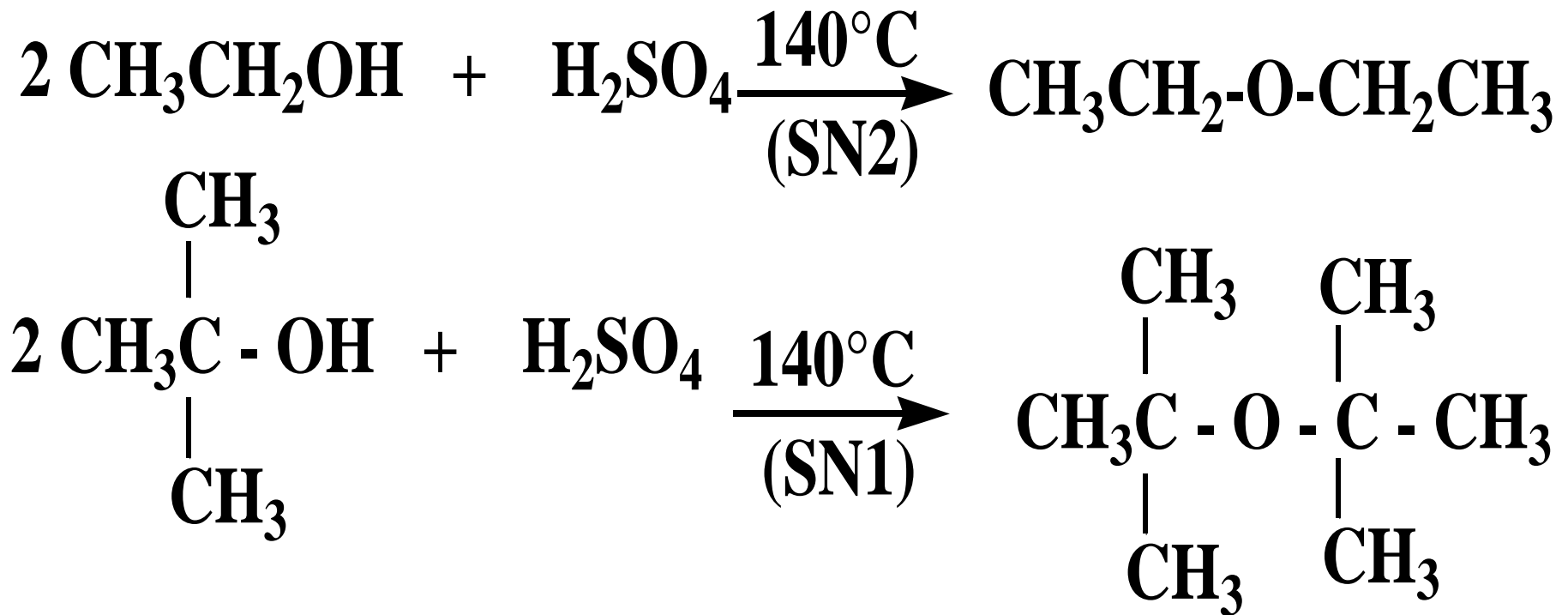


- L'alcool **secondaire** se déshydrate selon **E1** ou **E2** en fonction des conditions opératoires.

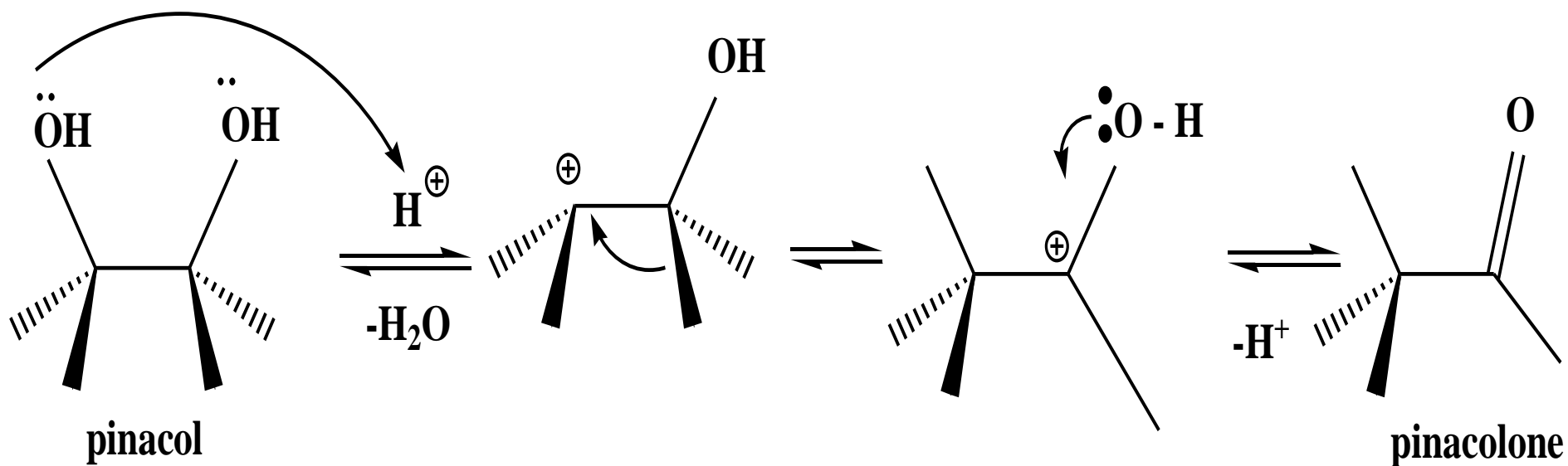
- Si plusieurs alcènes peuvent être formés, la déshydratation est **régiosélective** et la **règle de Zaytsev** s'applique : l'alcène le plus substitué se forme majoritairement.



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**



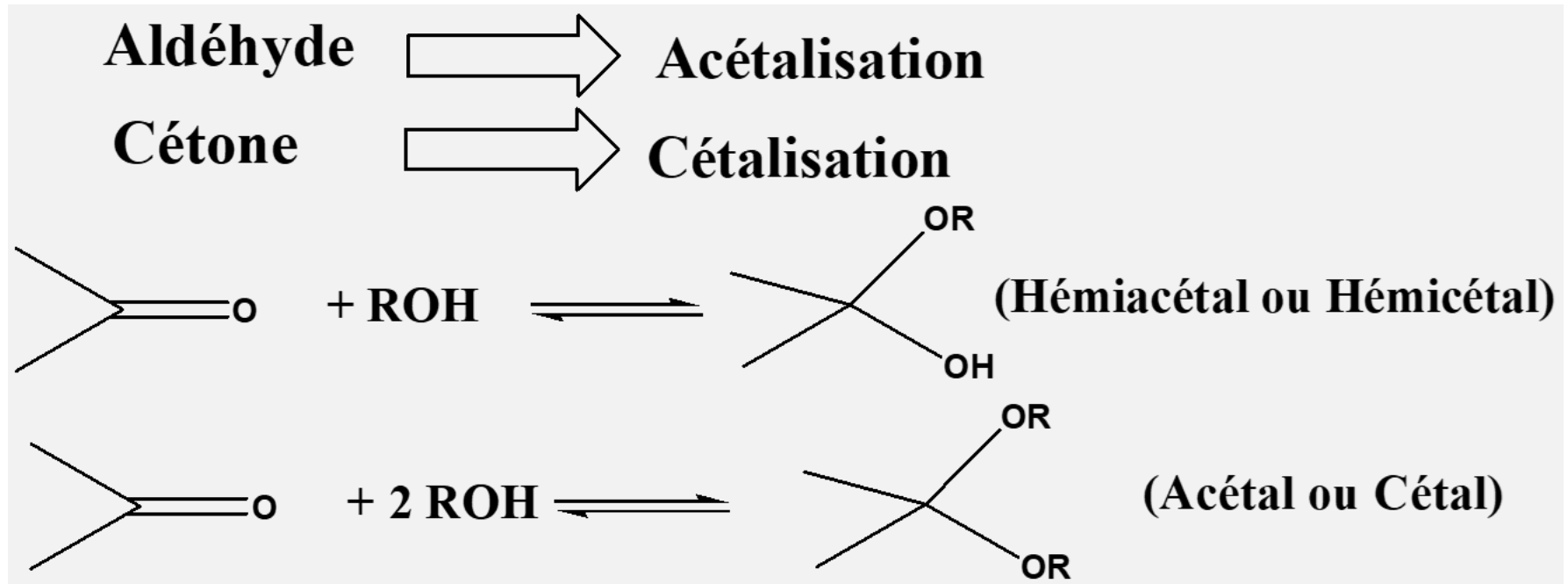
- La déshydratation des diols vicinaux: transposition pinacolique



NB: $Ph > -R$ (alkyle) $> -H$. Le groupe phényle ayant une bonne aptitude à la migration. Mais de toute façon, migrera **le substituant le plus volumineux (ou bien plus riche en e^-) qui dans tous les cas, formera le carbocation le plus stable.**

□ Réaction avec des dérivés carbonyles: acétalisation, cétalisation

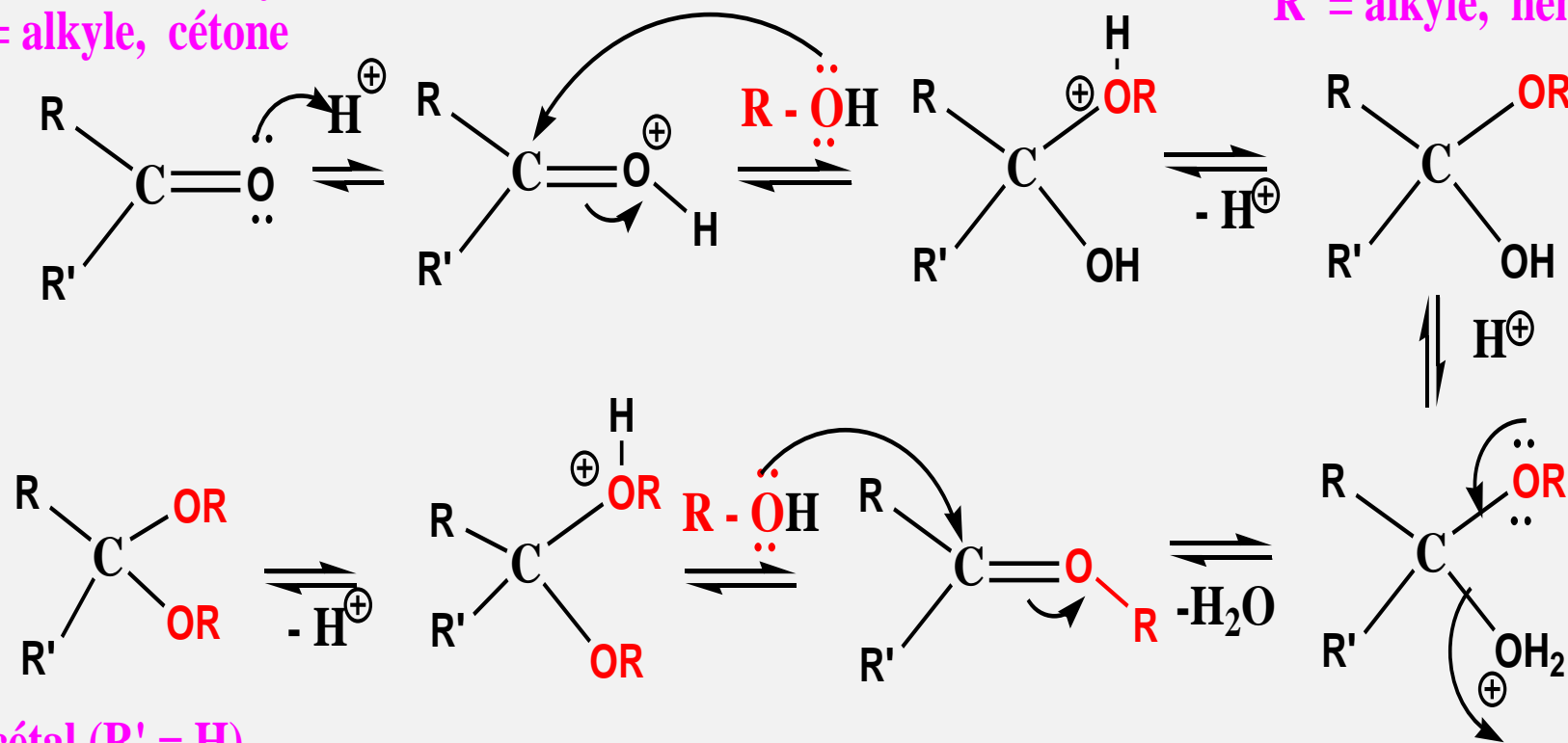
- Les alcools a tant que des Nu^- (bases de Lewis) réagissent sur des C électrophiles des dérivés carbonyles pour créer des liaisons C-O.



Mécanisme:

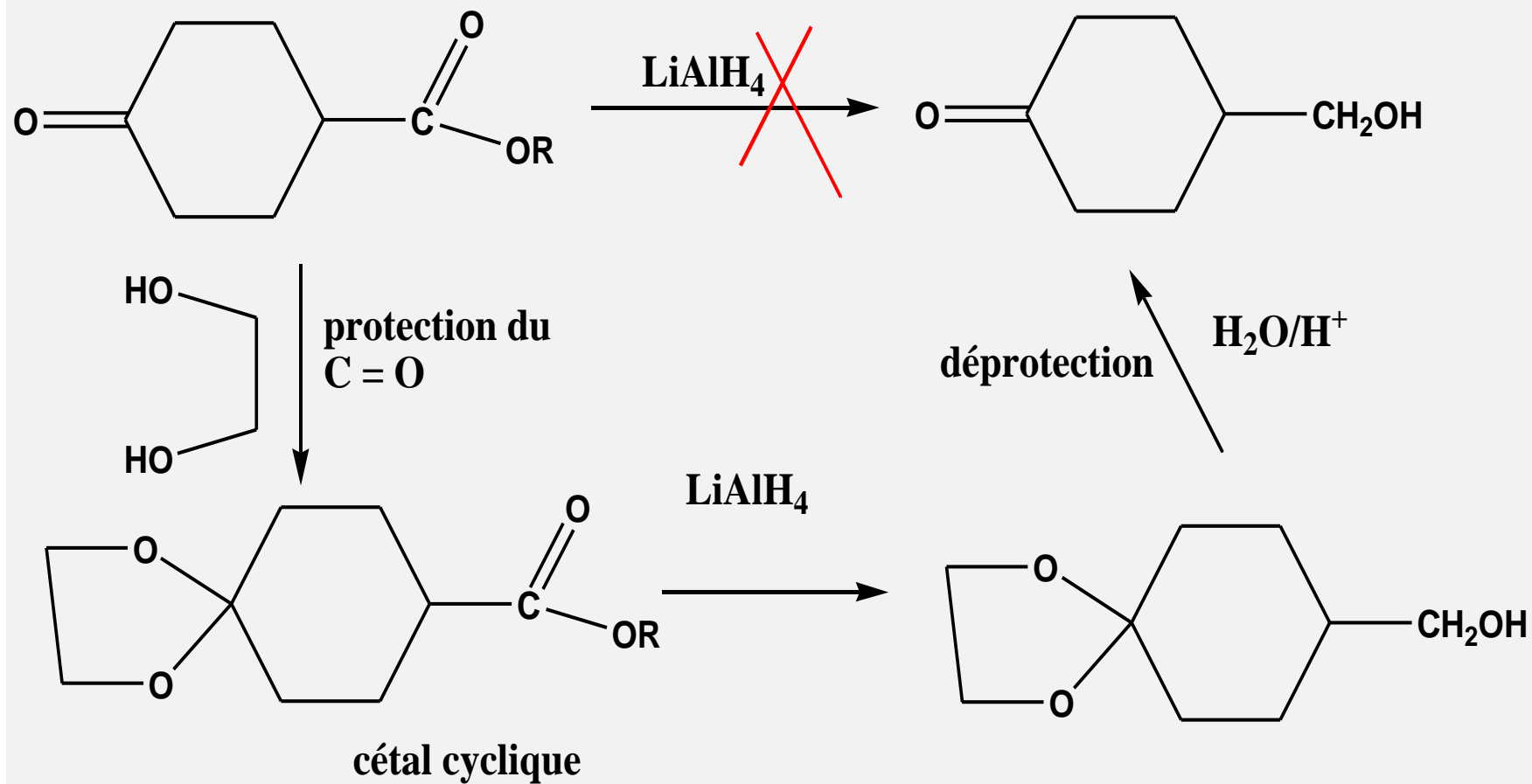
R' = H, aldéhyde
R' = alkyle, cétone

R' = H, hémiacétal
R' = alkyle, hémicétal

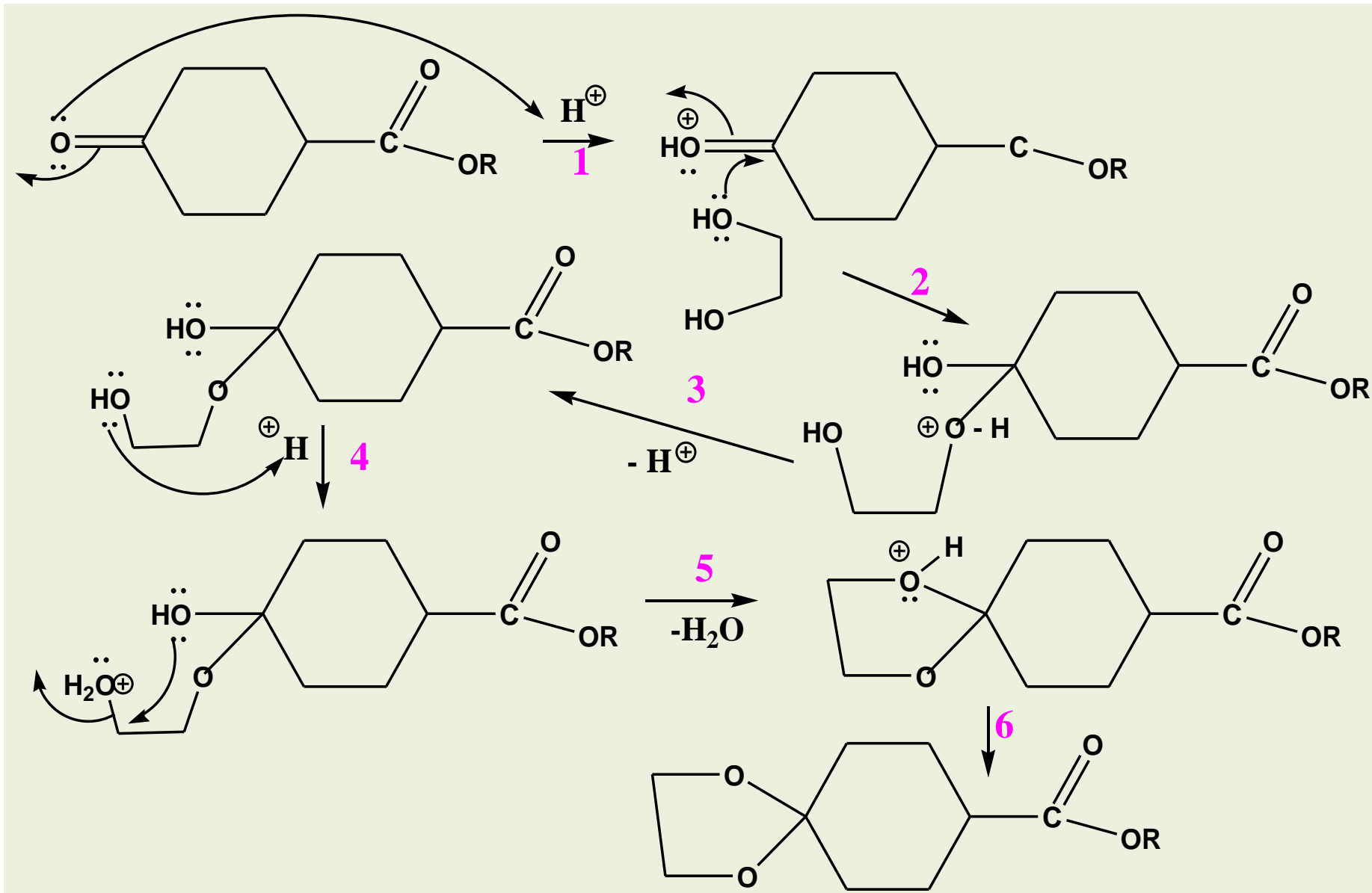


acétal (R' = H)
cétal (R' = alkyle)

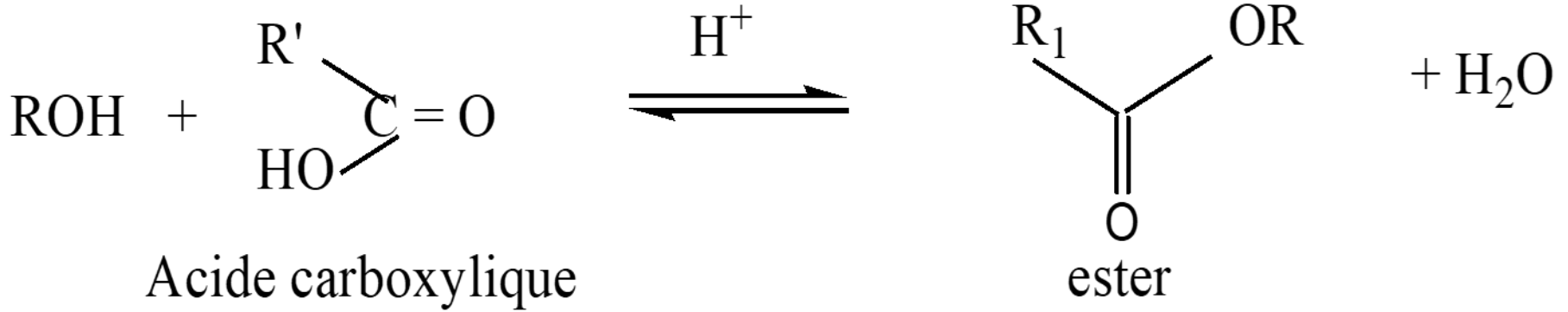
EXEMPLE d'utilisation d'acétalisation:



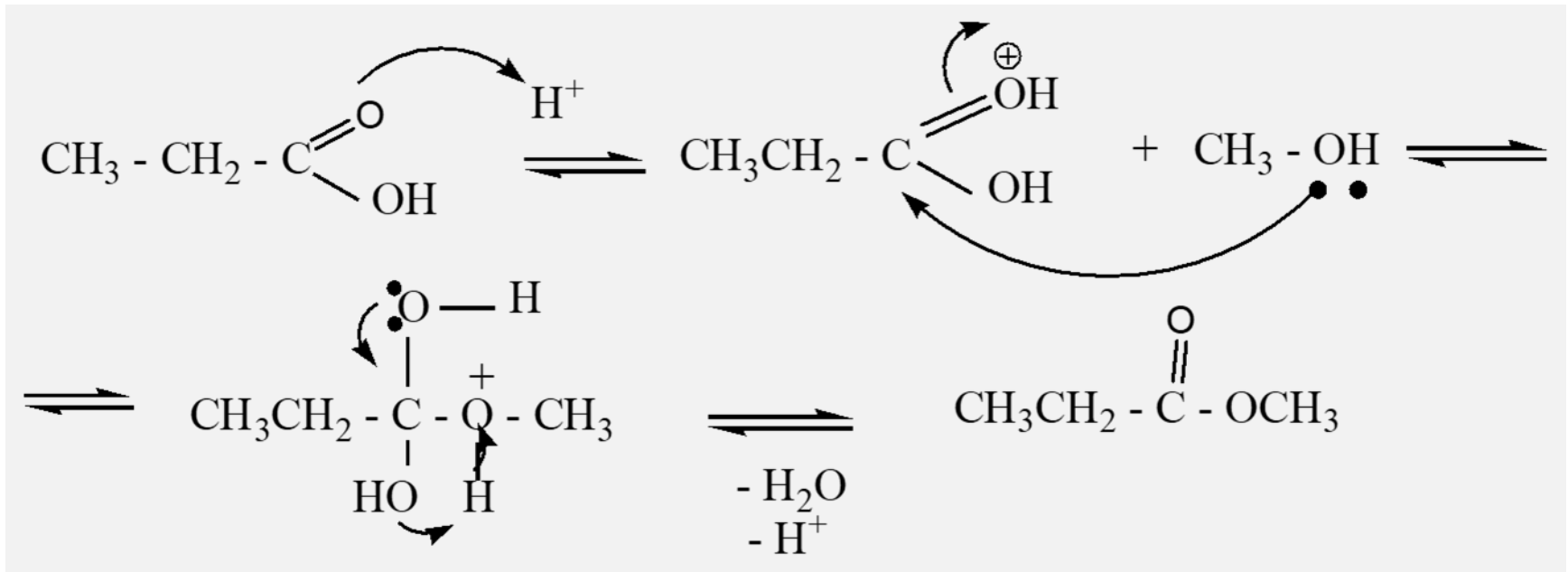
Mécanisme:



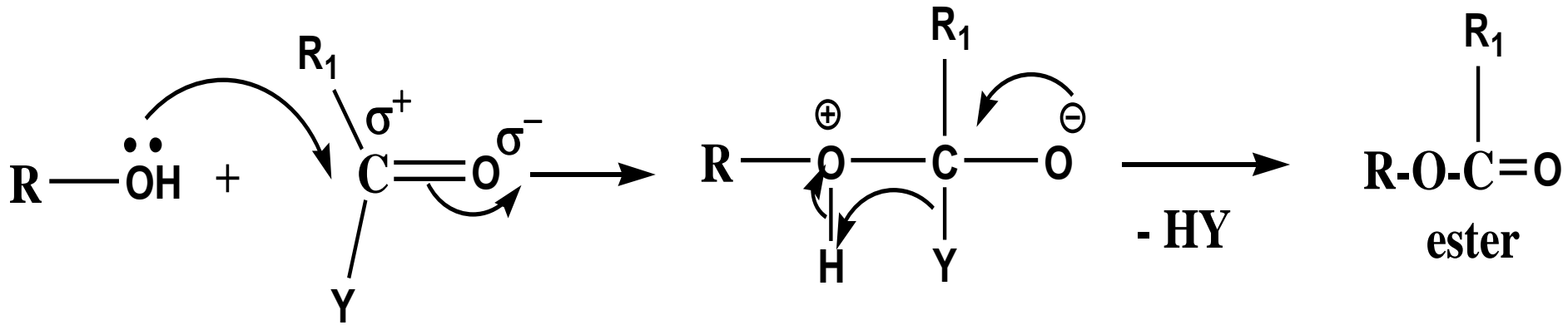
○ Estérification partielle



Mécanisme:



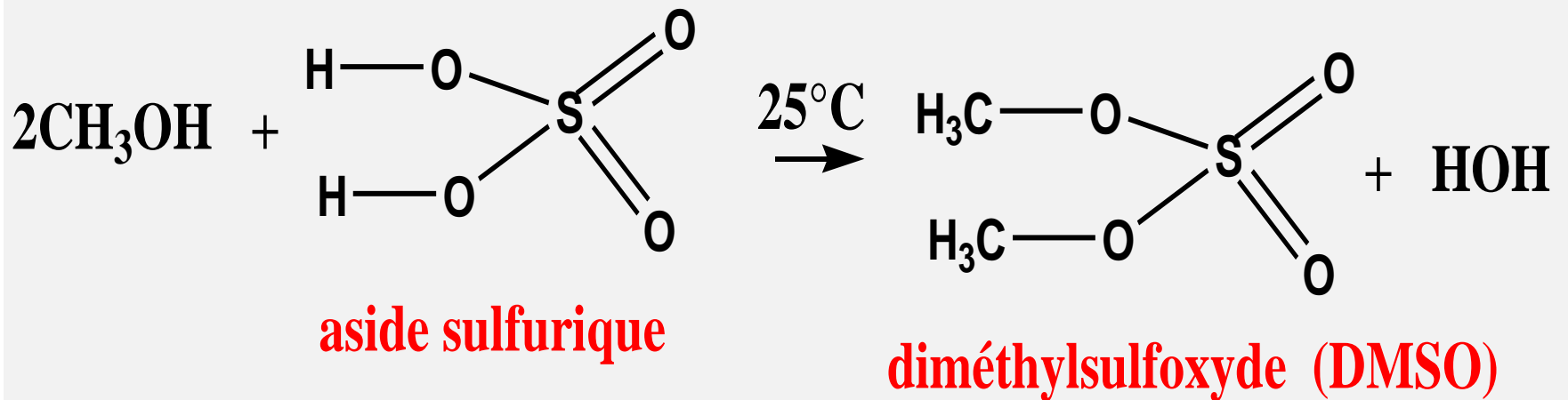
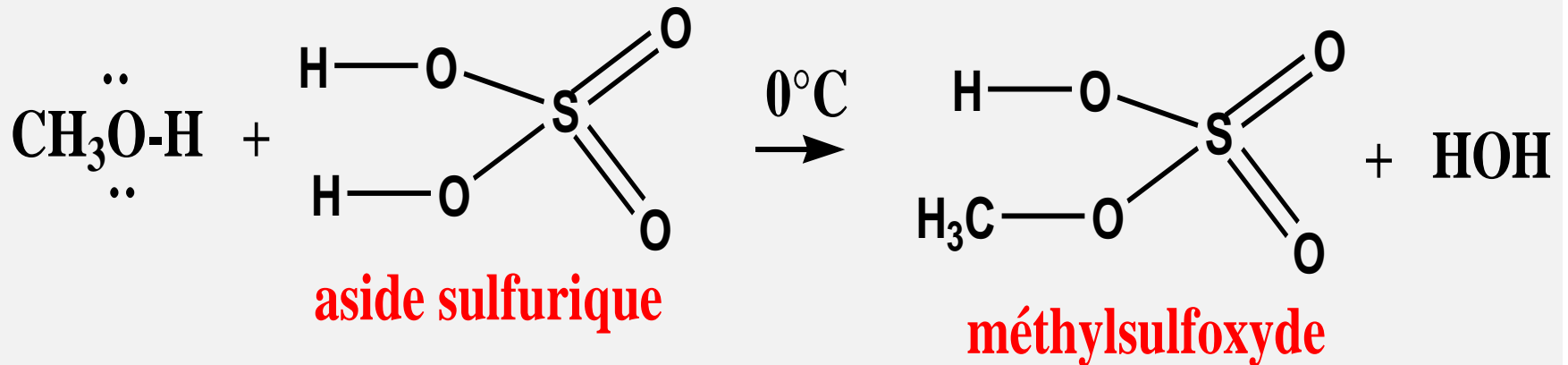
○ Estérification totale



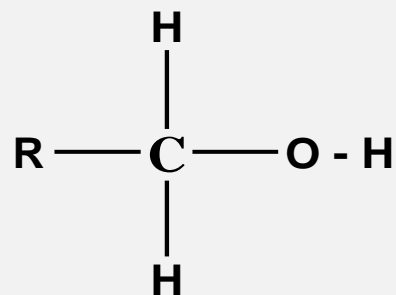
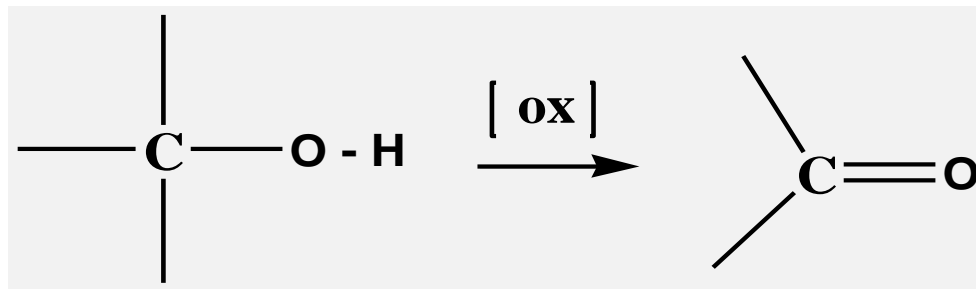
Y = Halogènes (Cl, Br, I) : Halogénures d'acides

= OCOR_2 : Anhydrides d'acides

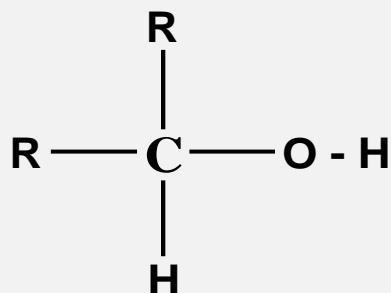
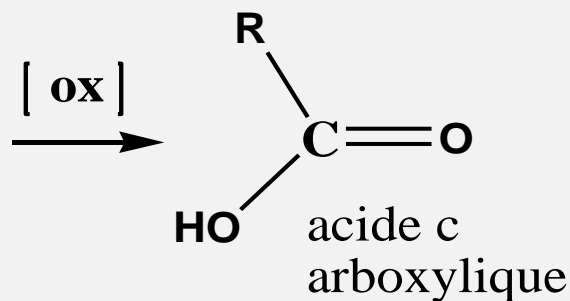
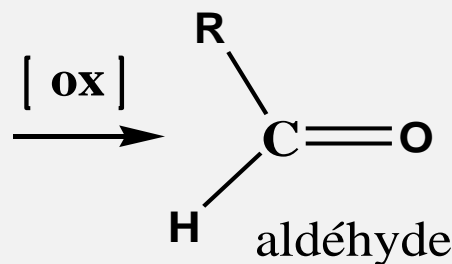
○ Obtention d'éthers d'acides minéraux



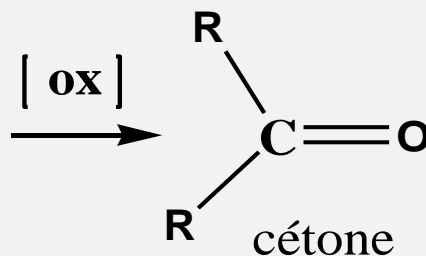
Oxydation des alcools et des glycols



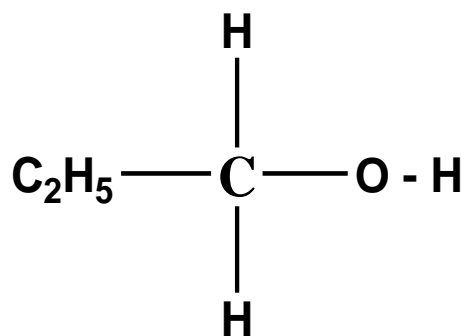
alcool primaire



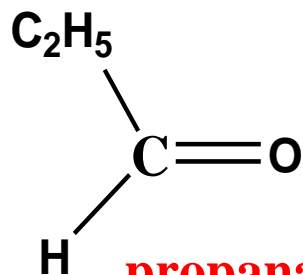
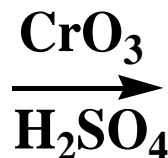
alcool secondaire



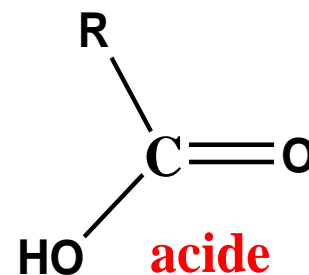
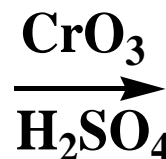
○ L'oxydation dans les conditions de Jones (CrO_3 / H_2SO_4 dans acétone)



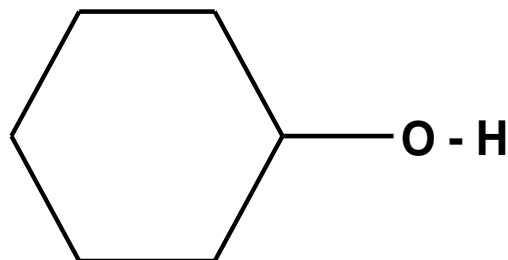
propanol, ol 1^e



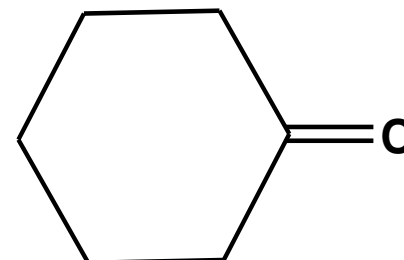
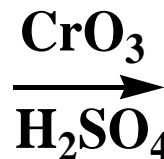
propanal



acide
propanoïque

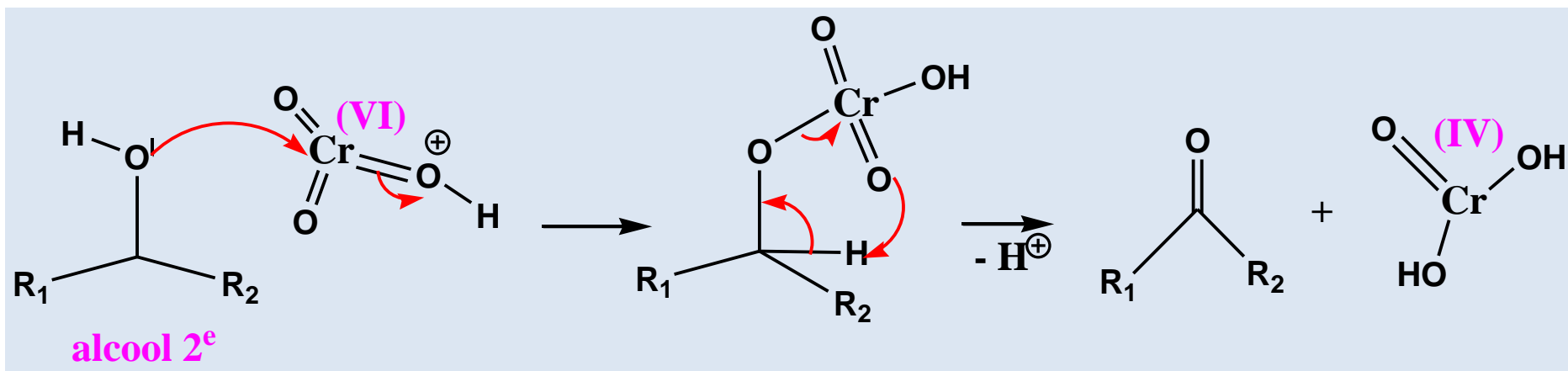
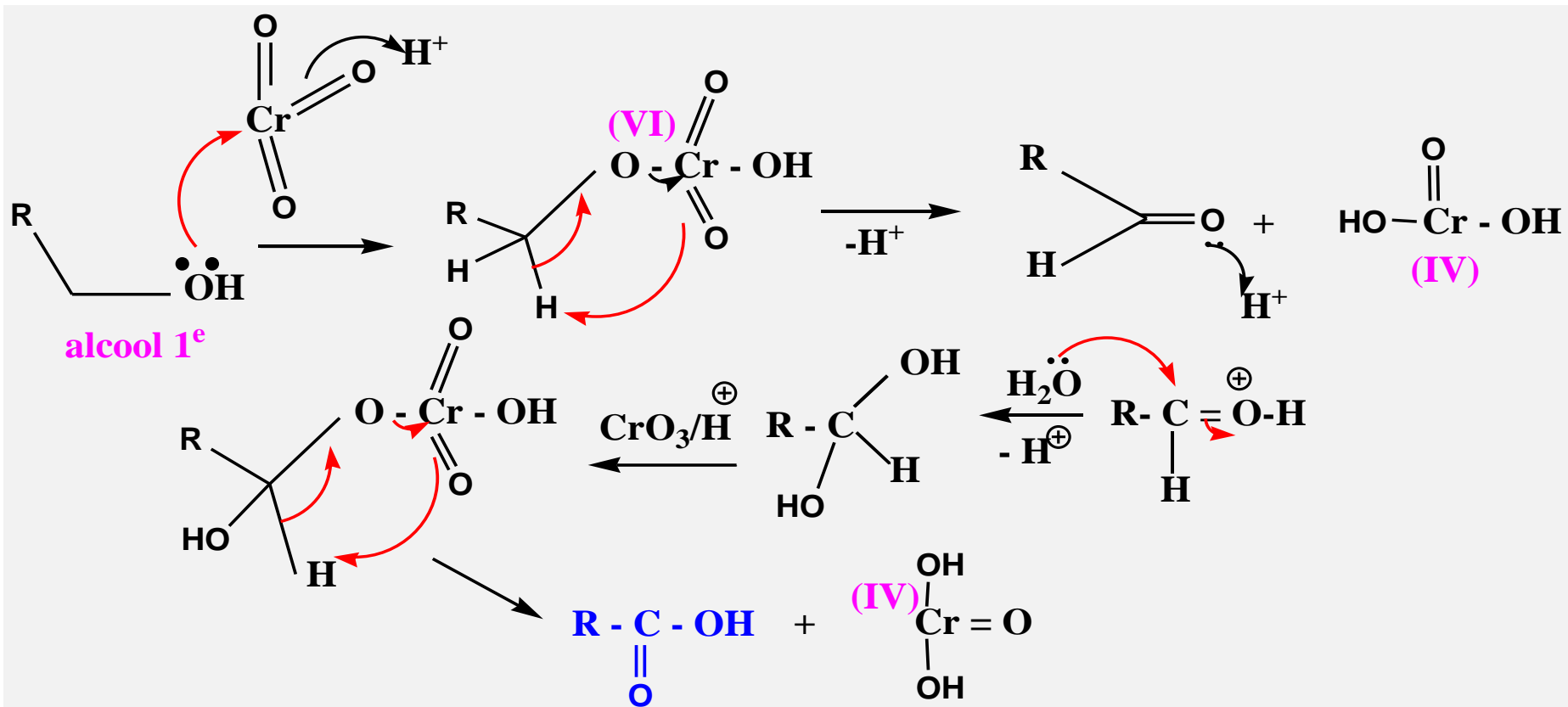


cyclohexanol, ol 2^e

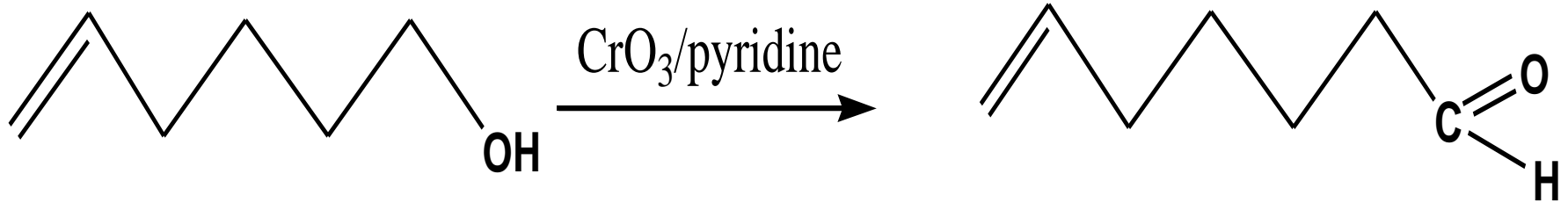


cyclohexanone

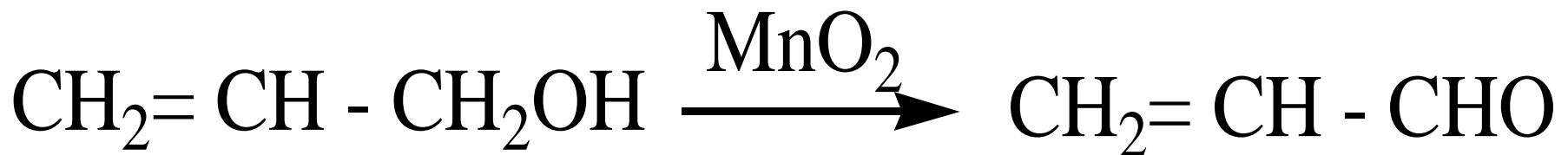
Mécanisme:



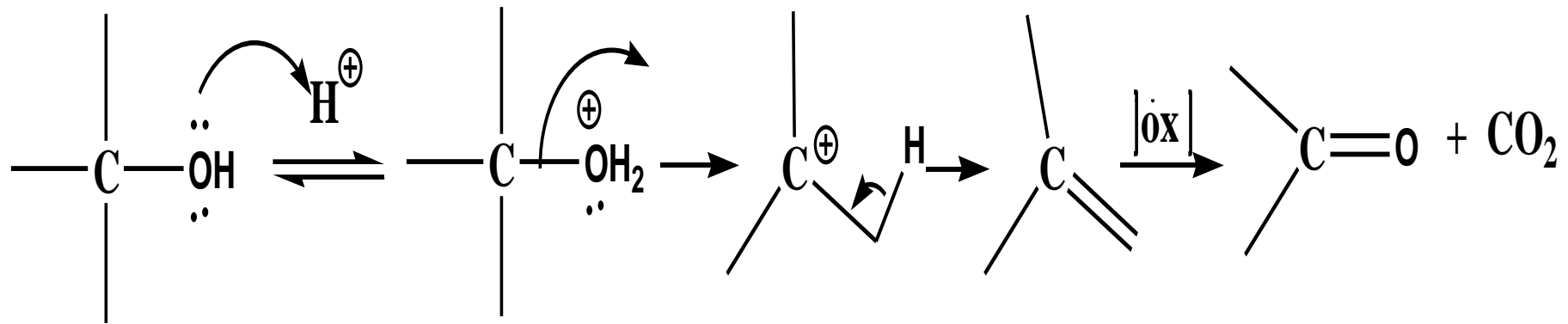
Pour éviter l'oxydation de l'aldéhyde jusqu'à l'acide carboxylique, on utilise des conditions opératoires plus douces (**réactif de Collins: $\text{CrO}_3/\text{Pyridine}$; $\text{H}_2\text{CrO}_4/t^\circ$; $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/15-20^\circ\text{C}$; $\text{MnO}_2, 25^\circ\text{C}$)**)



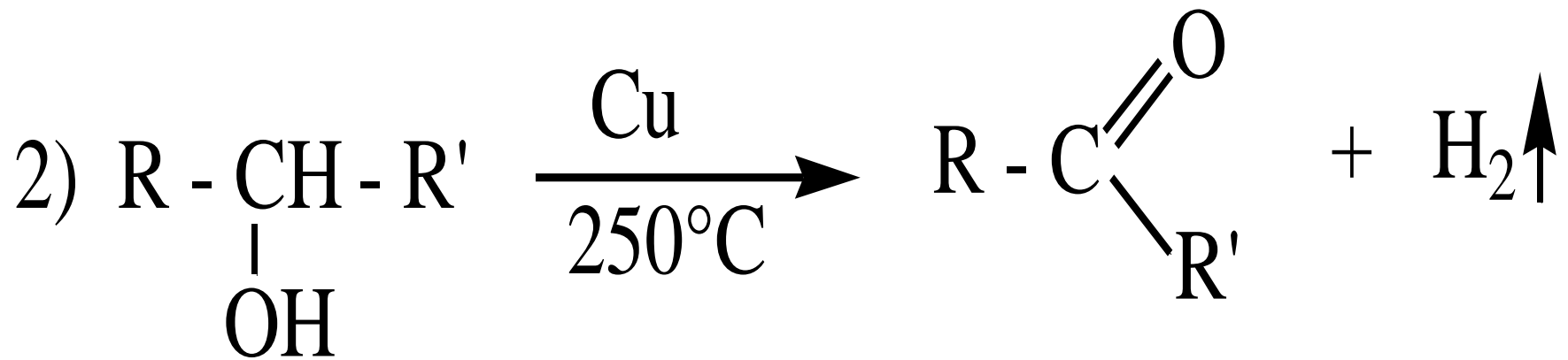
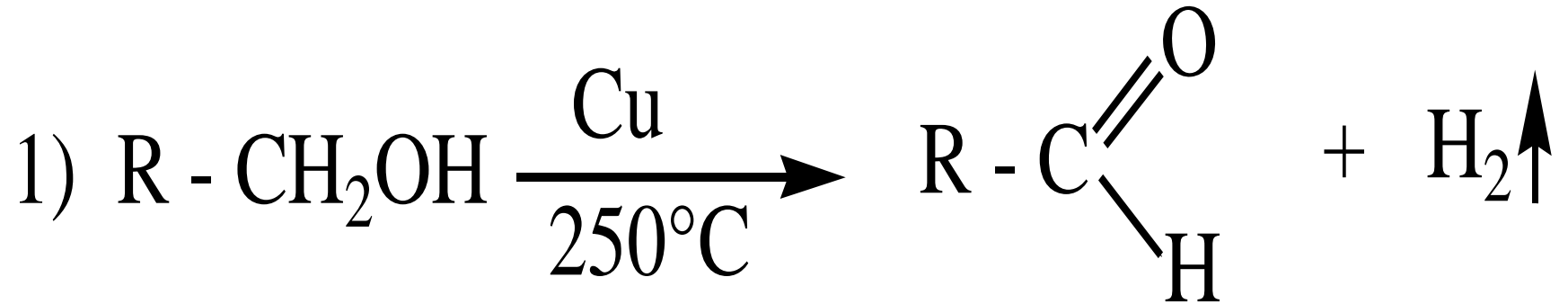
MnO₂ est un oxydant spécifique car oxyde seulement la fonction OH allylique.



Les alcools (III) ne s'oxydent pas. Toutefois, en H^+ ils se déshydratent pour donner naissance aux alcènes qui ultérieurement s'oxydent:

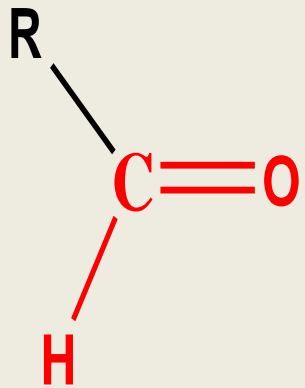


□ Déshydrogénation des alcools

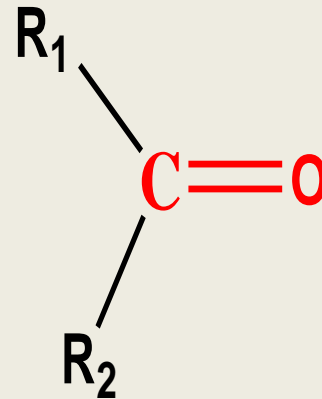


CHAPITRE IX.
COMPOSES CARBONYLES

- 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*.



$R = H, \text{ alkyle, } \\ \text{cycloalkyle, } \\ \text{aryle}$



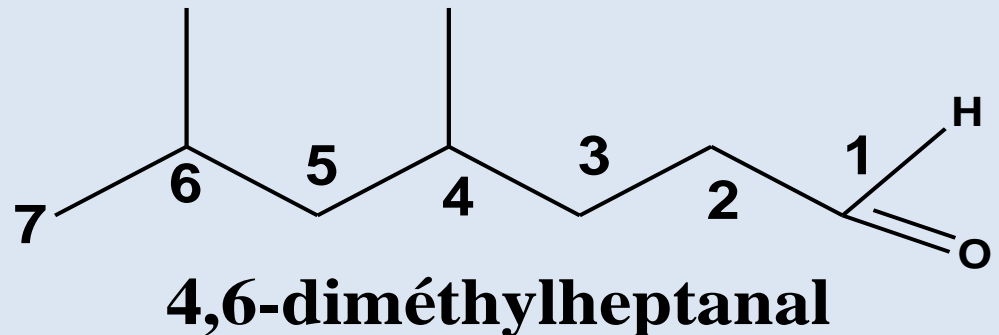
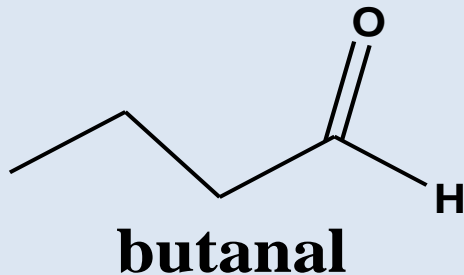
$R_1 = R_2 = \text{ alkyle, } \\ \text{cycloalkyle, } \text{aryle}$

• Nomenclature

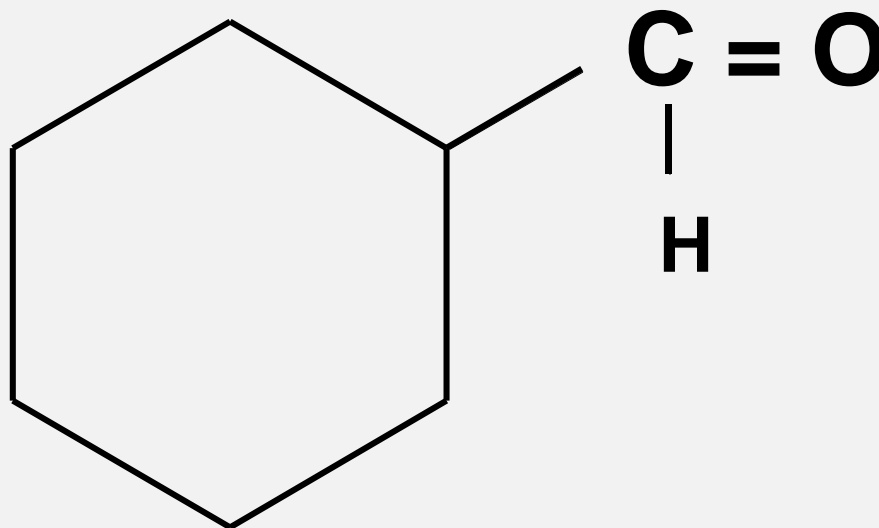
Le nom d'un *aldéhyde acyclique* est formé en ajoutant la terminaison **-al** au nom de la chaîne carbonée principale. Le carbone du groupe **CH=O** porte toujours l'indice numérique 1.

• Groupe principal:

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



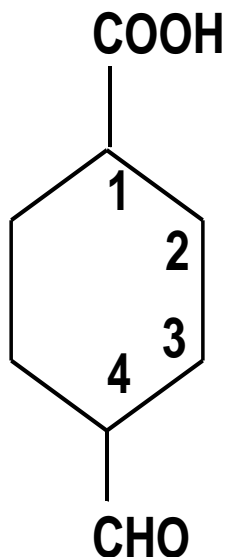
Le suffixe **-carbaldéhyde** est utilisé lorsque le C du groupe aldéhyde ne fait pas partie de la chaîne carbonée de base.



cyclohexanecarbaldéhyde

Groupe secondaire :

Préfixe = **formyl-**



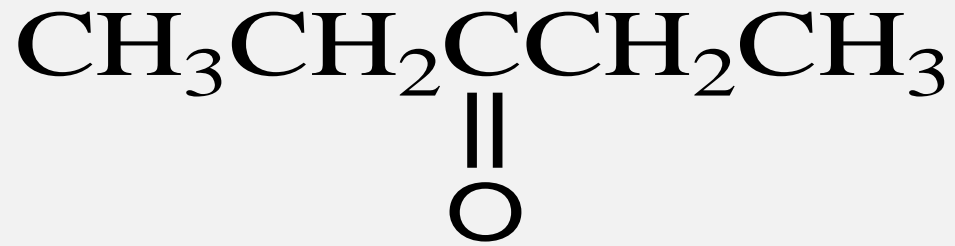
Groupe principal : acide carboxylique \Rightarrow acide ...carboxylique

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**.

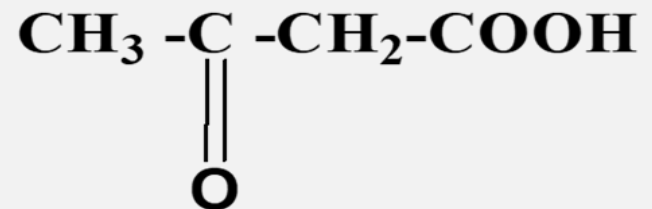


pentan-3-one

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

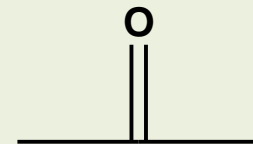
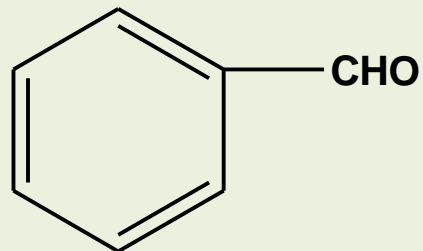
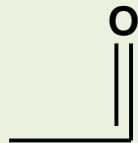


3-oxobutanal



acide 3-oxobutanoïque

NB:



IUPAC

Méthanal

Ethanal

Benzèncarbaldéhyde

Propanone

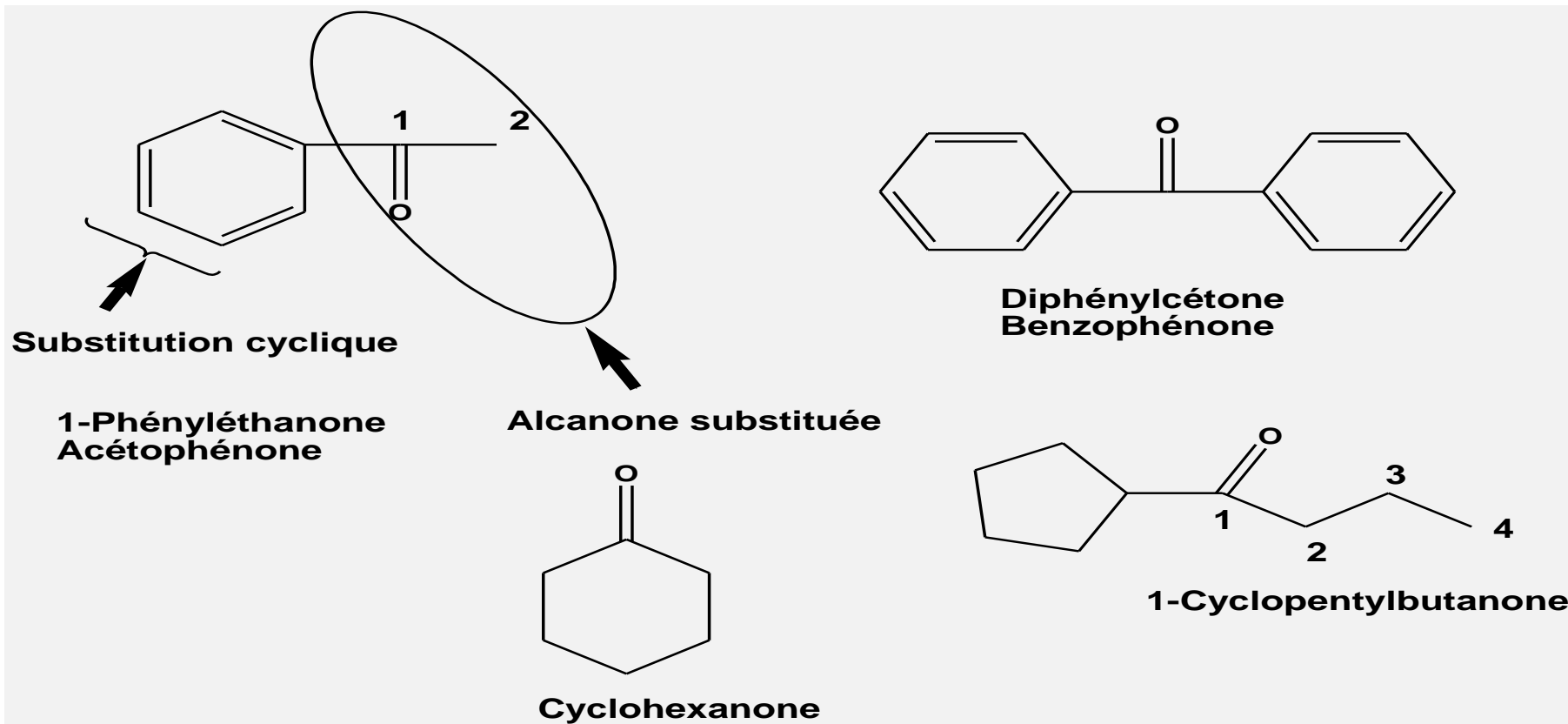
**Nom trival
(usage)**

Formaldéhyde

Acétaldéhyde

Benzaldéhyde

Acétone



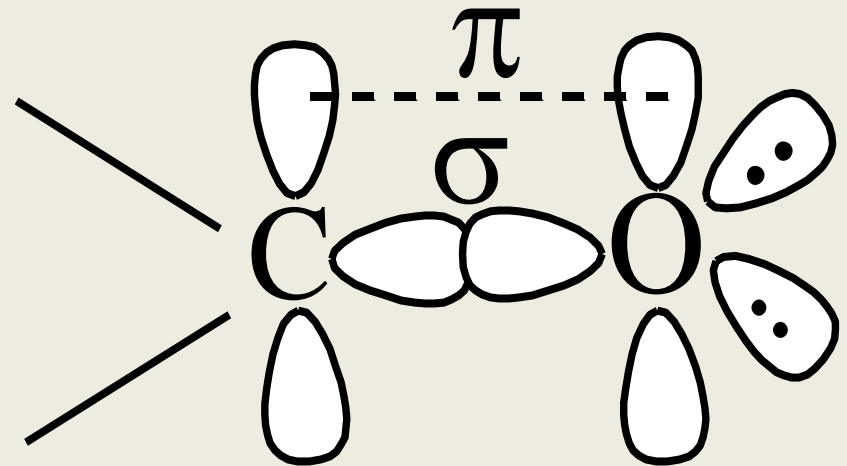
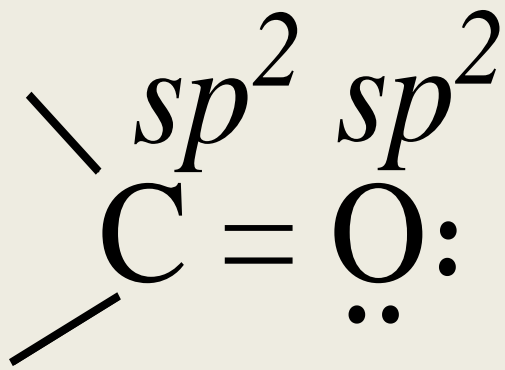
Préparation des composés carbonylés

Explorez par vous-mêmes!

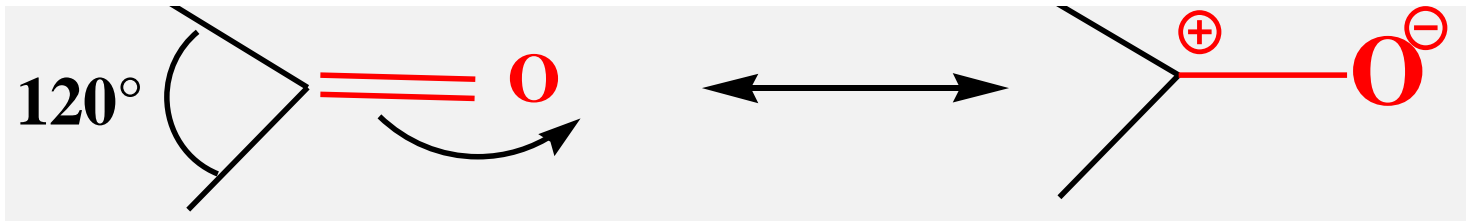
Structure - Réactivité

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

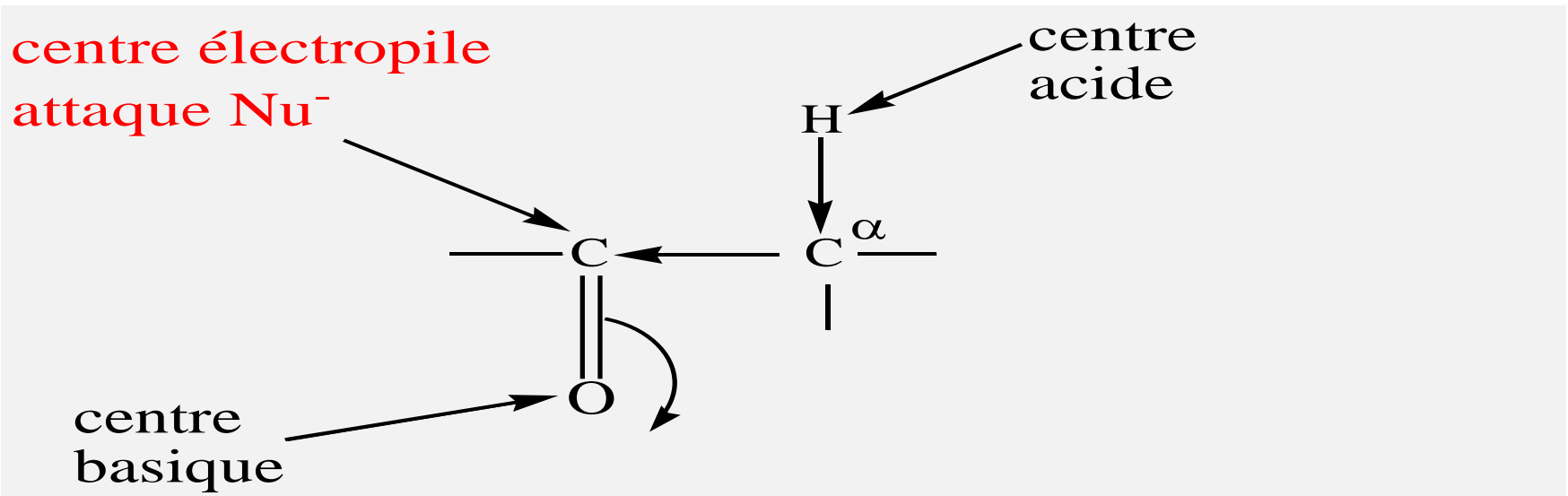
- L'existence d'une liaison σ et d'une liaison π entre C et O
- La présence de deux doublets libres sur O



La différence d'électronégativité entre C (2,5) et O (3,5), entraînant la polarisation de la double liaison et un effet inductif **attracteur** sur les liaisons voisines.

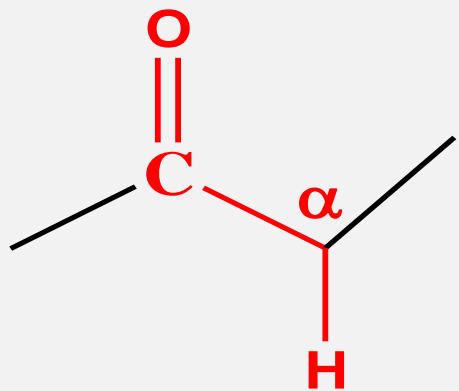


Ainsi, le groupement carbonyle présente les centres réactifs suivants :



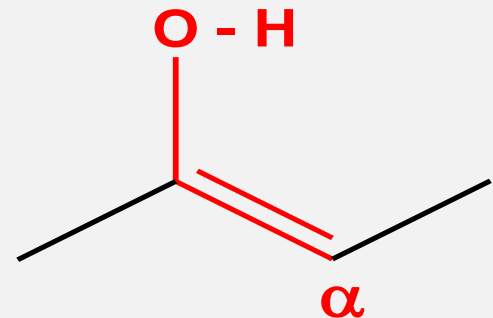
○ Equilibre céto-énolique (tautomérie) : **isomérisie particulière**

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



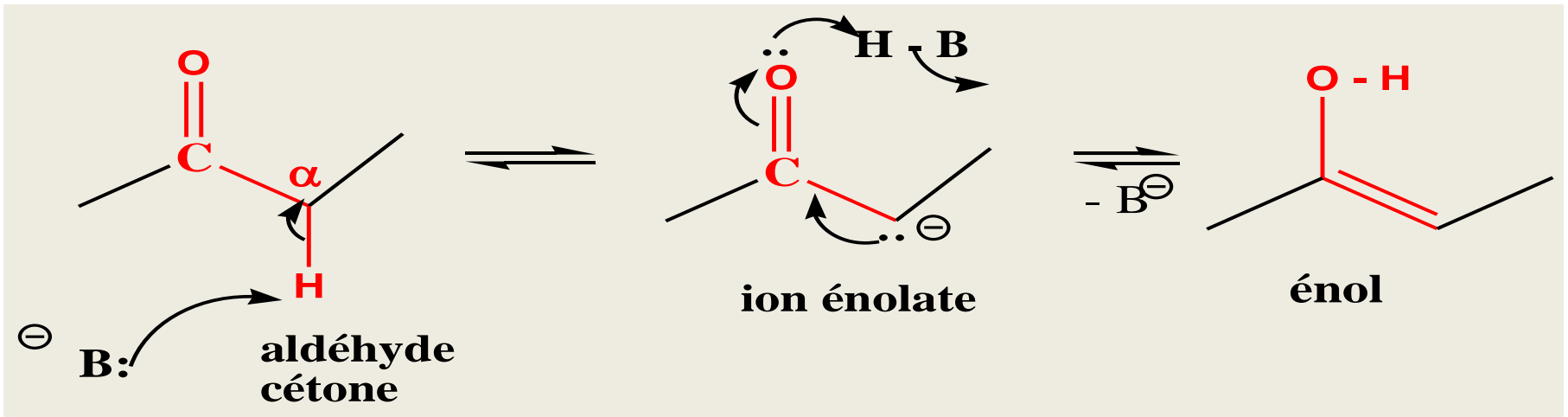
forme **céto (oxo)**, **99,9%**
(aldéhyde ou cétone)

Plus stable

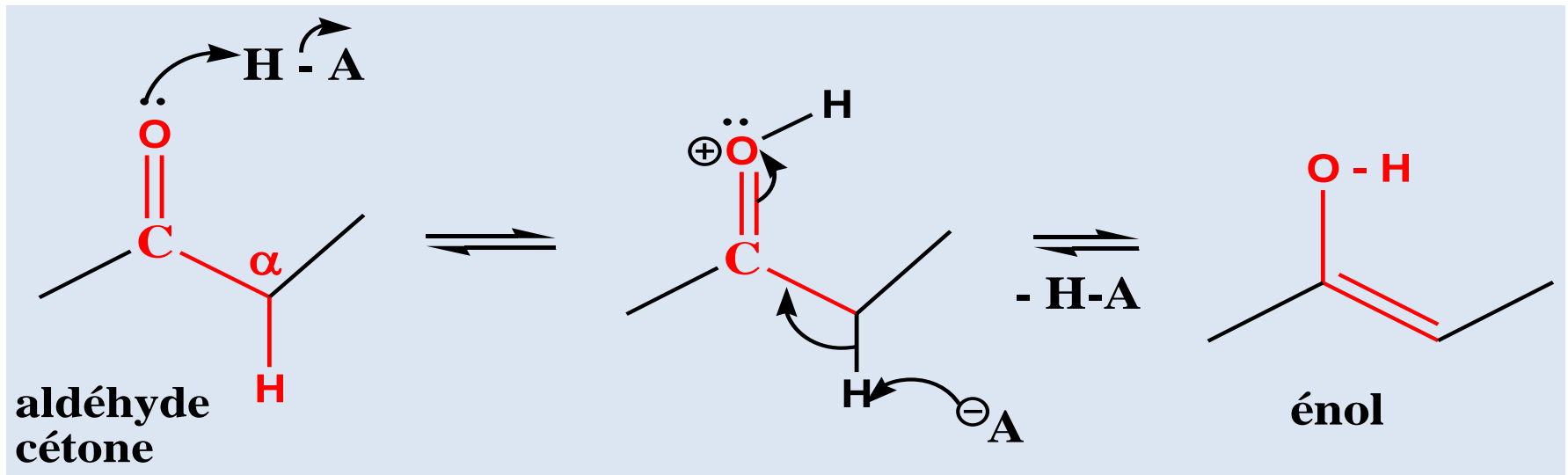


forme
énolique(énol)
0,01%

En milieu basique:

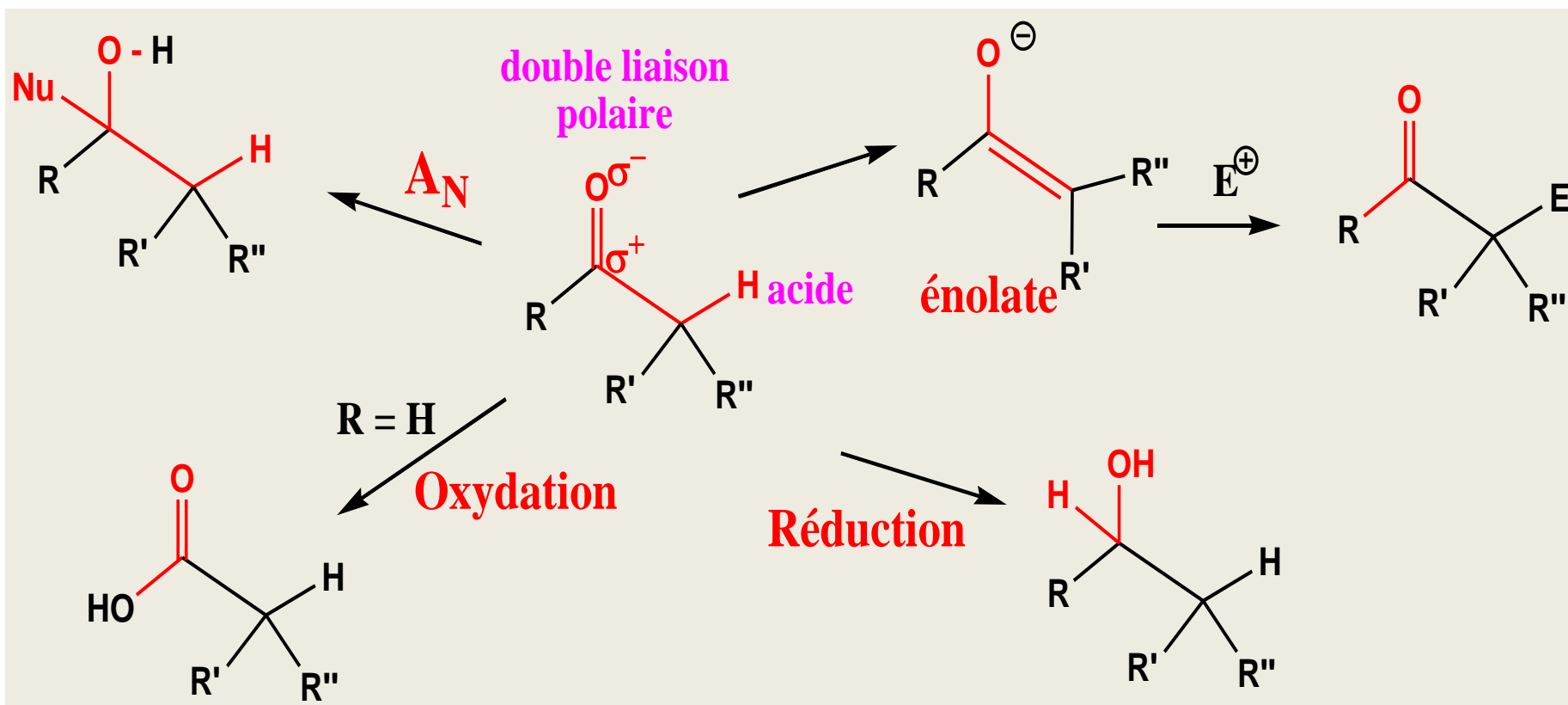


En milieu acide:

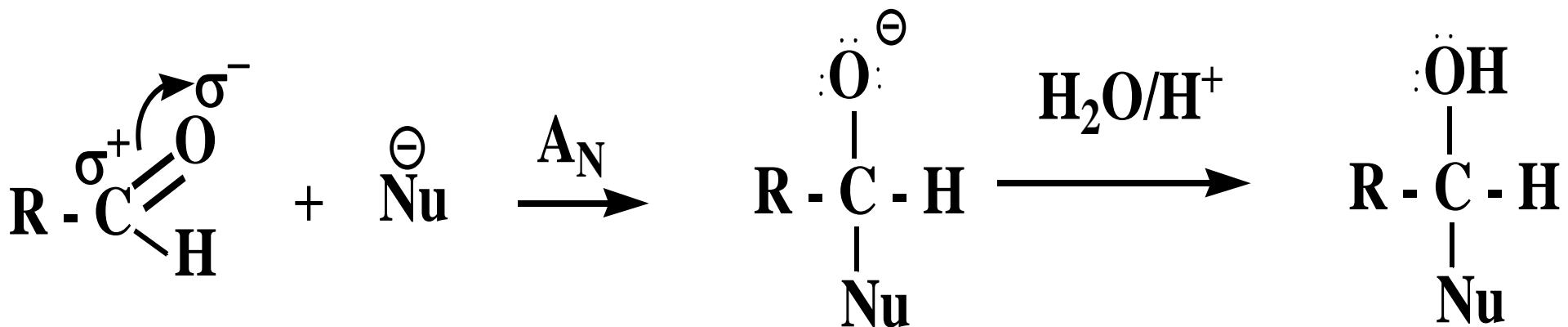


La réactivité des dérivés carbonylés

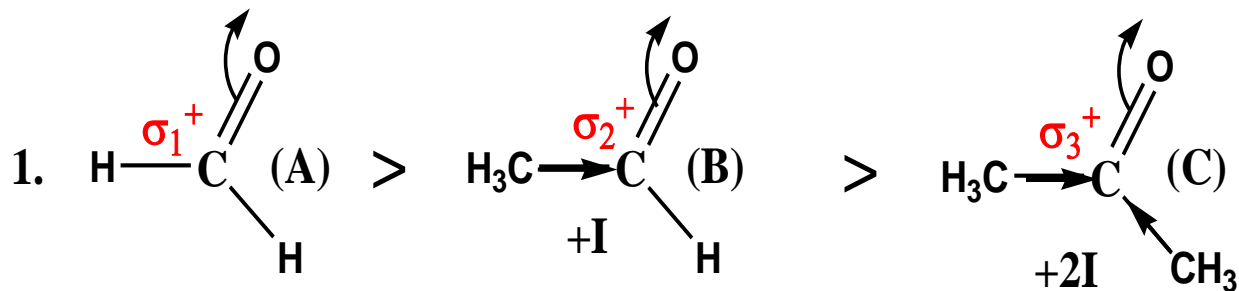
- Addition nucléophile sur la double liaison
- Substitutions de H acide par un électrophile
- Réduction/Oxydation



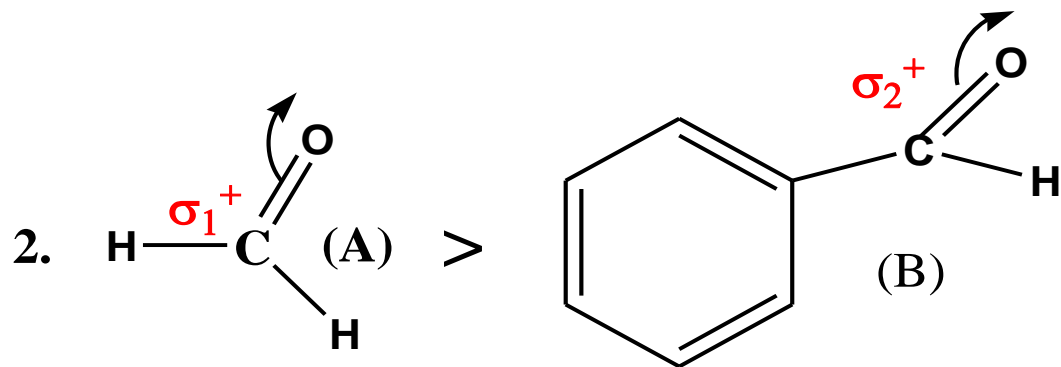
□ A_N sur $C=O$: réactions sur le site électrophile



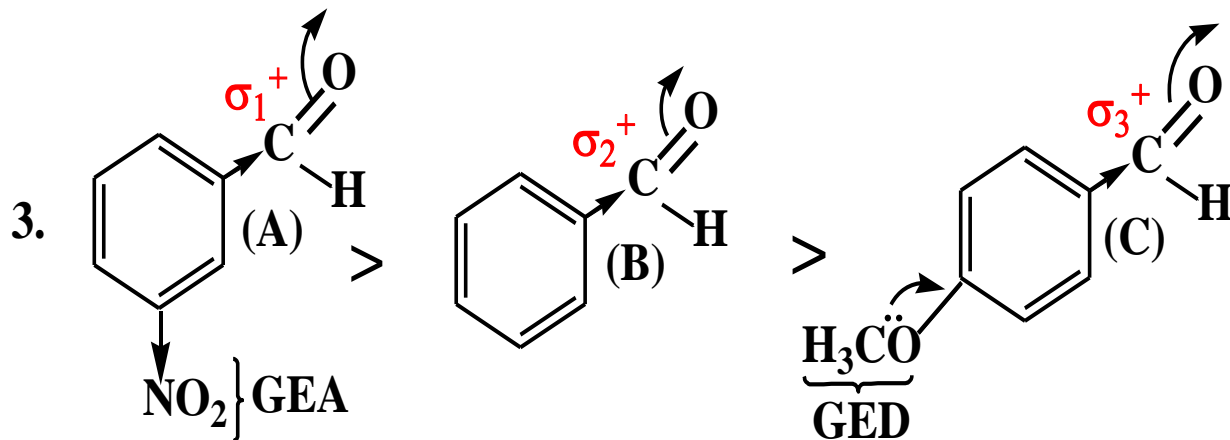
La nature du composé carbonylé et la force du Nu^- influencent la vitesse de l' A_N . Ainsi, plus σ^+ est grande plus l' A_N est facile ; et σ^+ dépend de la structure du $C=O$: les GEA augmentent σ^+ et les GED diminuent σ^+ .



$\sigma_1^+ > \sigma_2^+ > \sigma_3^+$
 donc A est plus réactif (>) que B; B>C



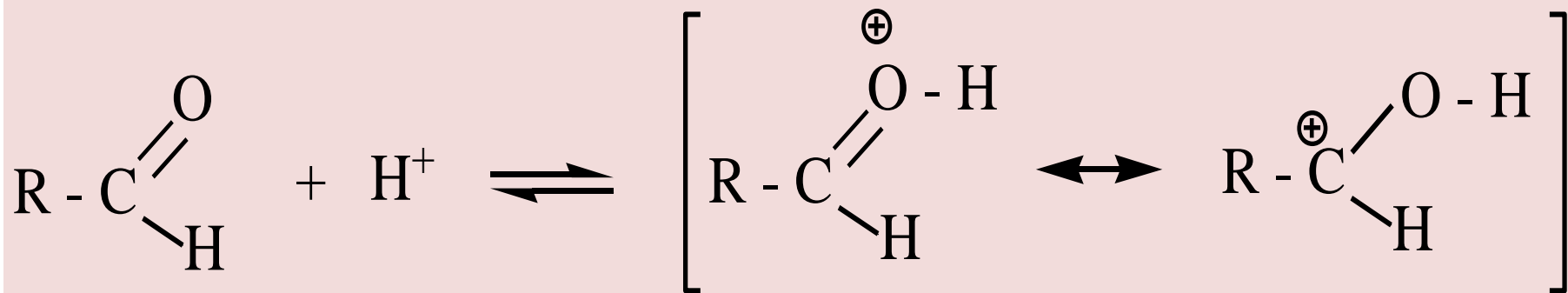
$\sigma_1^+ > \sigma_2^+$
 donc A est plus réactif que B



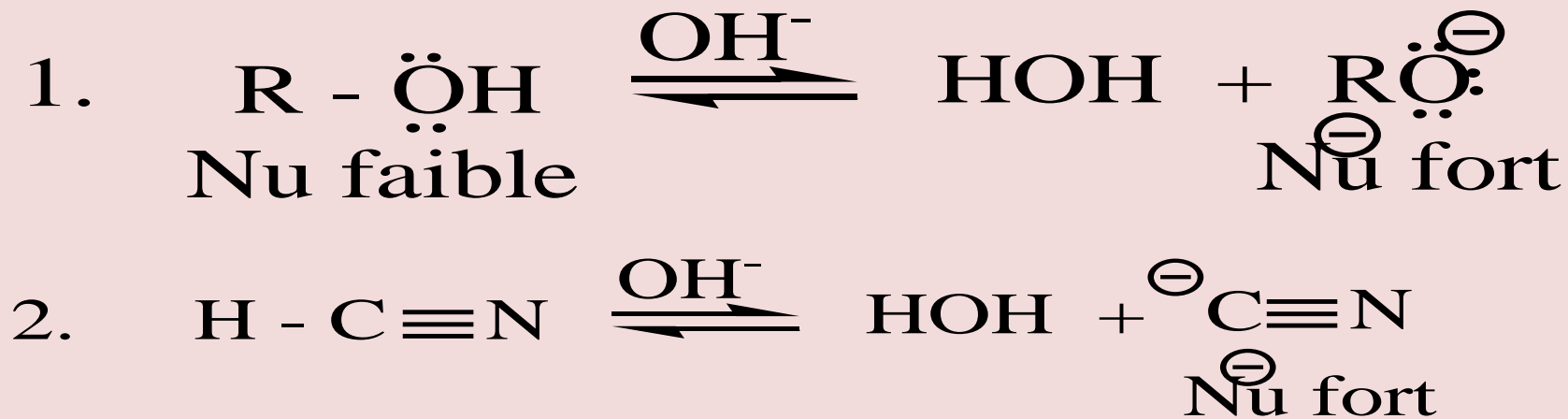
$\sigma_1^+ > \sigma_2^+ > \sigma_3^+$
 donc A est plus réactif (>) que B; et B>C

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

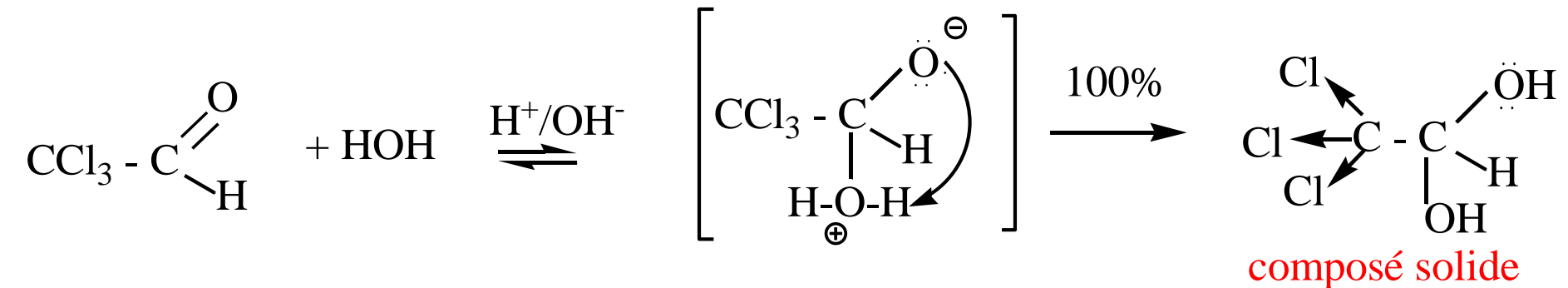
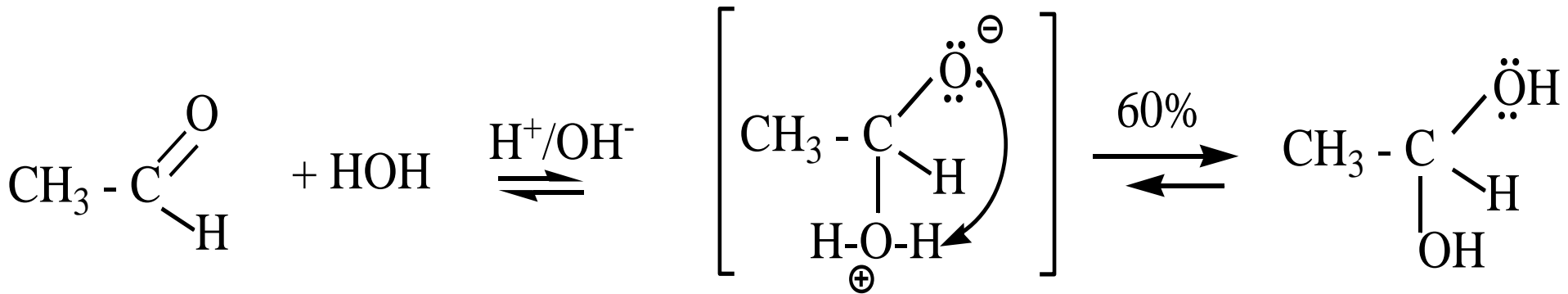
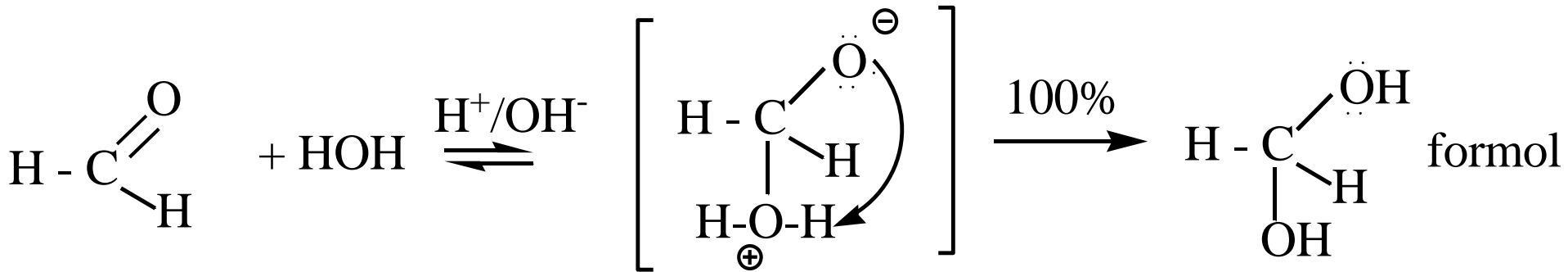
- La catalyse **acide** augmente σ^+ sur l'atome de C



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

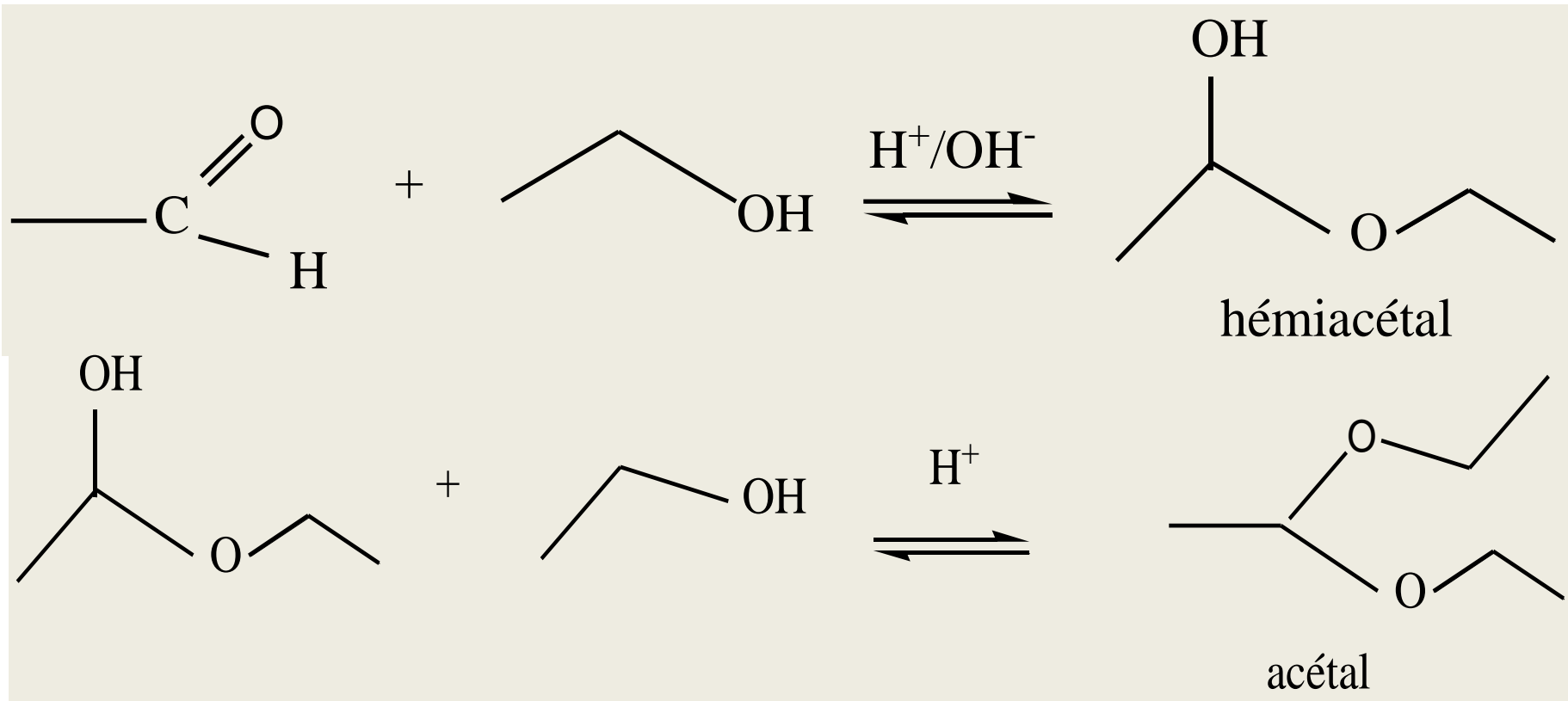


A_N d'eau (hydratation)

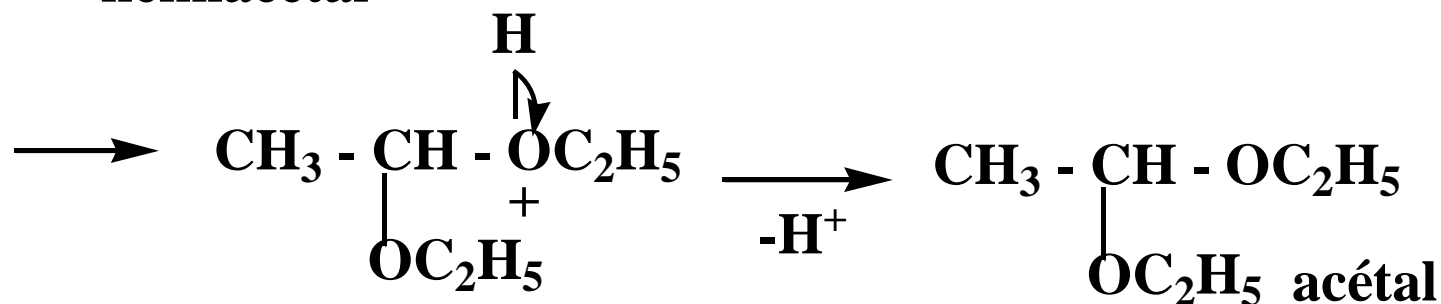
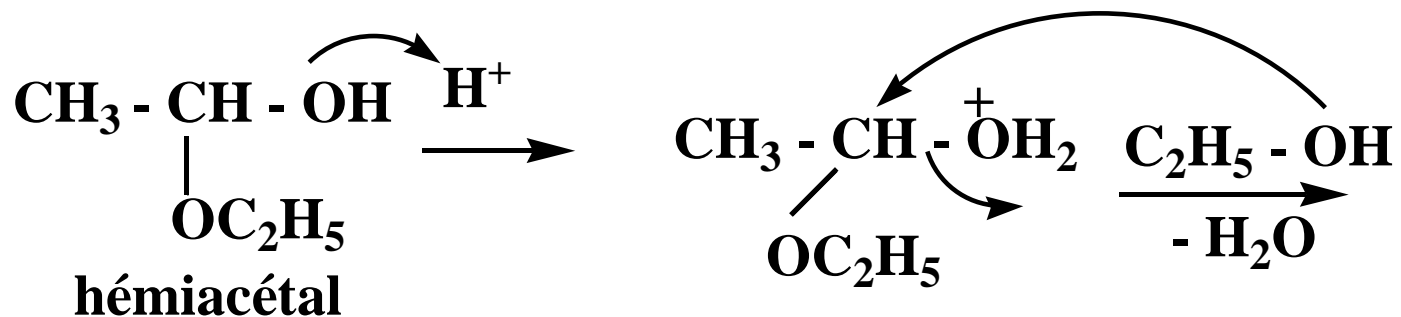
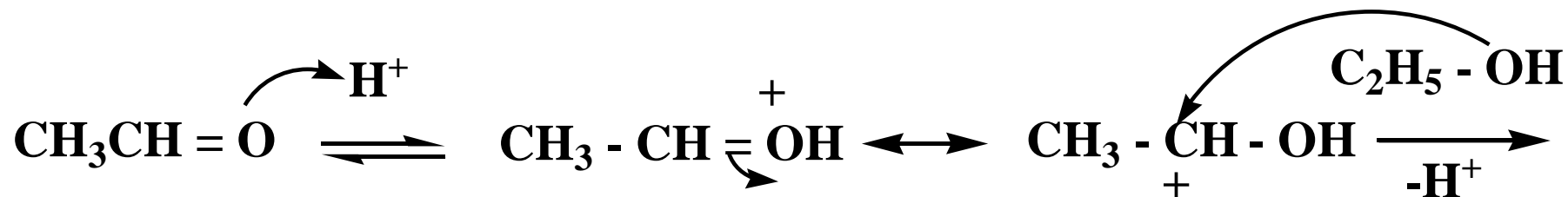


□ A_N d'alcools (acétalisation)

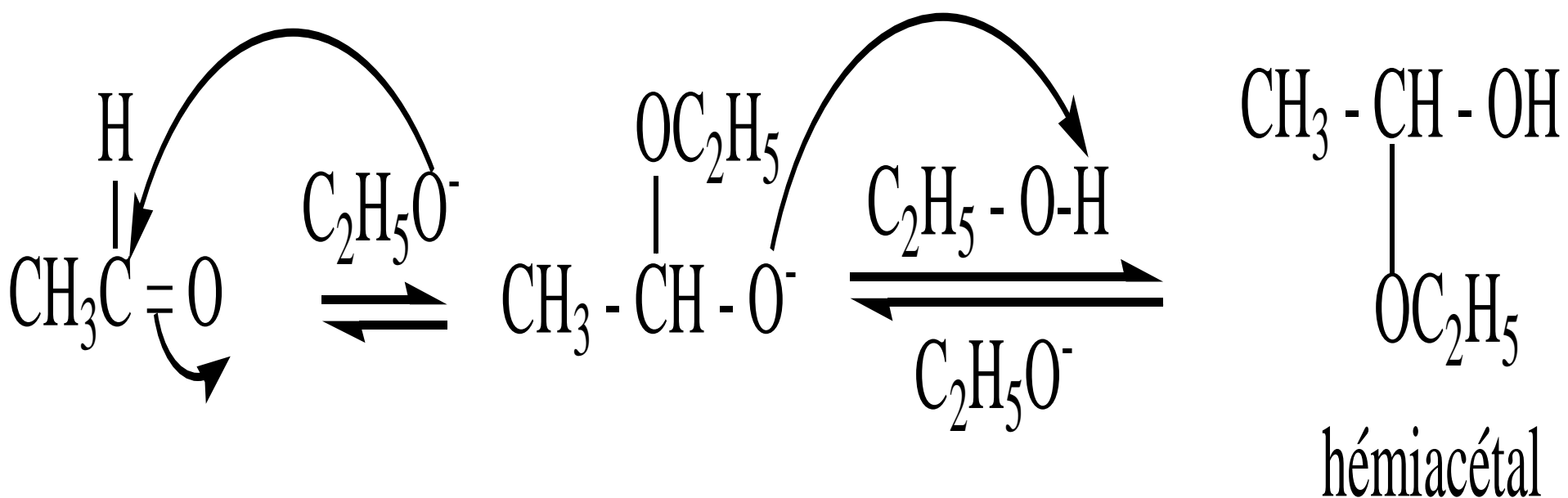
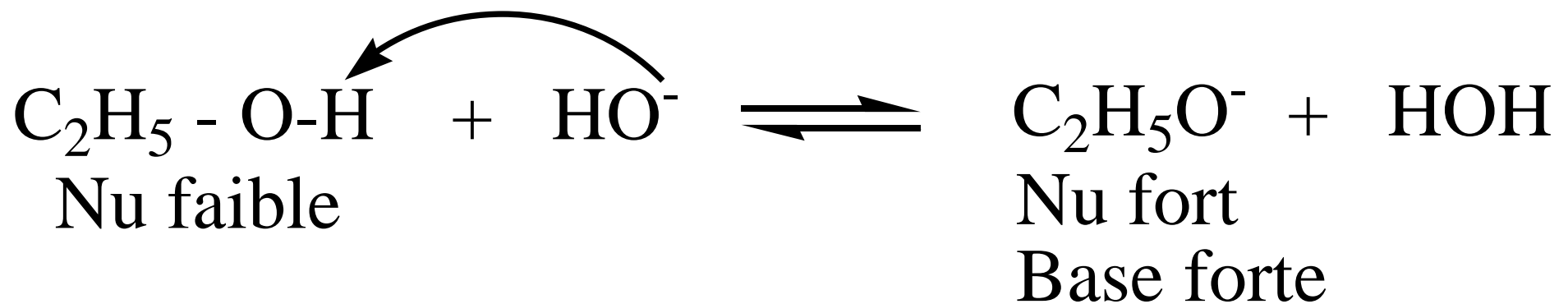
Les aldéhydes s'additionnent sur les alcools pour donner un **hémiacétal** instable qui peut ensuite se condenser avec une autre molécule d'alcool pour donner un **acétal**.



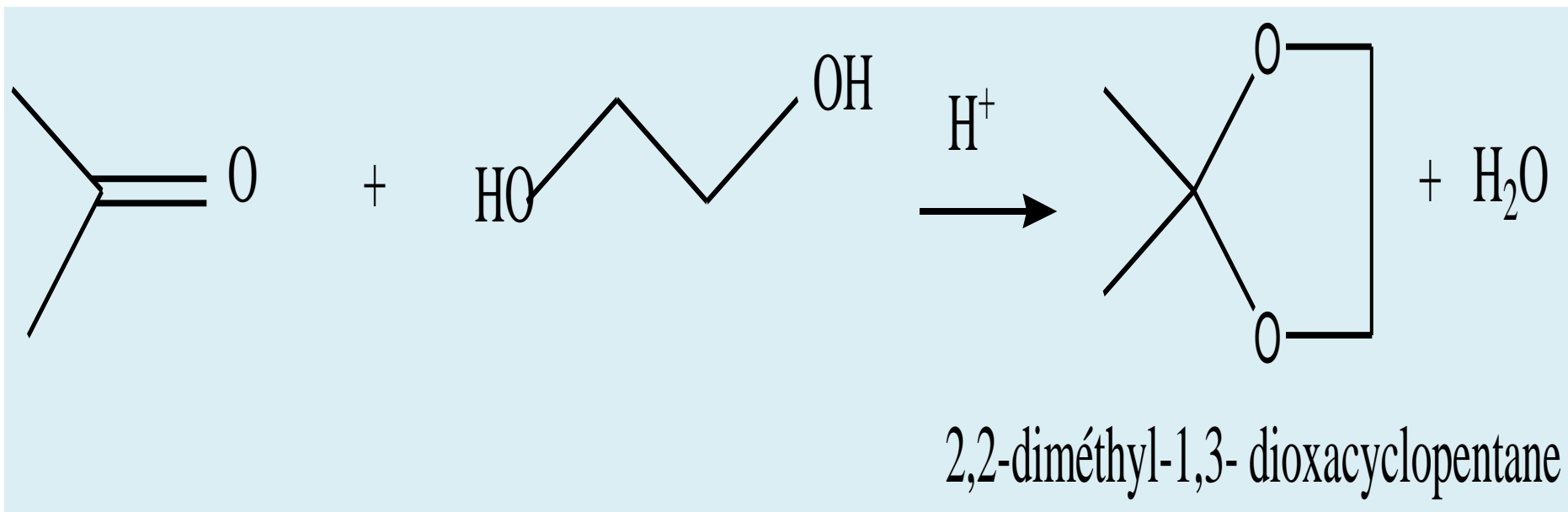
En milieu acide:



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

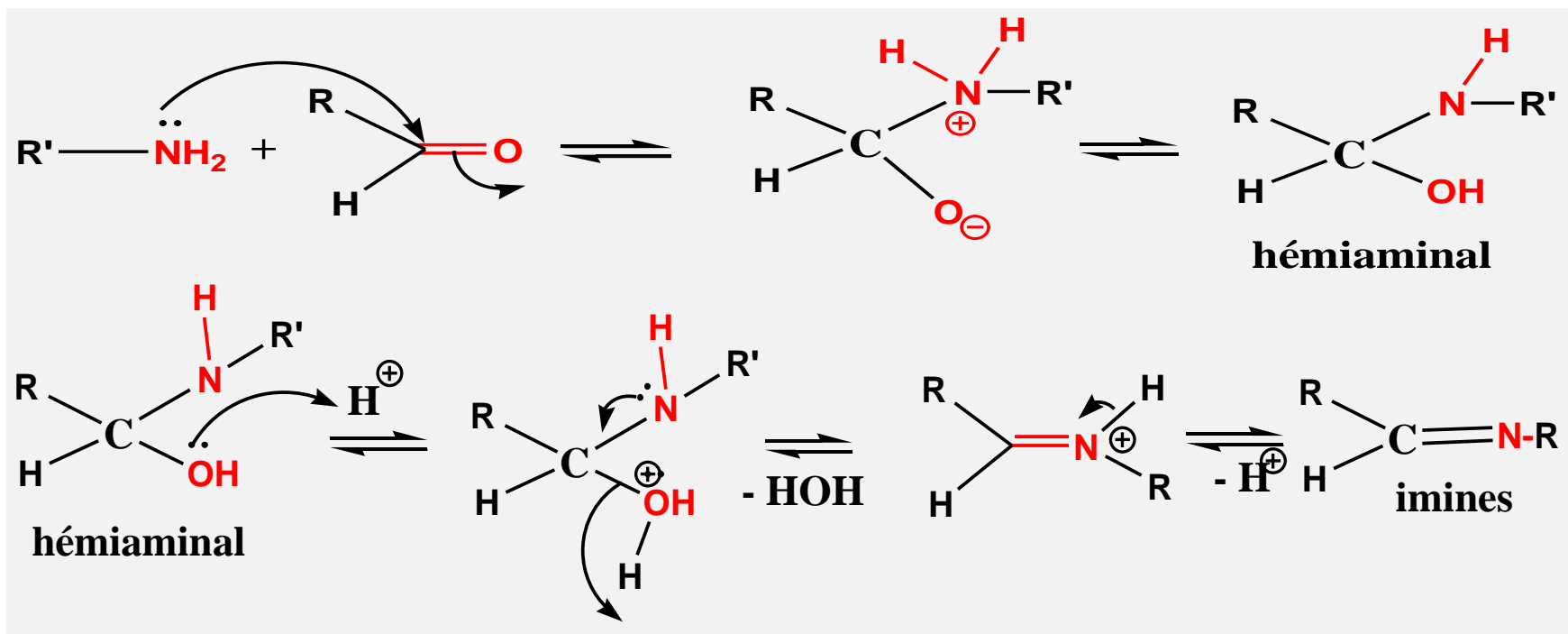
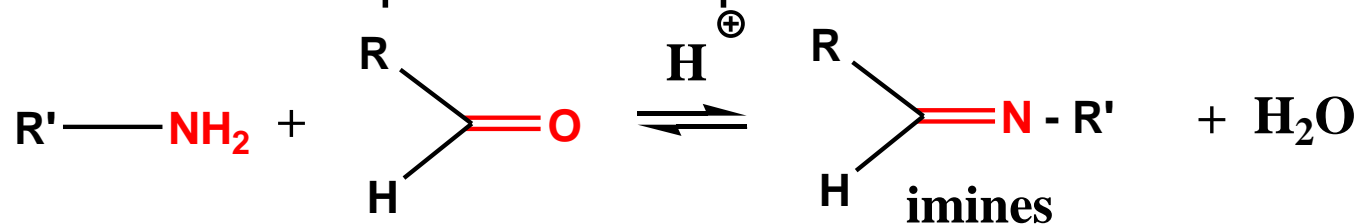


Les cétones donnent les hémicétals mais ne donnent pas des cétals acycliques. Par contre, la formation de cétals cycliques est possible avec α -diols (glycols).



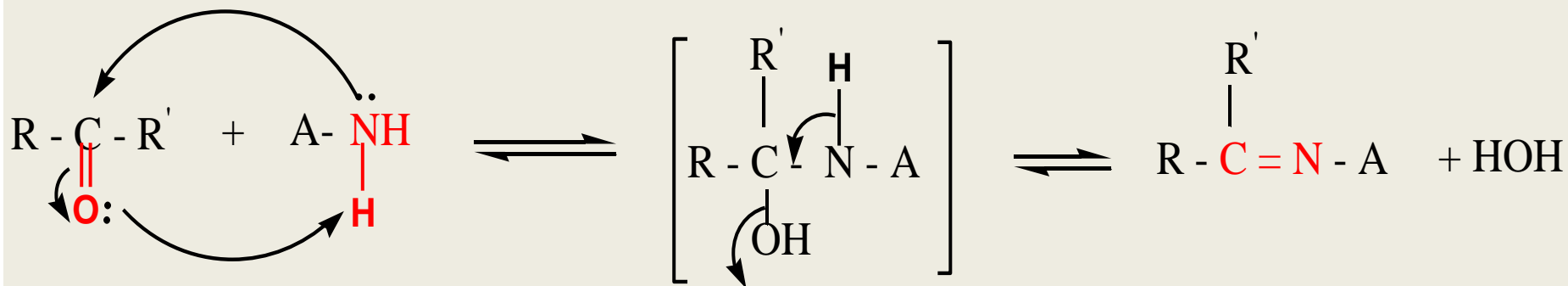
□ A_N d'amines et réactifs azotés divers

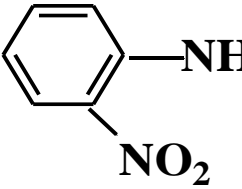
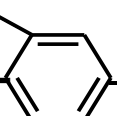
NH₃ et les amines primaires R-NH₂ donnent avec les aldéhydes et les cétones des **imines**, à la suite d'une addition sur le C=O conduisant dans un premier temps à un aminoalcool.



La formation de dérivés caractéristiques

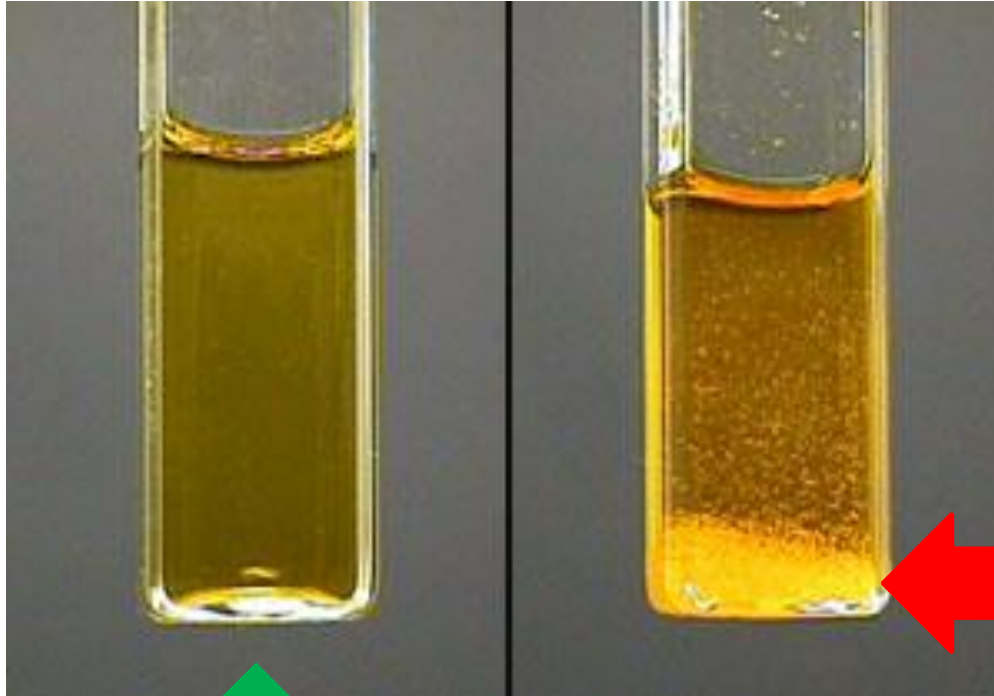
La même réaction est possible avec divers composés azotés de la forme **A-NH₂** (HO-NH₂; NH₂-NH₂):



A (de A - NH ₂)	Réactif	Produit
HO -	hydroxylamine	R - C(R')=N-OH (Oxime)
H ₂ N -	hydrazine	R - C(R')=N-NH₂ (hydrazone)
C ₆ H ₅ - NH -	phénylhydrazine	R - C(R')=N-NH-C₆H₅ (phénylhydrazone)
O ₂ N -  -NH	2,4-dinitro-phénylhydrazine	R - C(R')=N-NH- -NO₂ 2,4-dinitro phénylhydrazone

L'intérêt principal de ces réactions est de conduire à des dérivés généralement 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.

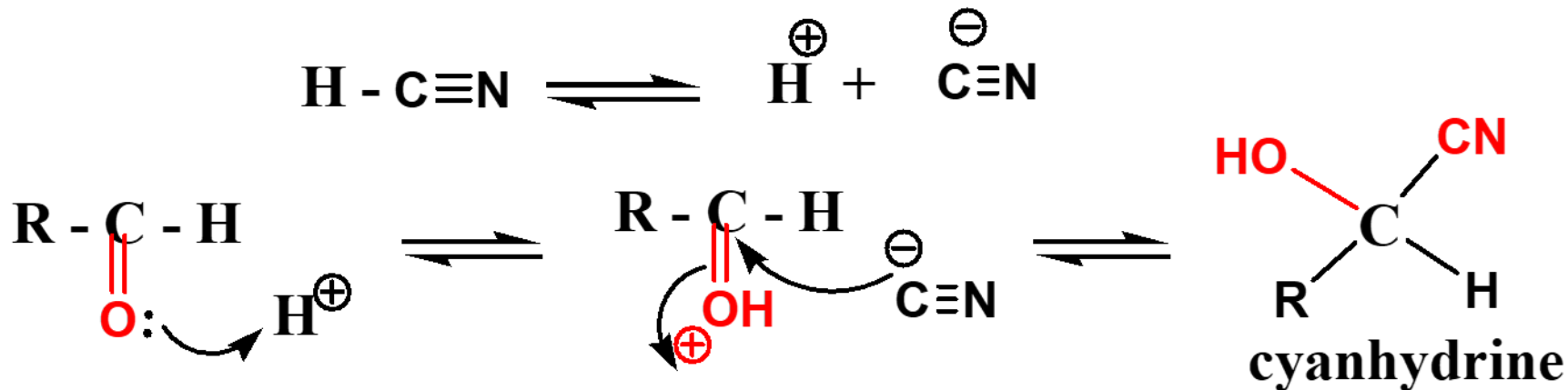
Test 2,4-DNPH (Réactif de BRADY)



Témoin

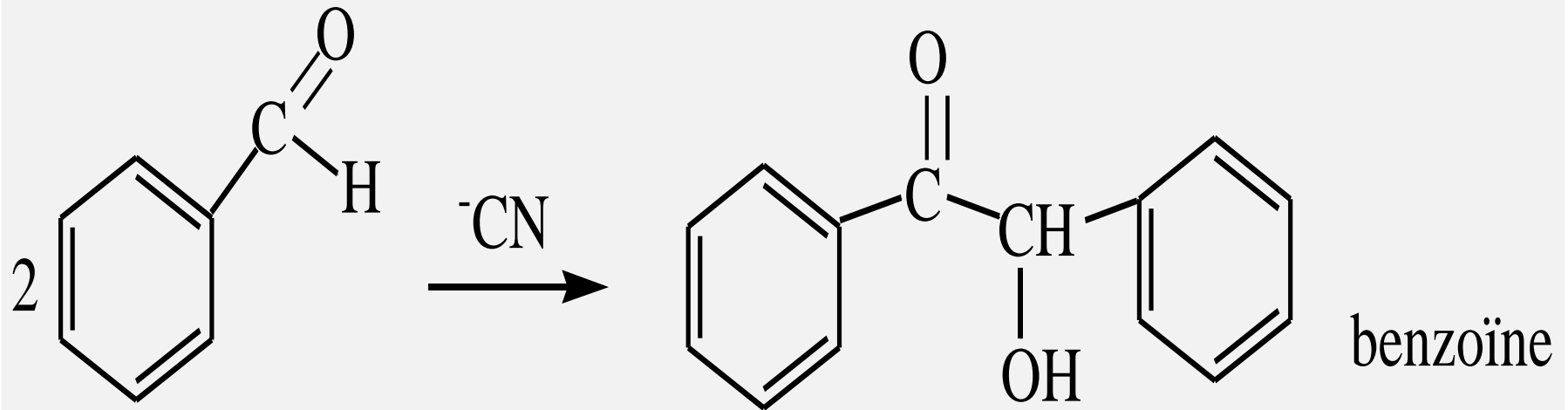
Formation de
précipité coloré
Indique un test
positif donc
présence de
 $C=O$

□ A_N du cyanure d'hydrogène

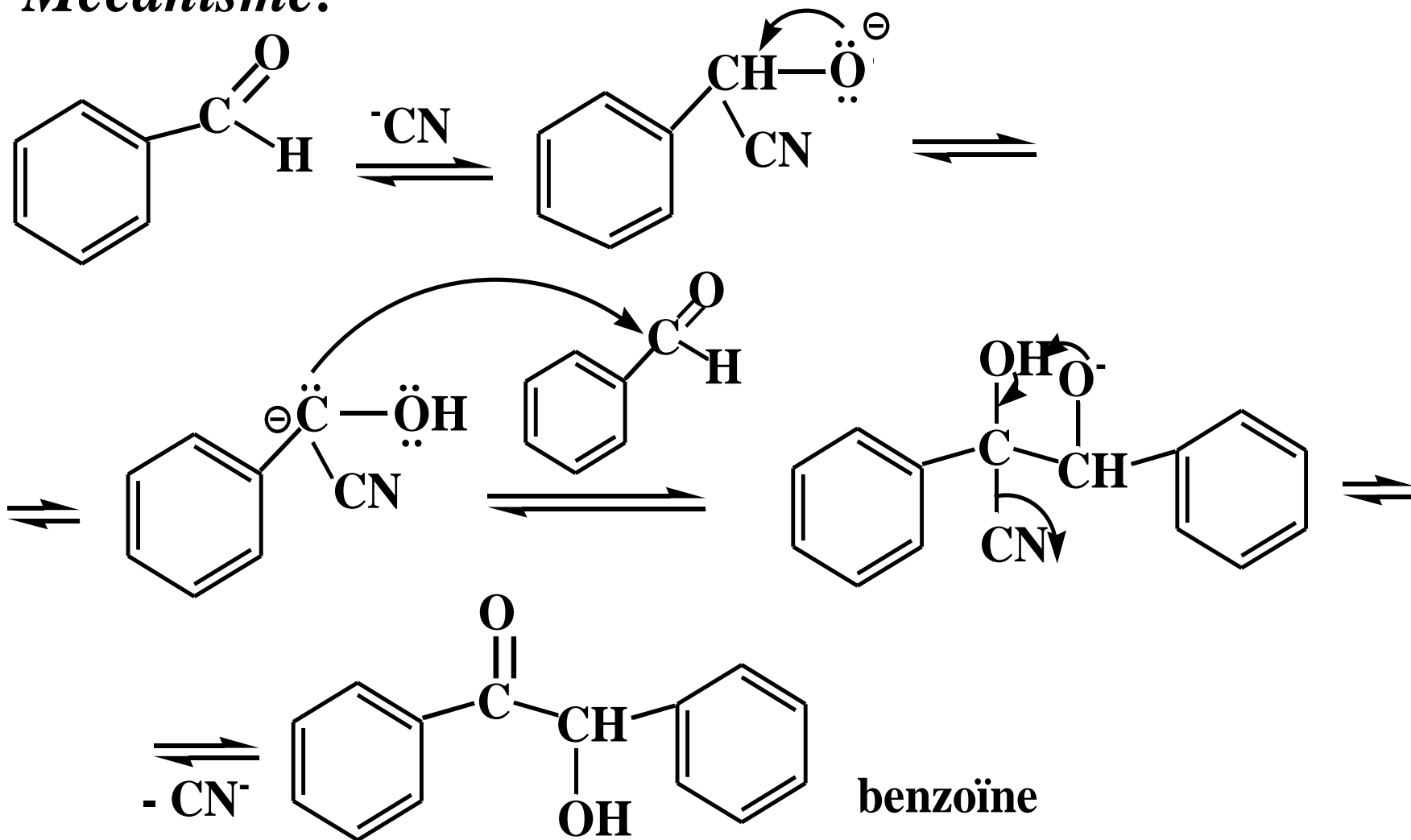


Cette réaction se déroule aisément avec les aldéhydes, cétones aliphatiques et les cétones cycliques. Dans le cas des cétones mixtes (Ar-CO-R), la réaction se déroule avec un faible rendement. Sur les cétones aromatiques (Ar-CO-Ar), HCN ne s'additionne pas.

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

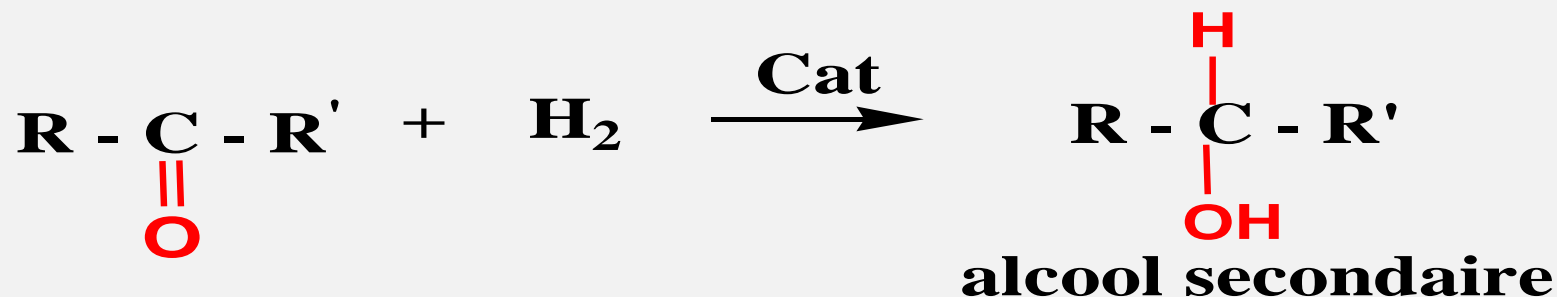
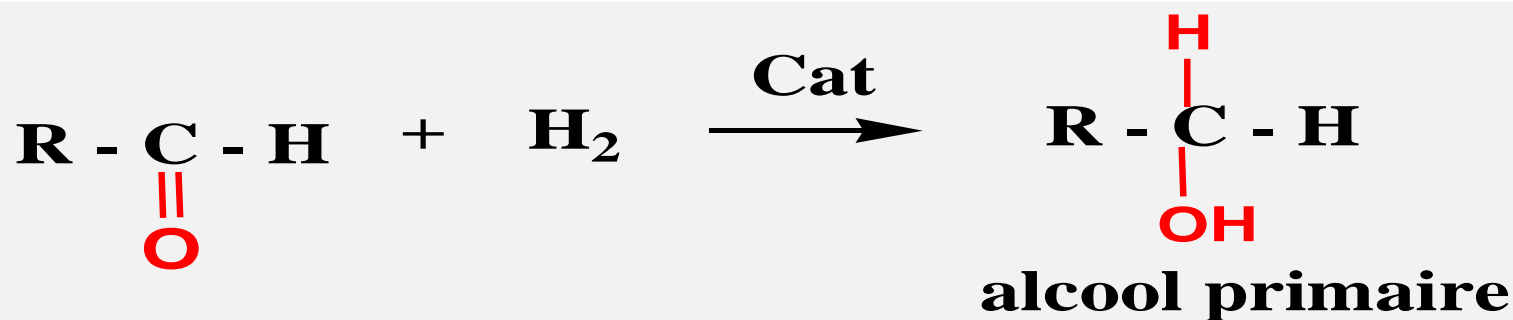


Mécanisme:



□ Addition de H₂ (réduction)

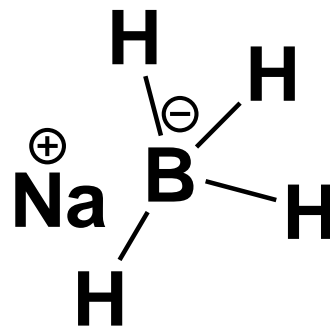
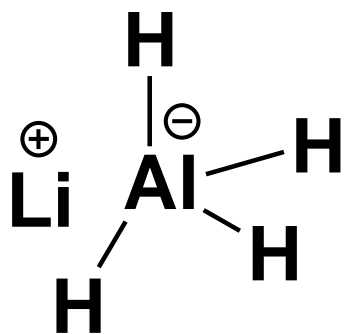
Un aldéhyde fournit un alcool primaire et une cétone fournit un alcool secondaire.



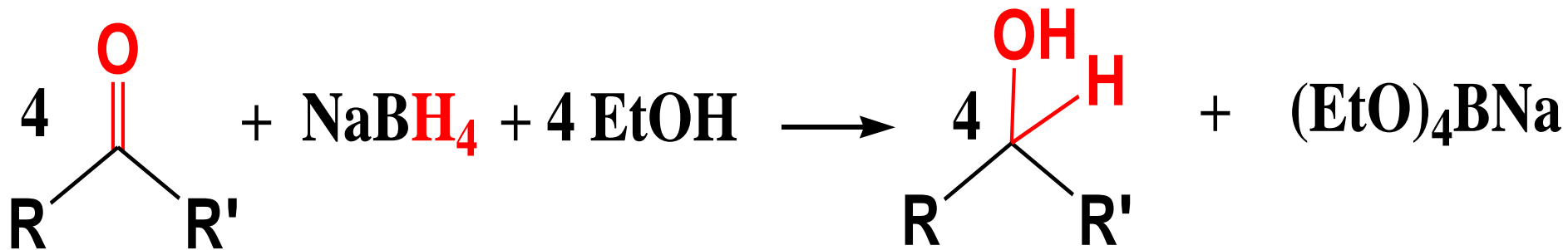
Cat = Ni/Raney, Pt, Pd

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

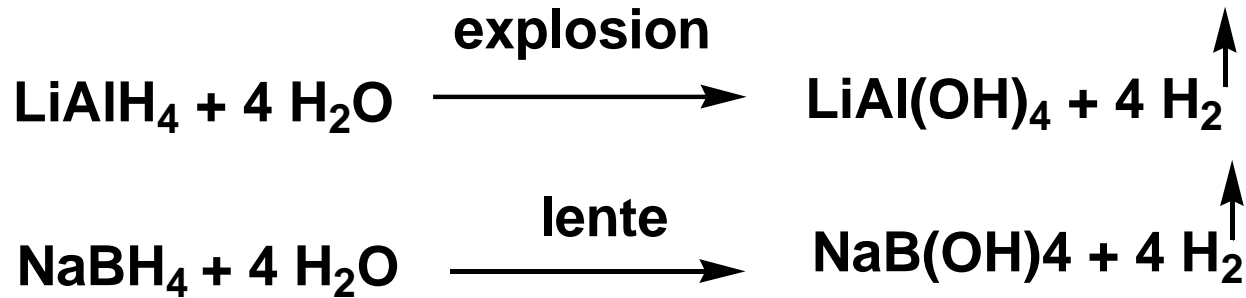
L'ion hydrure est fourni par le borohydrure de sodium (NaBH_4) et l'aluminohydrure de lithium (LiAlH_4).



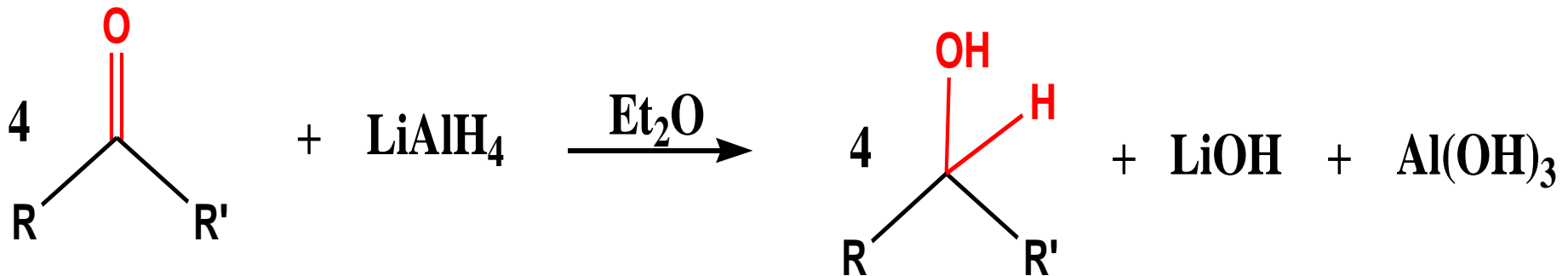
- NaBH_4 est utilisé dans les solvants protiques (eau, éthanol)



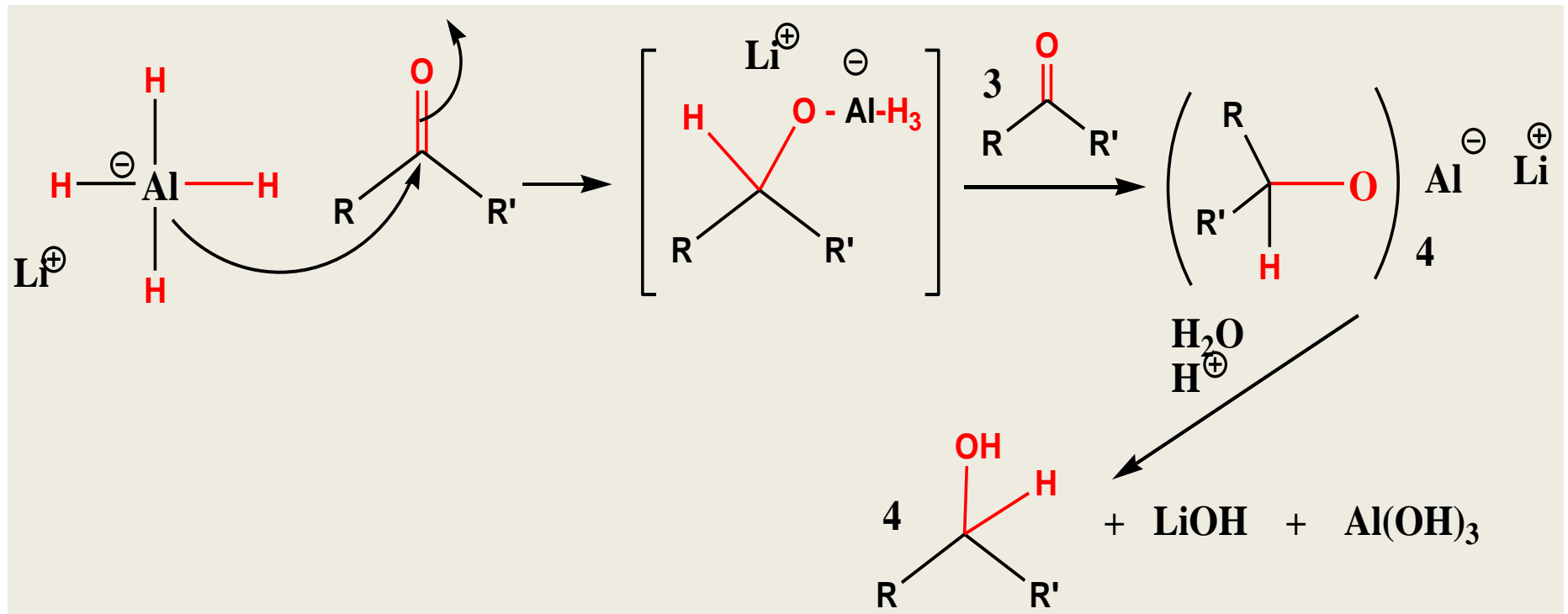
LiAlH_4 réagit violemment avec H_2O ou ROH . Il est donc plus difficile à manipuler que NaBH_4 qui ne réagit que très lentement.



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

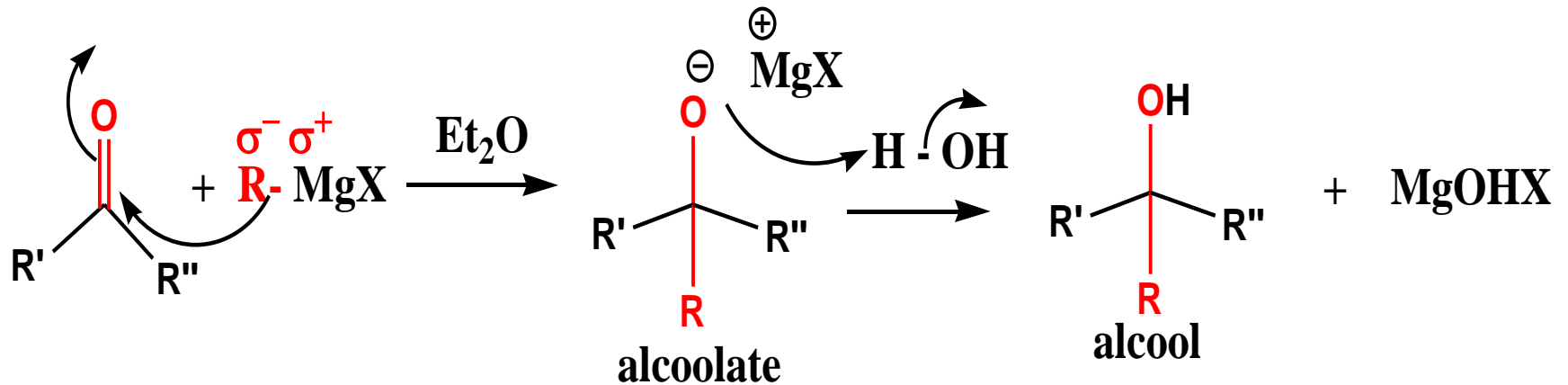


Mécanisme



Une molécule de LiAlH₄ réduit 4 molécules de composés carbonylés. Les aldéhydes se réduisent en alcools **primaires** et les cétones en alcools **secondaires**. Le produit est obtenu après hydrolyse. .

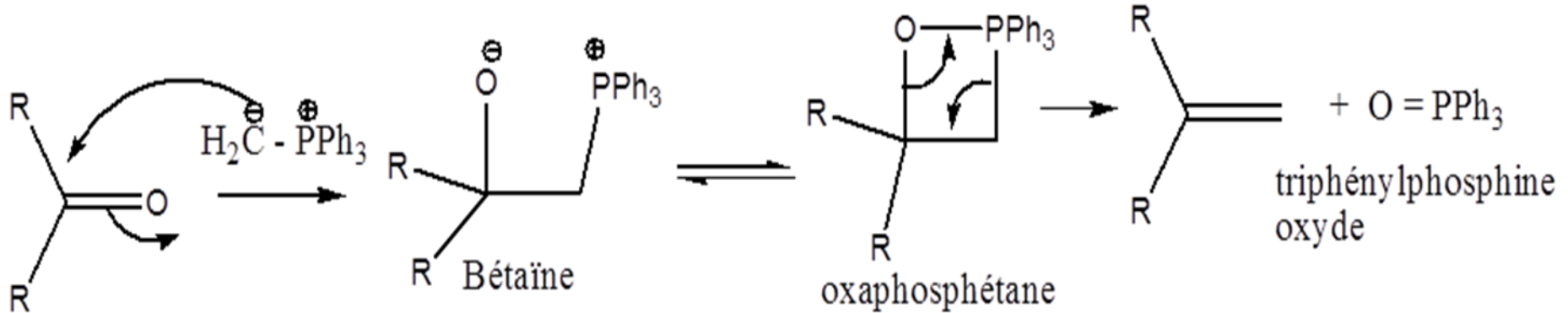
□ Réaction avec les organomagnésiens



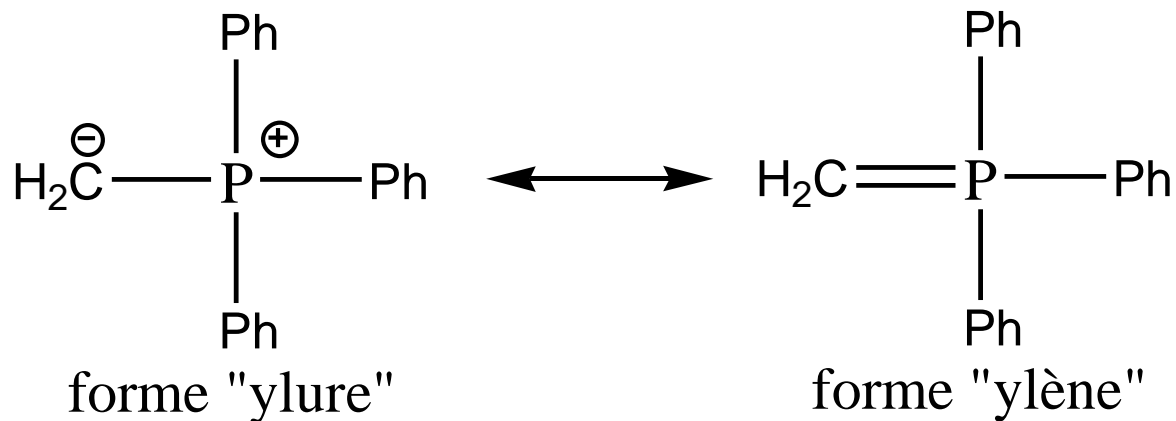
(Voir Dérivés halogénés)

REACTION DE WITTIG

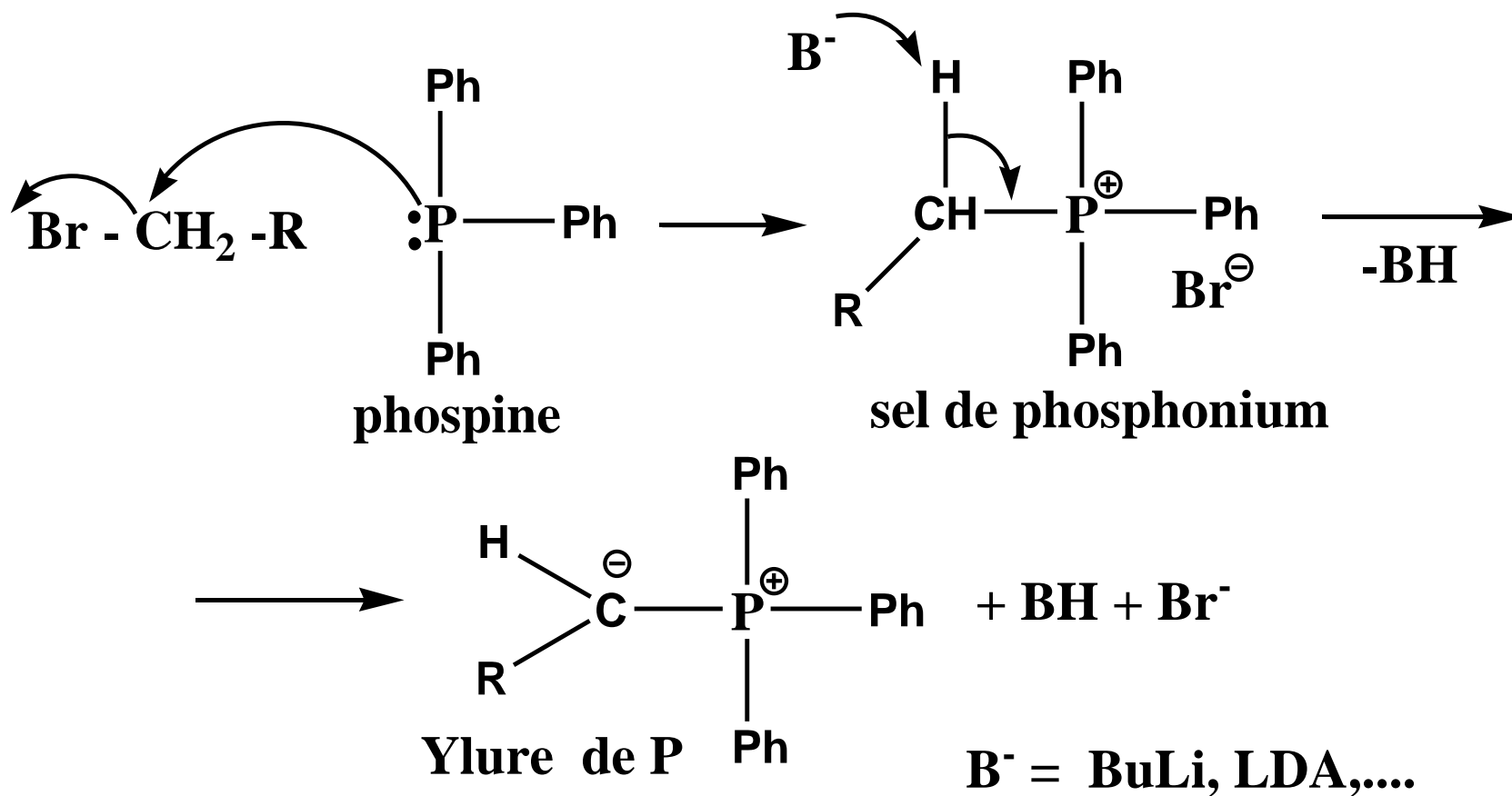
Le mécanisme de la réaction de Wittig est assez classique.

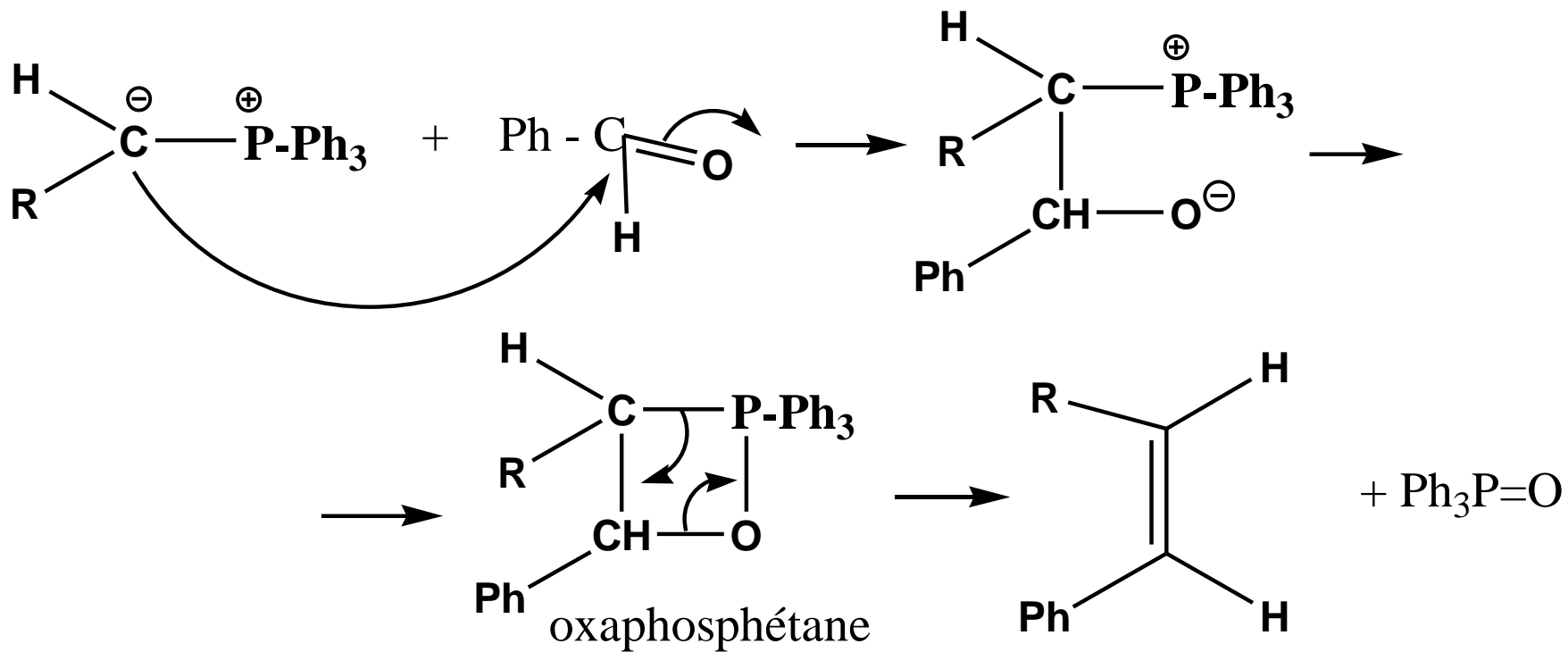


Dans un premier temps on forme un ylure.



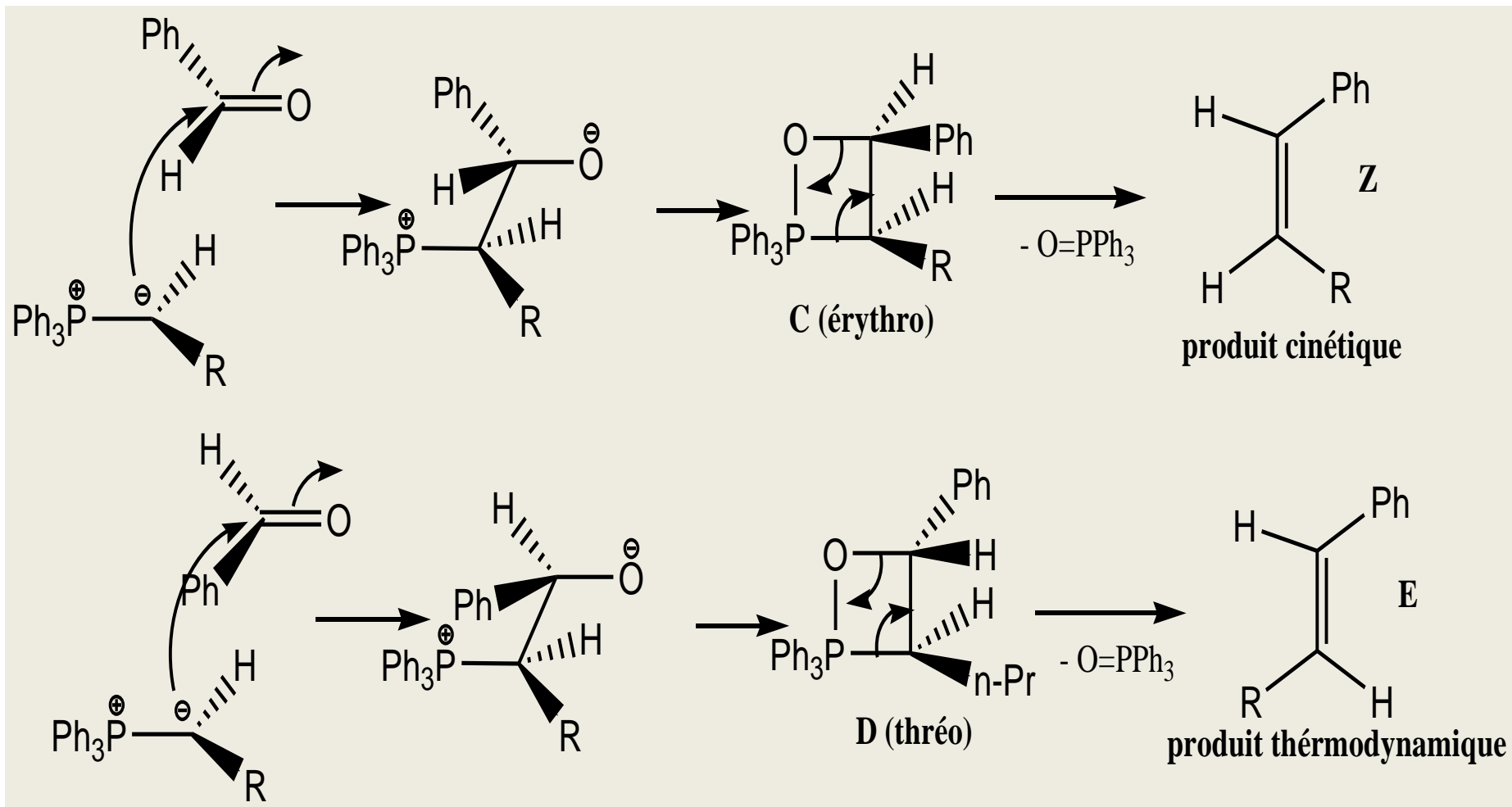
Préparation d'un réactif de Wittig





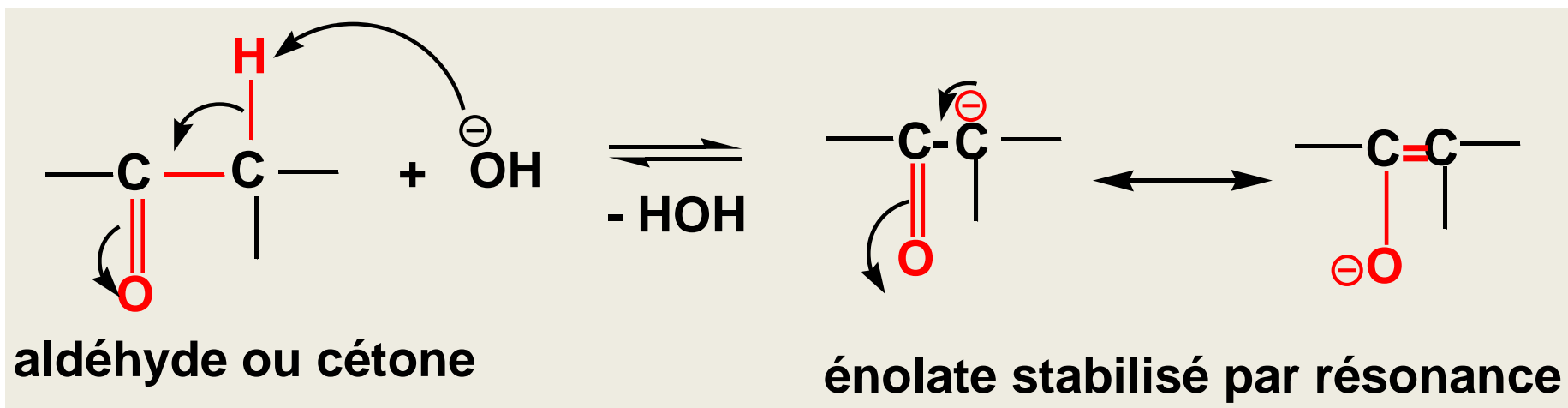
Quelle est la configuration de l'alcène obtenu?

La stéréochimie de la réaction de Wittig



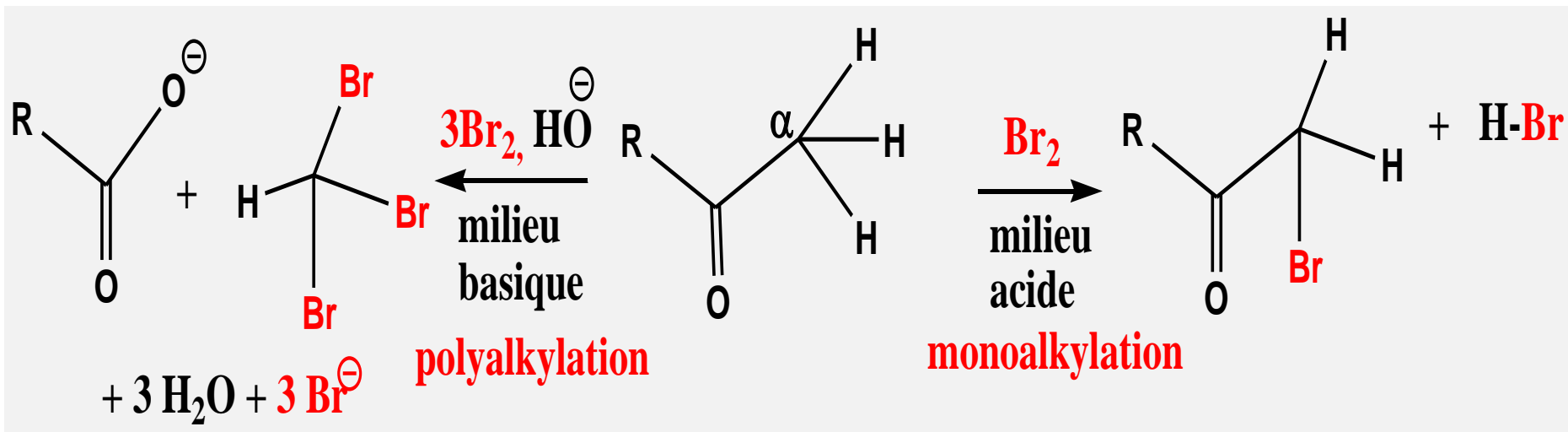
☐ Réactions liées à la mobilité de H en position α de C=O:

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^-).



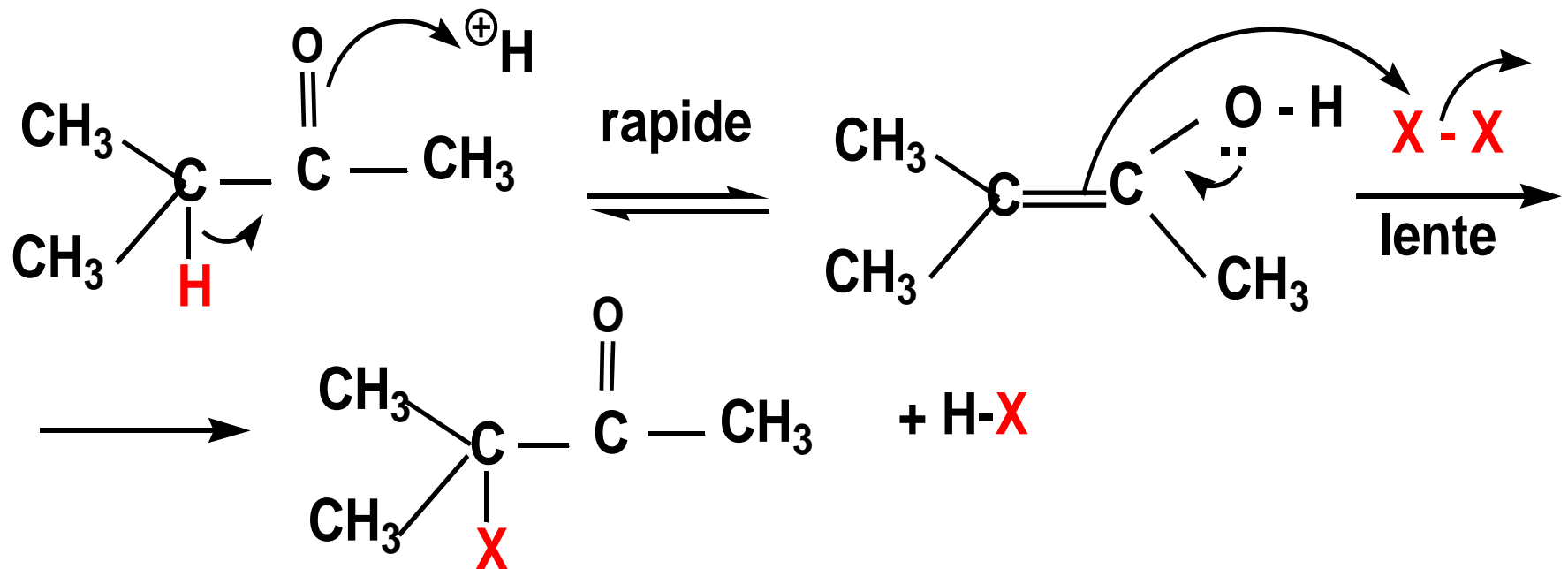
○ Halogénéation

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.

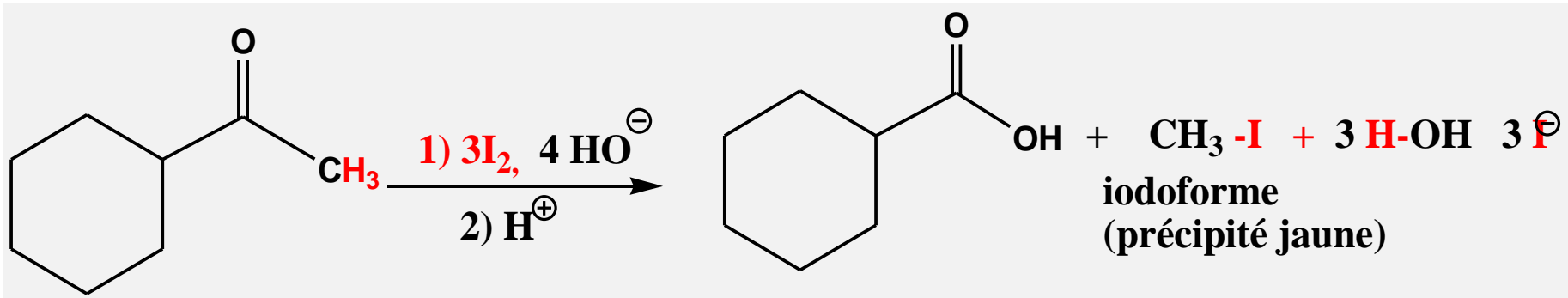


• En milieu H^+

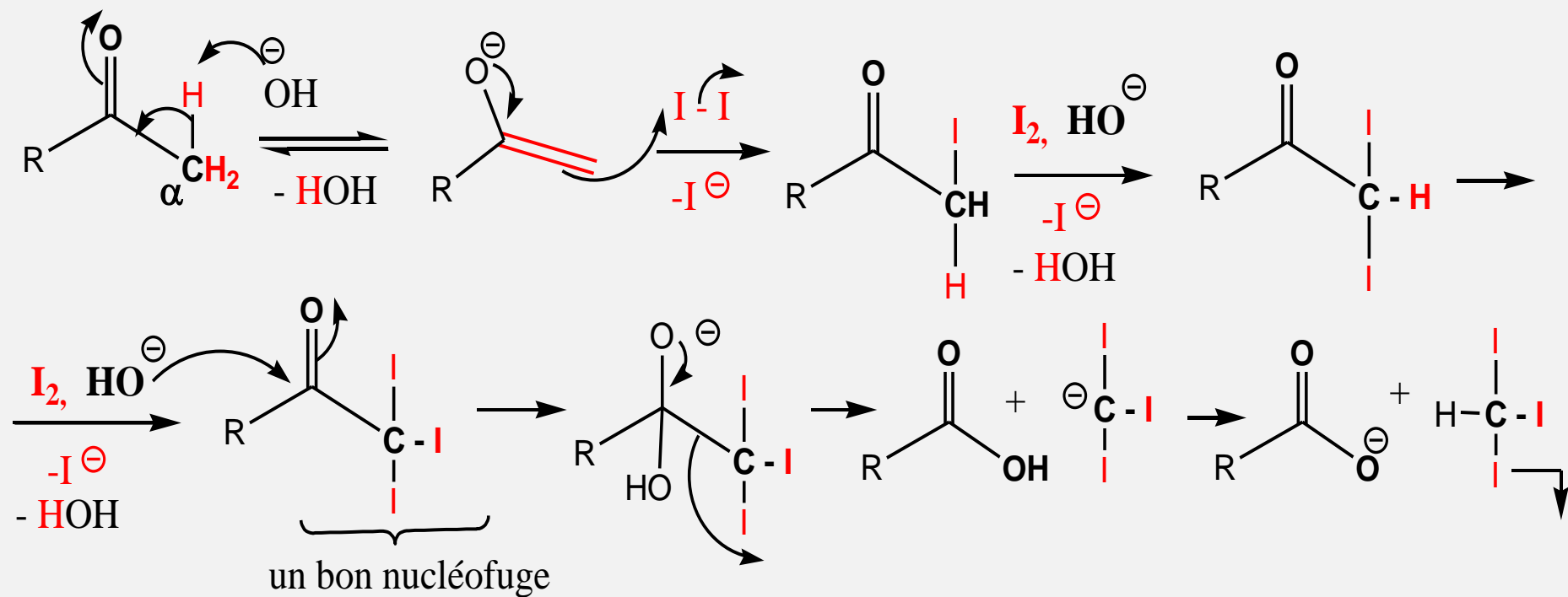
L'halogénéation ne se fait qu'une seule fois. L'addition de X_2 se fait sur l'énol le plus stable.



En milieu HO^-

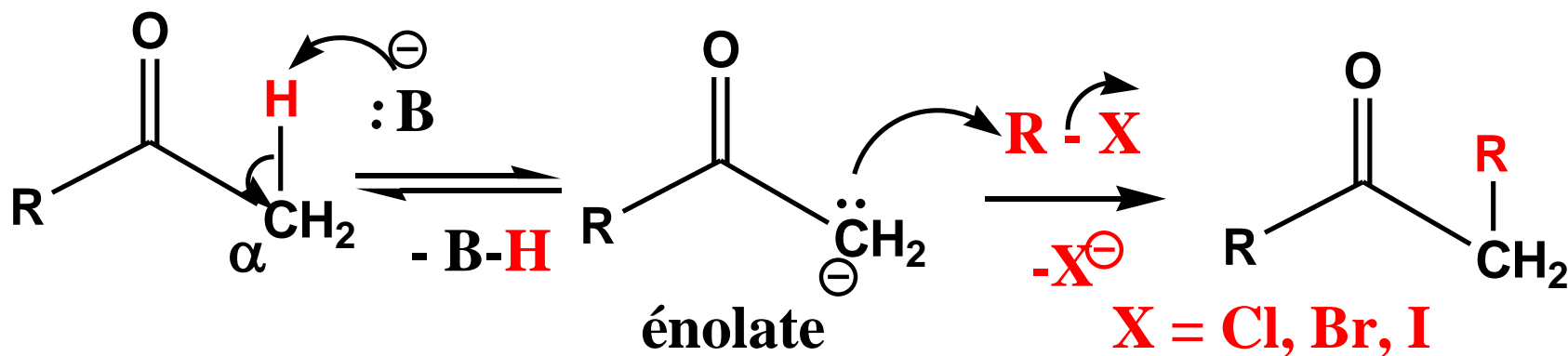


Mécanisme:

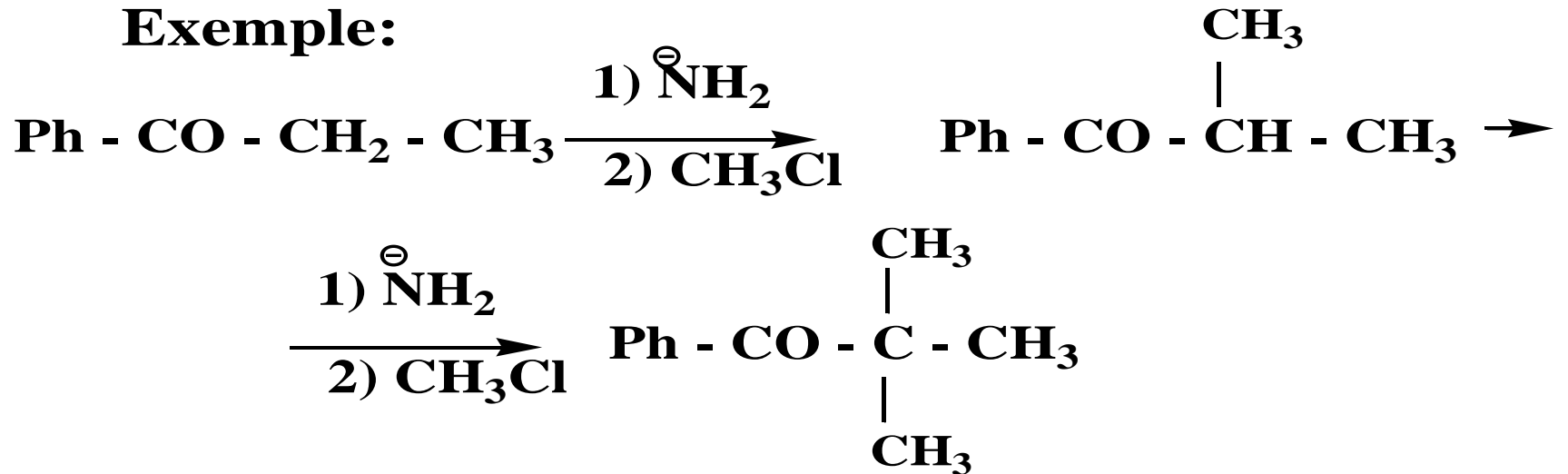


○ C-alkylation en α : S_N2

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

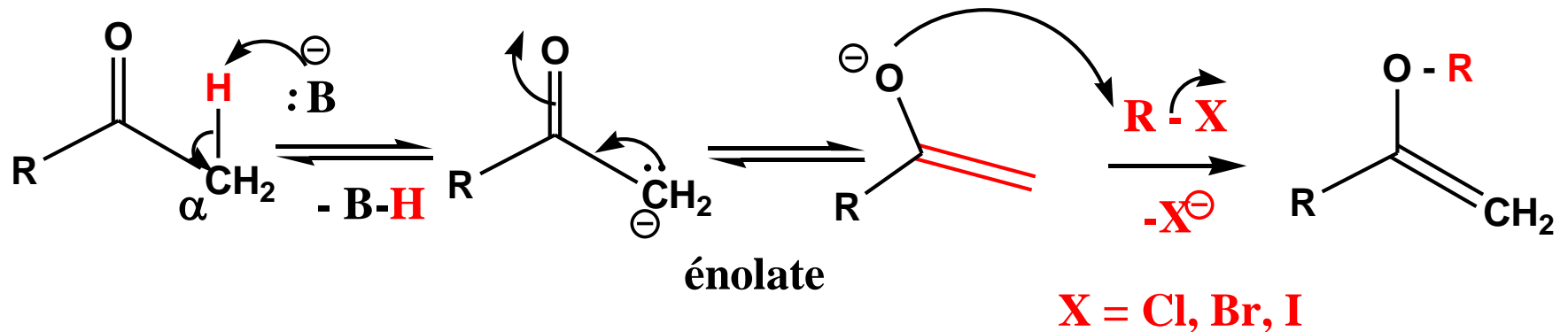


Exemple:



○ O-alkylation

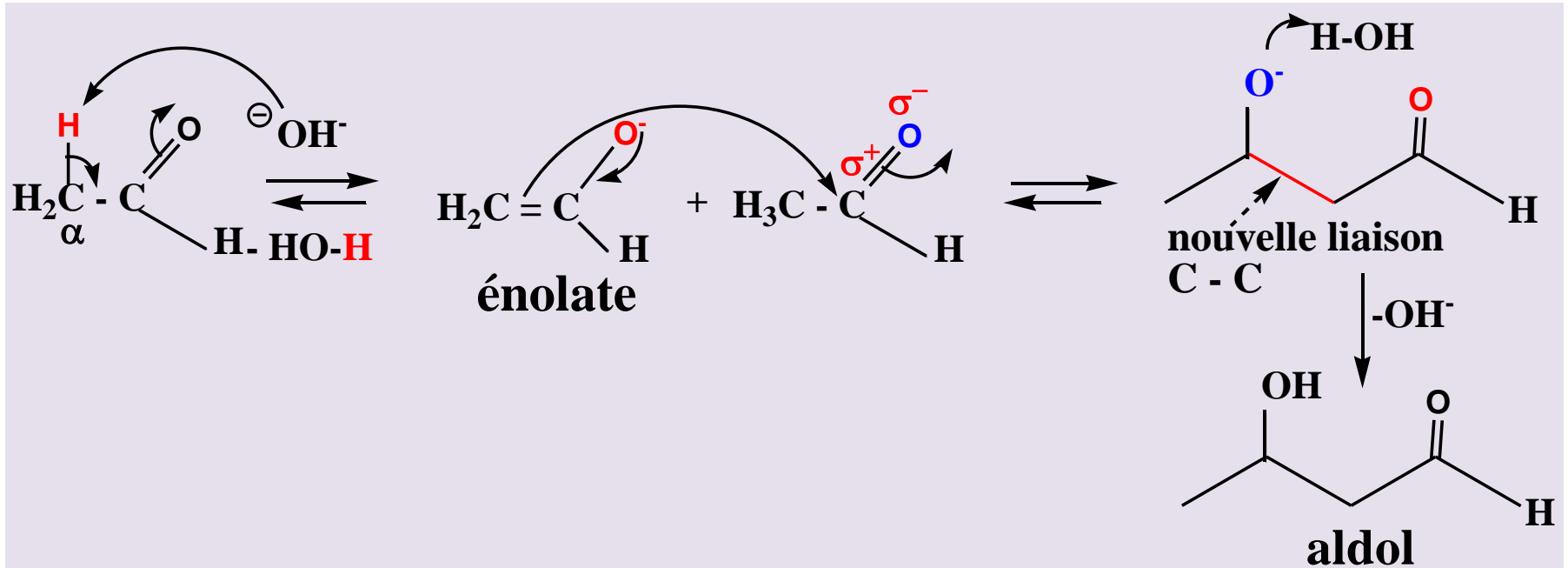
L'énolate est un anion *ambident* (2 sites réactionnels)



□ Aldolisation - Cétolisation - Crotonisation

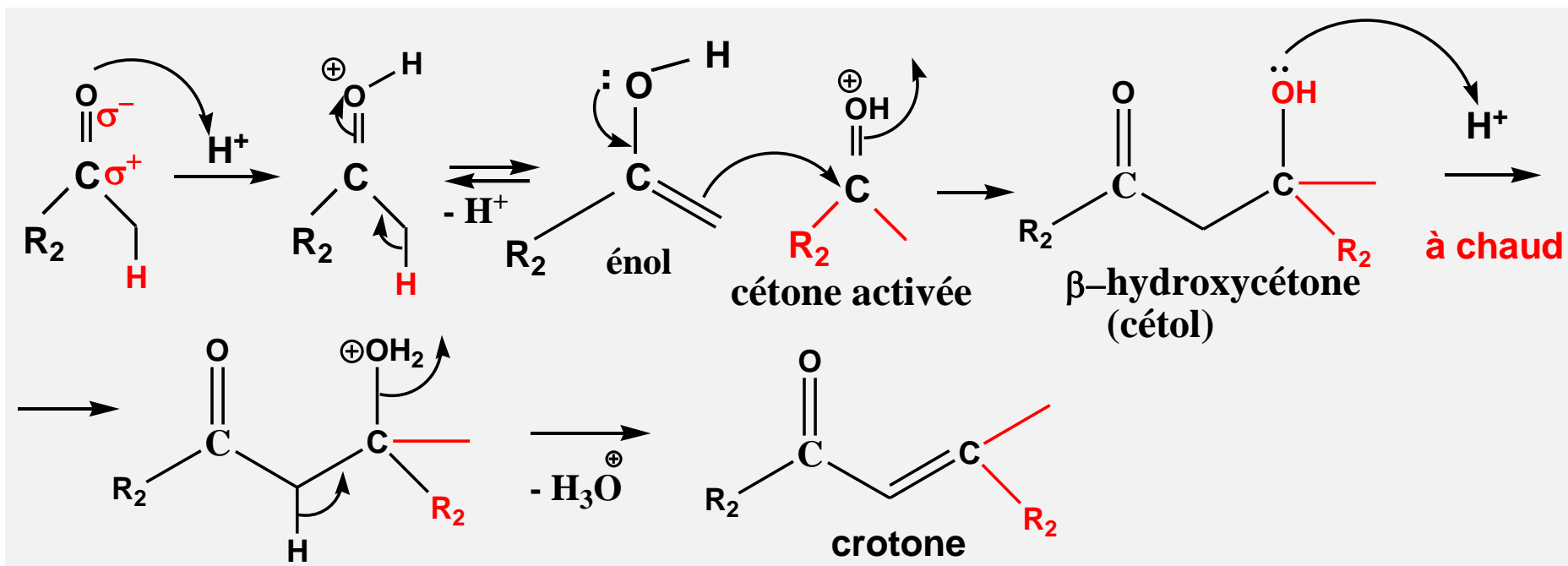
La réaction d'aldolisation-crotonisation est une réaction d'autocondensation en milieu OH^- ou H^+ qui permet la formation d'une liaison C-C.

Mécanisme en OH^- :

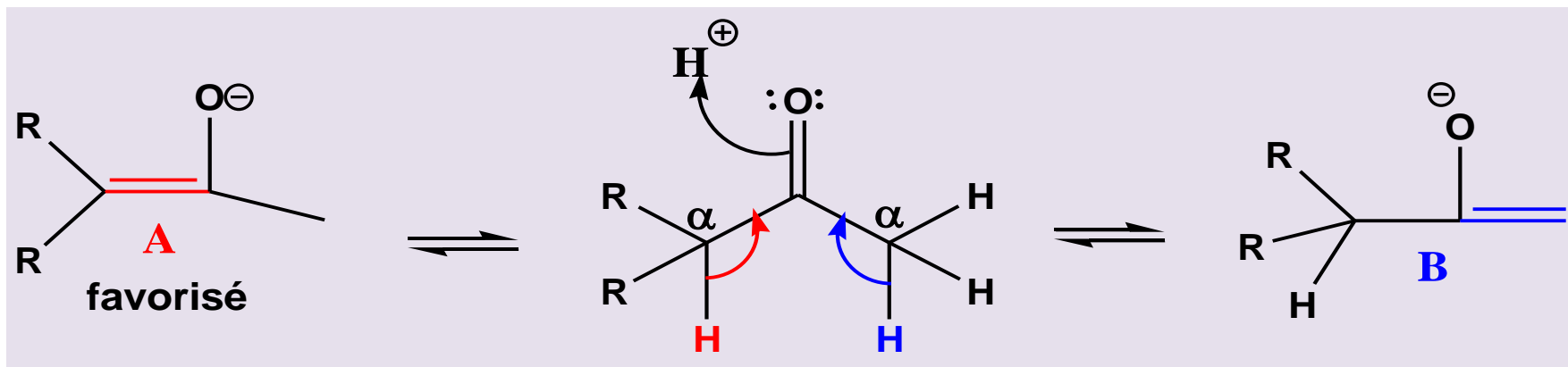
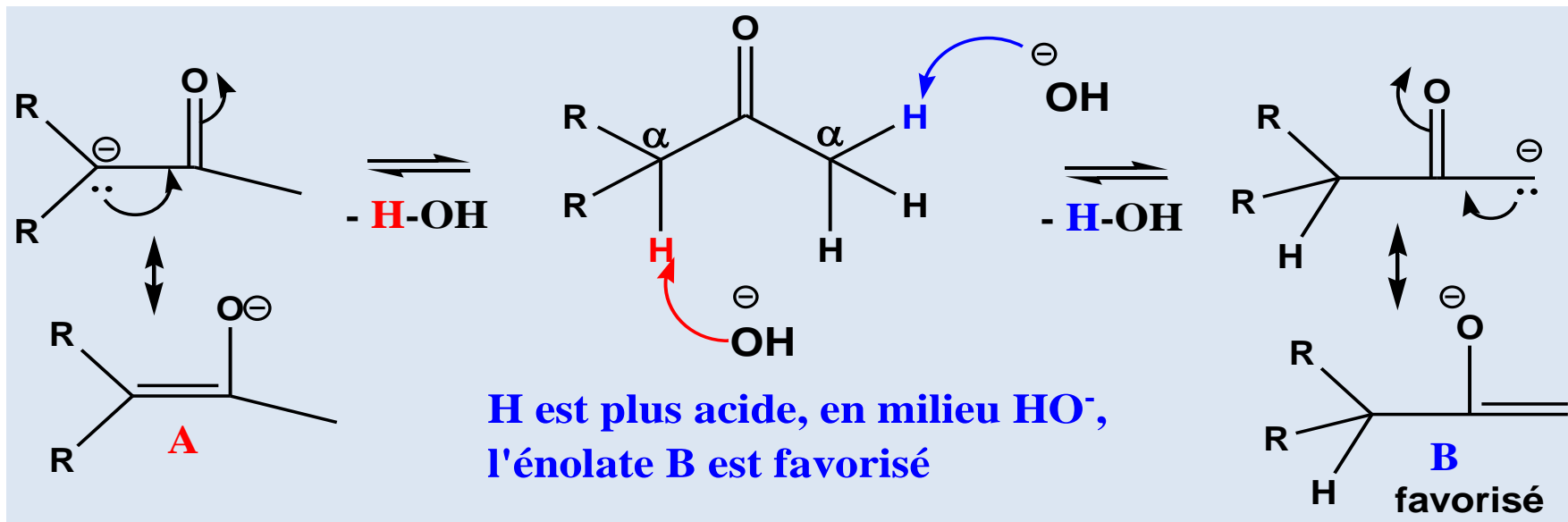


Mécanisme en H^+

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



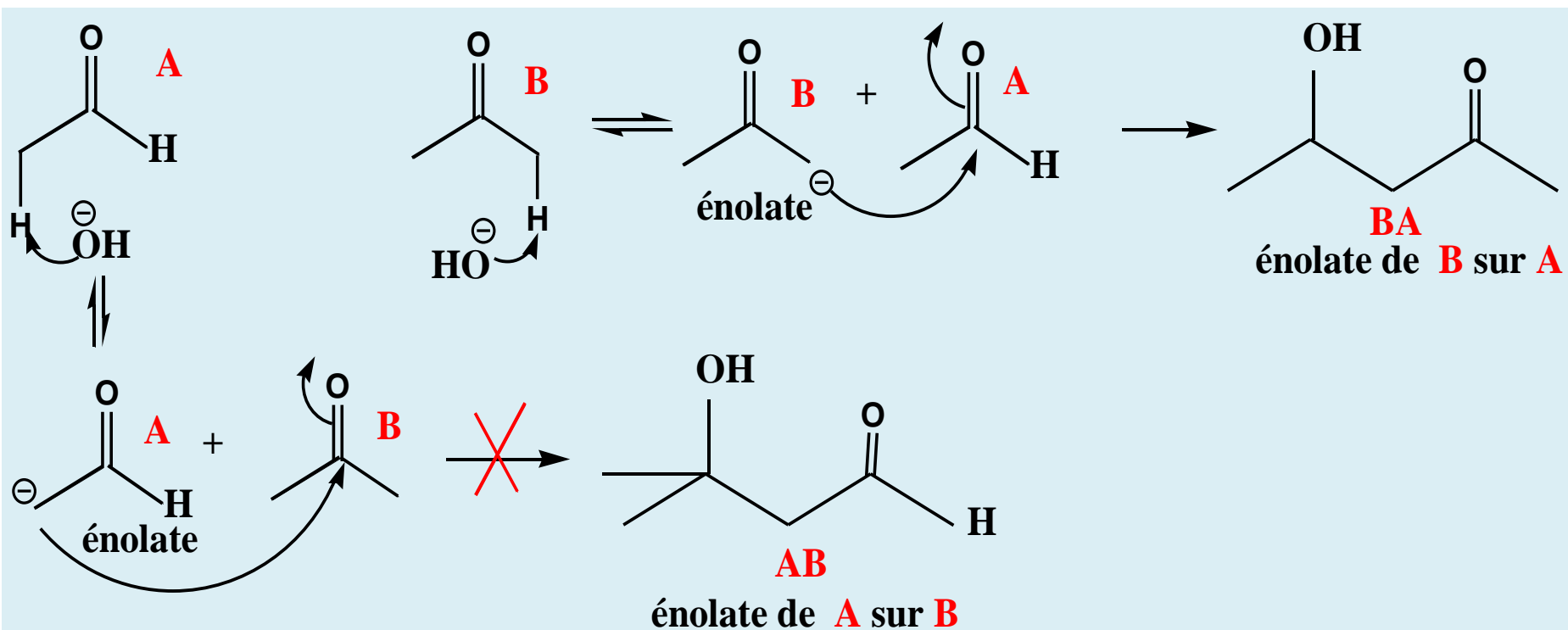
□ Régiosélectivité de la formation de l'énolate dans le cas d'une cétone



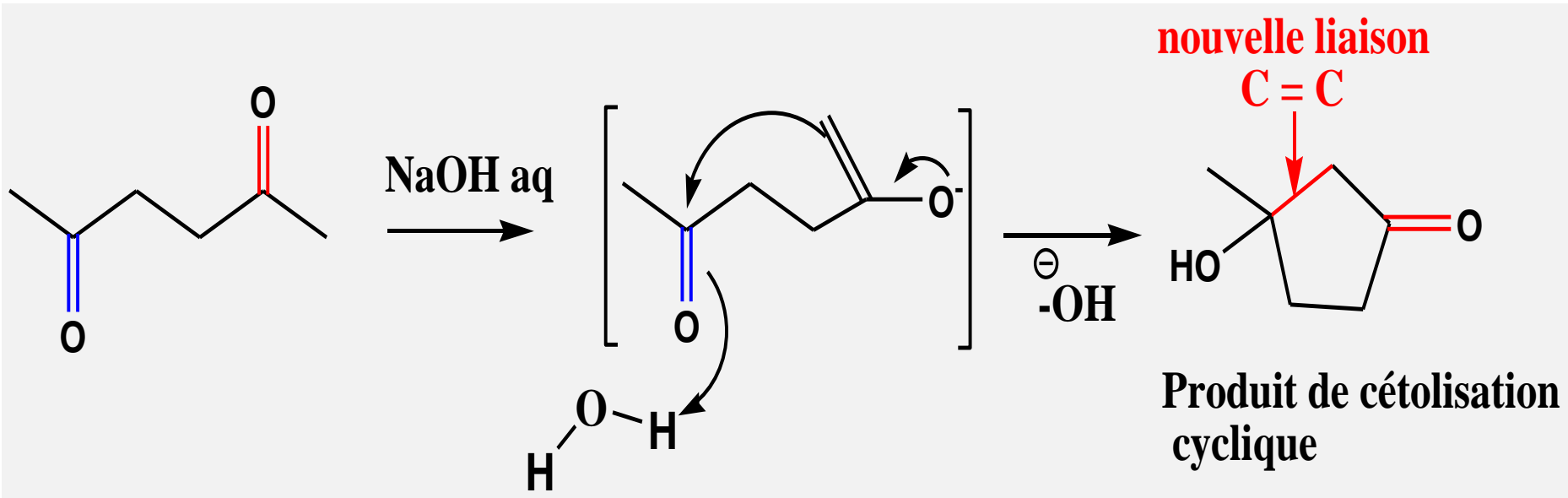
en milieu H^+ , l'énolate A est favorisé,
la double liaison esp plus stable

Aldolisation mixte

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.

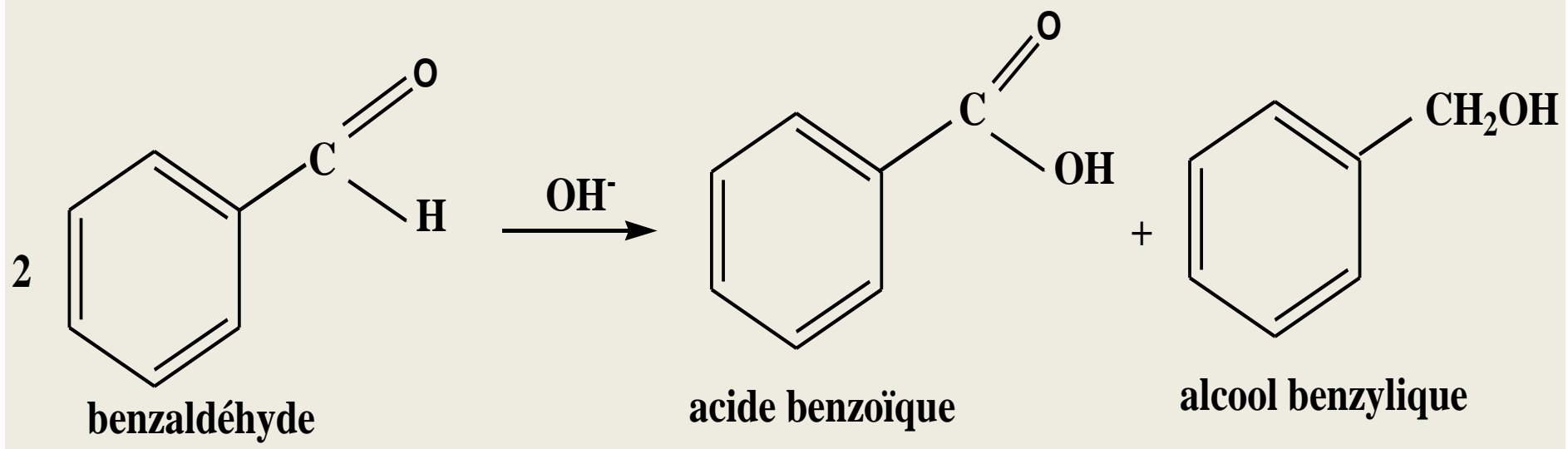


□ L'aldolisation/cétolisation intramoléculaire

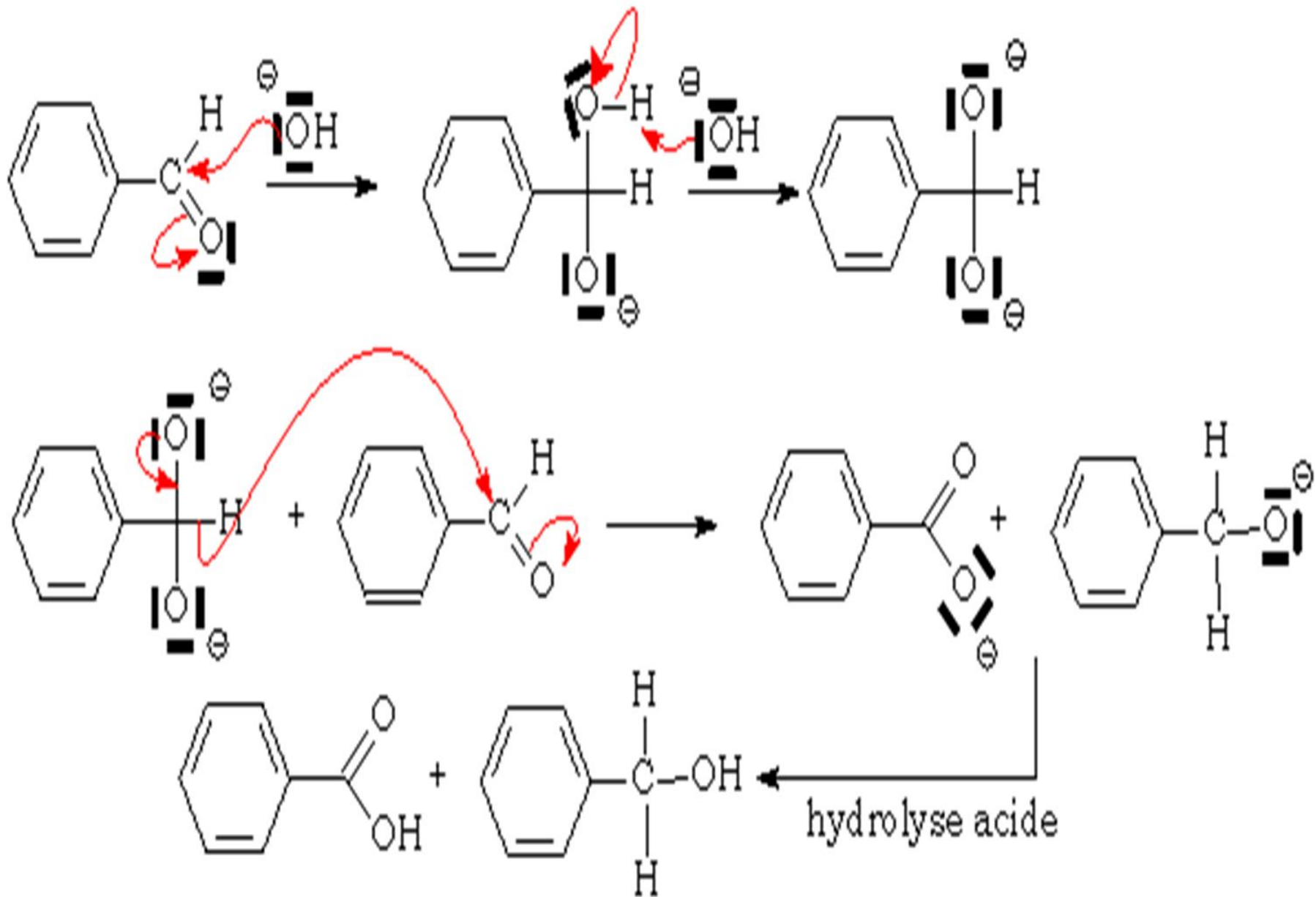


□ Réaction de Cannizzaro

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



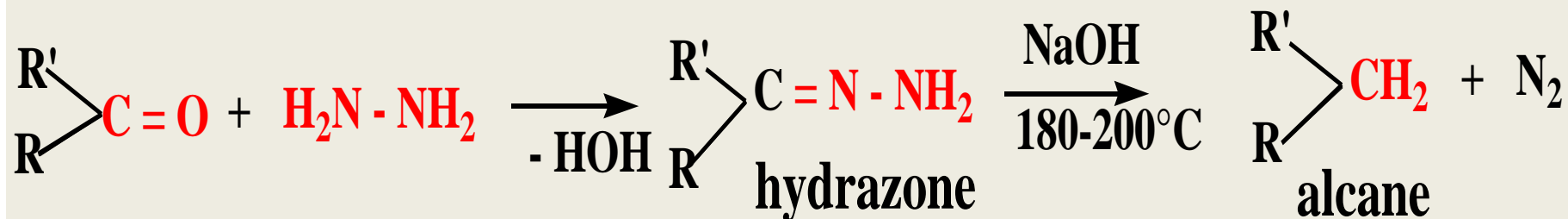
Mécanisme

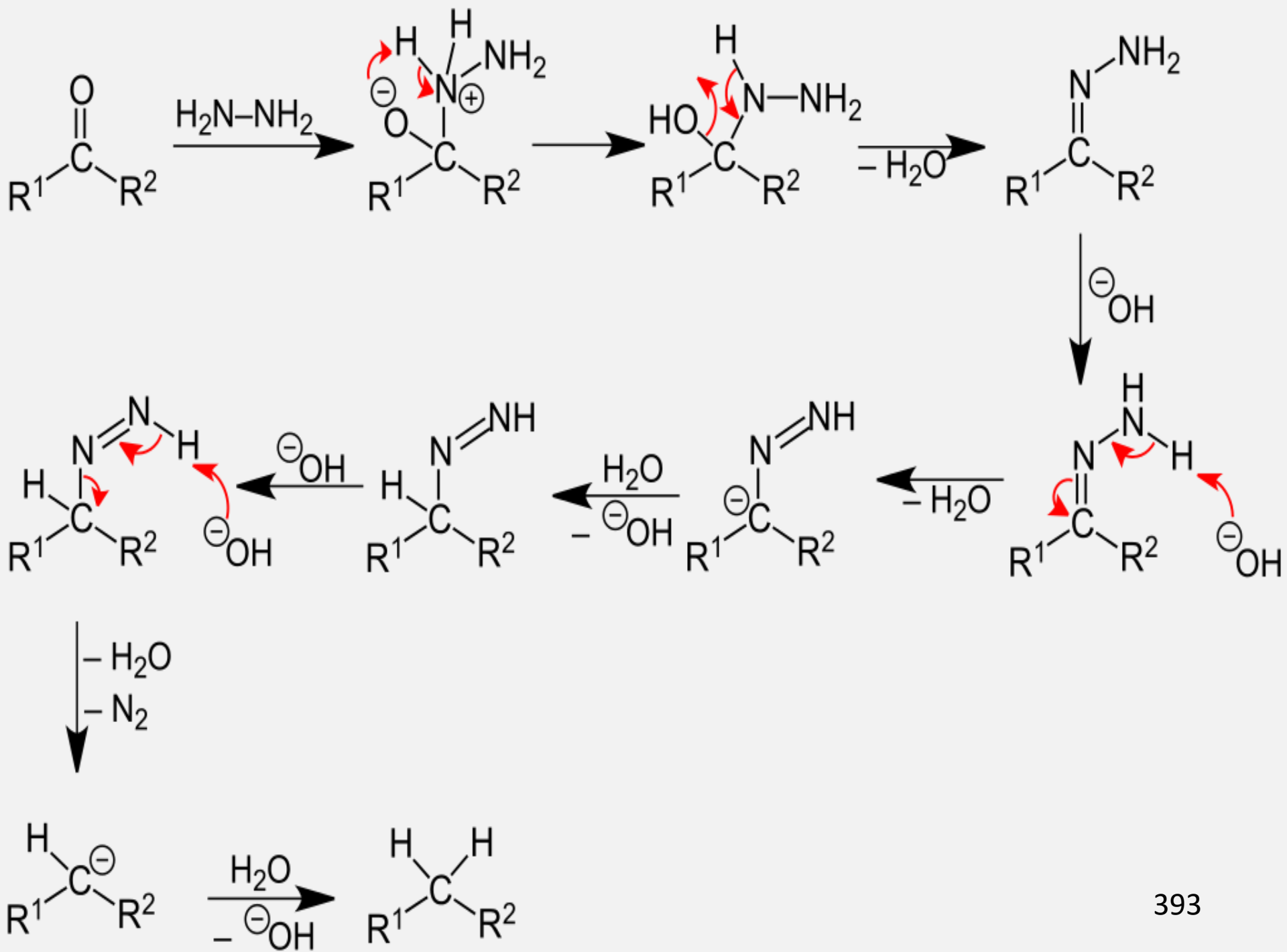


□ Réduction du carbonyle (C=O) en méthylène (-CH₂-)

○ Réduction de WOLFF-KISHNER (1911-1912)

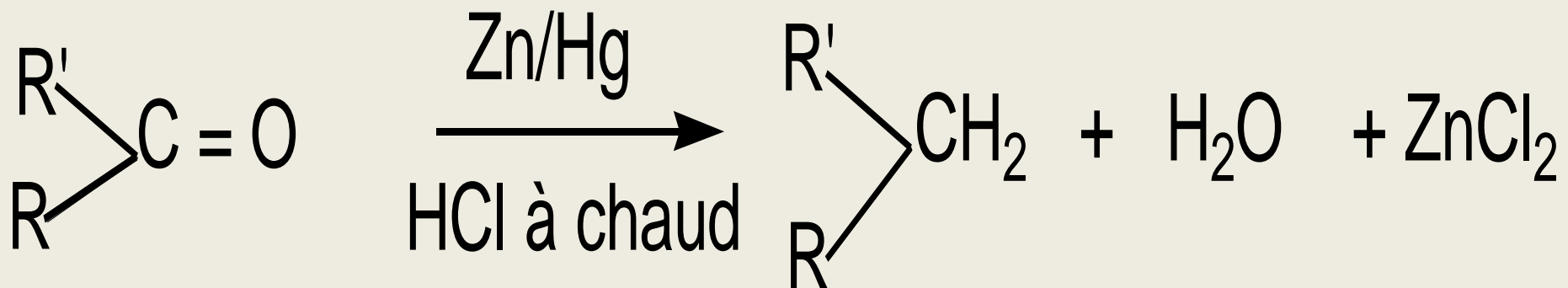
C'est une réduction de cétones passant par l'intermédiaire d'une hydrazine.





○ Réduction de CLEMMENSEN (1913)

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

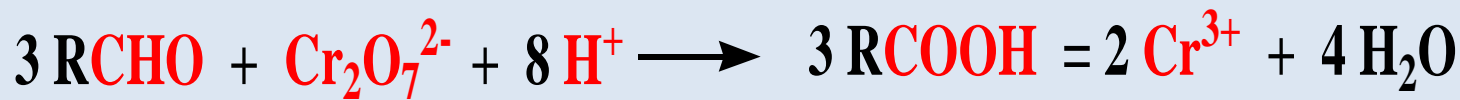
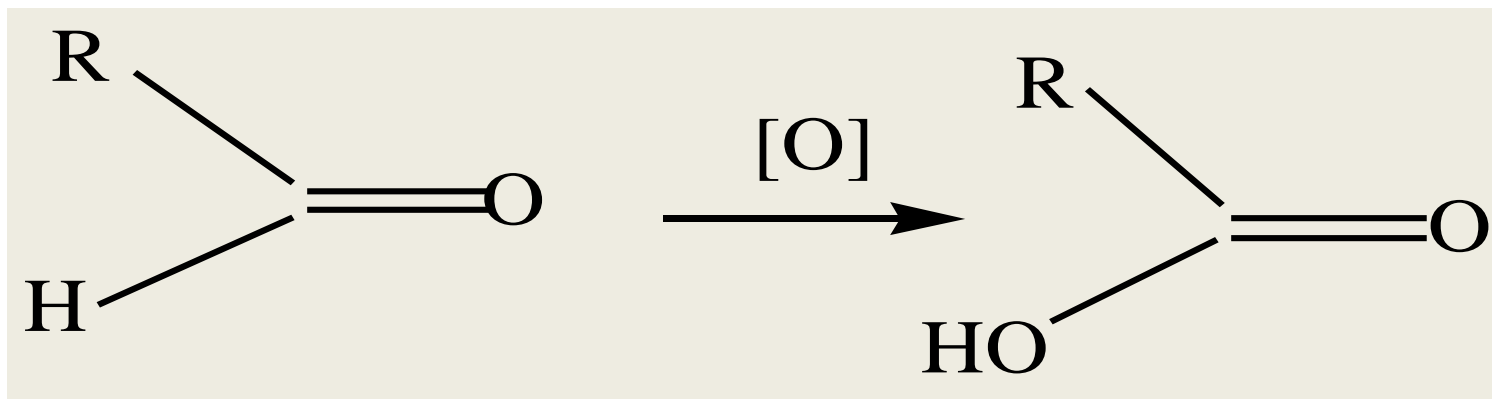


Le mécanisme de cette réduction n'a pas encore été complètement élucidé

Oxydation

395

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

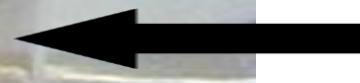
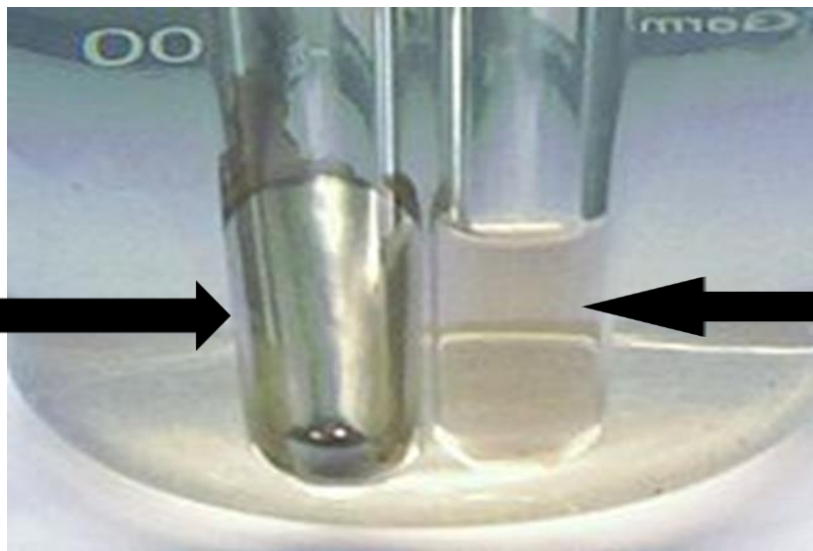
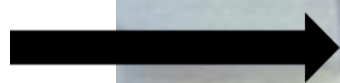


○ La caractérisation des aldéhydes dans un mélange

Réactif de TOLLENS



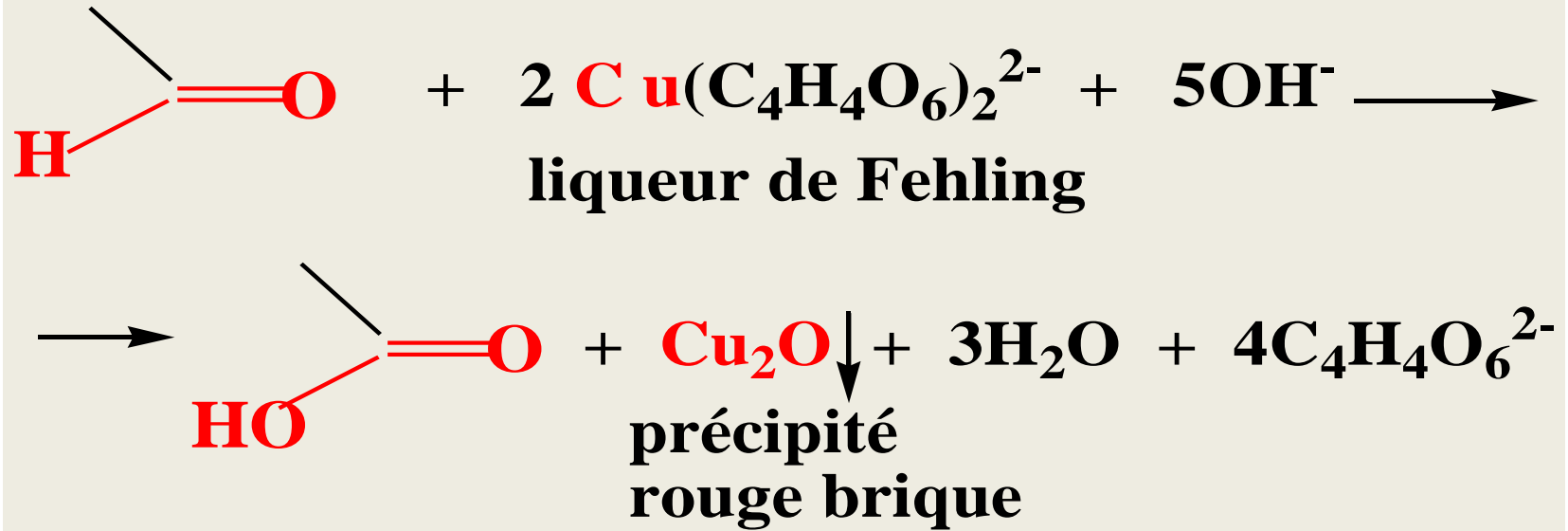
Test positif



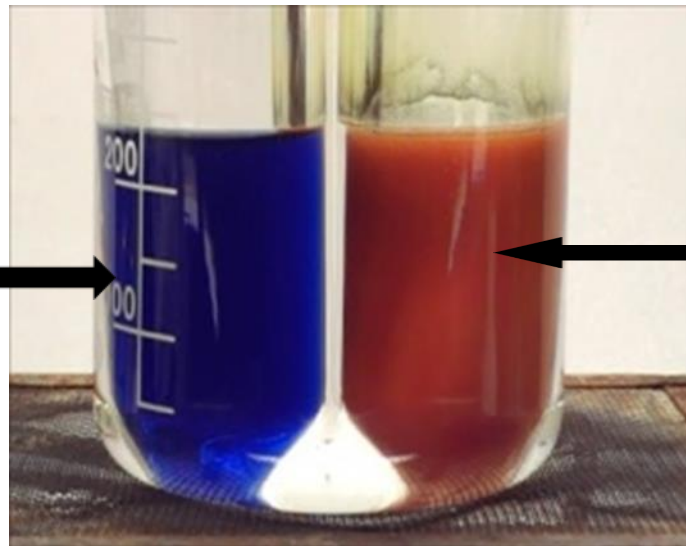
Témoin

Réactif de Fehling

397

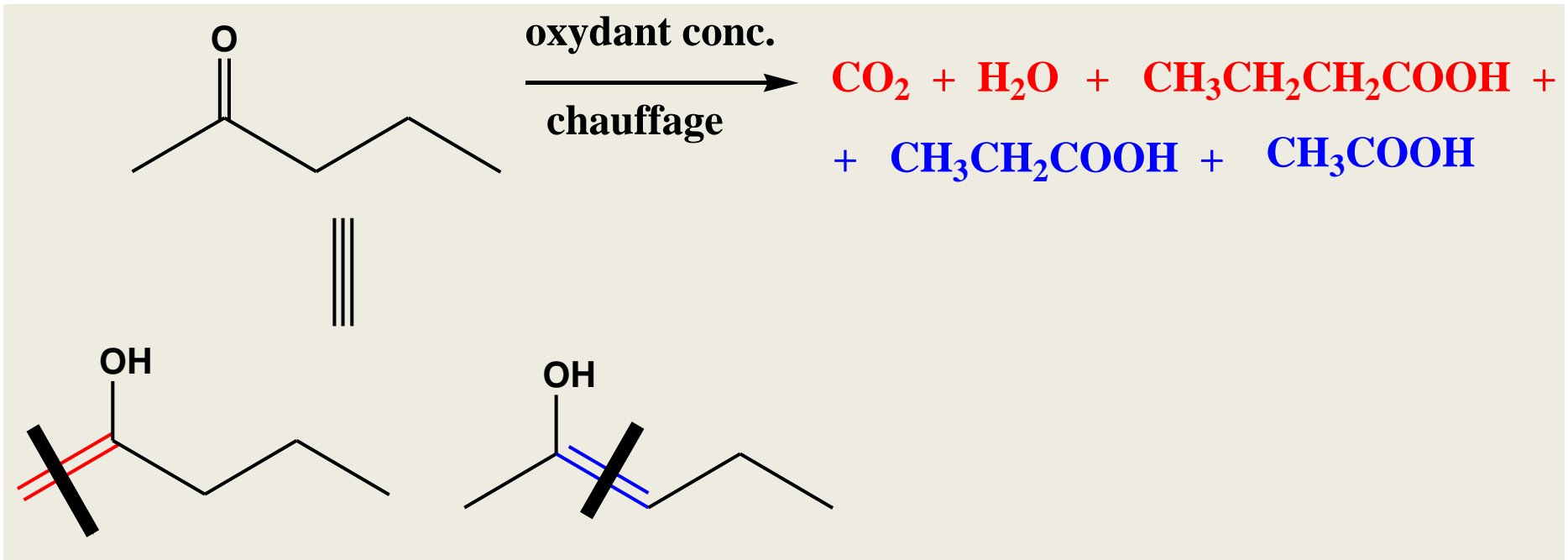


Témoin

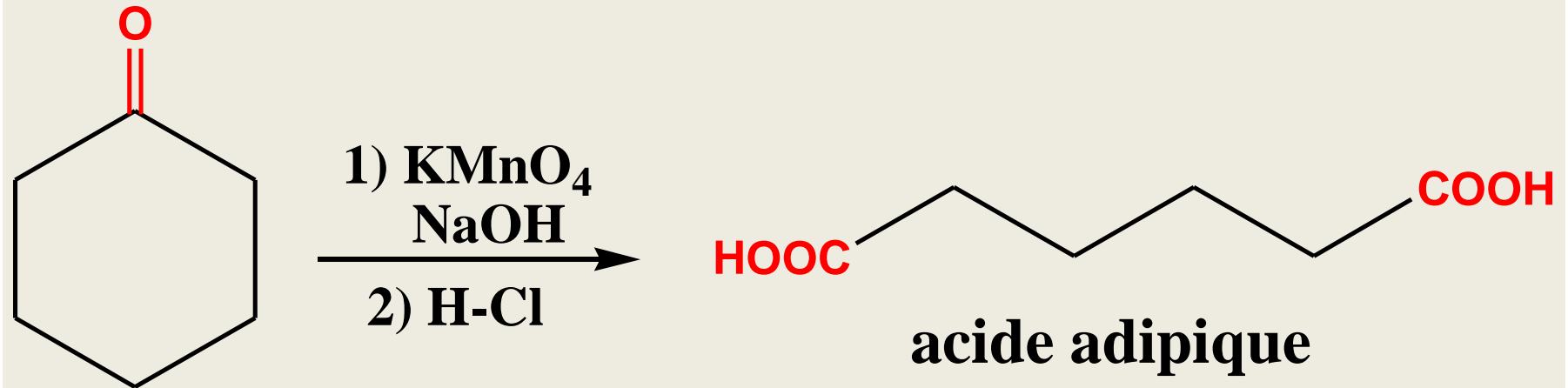


Test positif

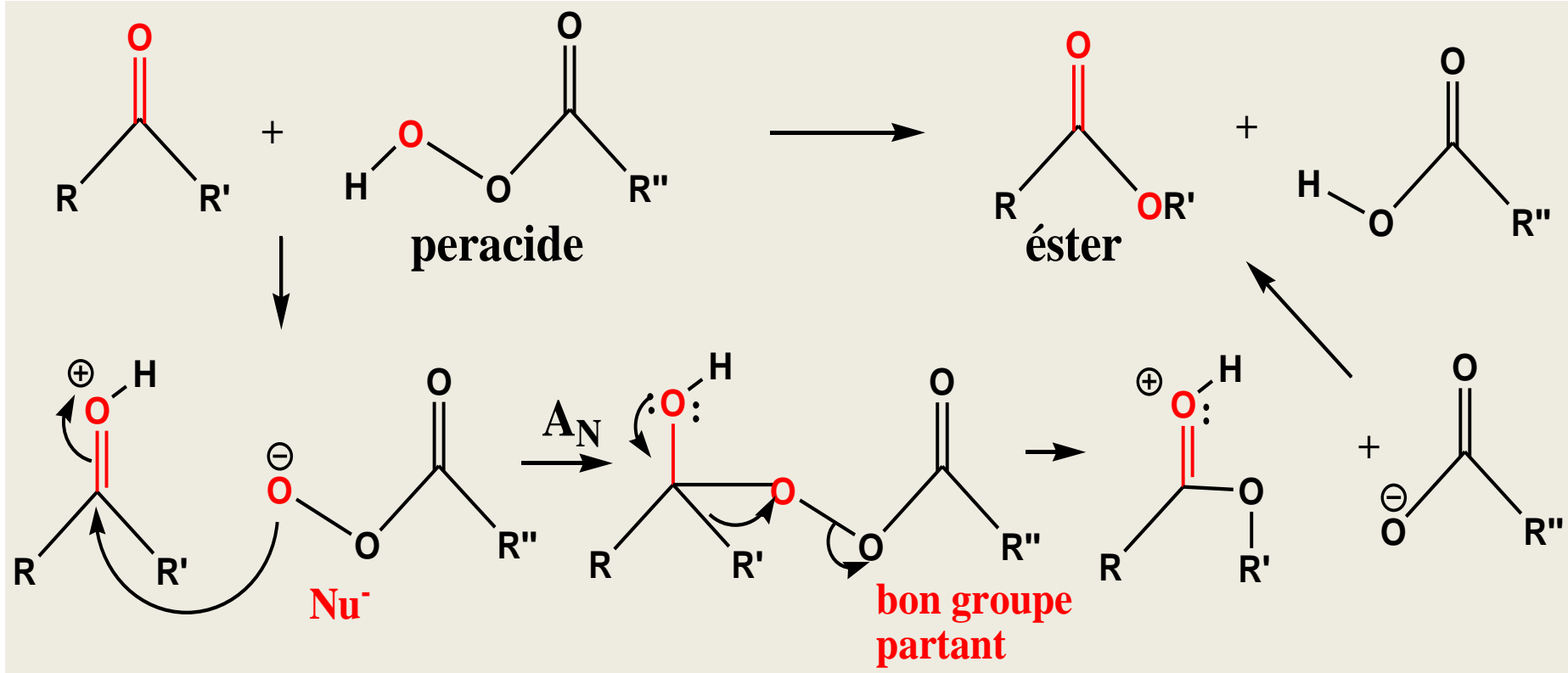
○ Les **cétones** demeurent très résistantes vis-à-vis des oxydants réagissant sur les aldéhydes. Toutefois, dans des conditions rigoureuses, elles se dégradent en acides carboxyliques selon le **principe de Popov**.



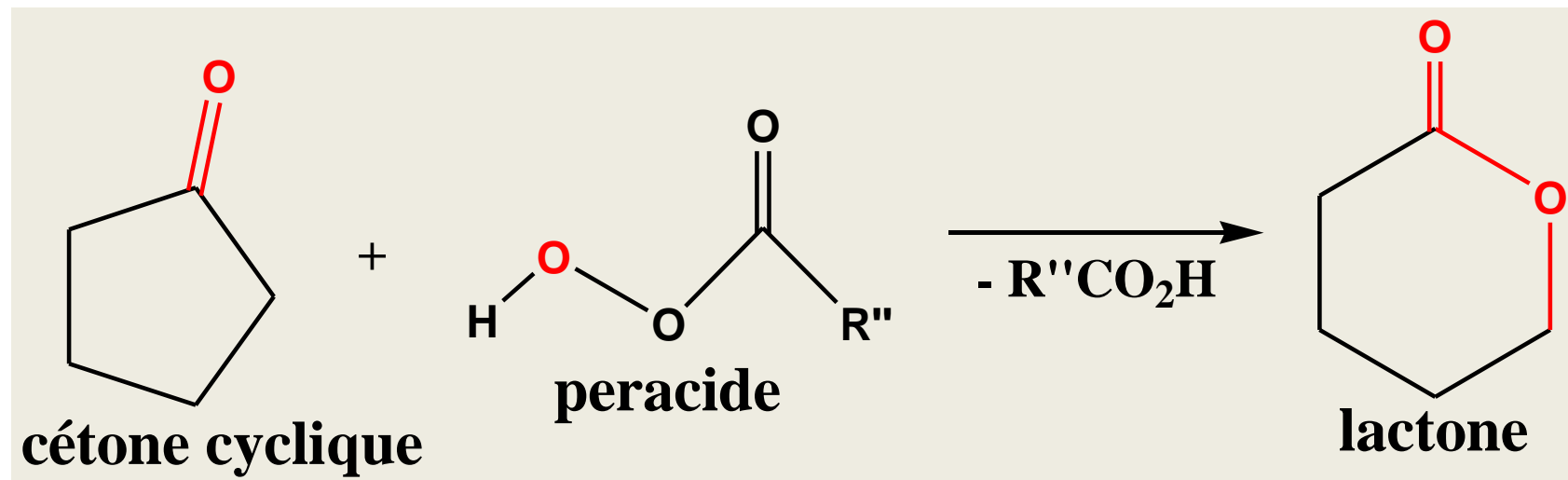
Cette d'oxydation est intéressante uniquement dans le cas des **cétones** symétriques cycliques. Ainsi, l'acide adipique, précurseurs de nylon, est obtenu par action du KMnO_4 en milieu alcalin à partir sur la cyclohexanone.



Les **cétones** peuvent aussi transformées en **esters**
par traitement avec un **peracide**



Cétones cycliques conduisent à des lactones (esters cycliques)



**MERCI POUR VOTRE
RELIGIEUSE ATTENTION**

**BONNE CHANCE À TOUS
ET À CHACUN !**