

COURS DE CHIMIE ORGANIQUE 2

(CHIMIE ORGANIQUE DESCRIPTIVE)

« CHIMIE DES GROUPEMENTS FONCTIONNELS »



- Pr. Driss CHEBABE
- Pr. Mohamed ZNINI

SOMMAIRE



GENERALITES	2
RAPPEL SUR LES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS	4
CHAPITRE I : LES ALCANES	11
CHAPITRE II : LES ALCENES	19
CHAPITRE III : LES ALCYNES	38
CHAPITRE IV : LES DERIVES HALOGENES	46
CHAPITRE V : LES SOLVANTS	60
CHAPITRE VI : LES HYDROCARBURES AROMATIQUES ...	64
CHAPITRE VII : LES ALCOOLS	74
CHAPITRE VIII: LES ORGANOMETALLIQUES	85

GENERALITES



Faisant suite avec le cours de chimie organique 1 (BCG/S3, module C233), Le présent cours s'adresse principalement aux étudiants du parcours BCG/S4 de la Faculté des Sciences et Techniques Errachidia pour leur permettre d'acquérir, d'affermir et de contrôler les connaissances de base de la Chimie Organique fonctionnelle. C'est un prérequis pour la chimie organique expérimentale (la stratégie de synthèse) et la chimie organique des grandes fonctions. Ce cours va permettre aux étudiants de :

- ✚ Savoir écrire un mécanisme réactionnel et de connaître les grands types de transformation chimique.
- ✚ Prévoir les déplacements électroniques possibles des sites nucléophiles vers les sites électrophiles.
- ✚ Relier le formalisme des flèches représentant le déplacement des doublets électroniques à la formation ou à la rupture de liaisons dans les étapes d'un mécanisme fourni.
- ✚ Repérer, dans une étape du mécanisme, les réactifs nucléophile et électrophile à l'aide de déplacements des doublets électroniques.
- ✚ Avoir quelques idées simples sur la nature, la structure des différents intermédiaires réactionnels et leur stabilité.
- ✚ Comprendre à l'aide des exemples du cours les notions de sélectivité (régio, stéréo- et de stéréospécificité).

L'objectif de cet élément de module c'est d'accroître les intérêts des étudiants pour la chimie et former de futurs scientifiques à une réelle maîtrise de la discipline dans une approche à la fois théorique et pratique.

Après un rappel bibliographique sur les intermédiaires réactionnels, Ce cours comprend une étude complète des hydrocarbures et fonctions monovalentes notamment :

- Les alcanes(paraffines) de formule générale C_nH_{2n+2} , leur propriétés physiques ainsi, que les différentes méthodes de préparation et leurs réactivités.

- Les alcènes (oléfines), de formule générale C_nH_{2n} leurs méthodes de préparations, leurs propriétés physiques, et la réactivité de ces composés face à un électrophile : additions ionique de HBr (HCl), H_2O , Br_2 (Cl_2), régiosélectivité ainsi de connaître le principe des réactions d'oxydation et d'ozonolyse.

- Les alcynes, appelés également composés acétyléniques, de formule générale C_nH_{2n-2} : leurs propriétés physiques, leurs méthodes de préparation et leurs réactivités.

- Les dérivés halogénés: appelés aussi halogénures d'alkyles de formule R-X, leurs méthodes de préparation et la réactivité de ces composés face à un nucléophile (mécanismes de substitution nucléophile) ainsi que leur réactivité face à une base (mécanisme d'élimination).

- Les notions de base sur les solvants (support des réactions chimiques) et leurs propriétés.

- Les hydrocarbures aromatiques, composés cycliques, hétérocycliques et polycycliques répondant aux règles de hückel, l'étude de leurs réactivités et la protection des groupes.

- Les alcools, leurs classements, leurs propriétés physiques et acido-basiques, leurs préparations et étude de la réactivité des différentes classes des alcools, notamment le passage d'un alcool à un composé halogéné et la formation d'alcène par déshydratation.

- Les organométalliques: Connaître la structure d'un organomagnésien et la méthode de préparation avec les précautions à prendre. Leurs classifications, leurs propriétés générales, ainsi que l'étude de leurs réactivités basique et nucléophile.



RAPPEL SUR

LES INTERMÉDIAIRES RÉACTIONNELS

I- Nucléophile et Electrophile

Les notions de nucléophilie et de basicité sont deux concepts liés qui traduisent l'aptitude d'un élément à céder un doublet électronique ou non.

De même électrophilie et acidité sont liées. Cependant les notions de basicité et d'acidité sont des concepts thermodynamiques caractérisés par des constantes d'équilibre alors que nucléophilie et électrophilie sont des concepts cinétiques.

Ainsi, un **nucléophile** est un réactif capable de céder un doublet d'électron et qui réagit rapidement et un **électrophile** est un accepteur de doublet qui réagit vite.

D'une façon générale un nucléophile est un centre à forte densité électronique et un électrophile un centre pauvre en électrons.

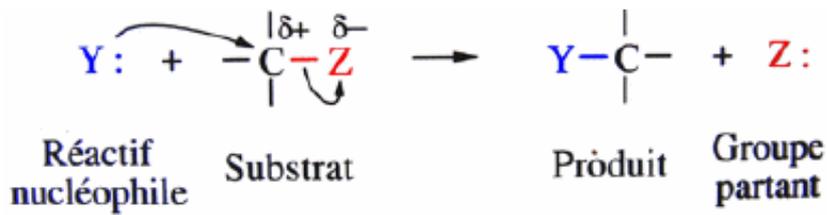
II- Les intermédiaires réactionnels

L'écriture du bilan d'une réaction ne renseigne pas sur les différentes étapes permettant la transformation des réactifs en produits. Il peut y avoir plusieurs **étapes élémentaires** et un certain nombre d'**intermédiaires réactionnels** formés pendant la réaction. Un **mécanisme réactionnel** correspond à la succession d'**étapes élémentaires** ayant lieu lors du passage des réactifs aux produits. Les **intermédiaires réactionnels** sont des espèces chimiques qui se forment entre 2 étapes élémentaires, ils sont très peu stables et ont une durée de vie très courte.

II-1- Classification des réactions

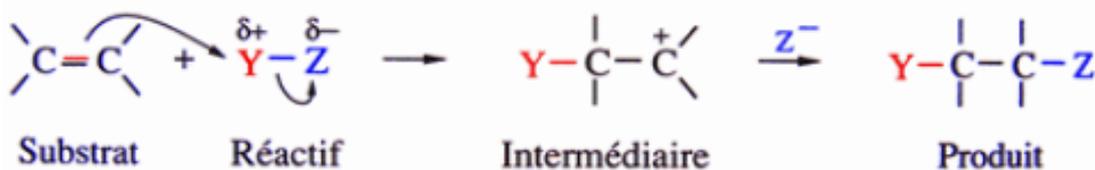
D'un point de vue bilan, on peut classer les réactions chimiques en 4 groupes :

- *Réactions de Substitution* : une liaison σ est remplacée par une autre liaison σ



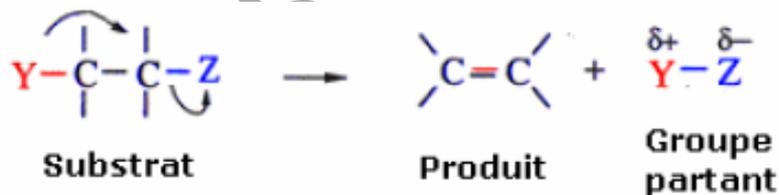
On constate que le groupement Z du substrat a été remplacé ou substitué par le groupement Y, donc on a une réaction de substitution.

- **Réactions d'Addition:** 1 liaison π est rompue, 2 liaisons σ formées



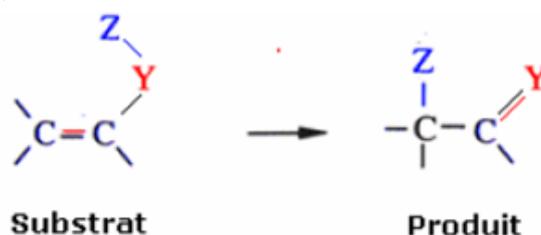
On a donc une molécule qui se scinde en deux fragments qui se fixent sur une autre molécule.

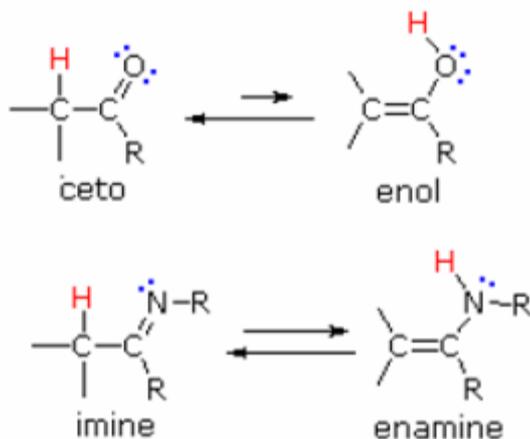
- **Réactions d'élimination:** formation d'une liaison π



On constate que les éléments du substrat se détachent de deux atomes voisins en donnant naissance à une liaison multiple.

- **Réactions de transposition (ou réarrangement):** déplacement d'atomes (tautomérie)





II-2- Aspect électronique : Intermédiaires réactionnels

La coupure de liaison σ : Il existe 2 types de coupure des liaisons σ selon les conditions de la réaction.

- **Coupure homolytique** : rupture symétrique de la liaison covalente (formation de radicaux). Cette rupture est initiée, le plus souvent, par des radiations U.V.



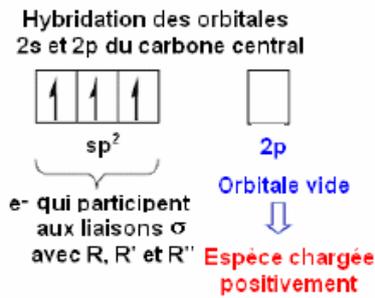
- **Coupure hétérolytique**: rupture dissymétrique de la liaison covalente (passage par des intermédiaires ioniques : cations et anions).



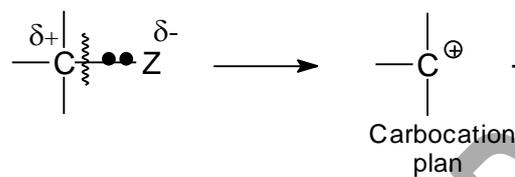
De nombreuses réactions en chimie organique évoluent par l'intermédiaire d'espèces carbonées que l'on peut classer en trois groupes (carbocations, carbanions et radicaux):

1) Les carbocations

Ce sont des cations dont la charge électronique positive est portée par un atome de carbone.



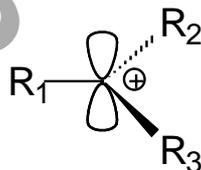
Sont obtenus lors de la *rupture hétérolytique* d'une liaison C-Z où l'élément Z est plus électronégatif que le carbone.



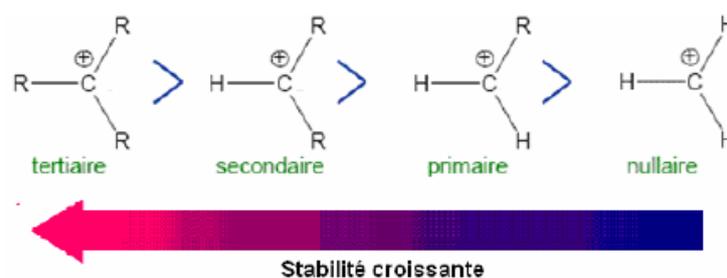
On les obtient aussi lors de la protonation d'un alcène :



* Un carbocation est plan, l'atome de carbone est hybridé sp^2 : il y a une orbitale vide orthogonale au plan des trois liaisons partant de l'atome de carbone.

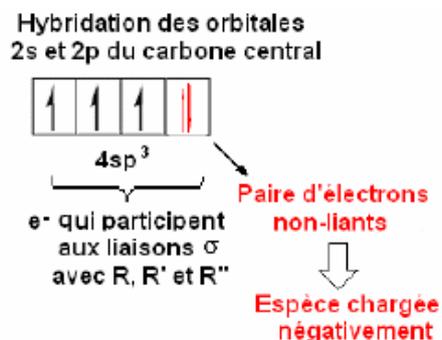


Possédant un déficit électronique, les carbocations sont très réactifs et leur énergie est élevée. Des effets inductifs ou mésomères donneurs des groupements R (+I, +M) peuvent les stabiliser en diminuant leur déficit électronique mais ce sont des espèces instables et non isolables.

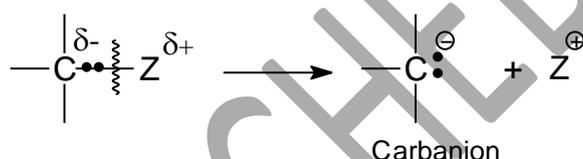


2) Les carbanions

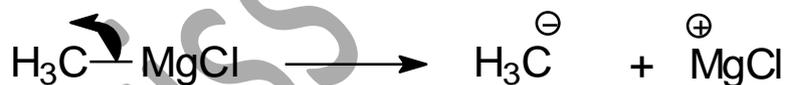
Ce sont des anions dont la charge négative est portée par un atome de carbone.



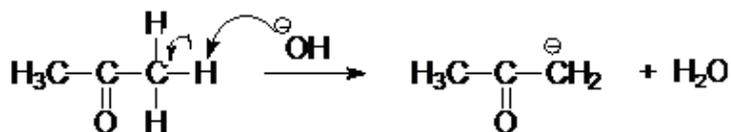
Sont obtenus lors de la *rupture hétérolytique* d'une liaison C-Z telle que l'élément Z est moins électronégatif que le carbone.



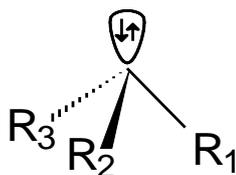
Ils résultent le plus souvent de la rupture des liaisons C-Métal.



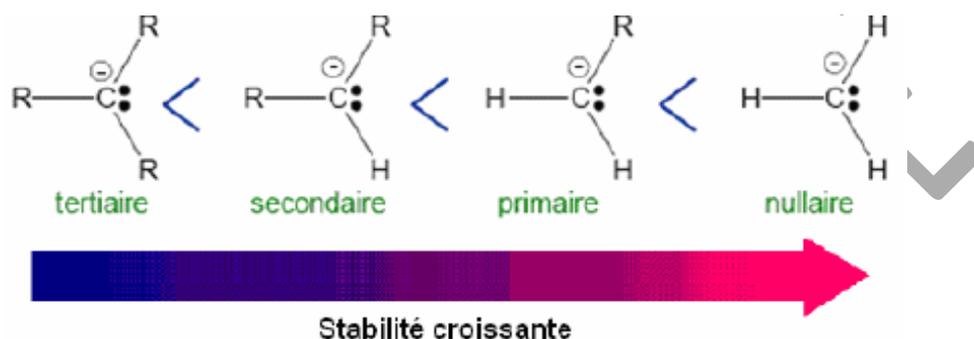
Mais, ils sont formés également par arrachement d'un proton (lié à un carbone activé).



Ils ont une géométrie tétraédrique (structure pyramidale) donc hybridation sp³.



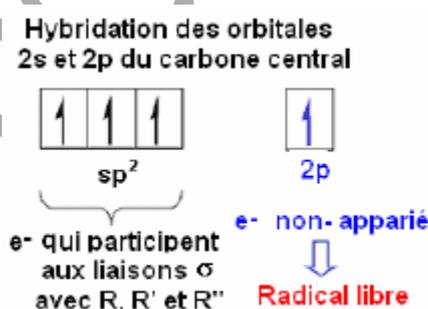
Les carbanions sont des espèces très instables de haute énergie et non isolables. Ils possèdent un excédent électronique et une charge négative; une de leurs orbitales possède un doublet d'électrons. Les groupements R, par leur effet donneur (+I) augmentent l'excédent électronique et déstabilisent l'espèce. Un effet attracteur (-I) a l'effet inverse. La délocalisation de la charge négative par mésomérie est un facteur stabilisant comme pour les carbocations.



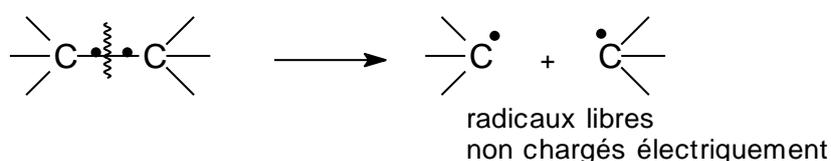
Le carbanion, lorsqu'il est engagé dans un système mésomère acquiert alors une géométrie plane.

3) Lesradicaux

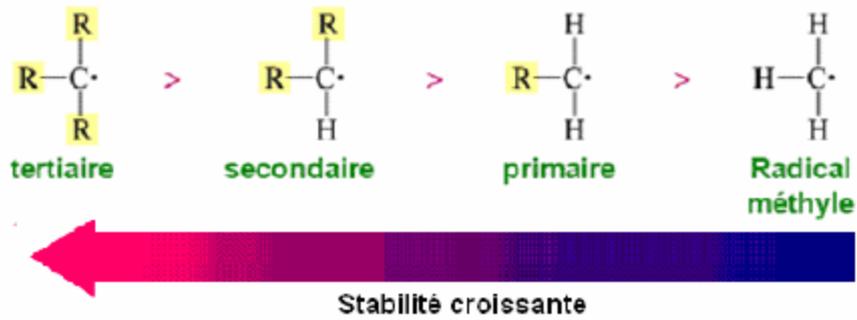
Ce sont des atomes neutres possédant un électron célibataire dans une orbitale atomique.



Sont obtenus lors de la rupture homolytique de liaison peu polarisées C-C ou C-H. On les obtient par chauffage (craquage) ou par irradiation avec parfois la présence d'un initiateur de radicaux.

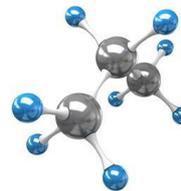


La stabilité des radicaux carbonés est analogue à celle des carbocations, c'est-à-dire que des effets inductifs ou mésomères donneurs (+I, +M) peuvent les stabiliser en diminuant leur déficit électronique. Comme les carbocations, ils sont en général plans ce qui correspond à un carbone sp^2



CHAPITRE I

LES ALCANES

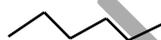


Les alcanes, appelés aussi paraffines, ont pour formule brute C_nH_{2n+2} . Ils sont insolubles dans l'eau ainsi que dans les solvants polaires. Ils sont eux même des solvants pour un grand nombre de composé organique.

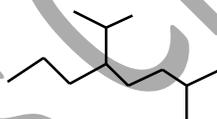
Les alcanes sont des hydrocarbures saturés (pas de liaisons multiples). Des carbones hybridés SP^3 liés par des liaisons σ .

Dans leur structure, on peut distinguer les atomes de carbone de type primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire selon le nombre d'atomes de carbones voisins. Ils sont classés en divers types d'après leur structure :

- ✚ Les alcanes linéaires (n-alcane) de formule générale C_nH_{2n+2}



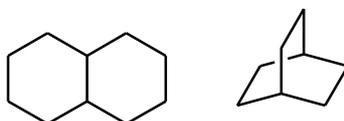
- ✚ Les alcanes ramifiés (branchés) de formule générale C_nH_{2n+2}



- ✚ Les alcanes cycliques (cycloalcanes) de formule générale C_nH_{2n}



- ✚ Les alcanes complexes possédant plusieurs cycles



I- Propriétés Physiques

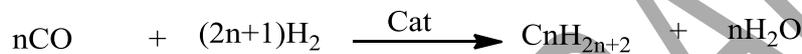
La source principale des alcanes est dans le pétrole, sa distillation en présence de catalyseurs (à base de silice ou d'alumine) sous forte pression (jusqu'à 80kg/cm^3) et à haute température (400 à 700°C), permet de recueillir des différentes fractions d'hydrocarbures.

De C1 à C4 gaz naturel
 C5 à C6 éther de pétrole
 C6 à C7 ligroïne
 C8 à C12 essence pour moteur à explosion
 C12 à C15 Kérosène
 C15 à C18 fuels de chauffage ou diesel moteur
 C18 à C24 huile de graissage

II-Préparation

II-1-Dans l'industrie : Synthèse de Fischer-Tropsch

A partir du CO et H₂ en présence de catalyseur.



Cat : Oxydes de Cu, Ni, Pt

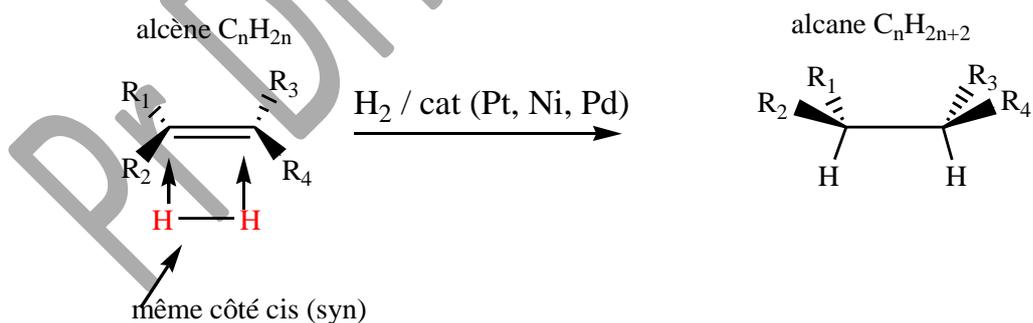
CO est préparé à partir de la réaction suivante :



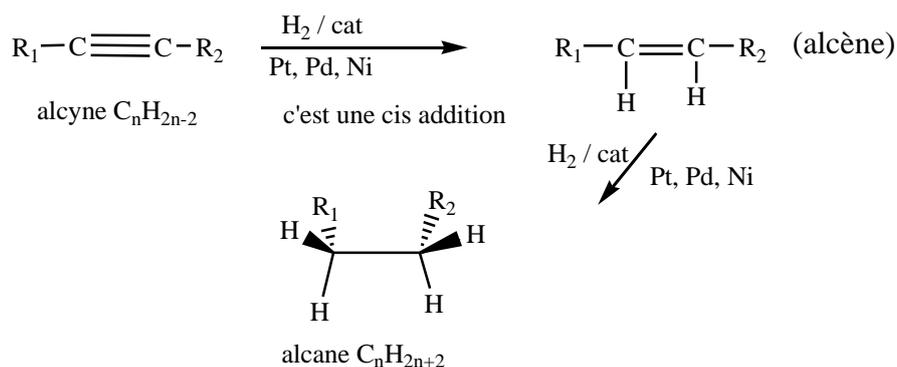
II-2-Au laboratoire :

Au laboratoire, on peut faire plusieurs synthèses :

II-2-1-Réduction des alcènes et des alcynes

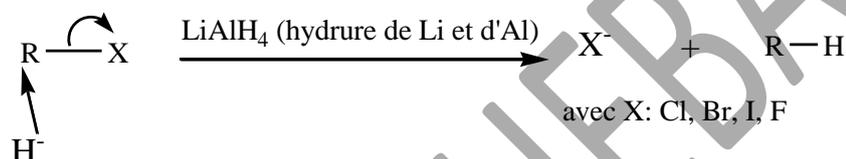


C'est une réaction d'addition en formant deux liaisons σ . Après avoir coupé la liaison π et σ .

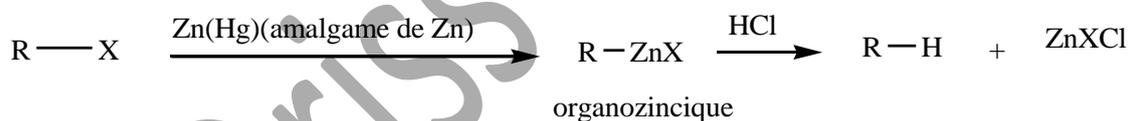


II-2-2- A partir des halogénures d'alkyles (R-X)

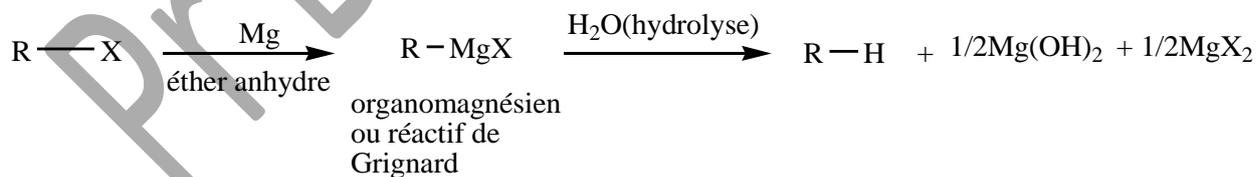
a) Réduction d'un halogénure d'alkyle



Exemple :



b) A partir d'un organomagnésien

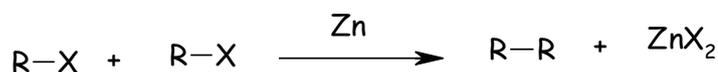
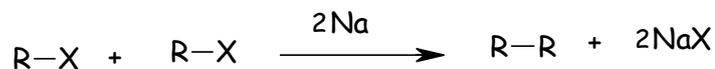


Les organomagnésiens sont sensibles à l'eau. On utilise de l'éther anhydre pour stabiliser l'organomagnésien.

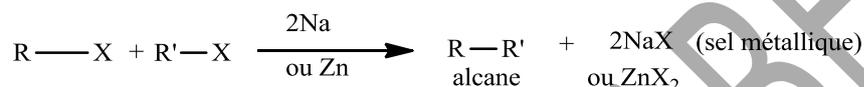


c) Réaction de WURTZ(méthode pour allonger les alcanes)

Bonne pour préparer les alcanes symétriques : Cette réaction consiste à chauffer un dérivé halogéné R - X en présence du Sodium ou de Zn.



On peut également préparer des alcanes dissymétrique.



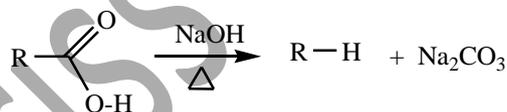
Remarque 1 :

Si on utilise des halogénures d'alkyles différents, on obtient un mélange de produits.



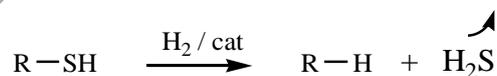
II-2-3- A partir des acides carboxyliques(Décarboxylation)

La réaction globale est de type :

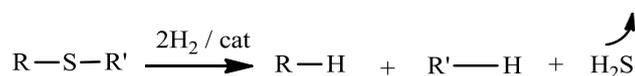


II-2-4- A partir de réactions de réductions

❖ Thiols :

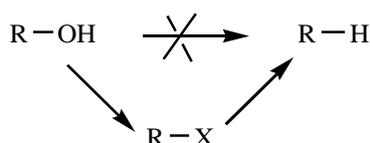


❖ Thioéther



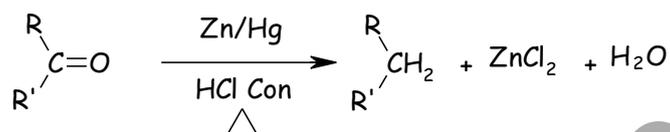
Remarque:

On ne peut pas obtenir d'alcanes directement à partir des alcools, il faut passer par un halogénure d'alkyle.



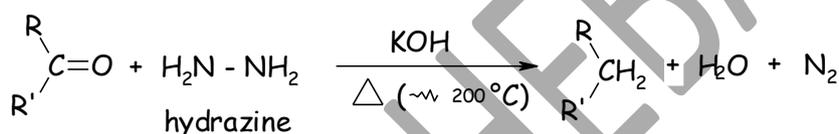
II-2-5- A partir des dérivés carbonylés

a) Réduction selon CLEMENCEN (en milieu acide concentré)



b) Réduction selon WOLFF-KISHNER (en milieu basique)

Les aldéhydes et les cétones sont réduits également en présence d'un excès d'hydrazine et de base forte.

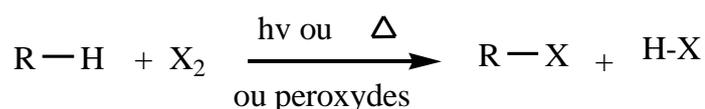


III- Propriétés chimiques (Réactivité)

Les liaisons C-C et C-H étant respectivement non et très peu polarisées en raison de la faible mobilité des électrons σ , il en résulte que leur rupture est extrêmement difficile. En conséquence les alcanes présentent une très grande stabilité chimique et sont très peu réactifs. Donc ces composés saturés ne sont pas attaqués dans les conditions ordinaires. Les alcanes donnent surtout des réactions de substitution radicalaires.

III-1- Halogénéation des alcanes

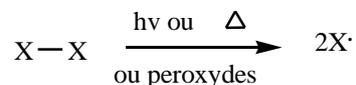
Cette réaction de substitution radicalaire, initiée par voie photochimique (lumière, $h\nu$), par voie thermique (chaleur) ou encore en utilisant un initiateur de radicaux (les peroxydes R-O-O-R').



Le mécanisme d'obtention des halogénures d'alkyles est un mécanisme en chaîne. La réaction est régiosélective: On obtient dans la première étape le radical le plus stable. Le dichlore (Cl_2) et le dibrome (Br_2) sont les plus utilisés.

La réaction se déroule en trois étapes :

- ❖ **Etape d'initiation** : cette étape permet de former les premiers radicaux libres qui vont amorcer la réaction.



- ❖ **Etape de propagation** :



Remarque:

Lorsqu'on a le choix entre plusieurs H, c'est le radical (R \cdot) le plus stable qui se forme majoritairement.

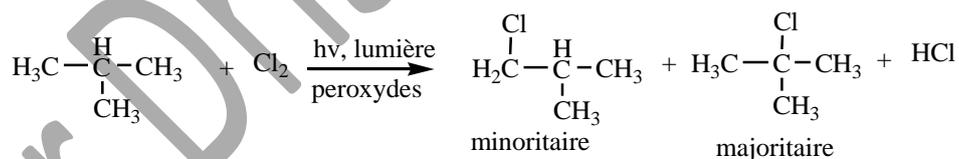


- ❖ **Etape de terminaison** : L'étape de terminaison correspond à la recombinaison des radicaux.

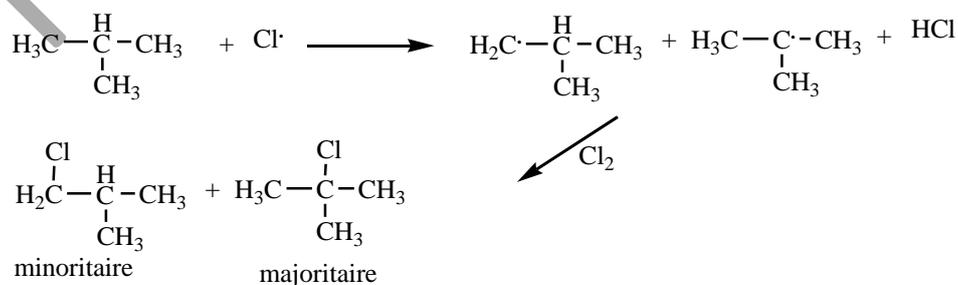


Exemple 1:

Bilan :

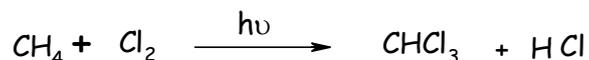


Etape de propagation



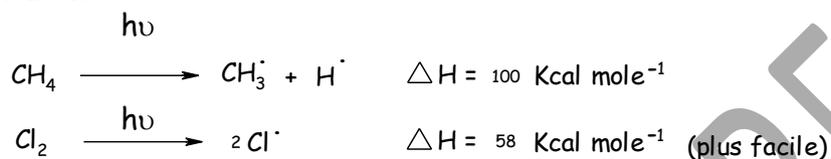
Exemple 2:

Bilan :

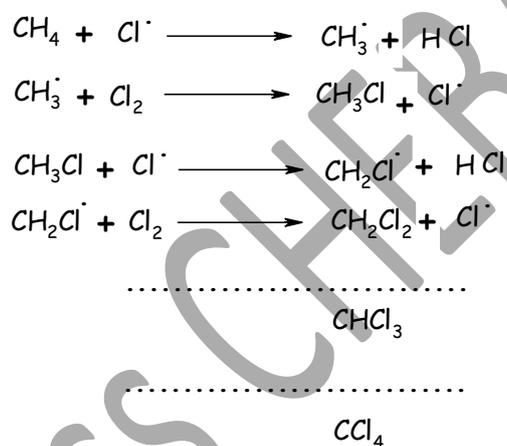


Mécanisme : 3 étapes

- **Initiation :**

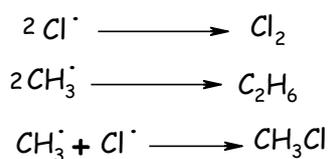


- **Propagation :**



- **Arret : Terminaison :**

C'est la duplication des radicaux restants



III-2- Oxydation des alcanes

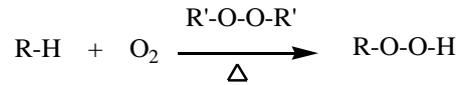
a) En présence du dioxygène O₂

Les alcanes sont inertes vis-à-vis des oxydants forts KMnO₄ et K₂Cr₂O₇, mais Comme tous les composés organiques, les alcanes sont combustibles, ils brûlent en présence de dioxygène O₂ selon la réaction



b) En présence des peroxydes

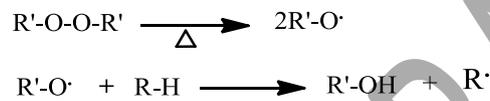
On assiste à la formation des hydroperoxydes



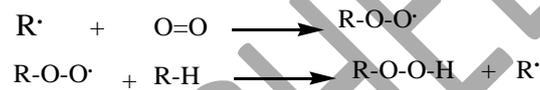
Remarque :

En présence de dioxygène et d'un initiateur de radicaux comme le peroxyde de benzoyle ou l'azaisobutyronitrile(AIBN), on obtient des hydroperoxydes d'alcanes. La réaction est radicalaire. Elle se fait en trois étapes.

❖ Etape d'initiation:



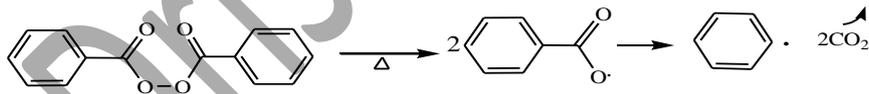
❖ Etape de propagation:



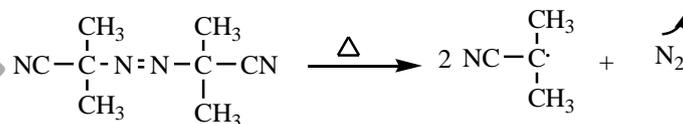
❖ Etape de terminaison: Toute recombinaison de radicaux est une étape de terminaison.

Exemple d'initiateur de radicaux (R-O-O-R)

- Peroxyde de benzoyle



- Azaisobutyronitrile (AIBN)



CHAPITRE II LES ALCÈNES



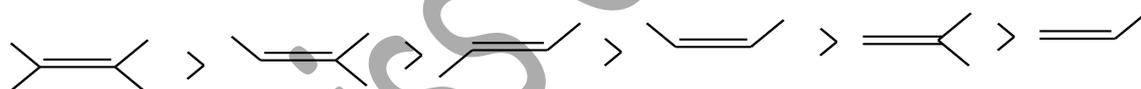
Les alcènes sont des hydrocarbures insaturés appelés aussi oléfines de formule générale C_nH_{2n} , on y distingue deux types de liaisons σ et π .

La double liaison est formée par deux paires d'électrons mis en commun. Les atomes de carbone qui assure la double liaison sont en état d'hybridation sp^2 .

Cette liaison π rend les alcènes plus réactifs que leurs homologues saturés. Leur état physique dépend du nombre de carbones. Sont des gaz jusqu'à C4, liquide ensuite jusqu'à C17, puis solide après, peu soluble dans l'eau plus que les alcanes. Ils sont présents aussi dans l'essence de certaines plantes naturelles.

I- Stabilité des alcènes

La stabilité des alcènes augmente avec le nombre de groupements alkyles porté par la double liaison. Cette caractéristique détermine la régiochimie des réactions d'élimination et d'addition.

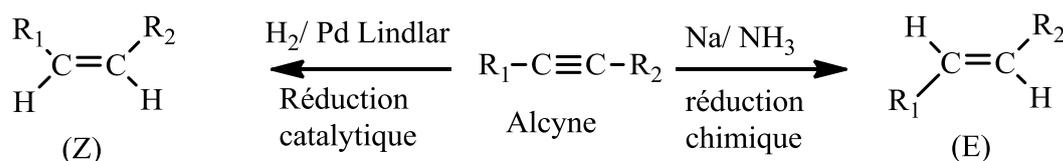


II-Préparation des alcènes

Les alcènes sont le plus souvent obtenus au moyen de réaction d'élimination. Le mécanisme dépend de la nature des substrats de départ.

II-1- Réduction des alcynes ou hydrogénation catalytique

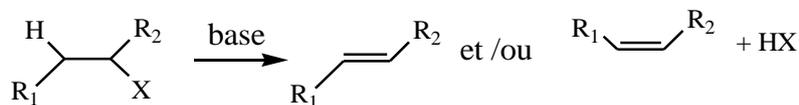
A partir des alcynes, on peut soit par réduction, chimique ou catalytique, obtenir des alcènes de stéréochimie Z ou E.



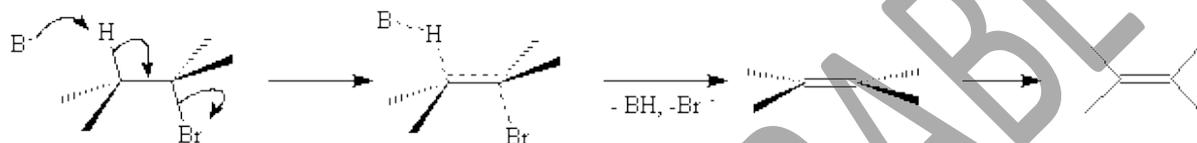
II-2- Réactions d'élimination

II-2-1. Par déshydrohalogénéation

Lorsqu'un dérivé halogéné (chloré ou bromé) est traité par une base, on observe l'élimination d'hydracide qui peut s'effectuer selon le mécanisme **E1** ou **E2**.



Mécanisme E2 :

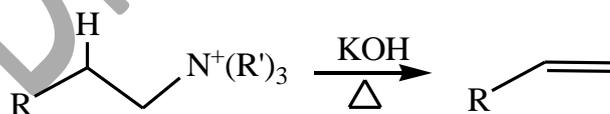


Exemple :

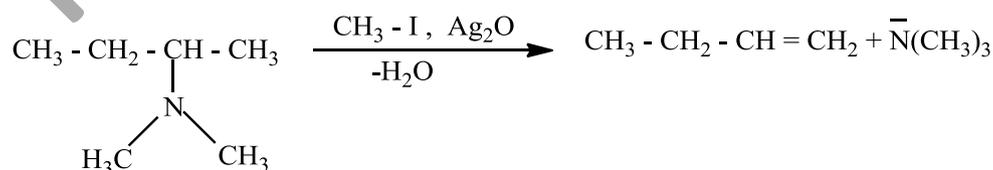


II-2-2. Pyrolyse d'hydroxyde d'ammonium quaternaire

Elle s'agit de l'élimination d'HOFMAN. Sous l'effet de la chaleur, les hydroxydes d'ammonium quaternaire ($\text{R}_4\text{N}^+\text{HO}^-$) donnent des alcènes. C'est une élimination E2 qui donne l'alcène le moins substitué (produit d'Hofmann).



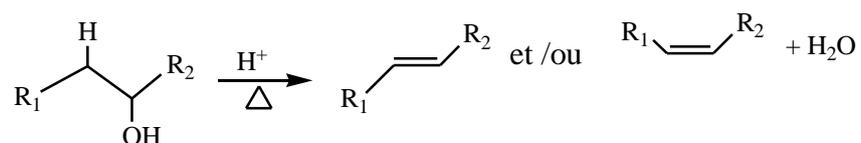
Exemple :



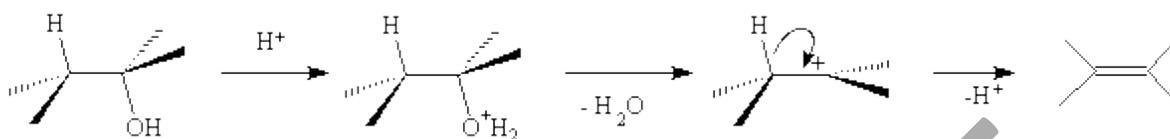
II-2-3- Par déshydratation des alcools

En milieu acide, les alcools peuvent subir une déshydratation par réaction d'élimination **E1**.

Bilan :



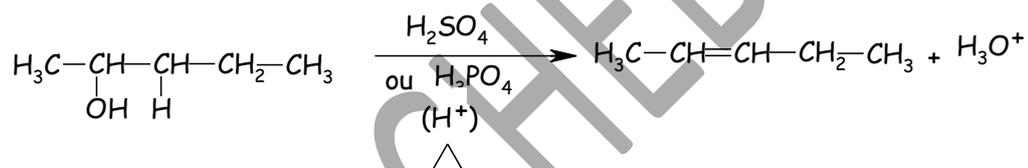
Mécanisme :



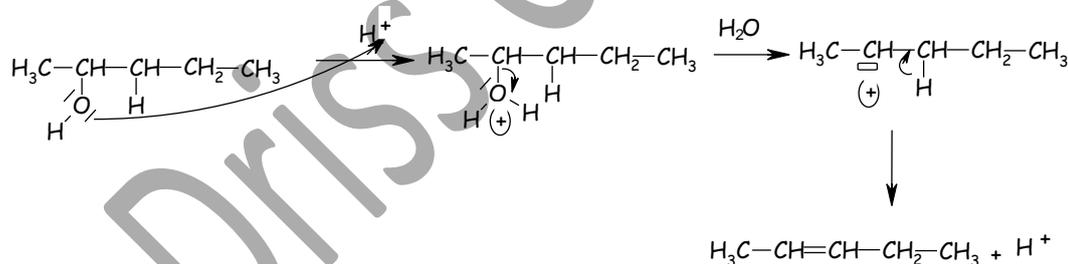
L'élimination est orientée vers la formation de l'alcène le plus substitué (Règle de Zaytzev).

Exemple : Déshydratation du pentan-2-ol

Bilan :

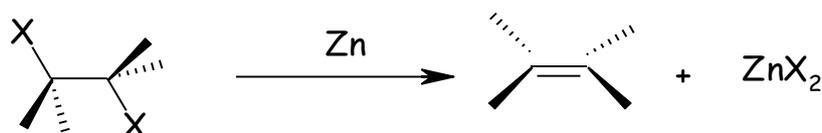


Mécanisme :



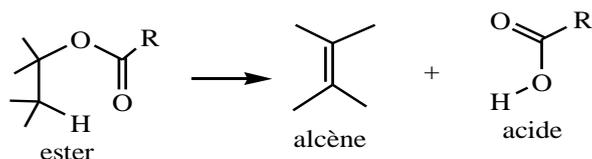
II-2-4- Par déshalogénéation des dihalogénures vicinaux

Les dérivés vic-dihalogénés (α,β dihalogénés) traités par les métaux Na, Mg, Zn conduisent aux alcènes par **élimination trans**.

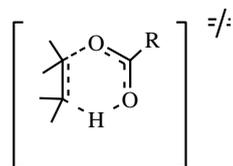


La réaction est **stéréospécifique**. La molécule adopte une formation où les deux X sont en position **anti**.

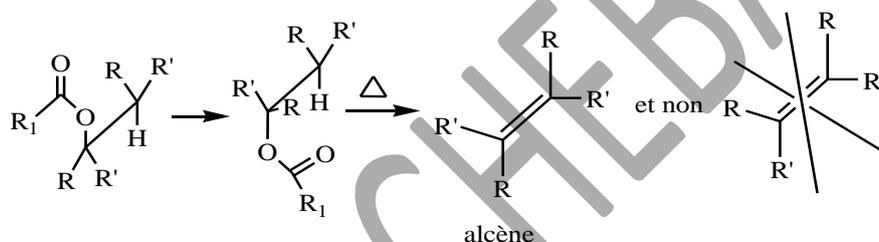
II-2-5- Pyrolyse des esters (chauffage)



L'état de transition



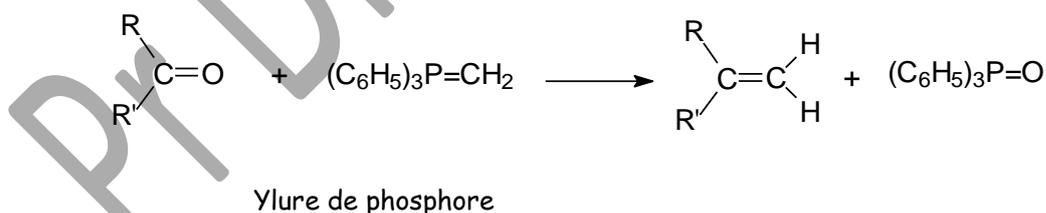
Les six centres (atomes) sont dans un même plan, donc on a une réaction de cis élimination. C'est une réaction intramoléculaire. La molécule adopte une conformation plane. La réaction intramoléculaire se fait avec un transfert d'électrons à 6 centres. Le groupement partant est l'acide.



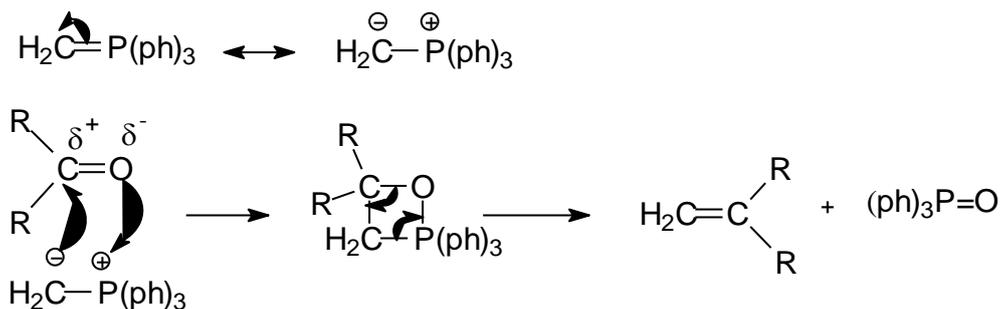
II-2-6-Réaction de Wittig

Permet la transformation du groupe carbonyle (C=O) en (C=C) par le biais d'un ylure de phosphore.

Bilan :



Mécanisme :

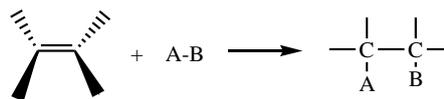


III- Réactivité

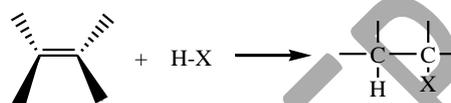
La double liaison est fragile; elle constitue un site riche en électron. Ce qui lui permet de réagir avec les électrophiles ou les radicaux libres. Les alcènes sont donc très réactifs, donnent lieu à des réactions d'additions et d'oxydations.

III-1- Réaction d'addition électrophiles

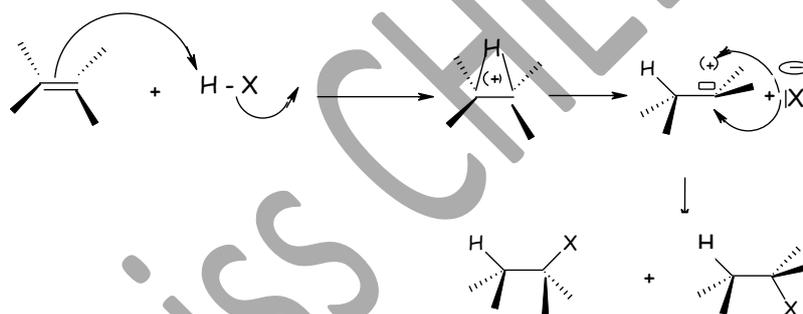
Cette réaction est régiosélective en fonction de la stabilité du carbocation formé.



III-1-1. Addition d'un hydracide (HX)



Mécanisme



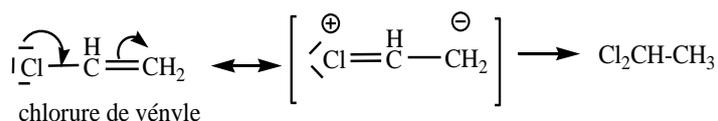
L'addition d'hydracides halogénés sur un alcène se produit via la formation d'un carbocation intermédiaire. L'alcène réagit avec le proton pour former un carbocation. Cette étape explique la **régiosélectivité** observée ainsi que l'absence de la **stéréosélectivité** (carbocation plan). Cette addition est trans lorsque l'hydracide est en excès, mais quand la [HX] est faible, l'addition peut être cis. Quant à l'orientation, elle est différente suivant que la réaction est ionique ou radicalaire.

III-1-1-1- Réaction ionique

L'addition d'un composé hétéroatomique (HCl par exemple) se fait de manière à ce que le carbocation intermédiaire obtenu soit le plus stable.

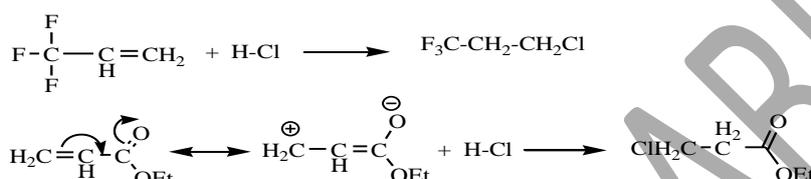
Tous les groupements donneurs d'électrons par effet inductif ou mésomère favorisent la règle de Markovnikov (H se fixe sur le carbone le plus hydrogéné).

Exemple:



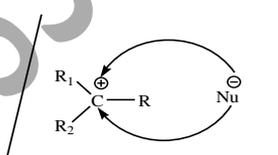
Tous les groupements attracteurs d'électrons par effet inductif ou mésomère favorisent la règle anti Markovnikov (H se fixe sur le carbone le moins hydrogéné).

Exemple:



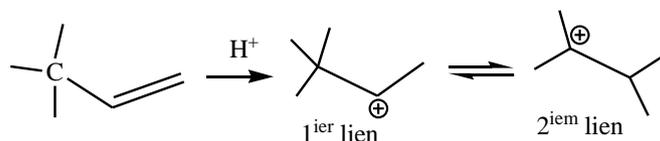
Remarque:

- ❖ Un carbocation est une espèce plane, les trois substituants présents sur le carbone sont dans un même plan.
- ❖ Un carbocation est une espèce électrophile avide d'électrons qui va réagir très vite avec le nucléophile (Nu^-). Ces nucléophiles pouvant venir attaquer le carbocation soit sur l'avant soit sur l'arrière. En fait, on observe 50% d'attaque sur l'avant, et 50% d'attaque vers l'arrière. Il ya donc **racémisation** sur ce centre.



- ❖ Certains carbocations sont instables et se réarrange par migration d'un groupe (exp CH_3) intramoléculaire

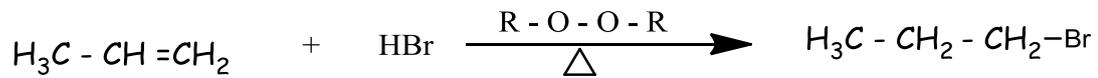
Exemple :



Le carbocation secondaire formé en premier lieu va aboutir à un carbocation tertiaire qui est plus stable, puis le carbocation réagira avec l'anion présent dans le milieu. C'est ce que l'on appelle transposition de **Wagner-Meerwein**.

III-1-1-2- Réaction radicalaire

C'est l'effet KHARSCH, l'orientation de réaction est anti-MARKOVNIKOV.



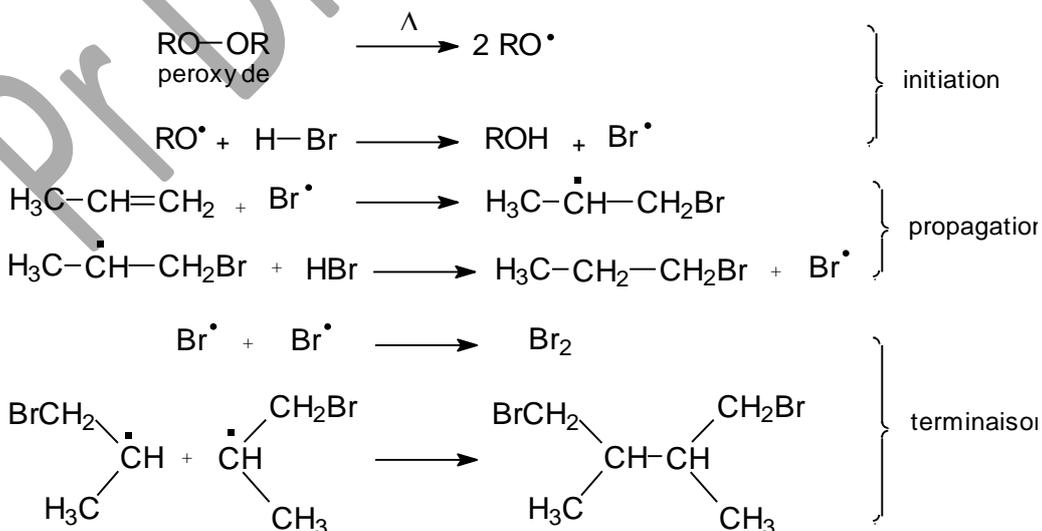
Il s'agit d'une réaction en chimie qui se fait en trois étapes. Elle est **régiosélective**, l'étape cinétiquement déterminante est la formation du radical le plus stable sachant qu'un radical tertiaire est plus stable qu'un secondaire, lui-même plus stable qu'un primaire. C'est une addition **anti-markovnikov** (obtention de l'halogénure d'alkyle le moins substitué)

Mécanisme

Etape d'initiation: Elle peut être photochimique (hν) en utilisant un rayonnement de longueur d'onde convenable permettant la coupure homolytique de la liaison de l'hydracide (H-X), ou être réalisée par voie thermique (Δ) en présence d'un initiateur de radicaux comme le peroxyde de benzoyle ou l'azoisobutyronitrile (AIBN).

Etape de propagation: L'addition de radical Br· sur l'alcène s'effectue de manière à former le radical le plus stable, c'est-à-dire celui qui est substitué par le plus grand nombre de groupement alkyles.

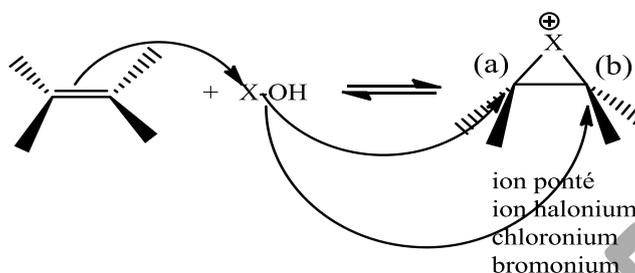
Etape de terminaison: Elle implique la recombinaison de radicaux.



III-1-1-3- Addition des halohydrine(H-O-X)

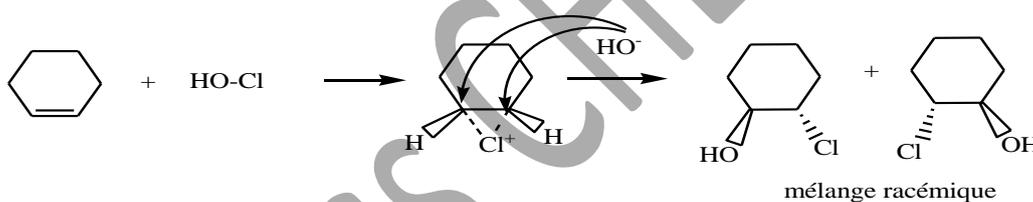
Avec $X = \text{Cl}, \text{Br}$, $\text{H-O-X} \rightarrow \text{HO}^- + \text{X}^+$

Le mécanisme de la réaction se fait en deux étapes

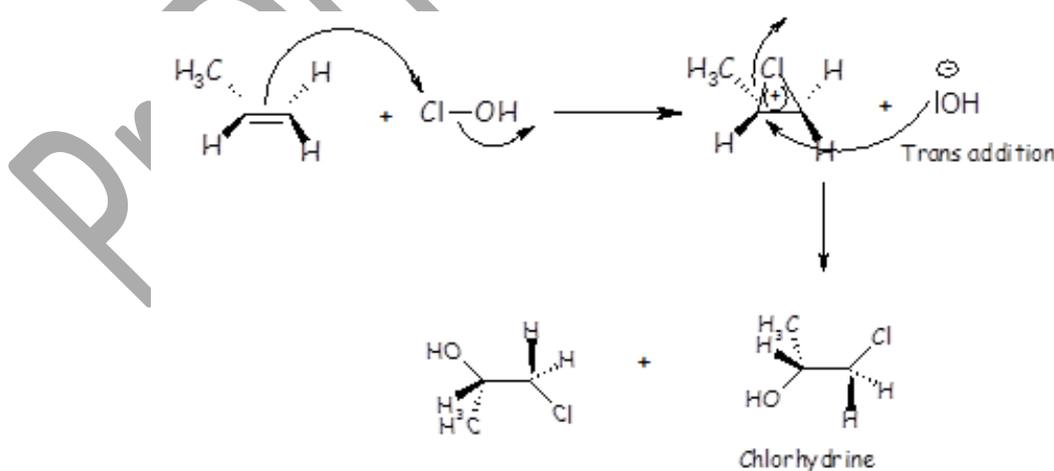


La réaction est **régiosélective**, OH^- attaque en a ou en b. C'est une réaction de trans addition. Le composé majoritaire c'est celui qui résulte de carbocation le plus stable règle (M.N). Cette réaction est également **stéréosélective**.

Exemple 1 :



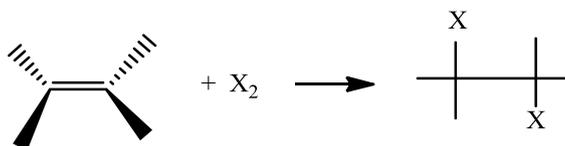
Exemple 2 : Addition de l'acide hypochloreux Cl-OH :



L'ion halonium peut se former en dessus ou en dessous du plan de la double liaison.

III-1-1-4- Addition de dihalogène (X₂) (halogénéation)

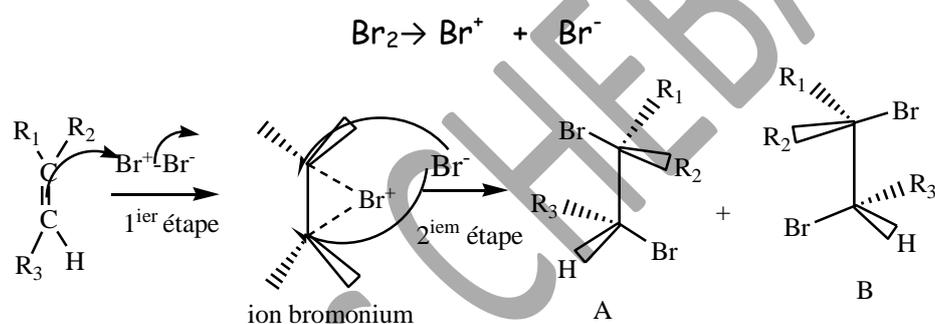
L'addition des dihalogènes sur la double liaison donne des dérivés α , β dihalogénés. Généralement est une trans addition, la réaction est stéréospécifique. Elle passe par un intermédiaire halonium. (dans ce cas également L'ion halonium peut se former en dessus où en dessous du plan de la double liaison).



Le diiode est peu réactif et le difluore très oxydant détruit la molécule.

Le mécanisme de la réaction

1^{ier} étape de la réaction c'est l'attaque de l'entité positive

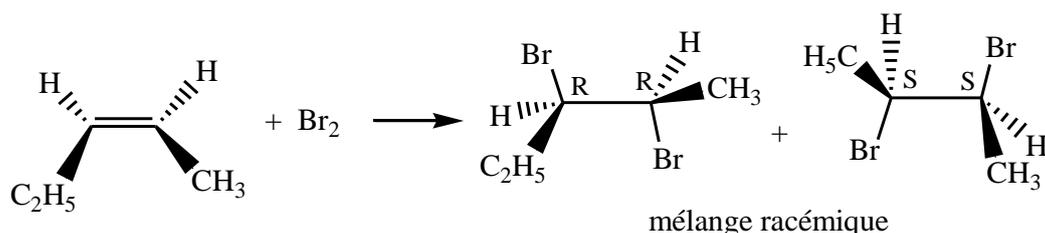


2^{ème} étape Br⁻ se fixe sur le carbone le plus substitué. A et B sont deux énantiomères.

La polarisation de la liaison σ du dihalogène est induite par les électrons π de la double liaison de l'alcène.

L'addition est anti-coplanaire pour donner le produit anti. L'addition est stéréosélective et peut générer deux centres asymétriques (si $R_1 \neq R_2$ et $R_3 \neq R_4$) on obtient un mélange racémique.

Exemple :



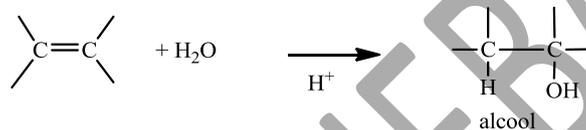
Remarque

La présence d'autres espèces nucléophiles peut amener à la formation d'autres adduits que le produit d'addition du dihalogène sur la double liaison. En effet, si l'on utilise un solvant nucléophile tel qu'un alcool par exemple, on observe une compétition entre l'attaque de X^- et celle de solvant.

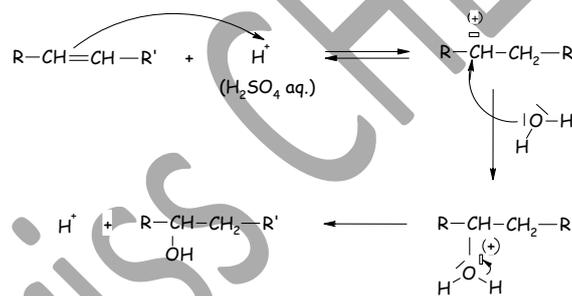
III-1-1-4- Addition de H_2O (hydratation des alcènes par catalyse acide)

L'addition de l'eau aux composés éthylénique conduit en présence de catalyseur acide (H_3PO_4 , H_2SO_4) à la formation d'alcools. La régiosélectivité obéit à la règle de Markovnikov.

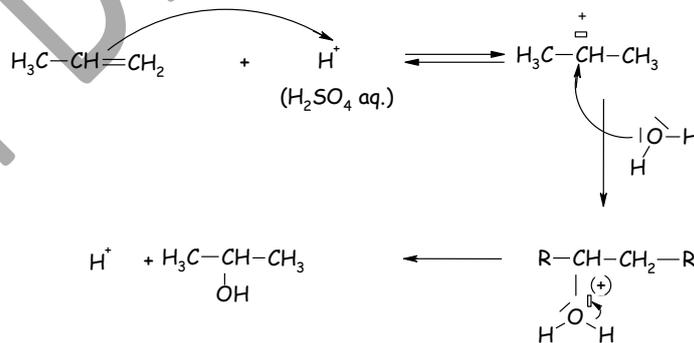
Bilan



Mécanisme



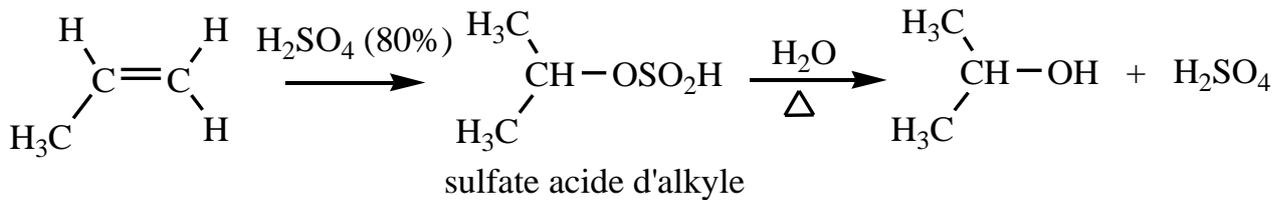
Exemple : Hydratation du prop-1-ène



Remarque :

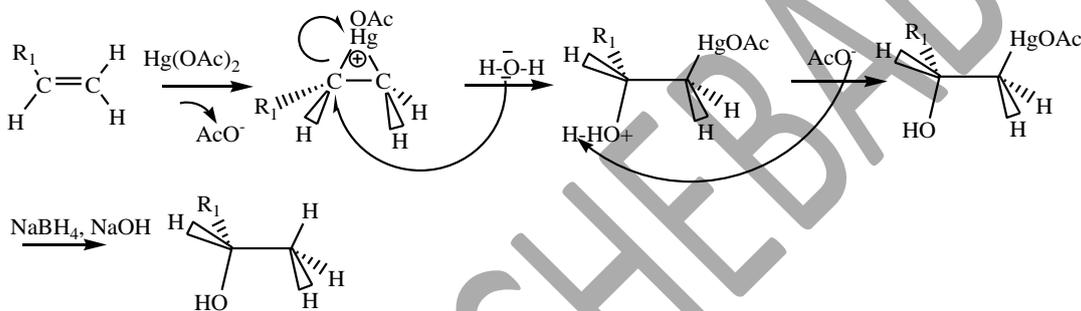
Mais avec les alcènes moins substitués la formation du carbocation est plus difficile. Le mécanisme est alors différent. L'utilisation dans ce cas conduit à la formation d'un sulfure d'alkyle intermédiaire qui est ensuite hydrolysé par l'eau.

Exemple

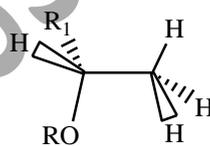


III-1-1-5- Oxymercuration - Démercuration

Cette réaction permet d'obtenir des alcools ou des éthers à partir des alcènes. La régiosélectivité est généralement excellente.

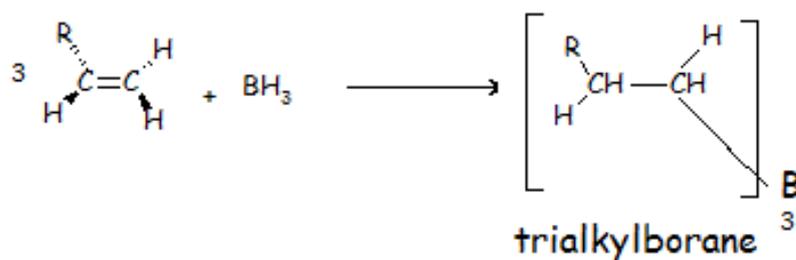


Lorsque, on utilise un alcool (R-OH) comme solvant à la place de l'eau (H-O-H), on obtient un éther.

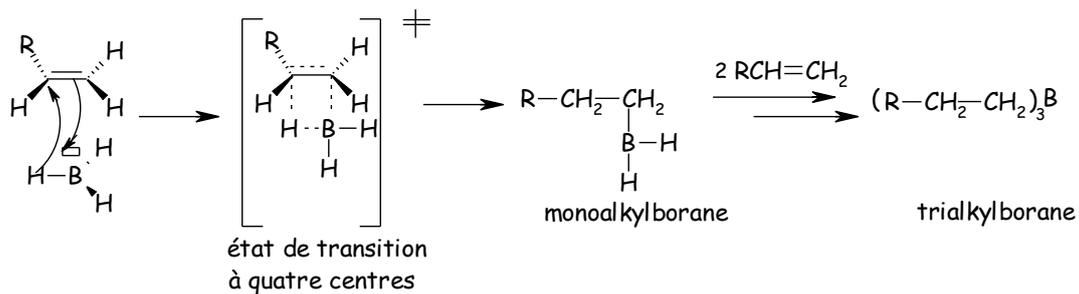


III-1-1-6- Addition de borane (BH₃)

Le diborane B₂H₆ réagit comme s'il était monomère BH₃ avec BH₃ est un acide de Lewis, son addition sur les alcènes conduit à des trialkylboranes qui sont des intermédiaires réactionnels très importants.



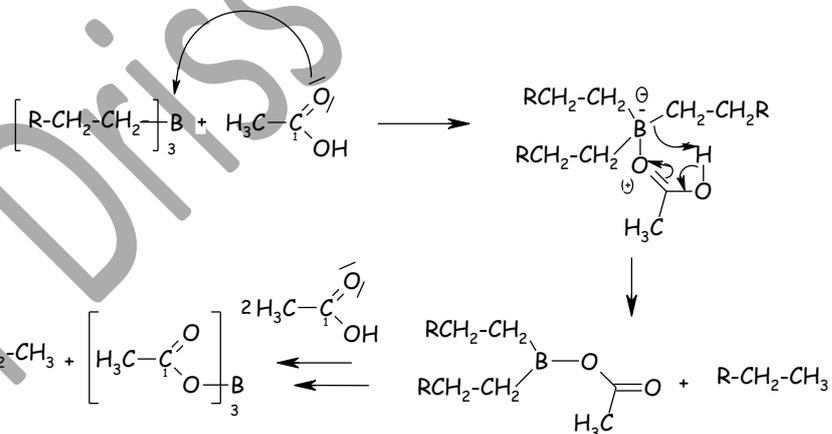
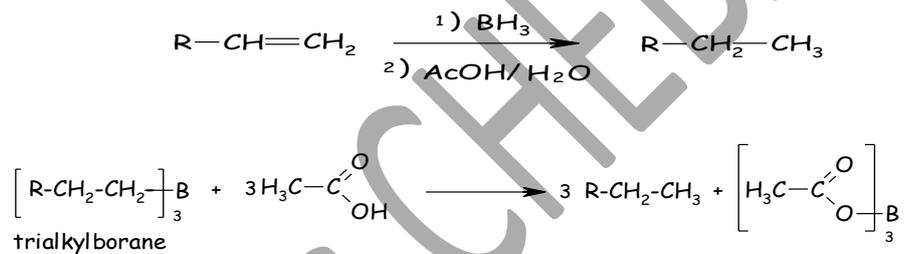
Mécanisme



La réaction est régiosélective, le bore se fixe sur le carbone le moins substitué par des groupements donneurs. L'addition est stéréospécifique de stéréochimie **syn** (de même côté ou bien *cis*).

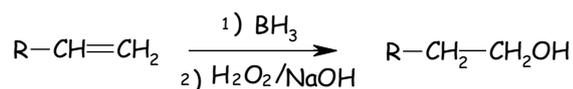
III-1-1-7- Hydrolyse en milieu acide des alkylboranes

L'hydroboration suivie d'une hydrolyse acide conduit à une hydrogénation **syn** d'un alcène.

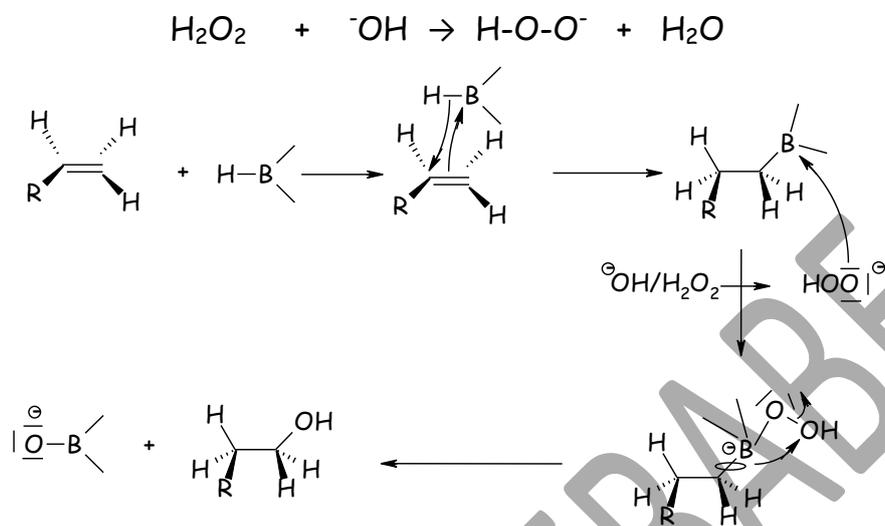


III-1-1-8- Hydrolyse oxydante par le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) en milieu basique

L'hydroboration suivie de l'action du peroxyde d'hydrogène en milieu basique conduit à une addition d'H₂O syncoplanaire et antimarkovnikov sur un alcène. On obtient l'alcool le moins substitué contrairement à l'hydrolyse acido-catalysée.

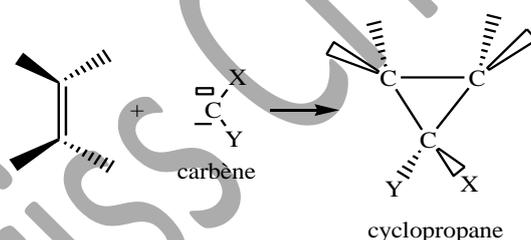


Mécanisme



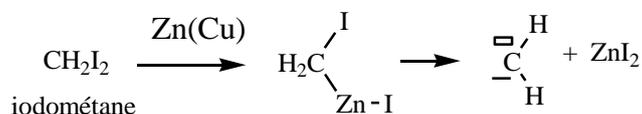
III-1-1-9- Addition des carbènes (cyclopropanation)

L'addition des carbènes est stéréosélective. C'est une **syn** addition.

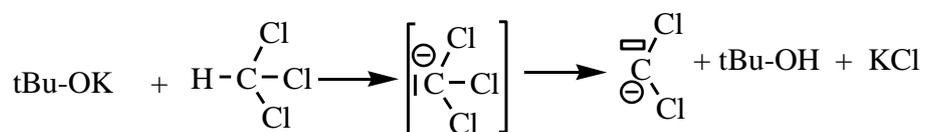


Les carbènes sont obtenus principalement par élimination gémée des dérivés halogénés des hydrocarbures.

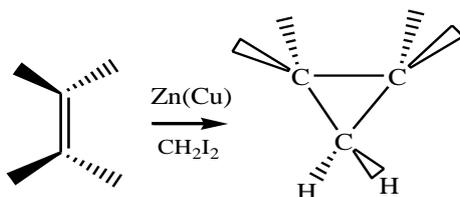
Exemple:



Les dihalogénations s'obtiennent par action d'une base (NaOH, KOH, tBuOK) sur un haloforme (CHX₃).

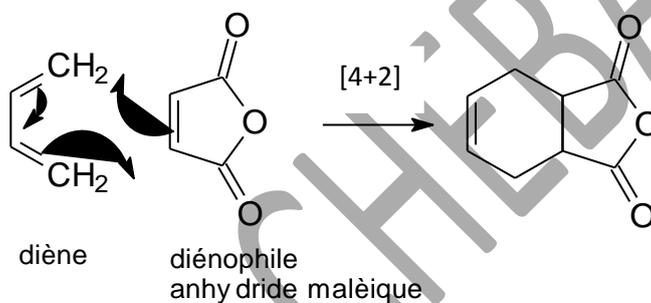


Exemple: réaction de Simmon-Smith



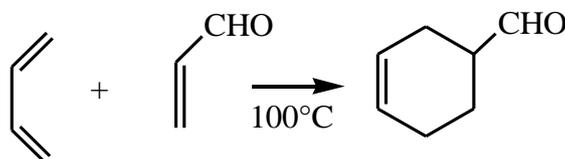
III-1-1-10- Cycloaddition (réaction de Diels-Alder)

C'est une réaction par Transfert électroniqueconcerté. Elle consiste à faire réagir un diène conjugué avec un diénophile (éthylénique) dans lequel la liaison multiple est activée par la présence sur le carbone en α de groupements électron attracteurs : C=O, CN, NO₂ ...



La réaction est concertée. C'est une addition 1,4 d'un diène conjugué sur un alcène. Elle donne un composé cyclique. Le diène doit être de conformation s-cis. La réaction est d'autant plus rapide que le diène est riche en électrons et que le diénophile en est pauvre.

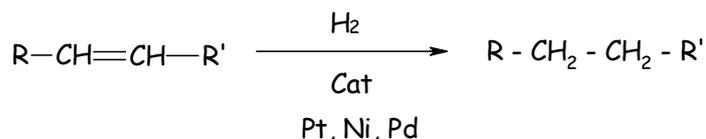
Exemple :



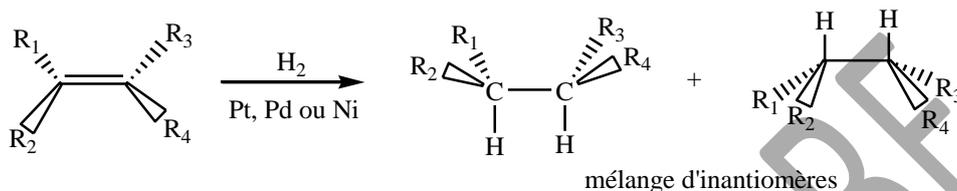
III-1-1-11- Hydrogénation catalytique de alcènes (exp de cataly : Pt, Pd, Ni)

La réaction est stéréosélective. C'est une syn addition (les deux atomes d'hydrogène rentrent par la même face de la double liaison). L'addition de dihydrogène peut générer deux centres asymétriques.

Addition de H₂ :



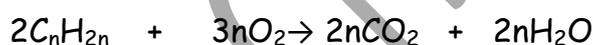
La réaction d'addition d'hydrogène est une cis-addition.



III-1-1-12- Réaction d'oxydation

Les alcènes sont très sensibles aux agents oxydants et selon les conditions expérimentales, divers produits sont obtenus.

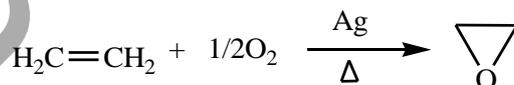
1) Combustion



2) Oxydation sans coupure de la double liaison

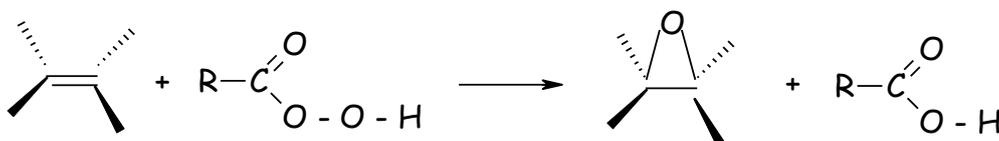
Epoxydation (formation des époxydes)

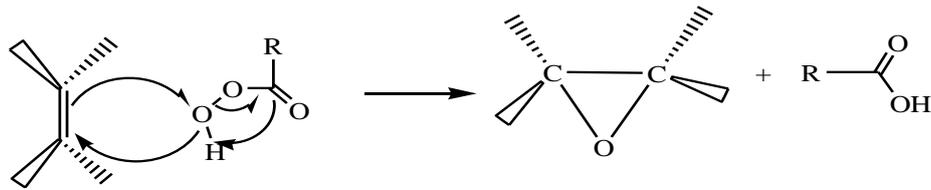
Les époxydes sont des intermédiaires très souvent utilisées en synthèse organique. Industriellement, l'oxirane (ou oxyde d'éthylène) est synthétisé par oxydation en présence d'argent



Au laboratoire, on utilise les peracides (ou peroxyacides) en particulier l'acide méta-chloroperbezouique (MCPBA).

Exemple : Action des péracides : Epoxydation :





Plus la double liaison est substituée par des groupements donateurs d'électrons, plus la vitesse de la réaction est importante.

La réaction est concertée et stéréospécifique, c'est une **syn**addition.

3- Formation de trans 1,2 diols (à partir des époxydes)

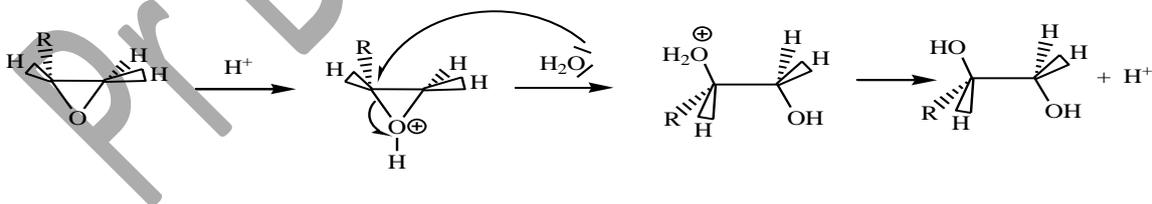
Les époxydes sont des éthers cycliques tendus, peu stables et particulièrement réactifs. Ils sont facilement hydrolysables en milieu acide comme en milieu basique pour donner des diols **trans** correspondants.

- **En milieu acide**

La réaction est régiosélective. L'attaque du nucléophile (H_2O) s'effectue sur l'atome de carbone qui stabilise le milieu d'une charge positive, avec un atome de carbone secondaire, la réaction reste de type **SN_2** et de **stéréosélective anti**.

Lorsque l'atome de carbone impliqué est tertiaire, il se forme un véritable carbocation. La stéréosélectivité est perdue. Le mécanisme est alors de type **SN_1** .

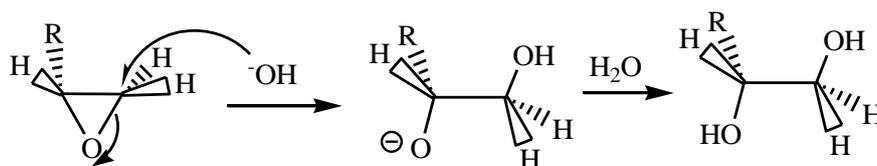
Exp: type **SN_2**



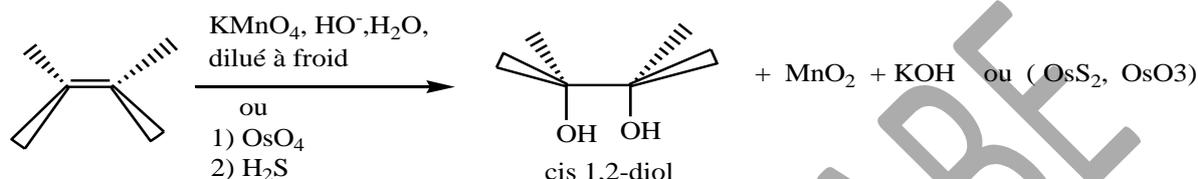
- **En milieu basique**

On a une régiosélectivité inverse en milieu basique. Le nucléophile (OH^-) attaque l'époxyde sur l'atome de carbone le plus dégagé, donc le milieu substitué. C'est une **anti** addition.

Exemple



4- Formation de cis 1,2-diols (syn1,2-dihydroxylation)

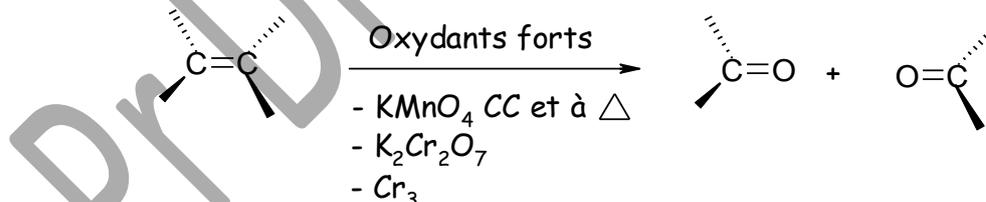


Cette formation peut avoir lieu en présence soit de d'osmium (OsO_4) en présence de H_2S ou par le permanganate de potassium (KMnO_4) au milieu basique dilué à froid qui constitue le teste de **Baeyer**

5- Oxydation par coupure de la double liaison (clivage oxydatif)

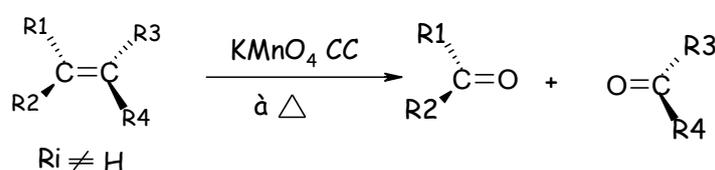
- Par KMnO_4 concentré à chaud

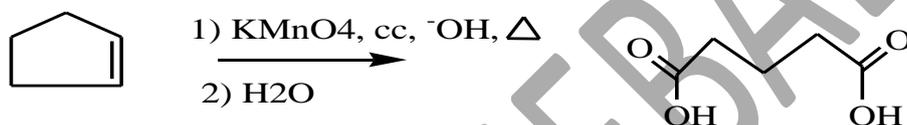
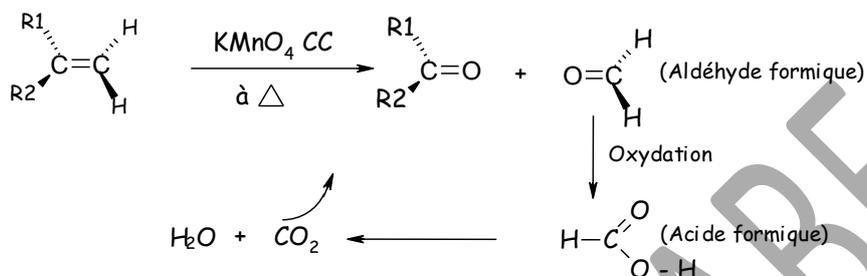
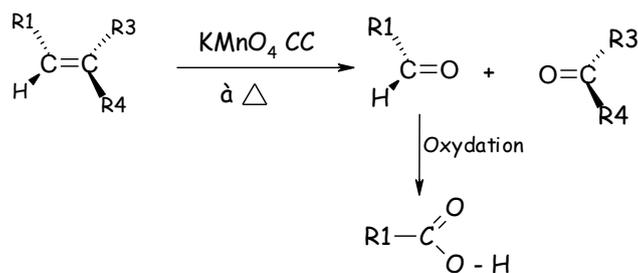
En présence d'oxydants plus brutaux comme le permanganate de potassium en solution concentrée et à chaud ou le bicarbonate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) en milieu sulfurique (mélange sulfochromique), ou en présence de CrO_3 , la double liaison est coupée.



Cette réaction permet de déterminer la position de la double liaison dans les alcènes.

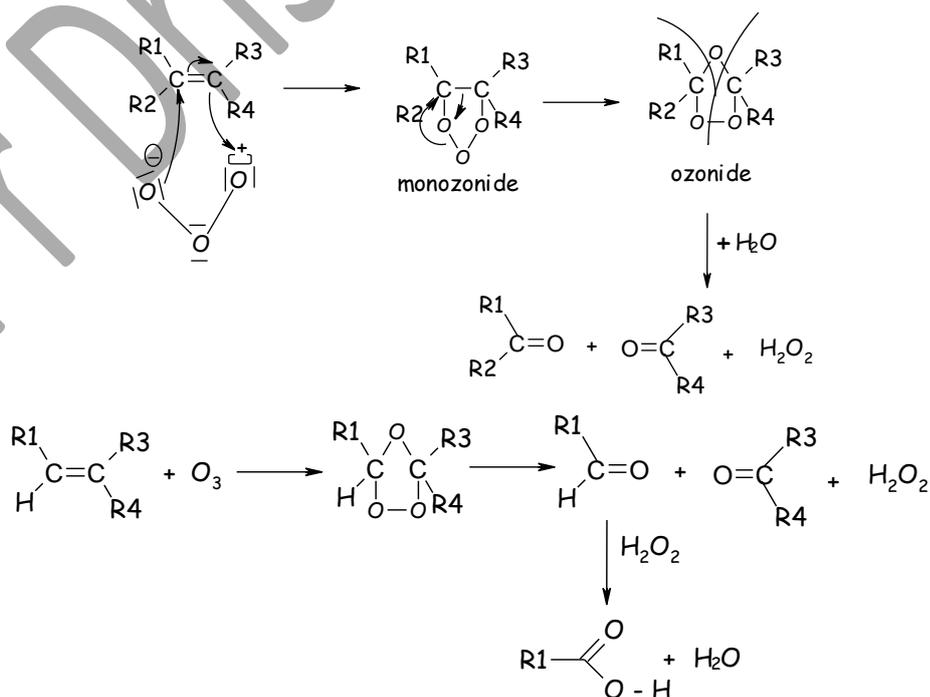
Exemples :





• Par ozonolyse (Action de l'ozone O_3)

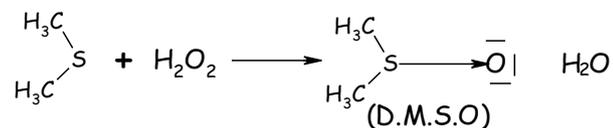
L'ozone O_3 donne des cycloaddition. Les alcènes sont clivés et oxydés par l'ozone. Afin d'éviter l'oxydation de l'aldéhyde en acide carboxylique par le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) formé dans le milieu on utilise un réducteur comme le Zn dans l'acide acétique ou le diméthylsulfure $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ ou encore le triphénylphosphine ph_3P .



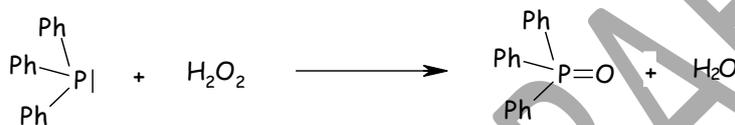
Si on refait la même réaction en présence de Zn en poudre, on s'arrête au stade aldéhydique, car Zn (poudre) détruit H_2O_2 au moment de sa formation.



Ou bien en présence du diméthylsulfure.

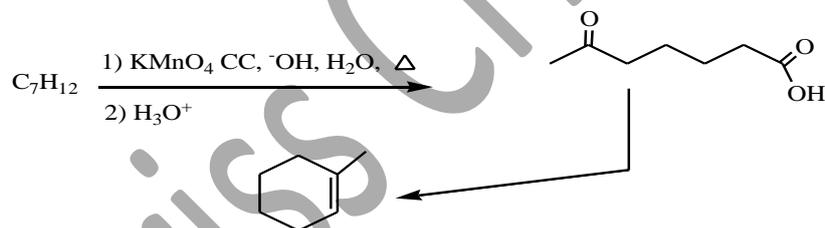


Ou bien en présence du ph_3P .

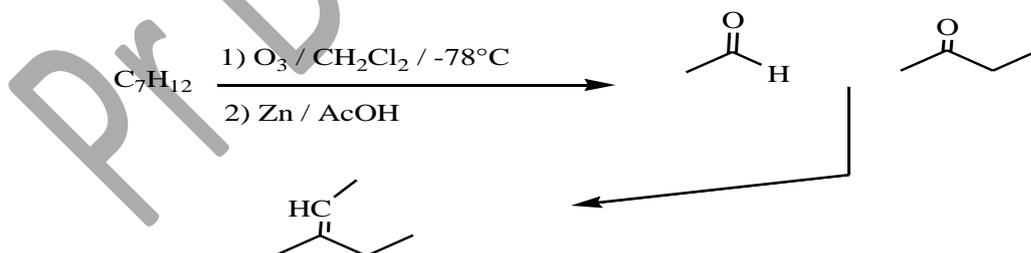


L'ozonolyse peut être également utilisée pour déterminer la position d'une double liaison dans molécule.

Exemple 1:



Exemple 2:



CHAPITRE III

LES ALCYNES



I- Généralités:

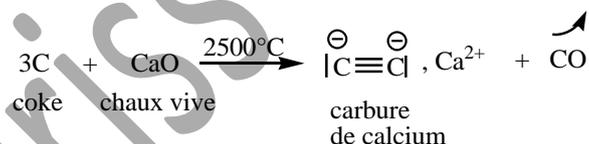
Les alcynes, ou composés acétyléniques de formule générale C_nH_{2n-2} , sont des composés qui possèdent une triple liaison. Les deux carbones de la triple liaison sont hybridés Sp (forme linéaire des carbones). La triple liaison est formée d'une liaison σ et deux liaisons π . Le premier terme est l'éthyne ou acétylène ($H-C\equiv C-H$).

On distingue les alcynes substitués qui sont sous la forme $R-C\equiv C-R'$ avec (R et $R' \neq H$).

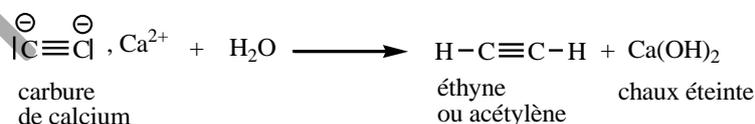
Alors que les alcynes vrais sous la forme $H-C\equiv C-R'$ avec ($R' =$ ou $R' \neq H$). Les alcynes sont peu polaire, insoluble dans l'eau, mais soluble dans les hydrocarbures.

II- Préparation des alcynes

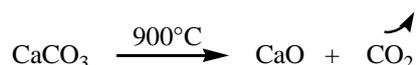
II-1- Préparation industrielle (préparation de l'acétylène)



Le carbure de calcium s'hydrolyse très facilement en acétylène (ou éthyne) selon:



et la chaux vive (CaO) est obtenue par

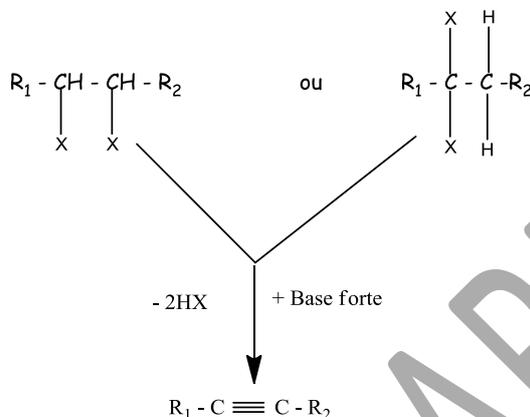


II-2- Par réactions d'élimination

A partir d'un dérivé halogéné, par action d'une base, on peut par élimination $E2$ synthétiser des alcynes.

II-2-1- Par double déshydrohalogénéation des halogènes d'alkyles(élimination de deux hydracides)

L'action d'une base forte sur un dihalogénure -1,2 ou -1,1 conduit à la formation d'un alcène selon le schéma général suivant.



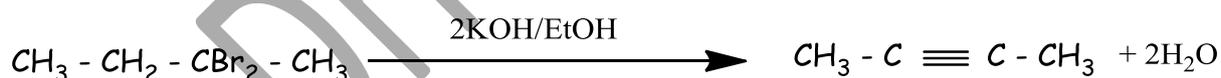
Remarque

Lorsque cela est possible, la triple liaison a tendance à se former en extrémité de la chaîne.

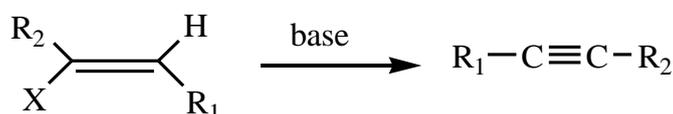
Exemple



En présence de la potasse alcoolique, l'alcyne s'isomérisse de manière être le plus substitué.

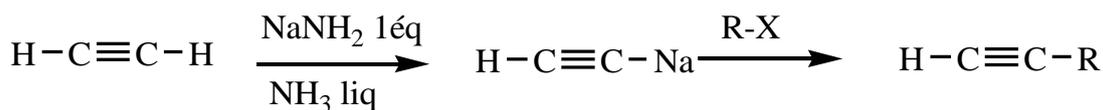


II-2-2. Par déshydrohalogénéation des halogénures d'alcènes

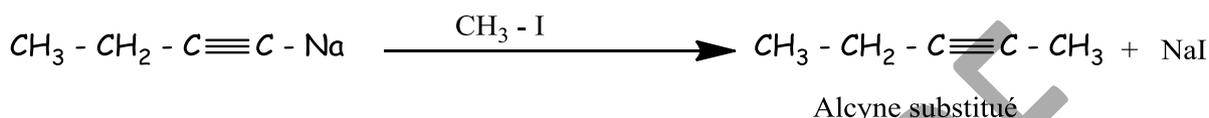
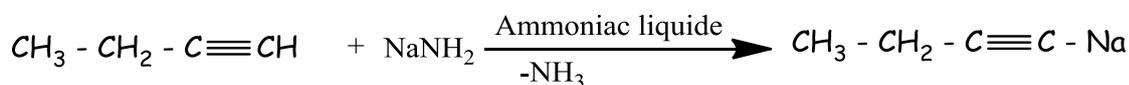


II-3- Par réaction de substitution nucléophile

En présence d'amidure de sodium (NaNH_2), l'alcyne vrai conduit à la formation d'un dérivé métallique analogue à un sel. Ce dernier de caractère de bon nucléophile, permet la synthèse d'alcynes substitués par des réactions de type SN_2 avec un halogénure primaire.



Exemple :



III- Réactivité

Tous comme les doubles liaisons, les réactions que subissent les triples liaisons sont surtout des réactions d'additions électrophiles, en effet la triple liaison est un site de forte densité électronique dont les électrons sont facilement accessibles. Les alcynes sont donc susceptibles de réagir aux attaques des réactifs électrophiles.

III-1- Réactions d'additions électrophiles

Les règles d'orientation et de stéréochimie appliquées aux alcènes s'applique également pour les alcynes.

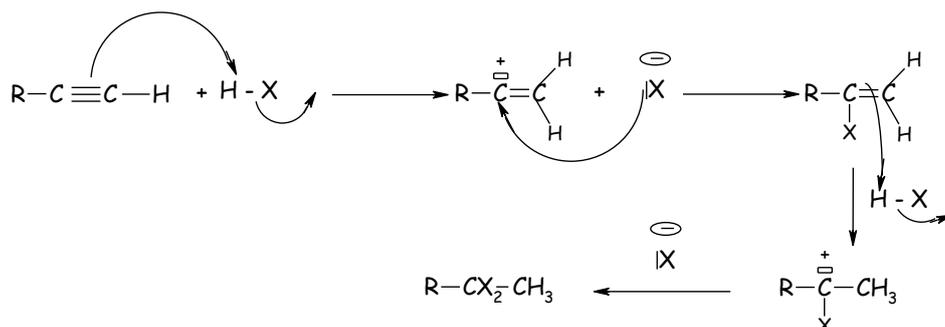
III-1-1- Addition d'un hydracide (H-X)

Sur les alcynes on peut ajouter deux équivalents d'hydracide, de façon à obtenir le produit gèm-dihalogéné. La réaction répond à la règle de Markovnikov.

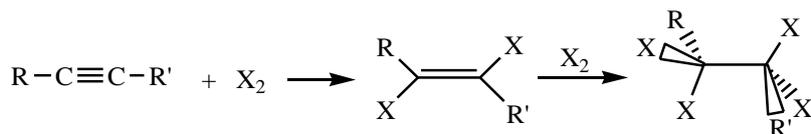
Bilan :



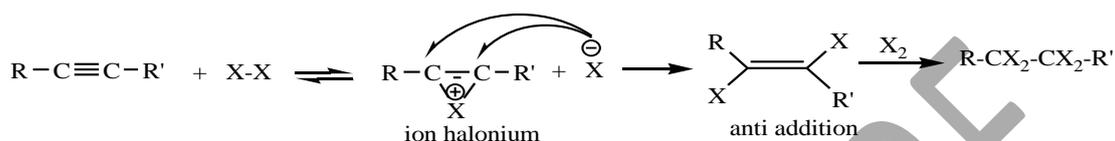
Mécanisme :



III-1-2- Addition de dihalogène



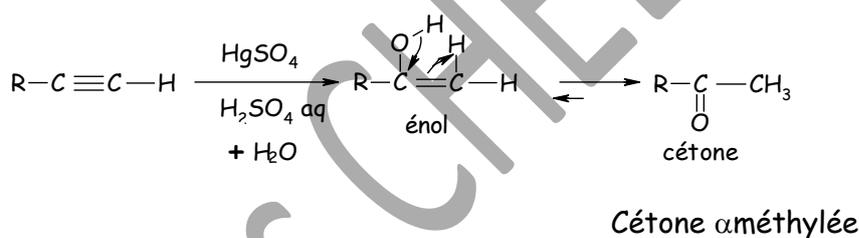
Comme dans le cas des alcènes l'intermédiaire réactionnel est l'ion halonium, l'alcyne peut additionner deux dihalogènes.



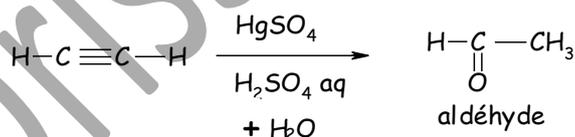
III-1-3- Addition de H₂O, R-OH, AcOH

Les réactions d'addition de composés comportant un OH sont catalysés avec l'ion mercurique en milieu acide (Hg²⁺/H⁺).

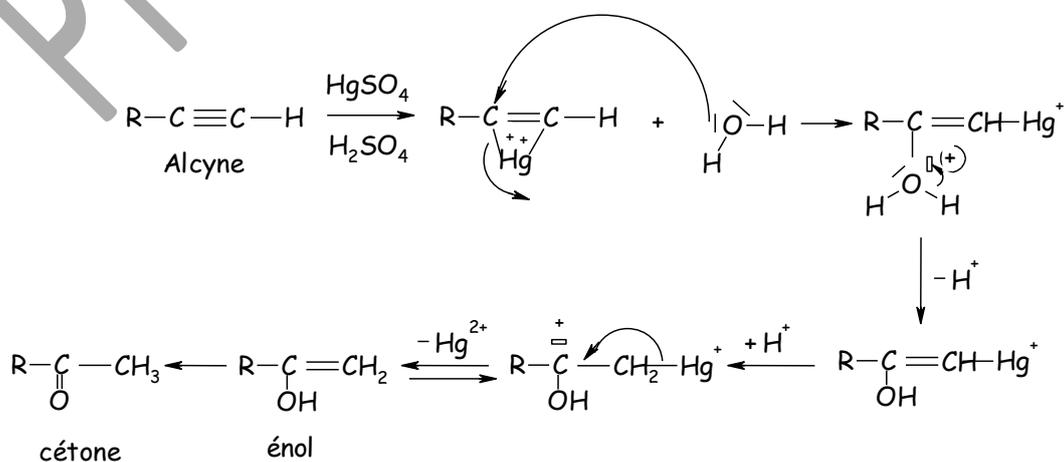
Bilan :



Cas exceptionnel :

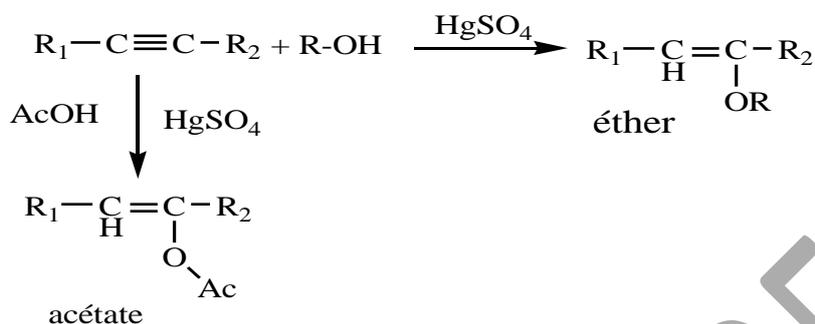


Mécanisme :

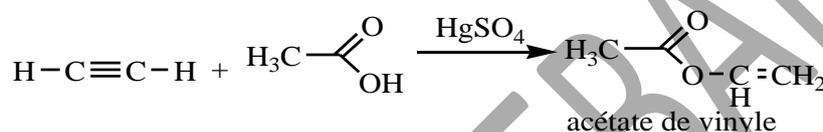


Remarque:

Dans le cas de formation de l'énol, la règle de Markovnikov est suivie.

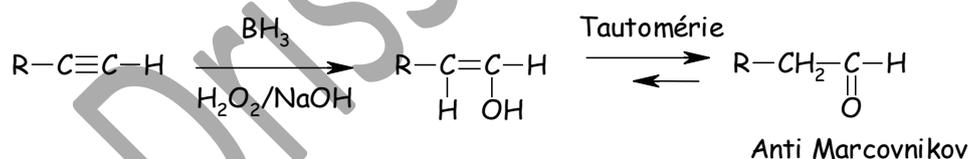


Exemple :



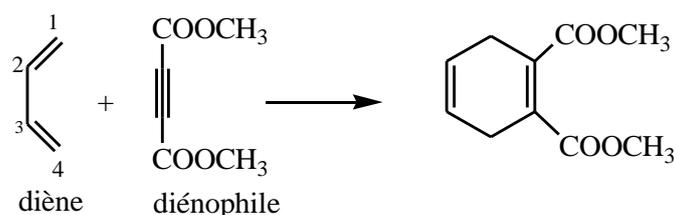
III-1-4- Addition de borane

L'addition de borane sur un alcyne vrai suit les mêmes règles de régio sélectivité et de stéréochimie que pour les alcènes. Suivie d'une réaction avec les peroxydes d'hydrogène H_2O_2 en milieu basique, on obtient une syn addition d'eau selon anti Markovnikov.



III-1-5- Cycloaddition (réaction de Diels-Alder)

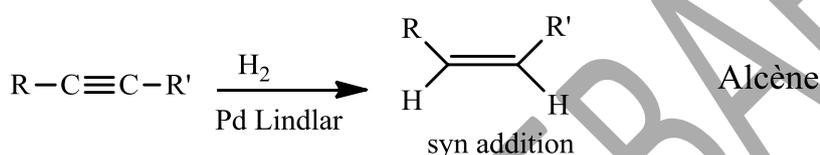
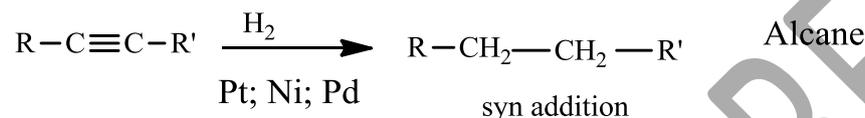
Les alcynes substitués par des groupements attracteurs sont de bons diénophiles. Par contre l'alcyne est un mauvais diène, car il ne peut pas se positionner en conformation s-cis. La réaction nécessite une haute température.



III-2-Hydrogénation

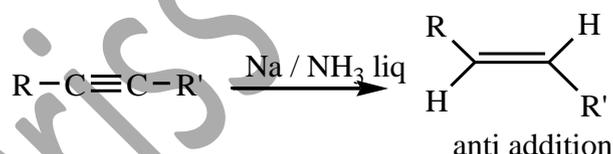
III-2-1-Hydrogénation catalytique

L'utilisation d'un catalyseur comme le Pd, le Pt ou Ni conduit aux alcanes. Pour s'arrêter aux alcènes, il faut un catalyseur désactivé. Pour cela, on utilise du palladium pulvérisé avec du sulfate de baryum (BaSO_4), le tout empoisonné de quinoléine appelé palladium de Lindlar. L'hydrogénation est stéréosélective de stéréochimie syn. On obtient l'alcène de configuration Z.



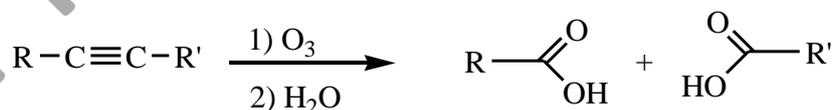
III-2-2-Hydrogénation chimique

Il est possible d'obtenir un composé éthylénique en effectuant la réduction de la triple liaison par un métal alcalin (Li, Na, K). Cette réduction est stéréosélective de stéréochimie anti. On obtient l'alcène de configuration E.

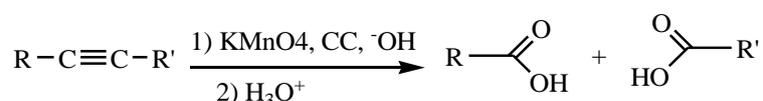


III-3- Réaction d'oxydation

Les mêmes réactions d'ozonolyse utilisées pour les alcènes mènent à la formation des acides carboxyliques.

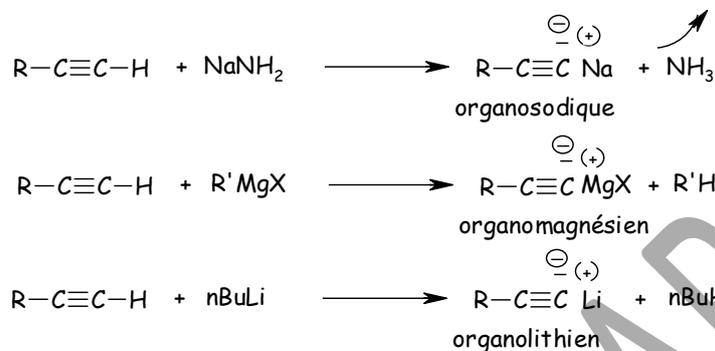


L'oxydation par $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ OU KMnO_4 donne la même chose.



IV- Réactivité des alcynures

Les alcynes vrais ont des propriétés acides (acides faibles), ils réagissent alors avec des bases fortes. comme les organométalliques (RLi, RMgX) ou les amidures (comme NaNH₂) pour donner des alcynures correspondants.

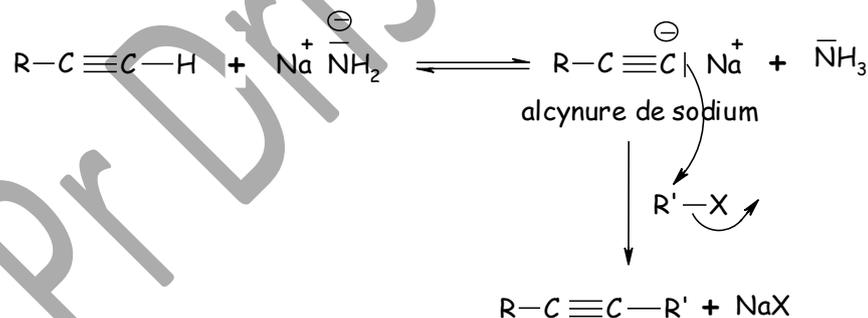


Ces organométalliques dérivant des alcynes sont des bons nucléophiles.

IV-1- Réaction de substitution nucléophile

Les ions alcynures sont d'excellents nucléophiles. Leur alkylation est une méthode d'élongation de la chaîne carbonée. Les dérivés halogénés (primaires en particulier) réagissent avec les alcynures selon une substitution nucléophile bimoléculaire (S_N2).

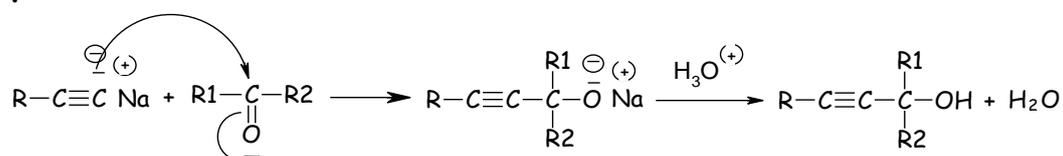
Exemple : Action de l'amidure de sodium

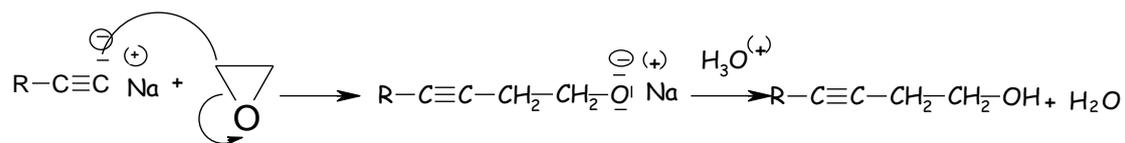


IV-2- Réaction d'addition nucléophile

Les alcynures s'additionnent sur les sites électrophiles.

Exemple :





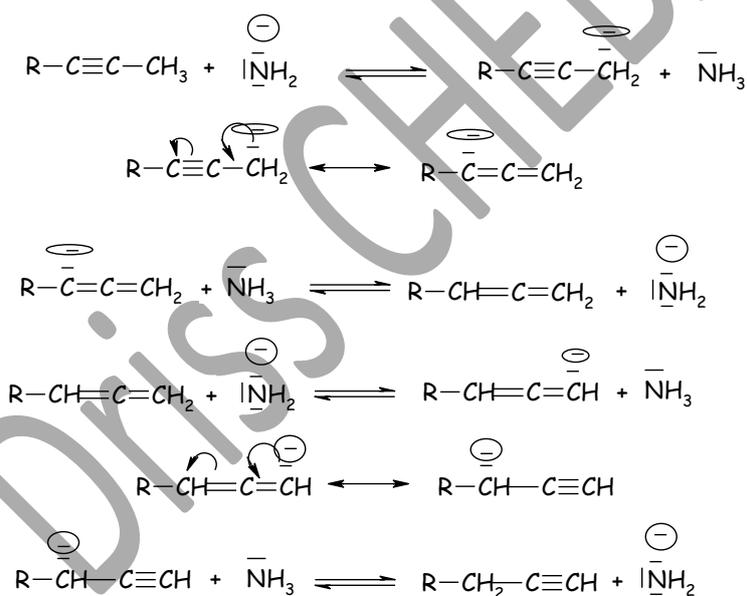
V- Déplacement de la triple liaison (isomérisation)

Traités par des bases fortes, les alcynes disubstitués peuvent s'isomériser en alcynes vrais et réciproquement.

Bilan :



Mécanisme :



CHAPITRE IV

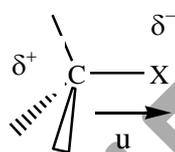
LES DERIVES HALOGENES



I- Généralités

Les dérivés halogénés sont les plus simple des dérivés fonctionnels puisqu'ils résultent du remplacement d'un (ou plusieurs) atome(s) d'hydrogène d'un hydrocarbure par un halogène X, chlore, brome, iode ou plus rarement, fluor. La nature de l'halogène et la nature de la chaîne carbonée (saturée, éthylénique, aromatique) entraînent des différences en ce qui concerne la réactivité et la préparation de ces composés.

La liaison C-X est polarisée selon:



Avec un moment dipolaire non nul.

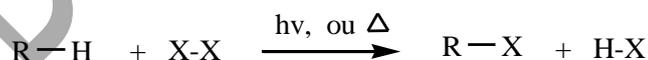
Ce chapitre concerne les dérivés monohalogénés saturés, représentés d'une manière par R-X.

II- Préparation des dérivés halogénés

II-1- Dérivés monohalogénés

II-1-1- A partir des alcanes (R-H)

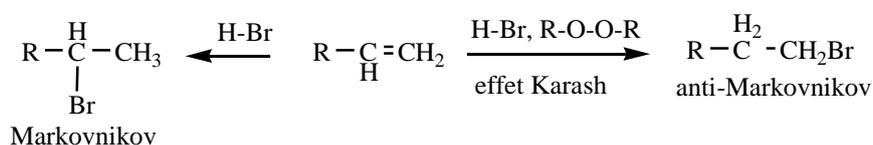
L'halogénéation radicalaire d'un alcane donne des composés halogénés (Voir chapitre I).



C'est une réaction radicalaire régiosélective. Elle est obtenue à partir d'un alcane et un dihalogène qui peut être en particulier Cl₂ ou Br₂.

II-1-2- A partir des alcènes

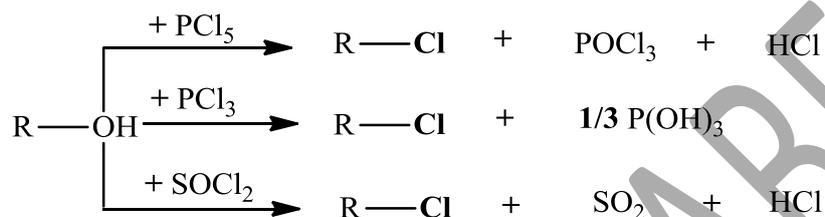
L'addition d'un hydracide(H-X) sur une double liaison conduit aux dérivés halogénés (Voir chapitre II).



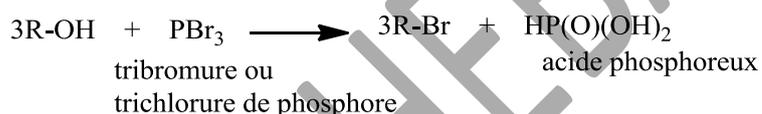
Selon les conditions utilisées, on peut avoir une addition anti-Markovnikov (par voie radicalaire, effet Karash) ou une addition classique.

II-1-3- A partir des alcools

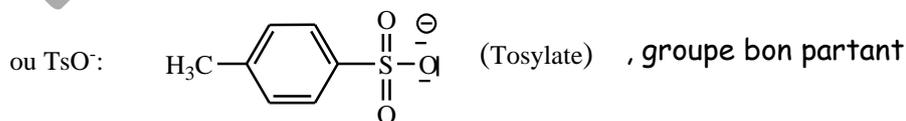
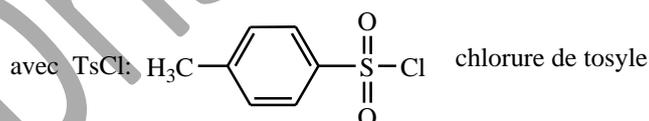
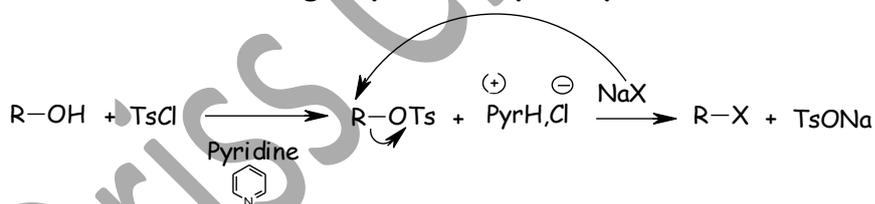
La formation des composés halogénés est également possible par action des agents d'halogénéation, tels que le pentachlorure de phosphate (PCl_5), le trichlorure de phosphore (PCl_3) ou le chlorure de thionyle (SOCl_2) sur les alcools.



Exemple :

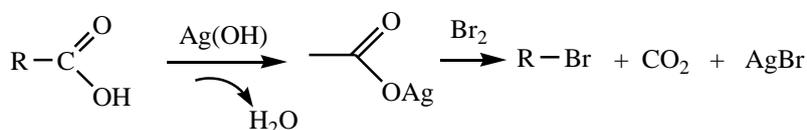


II-1-4- Par activation du groupement hydroxyle



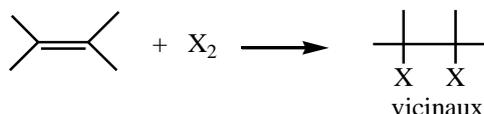
II-1-5- A partir d'un acide carboxylique par réaction de HUNSDIECKER

Il permet de transformer un acide carboxylique en un bromoalcane.

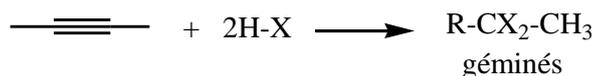


II-2. Dérivés dihalogénés

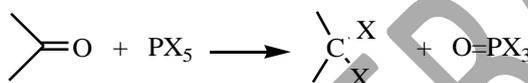
II-2-1- A partir des alcènes (voir cours des alcènes)



II-2-2- A partir des alcynes (voir cours des alcynes)

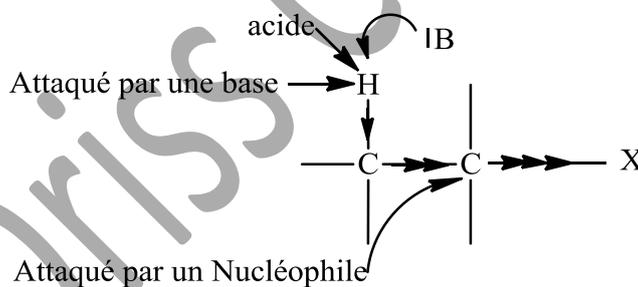


II-2-3- A partir des cétones par action des halogénures des phosphores



III- Réactivité

Les dérivés halogénés comportent une liaison polaire entre le carbone et l'halogène, ceci conduit à des propriétés particulières.

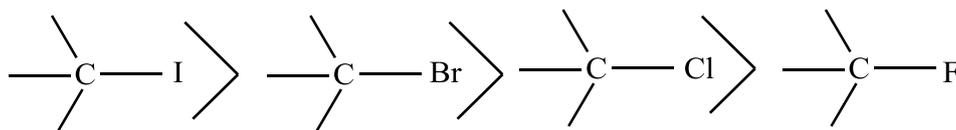


La polarité de la liaison C-X implique :

- L'attaque nucléophile sur le C électrophile (substitution nucléophile).
- La mobilité relative de l'H situé le C en β (élimination).

En outre, les dérivés halogénés forment, avec certains métaux des composés organométalliques.

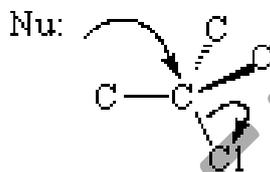
La réactivité des dérivés halogénés décroît dans l'ordre suivant:



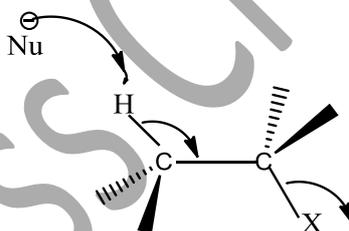
Plus l'atome d'halogène est gros plus liaison C-X est faible est donc facile à rompre.

Les dérivés halogénés se prêtent à des réactions de substitution nucléophiles et à des réactions d'élimination.

Si attaque nucléophile sur le C porteur de l'halogène → Substitutions SN1 ou SN2.



Si attaque nucléophile sur le C en β de l'halogène → Éliminations E1 ou E2.



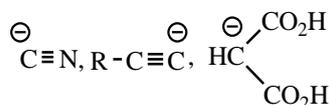
III-1- Réaction de substitution nucléophile (SN)

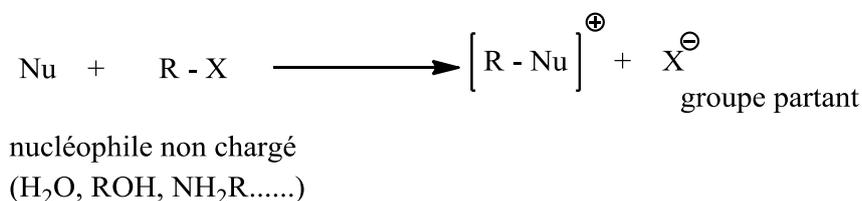
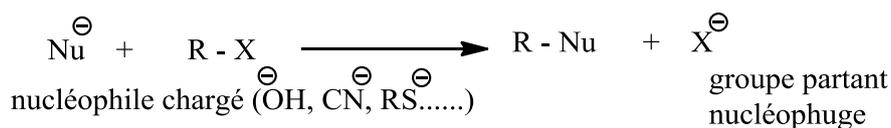
Les réactions de substitutions nucléophiles sont des réactions au cours desquelles on observe la rupture d'une liaison et formation simultanée ou non d'une autre liaison qui peut être C-O, C-S, C-N ou C-C.

Les substitutions nucléophiles peuvent avoir lieu de façon intermoléculaire.

Le nucléophile peut être un anion ou une base de Lewis.

Exemple: OH^- , RO^- , phO^- , ROH , H_2O , HS^- , RS^- , phS^- , NH_3 , RNH_2 , N_3^- (ion azoture)



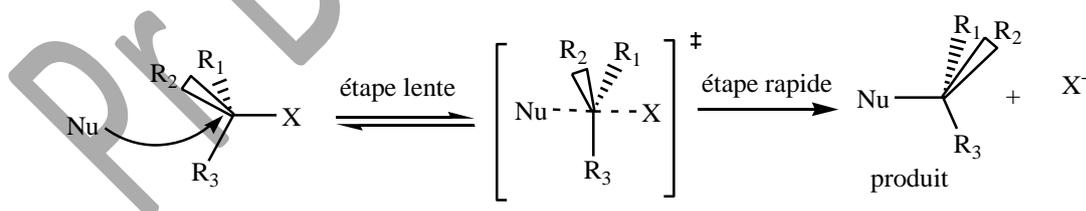


Les applications en chimie organique de ces réactions de substitution sont considérables car les réactifs sont, comme le montre le tableau ci-dessous, très divers.

Réactifs ou nucléophile (Y ⁻)		Produit formé	
Soude / eau	OH ⁻ /H ₂ O	Alcool	R-OH
Alcoolate	R'-O ⁻	Ether	R-O-R'
Sel organique	R'-COO ⁻	Ester	R'-COO-R
Cyanure	-C≡N	Nitrile	R-C≡N
Organomagnésien	R'-MgX	Alcane	R-R'
Ammoniac	NH ₃	Amine	R-NH ₂

III-1-1-Substitution nucléophile bimoléculaires (S_N2)

Il s'agit d'une substitution nucléophile au niveau d'un carbone Sp³.



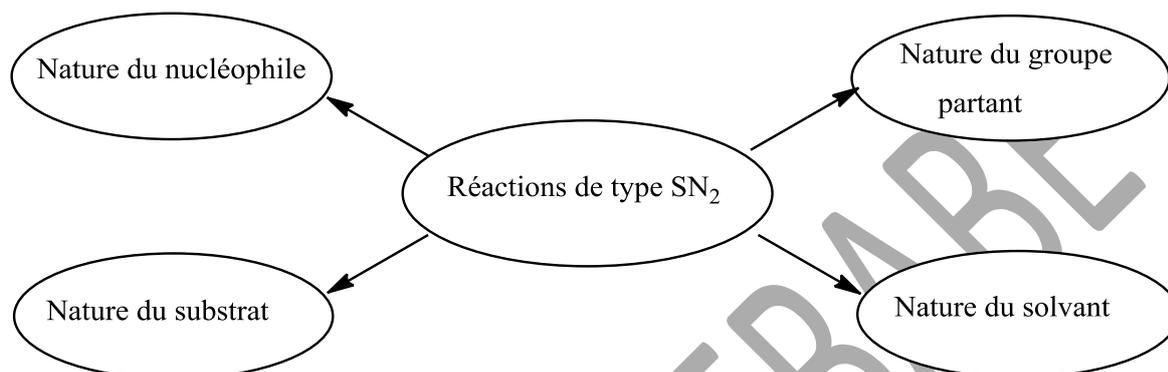
Dans ce cas L'attaque de Nu et le départ nucléofuge de X⁻ sont synchrones (1 seule étape), et passe par un état de transition. Le nucléophile attaque le carbone Sp³ du côté opposé au groupe nucléofuge X.

La réaction est énantiospécifique, le produit est obtenu avec une inversion de configuration (inversion de Walden). Mais on peut remarquer qu'il existe des situations lesquelles on peut avoir la conservation de la configuration absolue.

La vitesse de la réaction est proportionnelle aux concentrations des deux réactifs (**Nu** et l'halogénure d'alkyle). C'est une réaction du deuxième ordre (bimoléculaire).

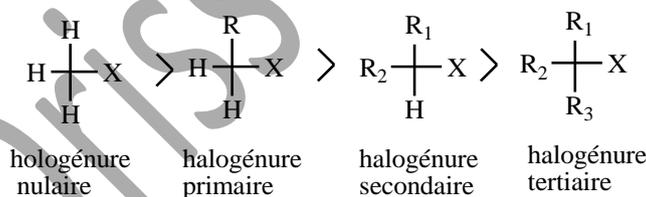
$$V = K[\text{Nu}][\text{R-X}]$$

Plusieurs facteurs peuvent influencer les réactions type SN₂



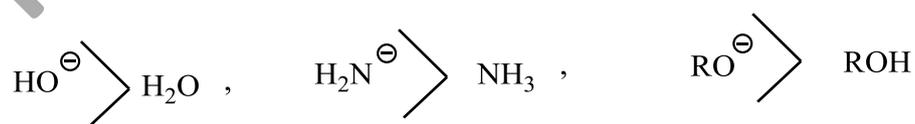
*Nature de substrat

La réaction de type SN₂ se fait mieux sur les carbones peu encombrés (les méthyles H₃C-X) ou les carbones primaires (R-CH₂-X) que sur les carbones tertiaires (R₃C-X) très encombrés.

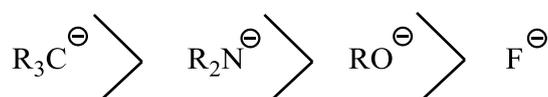


*Nature du nucléophile

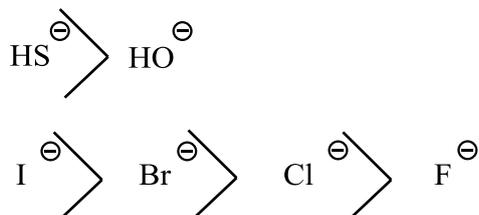
La force relative de nucléophile a une influence sur la vitesse de la réaction. Les nucléophiles chargés sont meilleurs que les neutres.



Sur une même ligne du tableau périodique, la nucléophilie diminue lorsqu'on se déplace vers la droite.



Pour un même groupe du tableau, la nucléophilie augmente en descendant.



*Nature du solvant

La vitesse de la réaction est fortement influencée par le solvant. La $\text{S}_{\text{N}}2$ est favorisée par les solvants aprotiques polaires (DMF, DMSO, CH_3CN) les anions nucléophiles sont moins solvatés. Ce qui affecte peu leur nucléophilie.

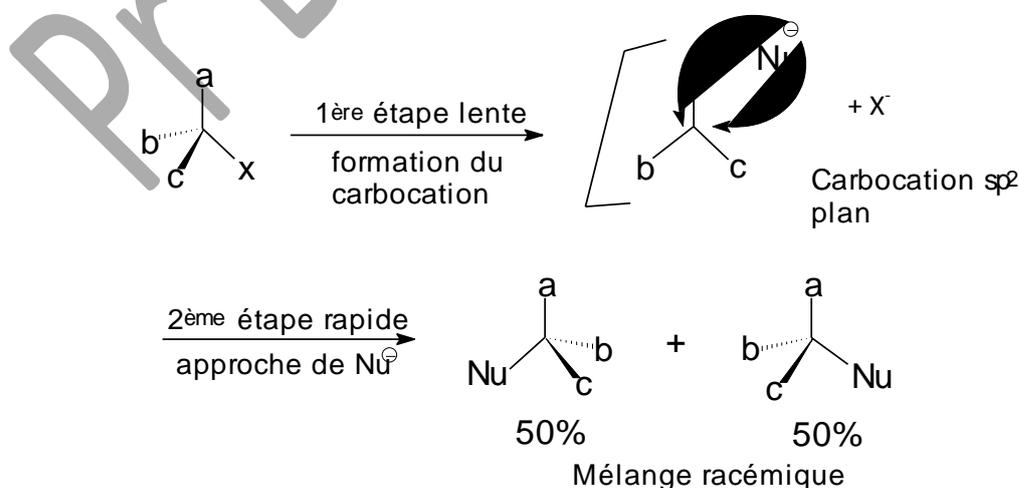
Les solvants polaires protiques (EtOH , MeOH , H_2O ...) solvatent les anions (établissement de la liaison hydrogène) et donc diminuent leur nucléophilie. Cette diminution est d'autant plus importante que la taille de nucléophile est petite.

*Nature du groupe partant (Nucléofuge)

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

Pour qu'un groupe partant soit le meilleur possible, il faut que la liaison carbone-groupe partant soit la plus faible possible. Cette liaison est la plus faible pour $\text{X}^- = \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ (plus l'halogène est gros et plus la liaison est faible).

III-1-2- Substitution nucléophile unimoléculaire ($\text{S}_{\text{N}}1$)



Lors de cette substitution, Il y a rupture de liaison avant formation du produit. On a donc dans une première étape formation d'un carbocation à géométrie plane (carbone sp^2) qui va réagir avec le nucléophile pour former le produit désiré, plus d'un ion halogène.

Dans ce type de réaction si on fait la substitution sur un carbone asymétrique. On forme un mélange racémique.

L'étude cinétique, nous montre que la réaction de type SN_1 est de l'ordre 1 $V = k[R-X]$. il ne dépend pas de la concentration du nucléophile.

Les facteurs influençant les réactions de type SN_1 :

***Influence du nucléophile :**

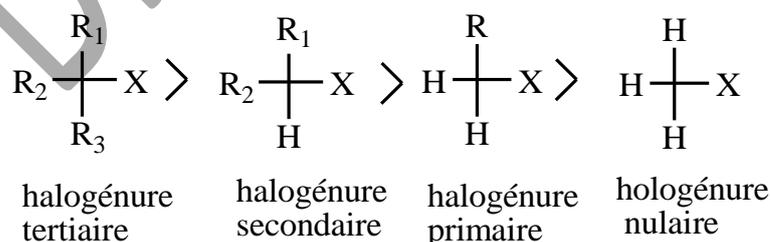
Pas d'influence sur la vitesse.

***Influence du groupe partant :** Identique que SN_2 .

$R - I$ (le plus réactif) $> R - Br > R - Cl > R - F$ (le moins réactif)

***Nature du substrat :** c'est l'inverse de SN_2

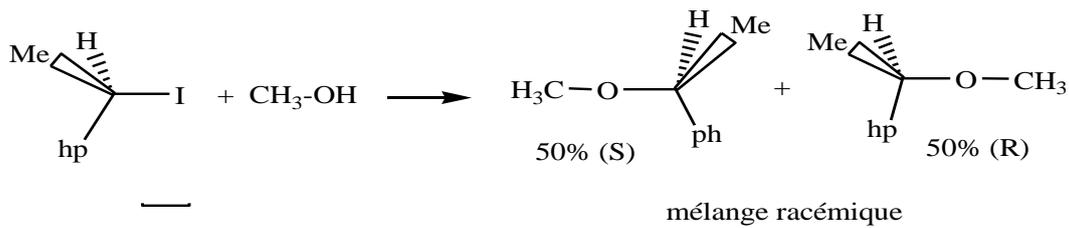
Dans un mécanisme SN_1 , l'étape "clé" est la formation du carbocation. Plus ce carbocation est stable et plus ce mécanisme sera favorisé. De ce fait l'ordre de réactivité pour les halogénures est le suivant:



***Nature du solvant**

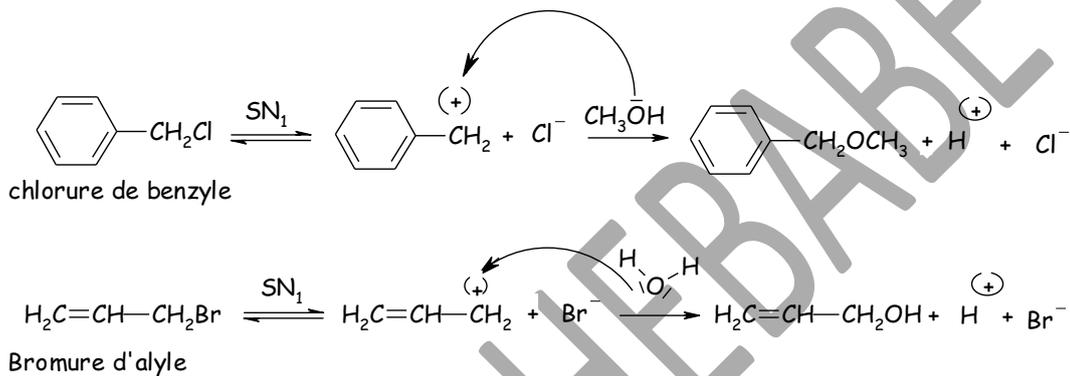
SN_1 est favorisée par les solvants polaires protiques (EtOH, MeOH, H_2O). Ces solvants, grâce à leur pouvoir ionisant et solvatant, ils facilitent la rupture de liaison $C - X$ par l'établissement d'une liaison hydrogène et stabilisent éventuellement le carbocation formé.

Exemple:

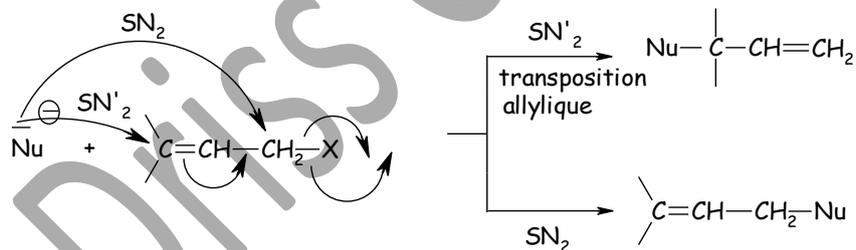


Exemple d'effet mésomère

Un carbocation primaire peut être stabilisé par effet mésomère (+M). C'est le cas des halogénures benzyliques $\text{Ph-CH}_2\text{-X}$ et allyliques $\text{H}_2\text{C=CH-CH}_2\text{-X}$.



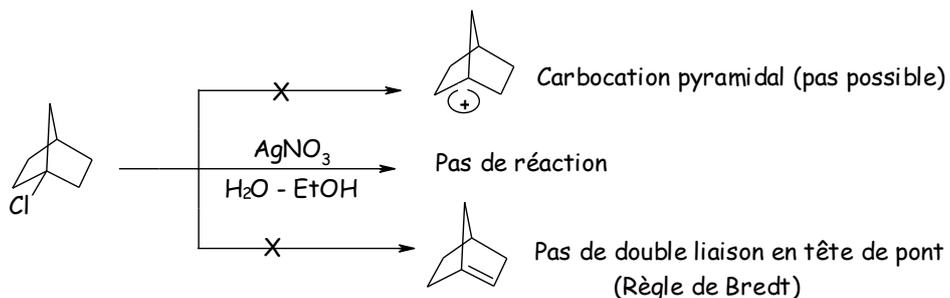
Pour les composés allyliques la réaction peut s'accompagner d'une réaction de transposition allylique de mécanisme bimoléculaire plus rare, noté SN'_2 .



Cas particulier

Dans certains systèmes pontés, l'atome de carbone ne peut adopter une géométrie localement plane du fait de contraintes stériques importantes.

Exemple :

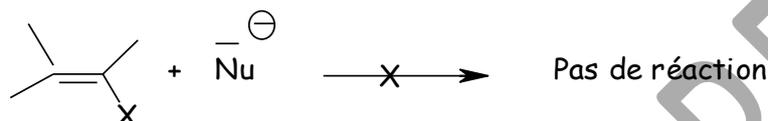


Dans ce cas la S_N1 est impossible car elle impliquerait le passage par un carbocation pyramidal, or le carbocation se présente sous une forme planaire.

La S_N2 n'est pas possible non plus car le substrat est trop encombré pour espérer une quelconque inversion de Walden.

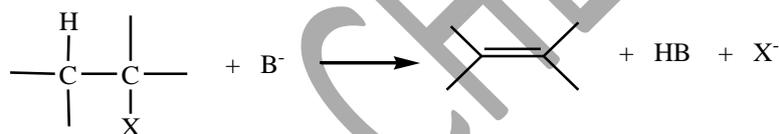
Remarque :

Les halogénures vinyliques ne subissent pas de réactions S_N1 et S_N2 .



III-2- Réaction d'éliminations

L'action d'une base sur un dérivé halogéné conduit après une β élimination (ou élimination 1,2) d'un hydracide à la formation d'un alcène. (Mécanisme $E1$ ou $E2$) (voir chapitre II)

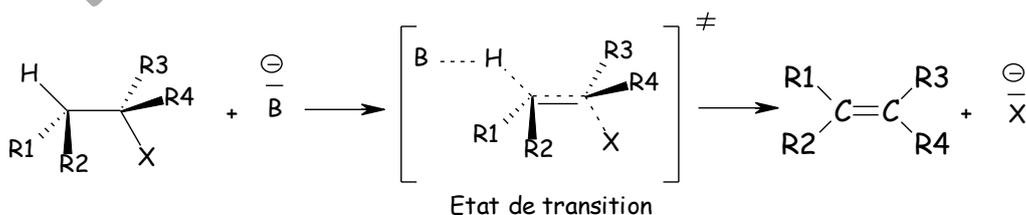


Les bases utilisées sont des bases fortes et peu nucléophiles. Les alcools et les amidures sont souvent utilisés.

Par analogie avec S_N1 et S_N2 avec lesquels elles entrent en compétition, nous distinguerons :

III-2-1- Elimination bimoléculaire (E_2)

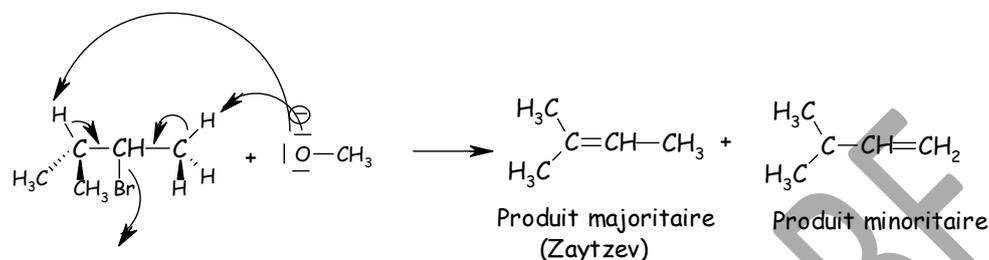
Il fait intervenir une seule étape au cours de laquelle la formation de la double liaison $C=C$ et la rupture des liaisons $C-H$ et $C-X$ s'effectuent de manière simultanée.



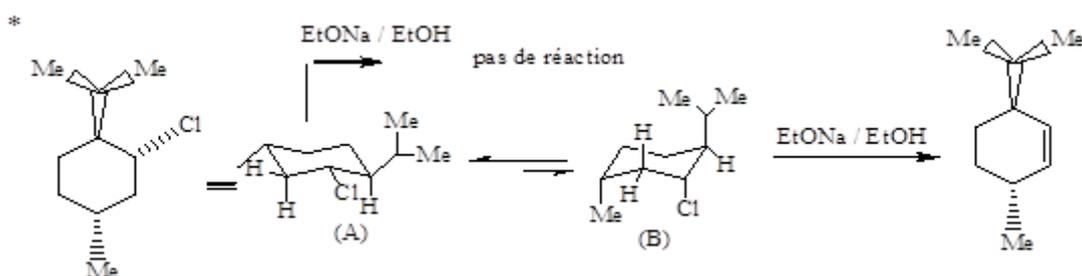
L'élimination E_2 est anti coplanaire (H et X doivent se trouver en anti). Les liaisons impliquées dans le mécanisme d'élimination doivent être dans un même plan (**stéréosélective**). Ainsi cette réaction est régiosélective, on obtient

majoritairement l'alcène le plus substitué par des groupements donneurs (règle de **ZAITSEV**) qui est le plus stable thermodynamiquement, ayant de préférence la configuration E si la stéréochimie de la réaction E₂ le permet.

Exemple 1:

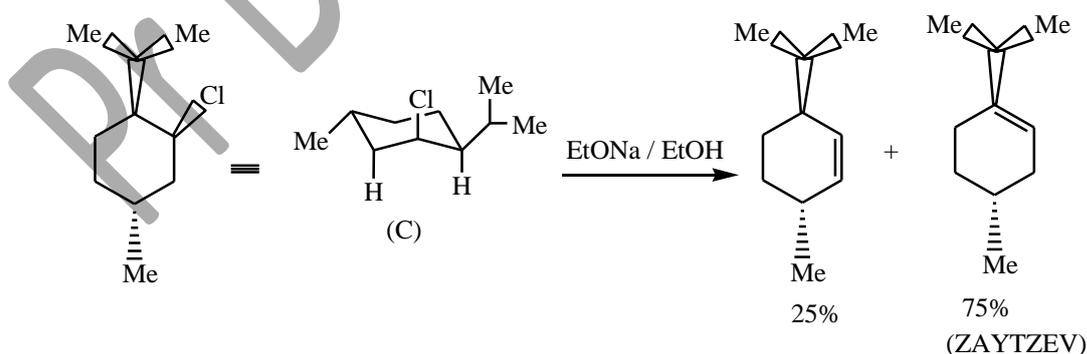


Exemple 2:



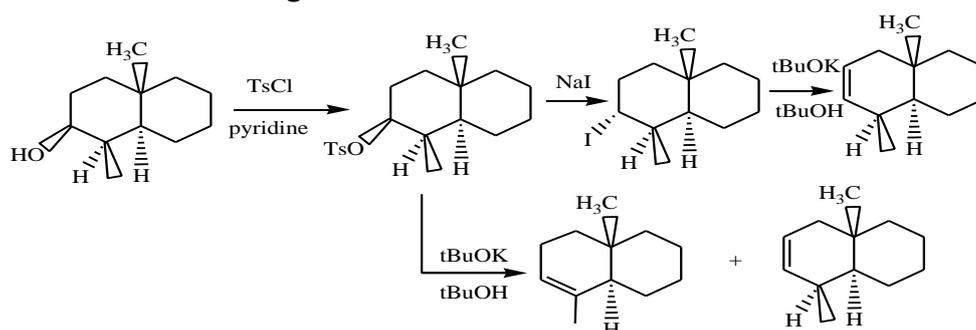
Bien que le conformère A soit le plus stable (pas d'interaction entre les groupements volumineux car ils sont en position équatoriale) seul le conformère B pourrait donner la réaction d'élimination car H et Cl sont anti coplanaires. Or l'équilibre est déplacé vers le conformère A. Cette réaction E₂ est très difficile.

Exemple 3 :



Dans ce cas le conformère C est stable et possède 2H en position anticoplanaires par rapport à Cl. On obtient majoritairement l'alcène le plus substitué (**ZAITSEV**).

Exemple 4: élimination régiosélective



Dans un premier temps on transforme le groupe hydroxyle en groupe tosylate qui est un meilleur groupe partant.

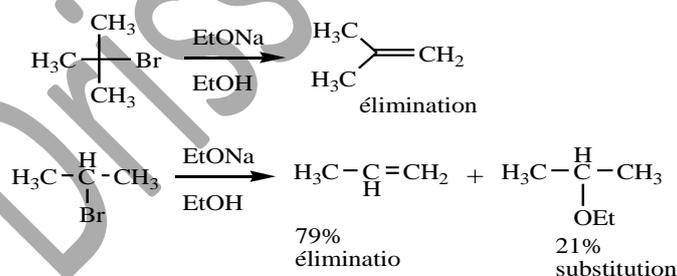
Remarques:

*La vitesse de la réaction est proportionnelle aux concentrations des deux réactifs. C'est une réaction de deuxième ordre (bimoléculaire).

$$V = K [\text{base}] [\text{R-X}]$$

*Pour promouvoir les éliminations E₂ on utilise des bases fortes et concentrées (NaH, ⁻OH, RO⁻, ⁻NH₂)

*Lorsque le composé de départ (R-X) présente un encombrement stérique important, la décomposition résultant de l'élimination favorise celle-ci



*Il ne faut pas utiliser de solvant trop protique de façon à laisser à la base pleine capacité d'action. Un solvant aprotique polaire favorise E₂.

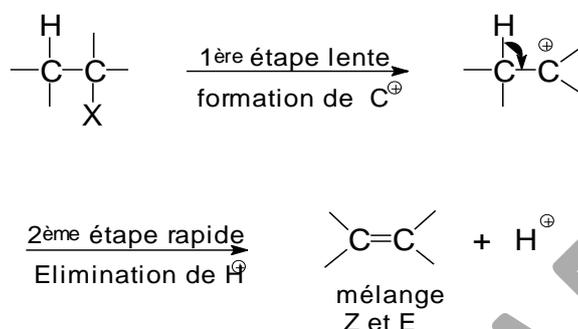
*Une élévation de la température favorise l'E/SN.

III-2-2- Elimination monomoléculaire (E₁)

C'est une réaction compétitive à SN1. Elle se déroule en deux étapes, la 1^{ère} étape est commune à SN1 (formation du carbocation).

Dans la seconde étape, la base arrache un proton porté par le carbone voisin.

Les facteurs favorables au mécanisme E1 sont les mêmes que SN1. Une température élevée favorise E1/SN1. Elle se fait en 2 étapes :



La réaction n'est pas stéréosélective. La libre rotation autour de la liaison C-C dans le carbocation détermine l'obtention de deux dérivés éthyléniques.

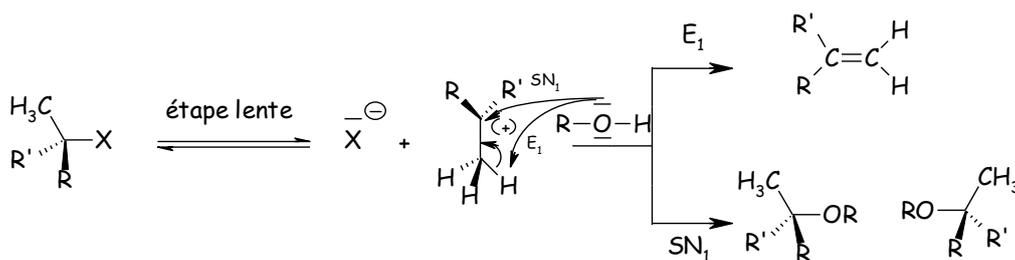
La vitesse de la réaction ne dépend que de la concentration de dérivé halogéné (substrat). C'est une réaction de 1^{er} ordre $V = K [R-X]$

Lorsque deux possibilités d'élimination de proton existent, on obtient l'alcène le plus substitué (Règle de zaitzev). Il en est de même pour l'élimination E₂.

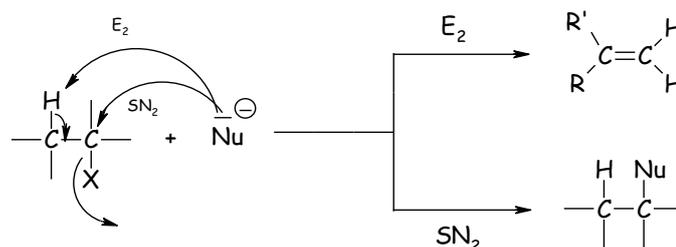
III-3- Compétition entre réaction de substitution nucléophile et réaction d'élimination

Les réactions d'élimination et de substitution sont compétitives. En règle générale, on obtient, en fonction des conditions opératoires, la réaction d'élimination ou de substitution.

SN1 et E1 sont compétitives car l'étape (1^{ère}) cinétiquement déterminante est commune aux deux réactions dont le rapport dépend des conditions expérimentales.



SN2 et E2 sont aussi compétitives dont le rapport dépend également des conditions expérimentales.



Les facteurs influençant la compétition

***Nature de la base :**

Bases faibles (H₂O, ROH, RS[⊖], RCO₂[⊖], X[⊖]...) SN plus probable.

Bases fortes (HO[⊖], RO[⊖], R₂N[⊖], H₂N[⊖]) E plus probable.

***Encombrement du substrat :**

Les substrats primaires favorisent SN

Les substrats secondaire et tertiaire favorisent E

***Encombrement du nucléophile**

Nu peu encombré (HO[⊖], MeO[⊖], EtO[⊖]...) , la SN peut se produire.

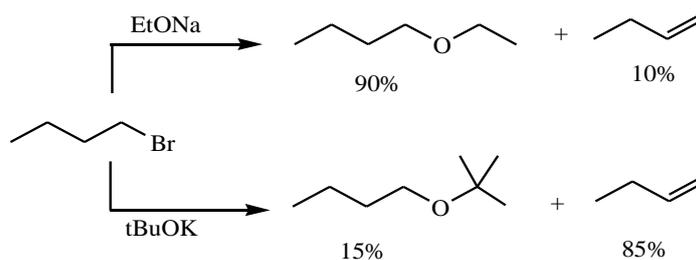
Nu encombré (tBuO[⊖], (isPr)₂N[⊖], l' E très favorisé

***Température**

Les températures élevées favorisent l'Elimination.

Exemple: Compétition SN2/E2

La substitution nucléophile est défavorisée lorsque le nucléophile devient plus basique et plus encombré.



CHAPITRE V

LES SOLVANTS



I- Définition :

Un solvant est une substance (habituellement liquide) pouvant dissoudre ou disperser une ou plusieurs autres substances. Le terme solvant organique se réfère aux solvants qui sont des composés organiques et contiennent des atomes de carbone. Habituellement, les solvants ont une température de fusion faible et s'évaporent facilement. Ils ne réagissent pas chimiquement avec le composé dissout : ils sont inertes. Les solvants sont des liquides dans lequel se déroule une réaction chimique. Les réactions sans solvant, en plein développement restent encore assez peu courantes.

Les solvants peuvent aussi être utilisés pour extraire les composés solubles d'un mélange, l'exemple le plus commun étant l'infusion de thé dans de l'eau chaude. Les solvants sont souvent des liquides transparents avec une odeur caractéristique. La concentration d'une solution est la quantité de composé dissous dans un certain volume de solvant.

II- Différentes classes de solvants :

Il existe deux grandes classes de solvants :

- **Les solvants aprotiques** : dans ces solvants, tous les Hydrogènes sont liés à des atomes de carbones.

Exemples :

Exemple 1 : solvants aprotiques apolaires ($\mu=0$):

- Aromatiques : benzène, toluène
- Aliphatiques : hexane
- Cycliques : cyclohexane
- Dérivés halogénés : CCl_4 , Chloroforme
- Amines tertiaires
- Sulfure de carbone

Les solvants aprotiques non polaire de moment dipolaire nul sont pratiquement inertes.

Exemple 2 : solvants aprotiques polaires

- Le diméthylformamide : $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CHO}$
- Le diméthylsulfoxyde : $(\text{CH}_3)_2\text{S} = \text{O}$
- L'acétone : $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$
- Le nitrométhane : $\text{CH}_3 - \text{NO}_2$

Les solvants aprotiques polaires Ils ne forment pas de liaisons hydrogène. Ils ne solvatent pas les anions, ce qui favorise les réactions $\text{S}_{\text{N}}2$.

Les solvants protiques polaires : dans ce cas, certains atomes d'Hydrogènes sont liés à un Hétéroatome tels que ; O, N.

Exemple :

L'eau, les alcools, les thiols, les Acides carboxyliques, les amines primaires et secondaires, et les amides non substitués (formamide).

III- Paramètres de solvants :

A noter que pour toutes les classes de solvants, il existe deux paramètres très importants :

III-1- Moment dipolaire (μ): polarisation permanente

Le pouvoir solvatant du solvant vis-à-vis des ions, c-à-d la faculté d'association des molécules de solvant avec les ions, est en relation avec le moment dipolaire. (**pouvoir ionisant**).

Les composés de symétrie élevée n'ont pas de moment dipolaire : CCl_4 , le benzène ou cyclohexane.

III-2- Constante diélectrique (ϵ) :

Outre la polarisation permanente, mesurée par le moment dipolaire, la constante diélectrique d'un solvant indique la capacité d'un solvant à séparer les charges. (**pouvoir dissociant**)

ϵ et μ sont liés par la relation de Clausius-Mosotti

$$4\pi N\mu^2 / 9KT = (\epsilon - 1) / (\epsilon + 2) \cdot M/d$$

N = nombre d'Avogadro

K = constante de Boltzmann

M = masse moléculaire

D = densité

Ces deux paramètres (ϵ et μ) sont faibles pour les solvants aprotiques apolaires, alors qu'ils sont élevés pour les solvants aprotiques polaires.

Remarques :

- Les solvants aprotiques polaires se sont en général des solvants très solvatants. On les utilise lorsqu'il s'agit de mettre en réaction des composés organiques peu polaires avec des réactifs polaires ou qui doivent engendrer des nucléophiles anioniques. Ces solvants solvatent peu les anions, mais solvatent très bien les cations.

- les solvants protiques sont capables de former des liaisons hydrogènes ou de protoner les anions. Ce sont des solvants à la fois ionisants et dissociant (ϵ élevée). Leur pouvoir ionisant et leur assistance au départ de nucléofuge par des liaisons hydrogène impliquent leurs utilisation comme solvants dans les réactions SN_1 .

- Les substitutions nucléophiles de type SN_2 impliquant des nucléophiles anioniques sont beaucoup plus lentes dans les solvants protiques que dans les solvants aprotiques polaires. Ces derniers ne forment pas de liaisons hydrogène. Ils ne solvatent pas les anions.

IV- Notions d'interaction entre solvant et soluté :

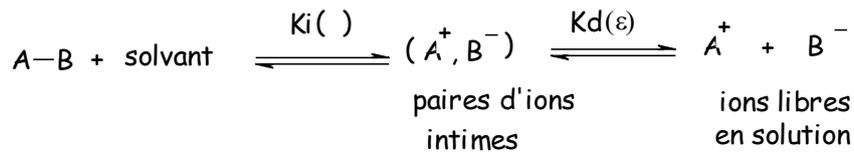
Les solutions de composés non électrolytes renferment des molécules non chargés ou des molécules neutres, ces dernières ils ont la particularité d'être électriquement non conductible quant au solution d'électrolyte chargé ils sont de bon conducteur d'électricité. On trouve deux catégories d'électrolytes :

* Les électrolytes vrai ou ionophores :

Exemple : les halogénures alcalins : Ils forment des ions sans interaction avec le solvant.

* Les électrolytes potentiels ou ionogènes :

Ne forment des ions « ne s'ionise » que par dissolution dans un solvant. HAMMET (1937) fut l'un des 1er chercheurs a considéré le phénomène d'ionisation et de dissociation d'un électrolyte potentiel dans un solvant, ce phénomène est schématisé par les équations suivantes :



K_i: constante d'ionisation

K_d: constante de dissociation

Remarque :

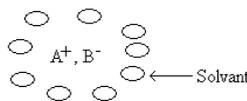
- Il n'y a pas de relation entre l'ionisation et la dissociation, la 1^{ère} est caractérisé par le pouvoir ionisant du solvant C'est l'aptitude d'un solvant à transformé une liaison covalente en liaison ionique. qu'on à la seconde est caractérisé par la constante diélectrique du solvant ε. Cette dernière est relié à la force coulombienne par laquelle deux ions de charge q et q' distants de r s'attirent :

$$F = \frac{q q'}{\varepsilon \cdot r^2}$$

Quant ε augmente, le pouvoir dissociant augmente. Donc seuls les solvants de constante diélectrique suffisamment élevée sont susceptibles d'affaiblir F pour que les ions séparés puissent exister. De tels solvants sont appelés « solvants dissociant ».

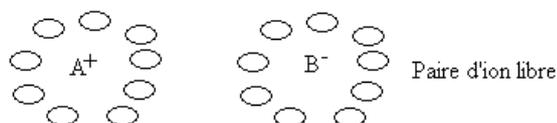
La paire d'ion une fois formé n'est pas obligatoirement séparée en deux ions libres, ils peuvent rester sous formes de paire d'ion.

- Dans la paire d'ion i.e (A⁺, B⁻) ils sont enfermés dans la même coquille du solvant.



Dans ce cas ils sont désignés par une paire d'ions intime i.e les composantes de l'électrolyte sont liés par une liaison ionique comme dans le cas des sels solides.

Par contre dans la dissociation, chaque constituant de l'électrolyte potentiel est renfermé dans une coquille de solvant, ils sont totalement indépendants.



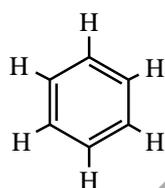
CHAPITRE VI

LES HYDROCARBURES AROMATIQUES

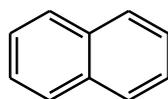


I- Introduction

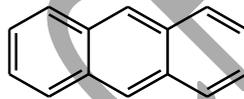
L'hydrocarbure aromatique ou arène est un composé dont la structure moléculaire comprend un cycle plan possédant une alternance formelle de liaison simple et double, et respectant la règle de Huckel ($4n+2$) sur l'aromaticité. Le benzène est le composé le plus connu de la famille des composés aromatique C_6H_6



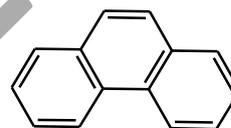
Exemple de composés aromatiques polycycliques :



naphthalène



anthracène



phénantrène

Remarque :

On peut avoir des composés aromatiques hétérocycliques. C'est-à-dire ils possèdent un ou plusieurs hétéroatomes à l'intérieur d'un cycle d'atomes de carbone.

Exemple :



pyridine



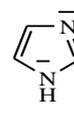
pyrrole



furane



thiophène



imidazole

II- Réactivité

II-2- Réaction de substitution électrophile aromatique

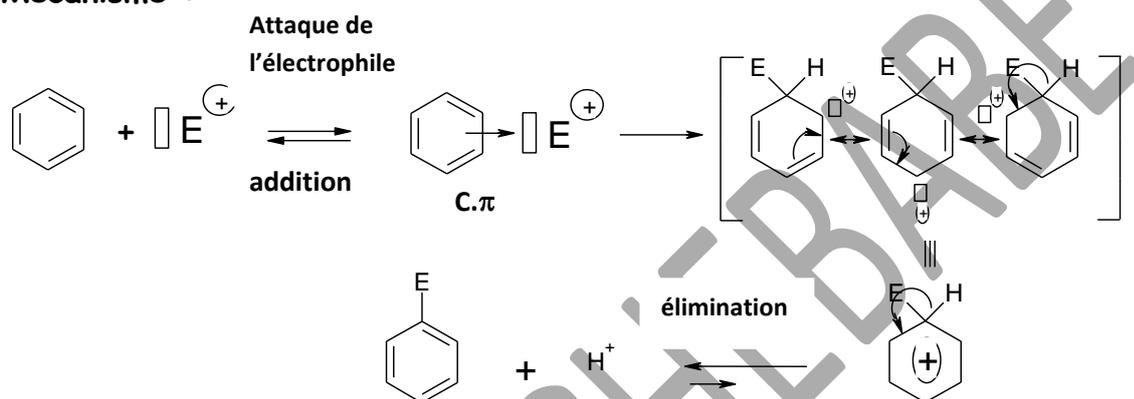
Le noyau du benzène est un système stable et les réactions qui les caractérisent sont plutôt des réactions de substitutions électrophiles que d'additions.

La réaction consiste à substituer un atome d'hydrogène par un électrophile.
La réaction se fait en deux étapes: addition et l'élimination.

Bilan :



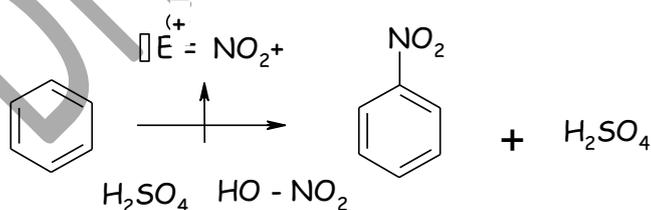
Mécanisme :



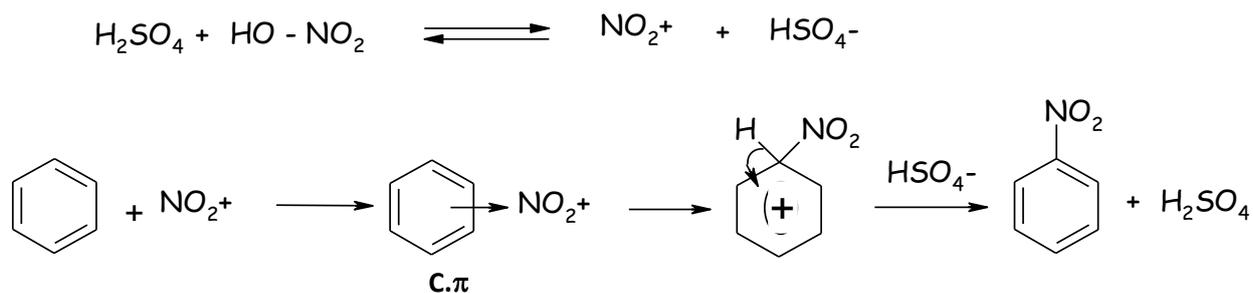
L'électrophile E^+ peut être NO_2^+ , HSO_3^+ , X^+ , R^+ , $\text{R}-\text{C}^+=\text{O}$.

II-3-Nitration du benzène ($\text{E}^+ = \text{NO}_2^+$ (ion nitronium))

Bilan :

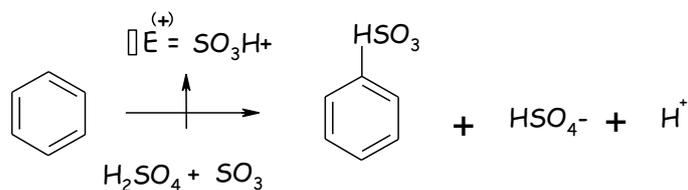


Mécanisme :

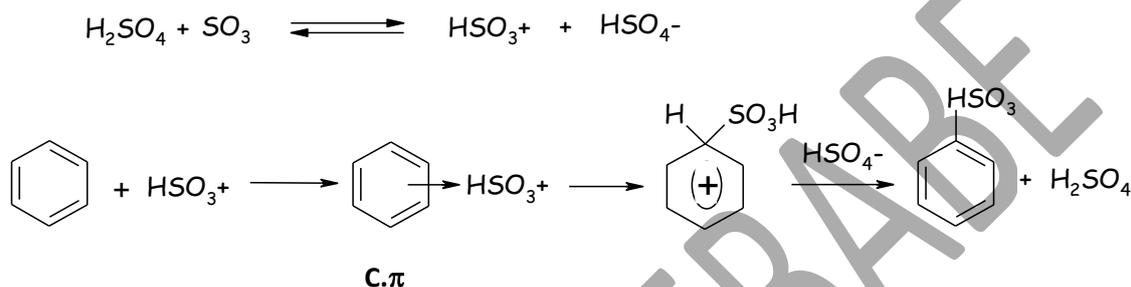


II-2-4-Sulfonation du benzène ($E^+ = \text{HSO}_3^+$)

Bilan :



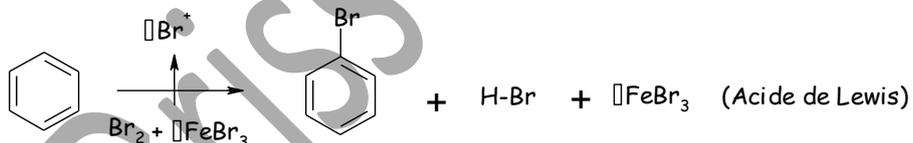
Mécanisme :



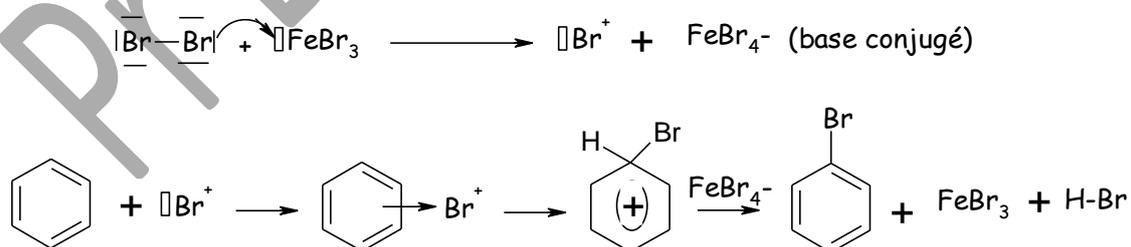
II-2-5- Halogénéation ($E^+ = X^+ (X = \text{Cl}, \text{Br})$)

Les halogènes réagissent trop lentement sur les aromatiques, il faut ajouter un catalyseur type : $\text{AlCl}_3, \text{FeX}_3, \text{ZnCl}_2$.

Bilan :



Mécanisme :



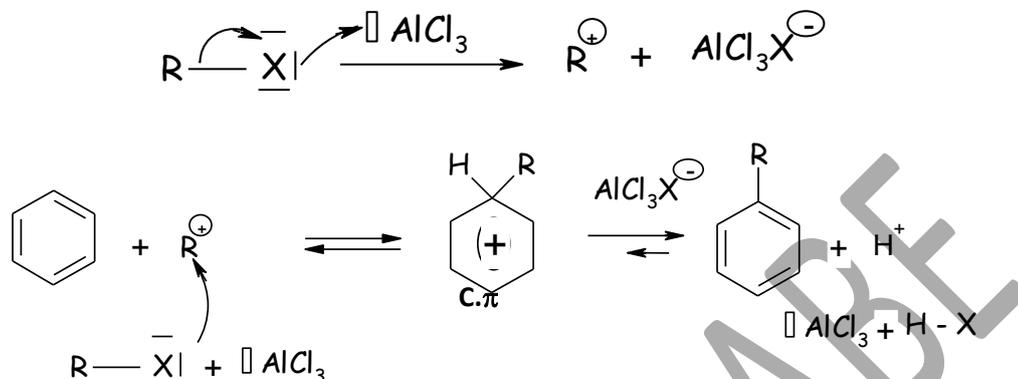
Remarque:

L'iodation ne marche pas car I^- formé est un bon nucléophile et favorise la réaction inverse donc où lieu d'utiliser I_2 pour avoir iodation on utilise $\text{I}^+ - \text{Cl}^-$. Alors que la fluoration n'est pas possible directement car le difluore détruit la molécule organique.

II-2-6- Réaction de Friedel-Craft :

Introduction d'une chaîne alkyle ou acyle.

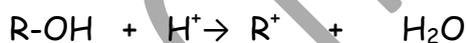
- Alkylation :



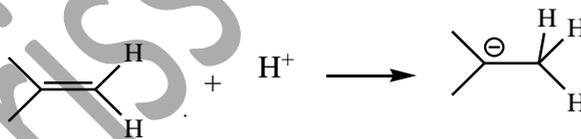
Remarque :

On peut aussi obtenir un carbocation par

✓ protonation d'un alcool.

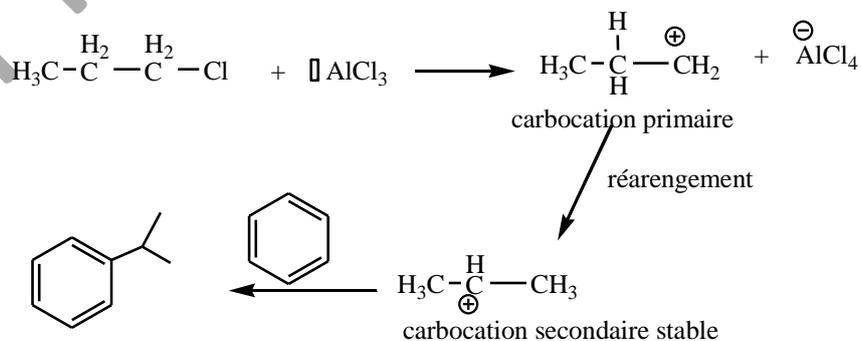


✓ protonation d'une double liaison



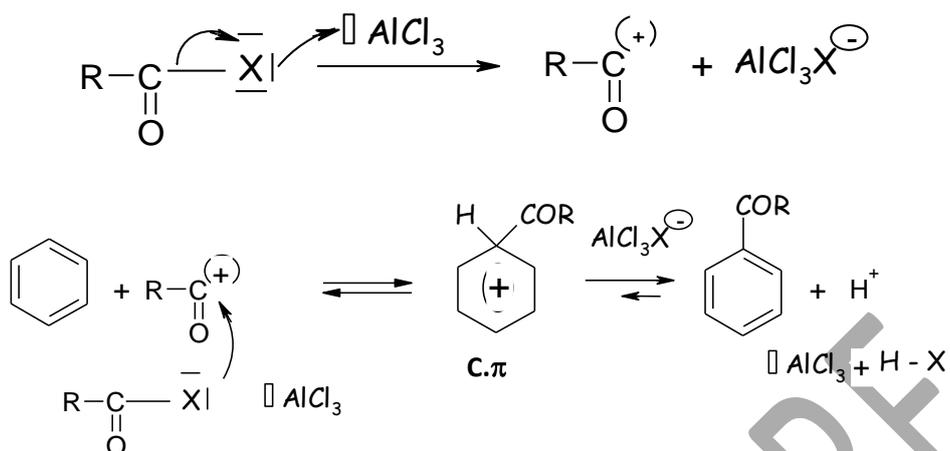
Dans ce cas le carbocation formé doit être stable

Exemple :



On obtient la chaîne latérale ramifiée plus stable

- Acylation :

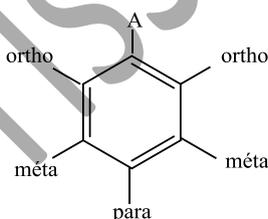


II-2-7-Poly-substitution électrophile

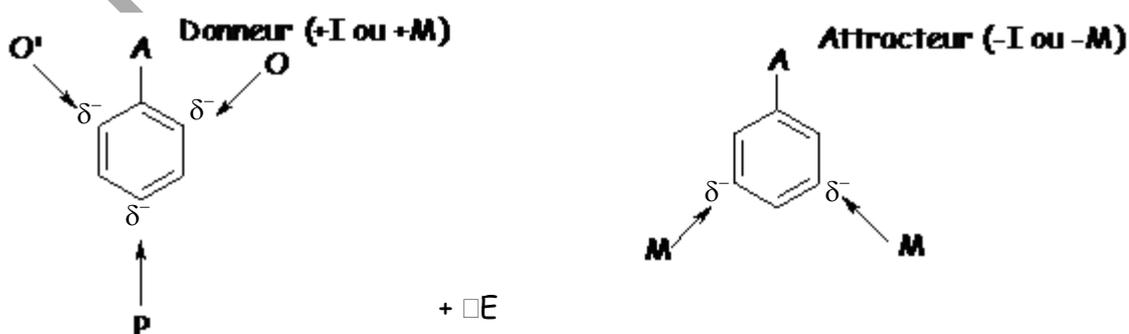
Il s'agit de prévoir l'orientation de la substitution électrophile sur un noyau déjà substitué.

La polysubstitution respecte les **règles de Holleman**, ces règles sont empiriques. D'après ces règles, on sait que lorsque l'on désire substituer un groupement R sur un noyau aromatique contenant déjà des groupements, ce sont ces derniers qui définissent l'orientation de A.

Trois sites différents sont possibles que l'on repère par rapport à A.



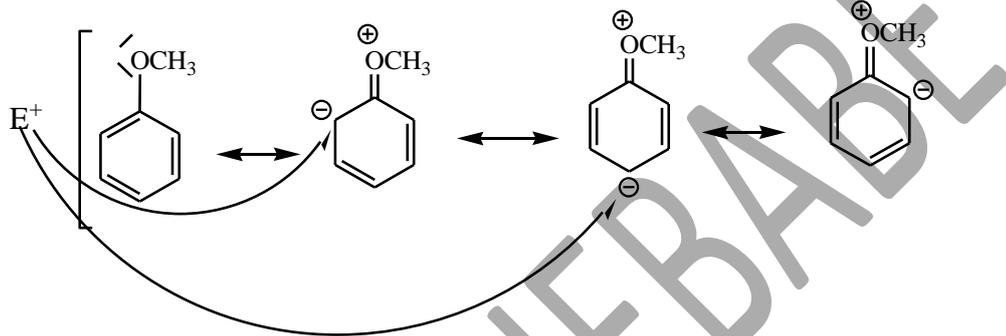
Selon le substrat (donneur ou attracteur), l'électrophile E^+ va réagir avec les sites actifs (δ^-) du noyau.



1^{er} cas : A est donneur d'électron (+M ou +I)

Le substituant A est donneur d'électron par effet +M ou +I, la réactivité du noyau aromatique est augmentée, cette activation est sensible au niveau des carbones en ortho et para. Donc orientera la substitution électrophile E⁺ en ortho et para. Ceci est facilement mise en évidence par les représentations des formes limites.

Exemple :

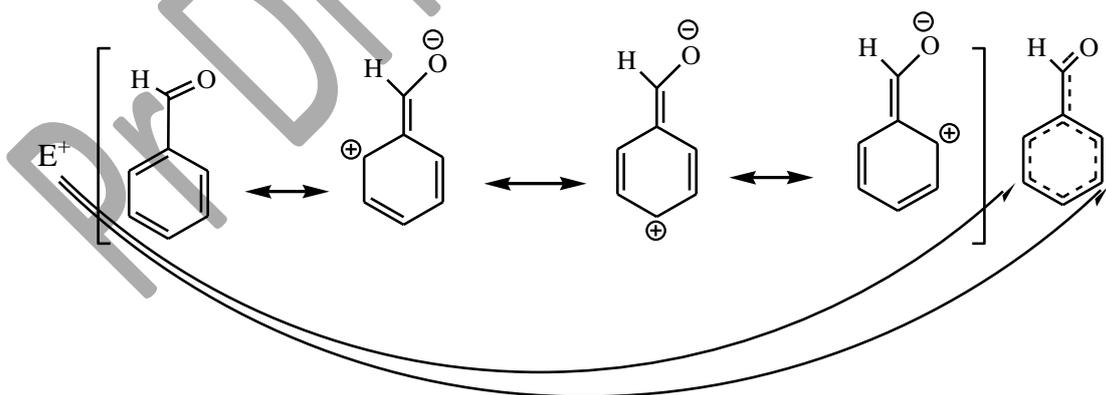


Exemple de A :

- Activants forts: -NH₂, -NHR, -NR₂, OH, -OR. (effet +M)
- Activants faibles: Alkyles (effet +I).

2^{ème} cas : A est attracteur d'électron (-M ou -I)

Un attracteur désactive le noyau en ortho et para, donc active celui-ci en position méta, et orientera la substitution électrophile de E⁺ en position méta.



Exemple de y attracteur :

- désactivants forts: -NO₂, -COOH, -COOR, COR, -SO₃H, CN (effet -M)
- : -CF₃, -NR₃ (effet -I)

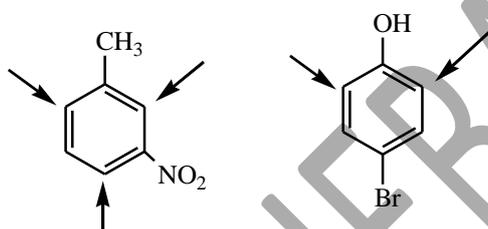
Remarque:

1) Compétition entre plusieurs substituants

Lorsque les substituants présents sur le cycle aromatique ont des effets antagonistes, il est alors difficile de donner une règle générale. Mais d'après les observations expérimentales on peut conclure que

- Si un donneur est en compétition avec un attracteur, alors le donneur impose l'orientation.
- Si un donneur fort est en compétition avec un donneur faible, le donneur fort impose l'orientation.

Exemple:

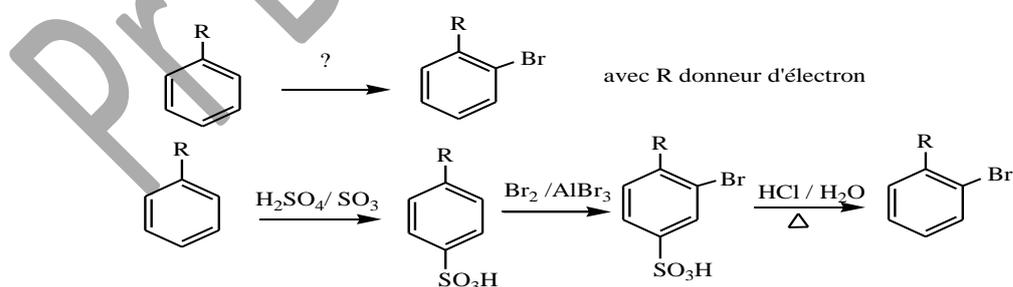


II-2-8- Protection

*Protection de site

On peut protéger une position sur laquelle on souhaite éviter une substitution en γ , fixant par exemple un groupe $-SO_3H$ que l'on peut ensuite enlever par chauffage en présence de vapeur d'eau.

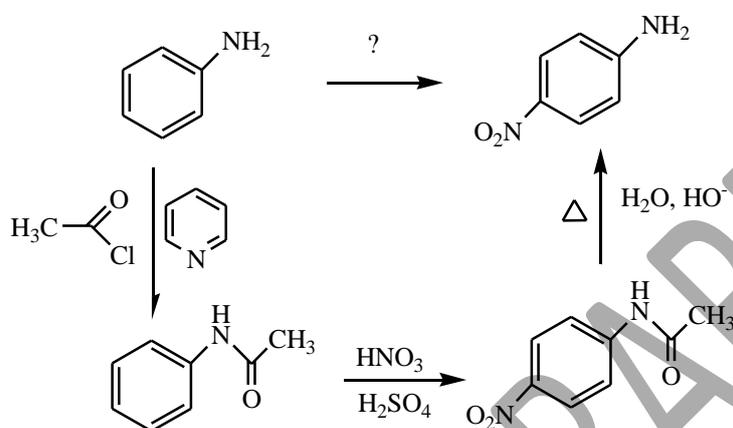
Exemple:



* Protection de groupement

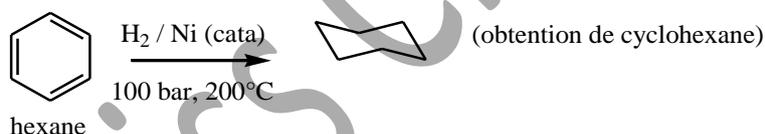
Le problème de la protection de groupement fonctionnel se pose particulièrement dans le cas du groupe $-NH_2$, basique et assez facilement oxydable. Ainsi une protonation ou complexation par un acide de Lewis change sa

nature puisque de donneur mésomère (ortho et para directeur), il devient attracteur par effet inductif (méta directeur). On pose alors ce substituant par acylation par le chlorure d'acétyl ou l'anhydride d'acide acétique en présence de la pyridine.

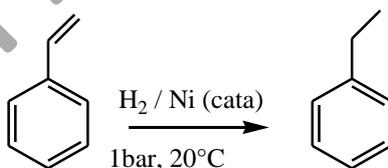


II-2-9- Hydrogénation

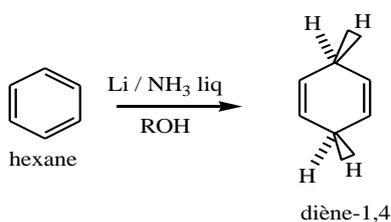
L'hydrogénation d'un noyau aromatique nécessite la présence d'un catalyseur (Pt ou Ni).



Et on peut avoir une hydrogénation sélective dans des conditions douces.

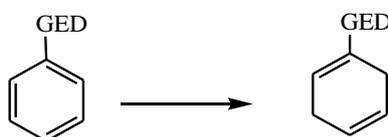


Comme on peut avoir l'hydrogénation chimique par réaction de Birch. Cette réaction se fait en présence d'un métal alcalin (Li, Na,...) dissous dans l'ammoniac (NH_3) ou une amine en présence d'alcool (donneur de proton).

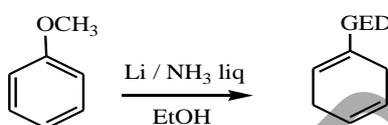


La régi sélectivité de la réaction de Birch sur le benzène substitué dépend de la nature du groupement (GED: groupement électro donneur ou (GEA: groupement électro attracteur).

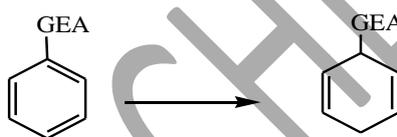
Les GED favorisent la réaction en position ortho et méta (-R, -OR, -NR₂, -SR, -PR₂, -CH₂OH).



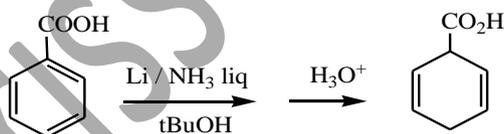
Exemple:



Les GEA favorisent la réaction en ipso et para (-COOH, -CONH₂, aryl,...)



Exemple:

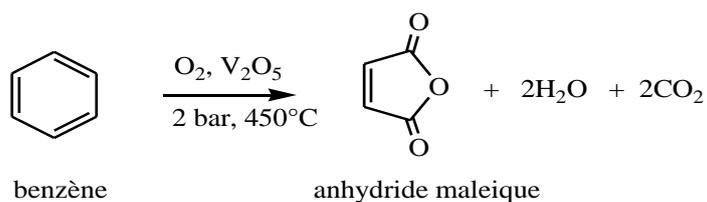


II-2-9- Oxydation

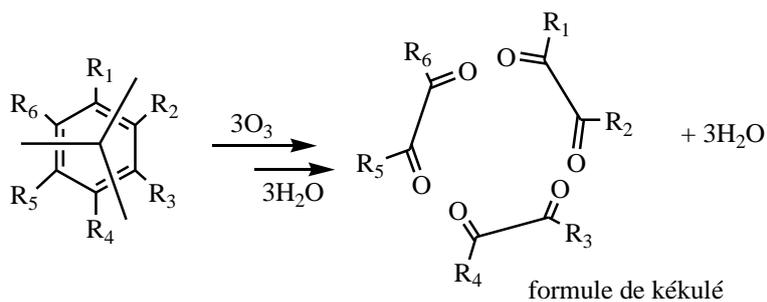
* Oxydation du cycle benzénique

Le benzène résiste aux oxydants usuels (KMnO₄, K₂Cr₂O₇, etc...). Par contre en présence de O₂ ou O₃ on peut avoir l'oxydation de benzène

Exemple 1:



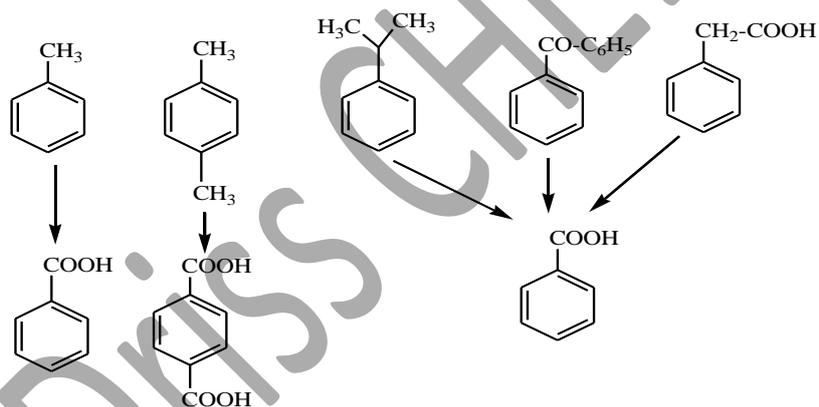
Exemple 2:

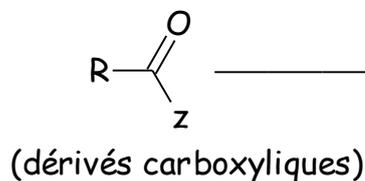
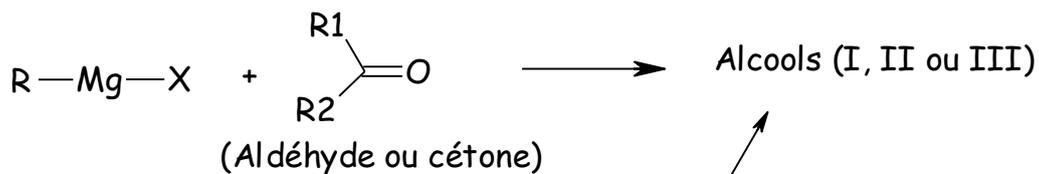


* Réaction d'oxydation sur les chaines latérales

La chaîne latérale d'un alkylbenzène est très facilement oxydable par les oxydants usuels (HNO_3 dilué, KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrO_3 ...) quelles que soient sa forme et sa longueur. La coupure de la chaîne carbonée s'effectue sur le carbone en a du cycle

Exemple:





Z : X Halogénure d'acide

: OR' Ester

: OCOR' Anhydride d'acide

II-2-4- Par hydrolyse de dérivés halogénés



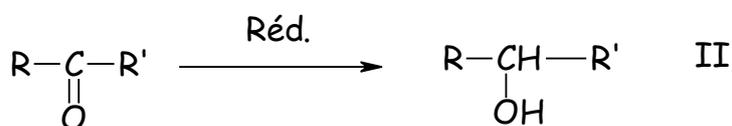
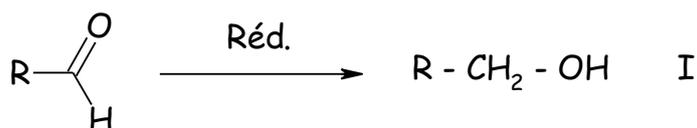
Mécanisme SN1:

On aura un mélange racémique si $a \neq b \neq c$. Ce mécanisme intervient lorsque le carbocation intermédiaire reste stable. Il est stable si (a, b, c) sont donneurs d'électrons, solvant polaire, X^- est stable.

Mécanisme SN2 :

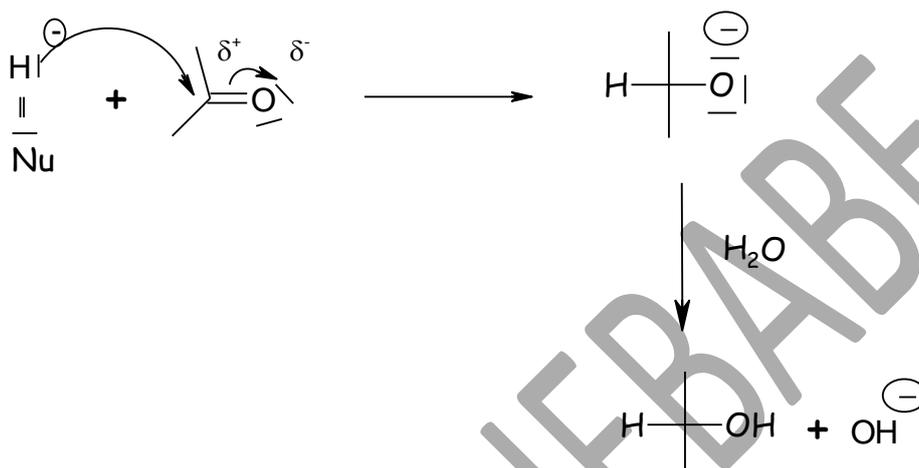
La coupure de (C-X) et la formation de (C-OH) se font au même temps. On aura une inversion de configuration. Ce type de mécanisme est rencontré surtout dans les halogénures primaires, mais, si (a, b, c) sont volumineux, le mécanisme sera défavorisé par les gênes stériques.

II-2-5-Réduction des composés carbonylés : (Aldéhydes, Cétones)

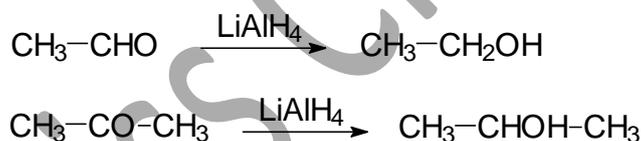


Les réducteurs utilisés :

- Soit par H_2 en présence d'un catalyseur (Ni).
- Soit par Na ou Zn
- Soit par agents chimiques ($NaBH_4$, $LiAlH_4$, ...) agissent par H^- (et c'est H^- qui va être l'agent réducteur).



Exemple : réduction par $LiAlH_4$

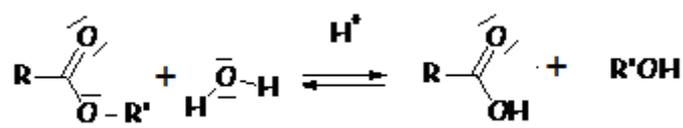


II-2-6- Hydrolyse des esters :

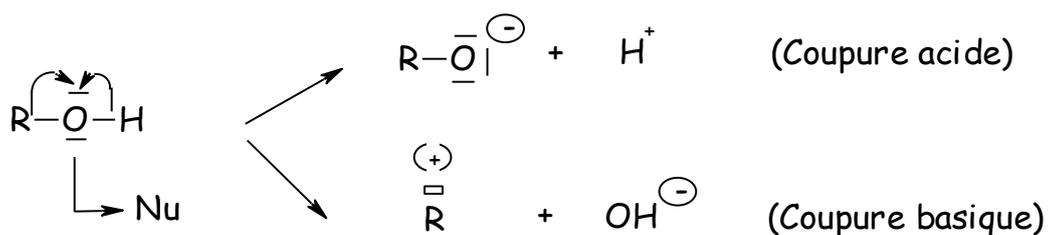
- Saponification = hydrolyse par $NaOH$ (hydrolyse en milieu basique)



- Hydrolyse en milieu acide (H^+)



III- Réactivité (propriétés chimiques)



III-1- Acidité des alcools : (coupure acide)

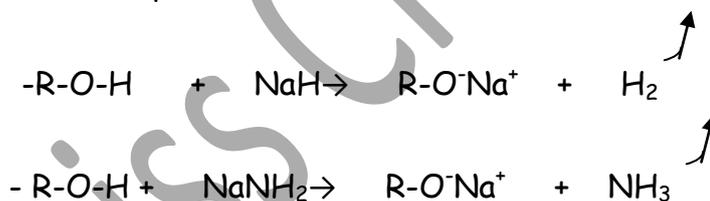
Les alcools sont des acides très faibles ($K_a = 10^{-16}$ à 10^{-20})



(le - acide) III < II < I (le + acide)

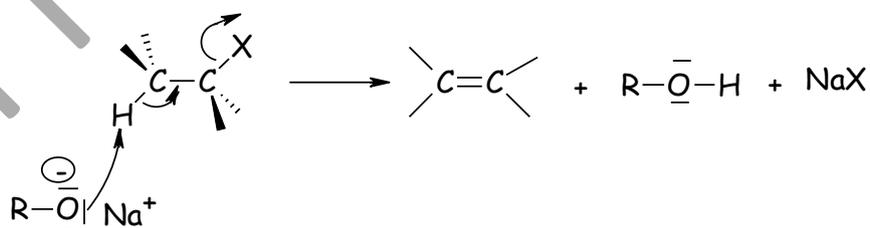
- Les bases $\text{R}-\text{O}^-$ sont des bases très fortes

Les alcoolates sont formés par l'action d'une base forte comme:



Les alcoolates sont des bases très puissantes, on peut les utiliser pour des réactions d'élimination ou pour des réactions de substitution.

E_2 :



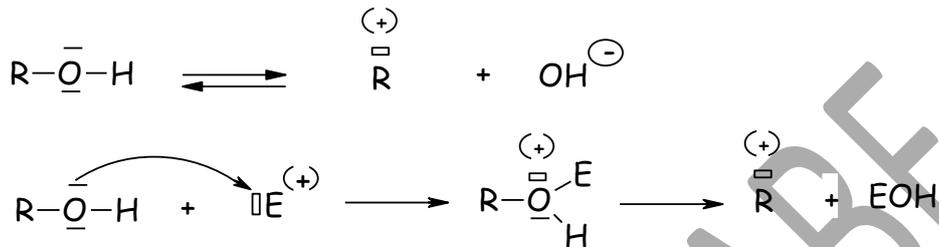
SN_2 :



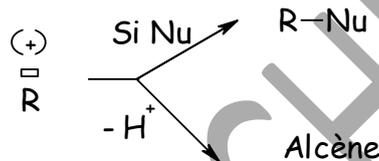
III-2- Basicité des alcools : (coupure basique)



En près d'acide protonique (H^+) ou de lewis ($\text{AlCl}_3, \text{ZnCl}_2, \text{BF}_3, \dots$)

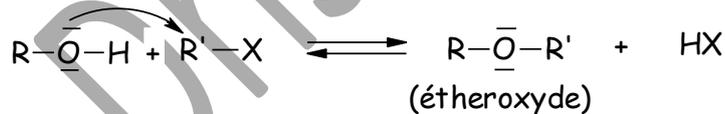


$\overset{\oplus}{\text{R}}$ peut évoluer de différentes manières :



III-3- Propriétés nucléophiles :

* Éthérification (préparation des éthers)

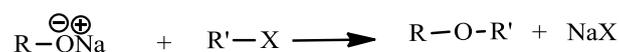


La réaction est total si on utilise n'ont pas l'alcool mais sa base conjuguée



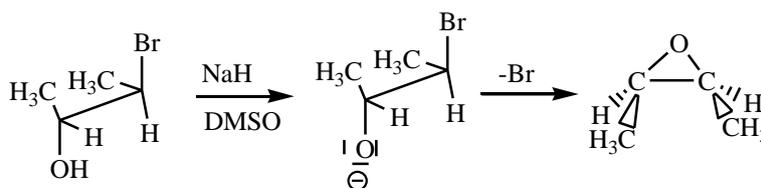
* Réaction de Williamson intermoléculaire

Les alcoolates peu encombrés sont de bons nucléophiles et peuvent réagir selon une réaction $\text{S}_{\text{N}}2$ sur les dérivés halogénés pour former les éthers



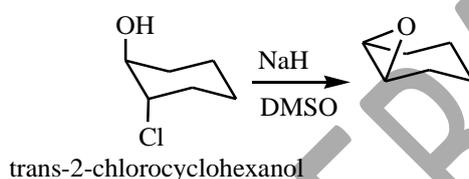
Lorsque le dérivé halogéné est secondaire ou tertiaire, on observe préférentiellement la réaction compétitive d'élimination plutôt que la

Exemple:



En série cyclohexanique, la formation d'époxyde est possible que l'anion alcoolate soit en position anti coplanaire par rapport au nucléofuge. Il faut donc utiliser un dérivé trans.

Exemple:

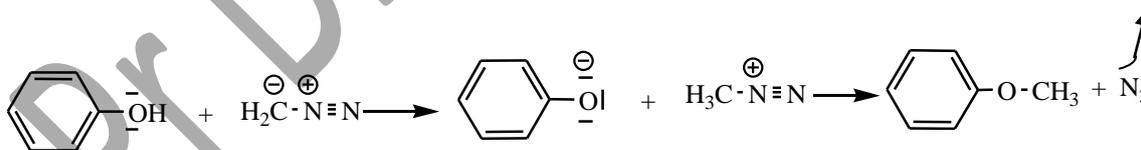


*Réaction avec diazométhane (CH_2N_2)

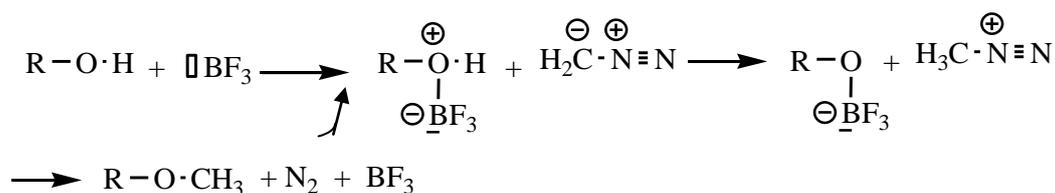
Les alcools peuvent être transformés en éthers méthyliques grâce au diazométhane CH_2N_2 . Le méthylurediazonium comporte un carbone basique.



Si l'alcool est suffisamment acide (phénol), il réagira spontanément avec le diazométhane.

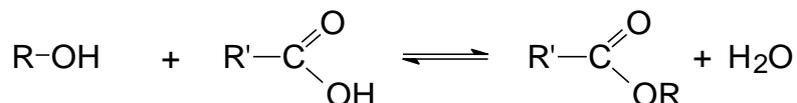


Si l'alcool n'est pas assez acide, on doit rajouter un acide de Lewis qui va renforcer son activité (le cas des alcools aliphatiques).



*** Estérification : (Formation d'esters)**

C'est une réaction réversible et athermique.



Cette réaction est catalysée par des traces d'acides forts.

La réaction est total si on utilise $\text{R}'-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{Z} \end{array}$ ($\text{Z}=\text{X}, \text{OCOR}'$)

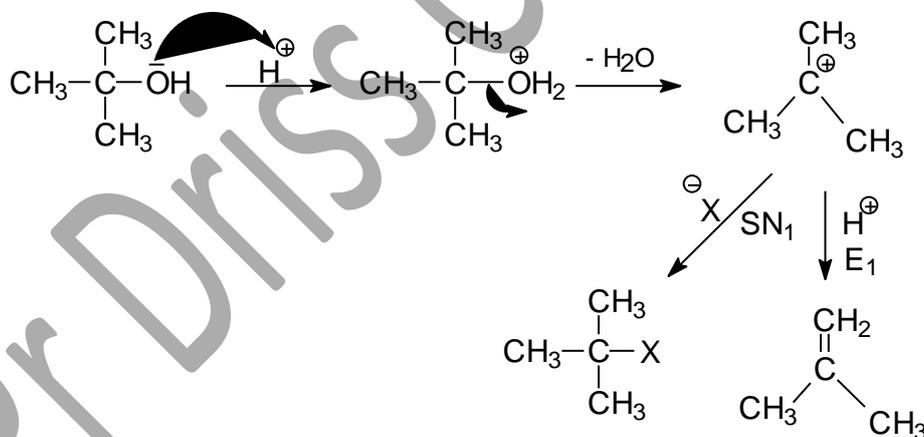
*** Halogénéation des alcools : (Formation des halogénures d'alkyles)**

C'est une réaction de transformation de **R-OH** en **R-X**

i) action d'hydracide HX

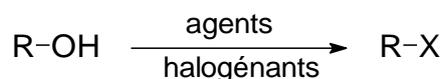


Exemple :

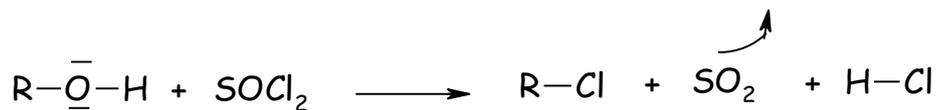


Pour les alcools primaires on peut avoir un mécanisme SN₂ au lieu de SN₁.

ii) avec SOCl₂, PCl₅, PCl₃

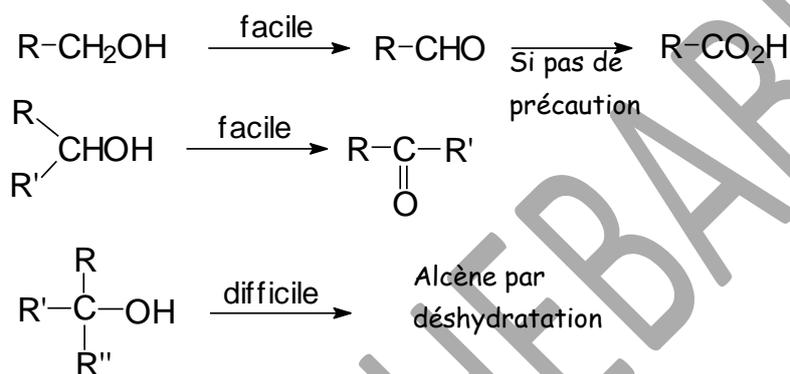


Les réactions d'halogénéation sont des réactions très exothermiques, Les agents halogénants réagissent en donnant les dérivés chlorés correspondants.

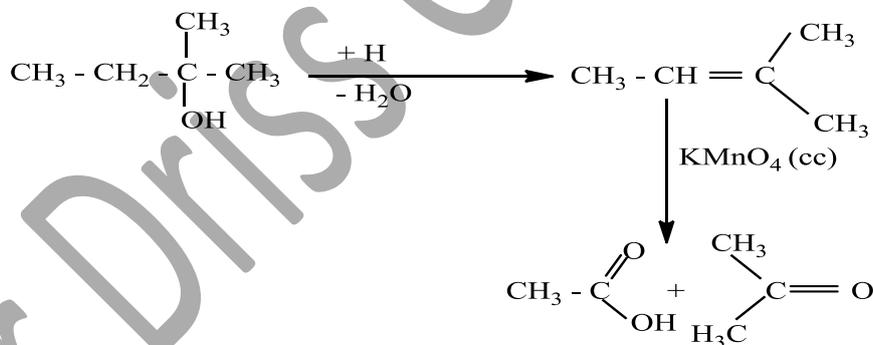


III-4- Oxydation des alcools :

Pour que la réaction ait lieu, il faut que le carbone portant le groupe OH soit primaire ou secondaire. Cette réaction est effectuée en présence d'oxydants (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrO_3) en milieu acide.

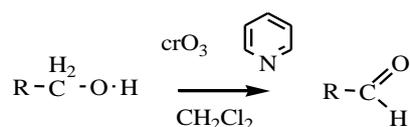


Dans le cas où l'alcool est tertiaire, ce dernier ne peut s'oxyder qu'après une déshydratation. L'alcène formé subit une oxydation.

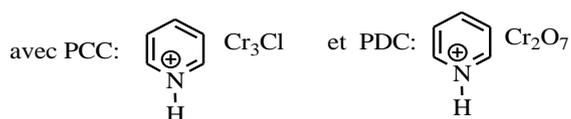
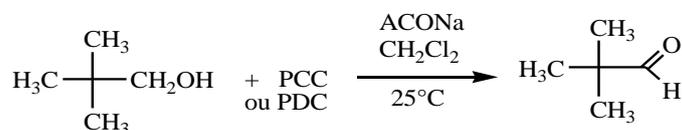


Remarque :

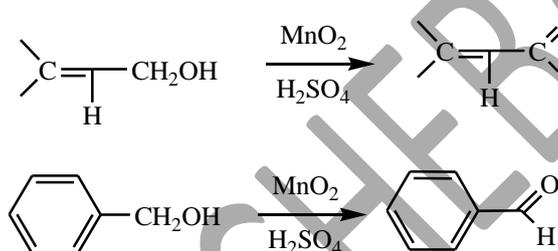
Pour s'arrêter au stade aldéhyde on opère dans des conditions douces en utilisant le réactif de Collins ou de Sarett (CrO_3 , pyridine dans le dichlorométhane)



Il existe de nombreuses méthodes pour oxyder un alcool primaire en aldéhyde par exemple en présence de chlorochromate de pyridinium (PCC) ou le dichromate de pyridinium (PDC).



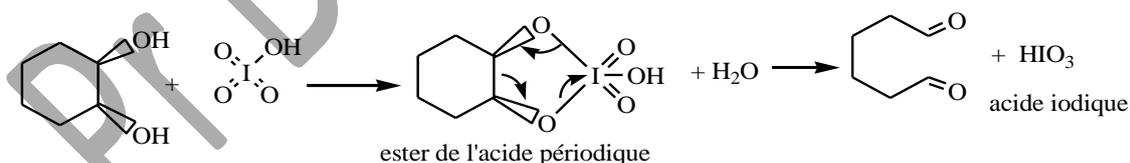
Ainsi on peut avoir l'oxydation des alcools allyliques et benzylique par l'oxydant doux MnO_2 .



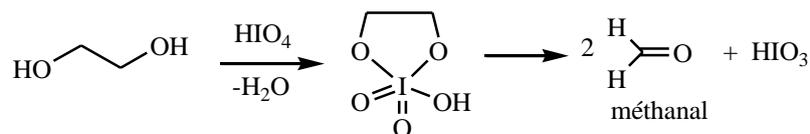
III-5- Oxydation des diols 1,2 :

Les α -glycols ou 1,2-diols ou les diols vicinaux subissent une réaction de coupure en présence d'acide périodique HIO_4 pour donner des composés carbonylés (réaction de Malaprade)

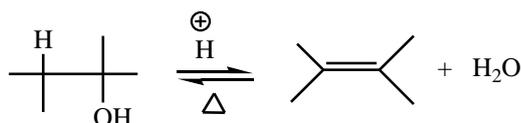
Exemple:



Exemple: La coupure de l'éthane-1,2-diol (éthylène glycol) en méthanal



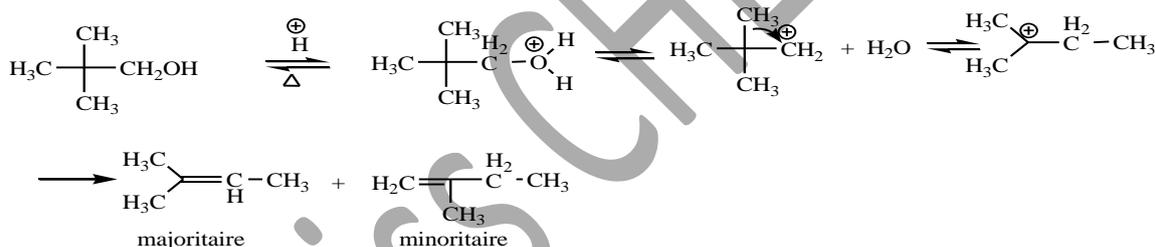
III-6- Déshydratation des alcools



On peut considérer que la déshydratation d'un alcool est la réaction inverse de l'hydratation acido-catalysée d'un alcène.

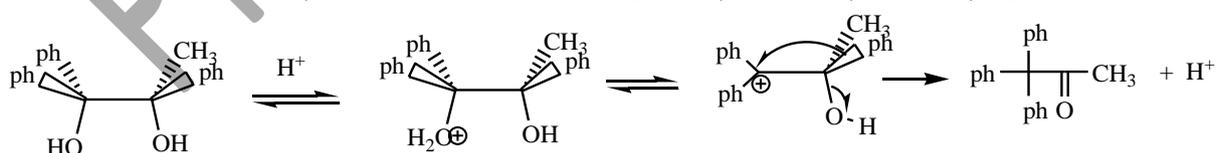
Le chauffage des alcools en milieu acide concentré (H_2SO_4 ou H_3PO_4) produit des dérivés éthyléniques par élimination d'une molécule d'eau. On peut également utiliser les acides de Lewis tels que AlCl_3 , ZnCl_2 ou BF_3 comme catalyseur de déshydratation. La réaction est d'autant plus facile que la classe de l'alcool est plus élevée. Il s'agit d'un mécanisme E_1 , ce qui implique la compétition de la réaction de substitution SN_1 .

Exemple:



Les éliminations impliquant les alcools sont le plus souvent sous contrôle thermique. On obtient majoritairement à l'équilibre le composé éthylénique le plus stable à savoir le plus substitué (**règle de Zaitsev**)

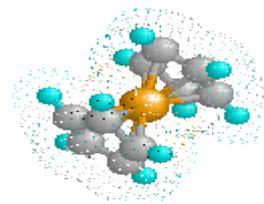
III-7- Déshydratation des diols (transposition pinacolique)



Les diols 1,2 se déshydratent en se réarrangeant en aldéhydes ou cétones. La migration du groupe $\text{ph} > \text{R (alkyle)} > \text{H}$.

CHAPITRE VIII

LES ORGANOMETALLIQUES



I- Généralité :

Les organométalliques sont des composés organique qui comportent une ou plusieurs liaisons carbone-métal. Ils sont très utilisés en synthèse organique. Ils sont représentés sous la forme R-M (M métal). La liaison R-M est polarisée de la façon suivante $R^{\delta-}-M^{\delta+}$ (inversion de la polarisation de la liaison par rapport aux dérivés halogénés) ($R^{\delta+}-X^{\delta-}$).

Les propriétés physico-chimiques d'un organométallique sont liées à la nature de la liaison C-M, plus le métal est électropositif plus la liaison C-M est ionique.

Exemple: de caractère ionique



Nous n'étudierons ici que les organolithiens R-Li et les organomagnésiens R-MgX

I-1- Nomenclature

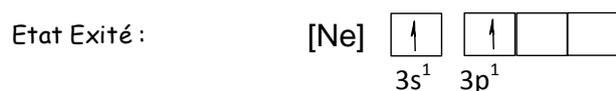
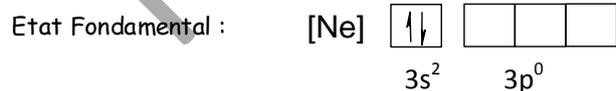
R - Mg - X R (aliphatique ou aromatique) X (halogène : Br, Cl, I)

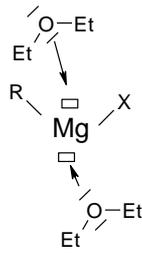
C_2H_5MgBr Bromure d'éthylmagnésien

C_6H_5MgCl Chlorure de phényl magnésien

I-2- Structure :

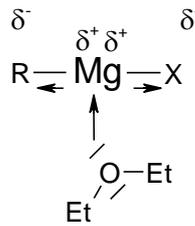
Les organomagnésiens existent sous forme solvaté.





I-3- Solvant (L'éther (Et-O-Et)) :

- Aide à la polarisation
- Stabilise le Mg



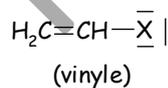
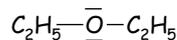
II- Préparation

II-1- Préparation des organomagnésiens (Réactif de Grignard)

Découvert par Grignard en 1900 (Travaux par lesquels il a eu le prix Nobel 1912).
Ils pour symbole RMgX (mixte)



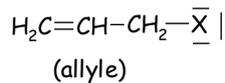
On utilise un solvant anhydre donneur de doublets (sans eau), en général on utilise les éthers R-O-R.



X très peu mobile



(T.H.F)
Ether plus basique



X très mobile



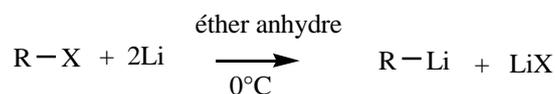
(Furane)
Ether moins basique
car aromatique

Résumé :

Il faut un solvant donneur de doublets et absence totale d'eau.

II-2- Préparation des organolithiens

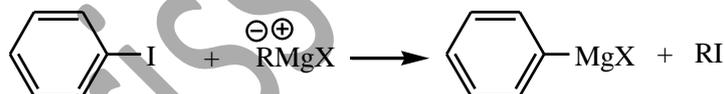
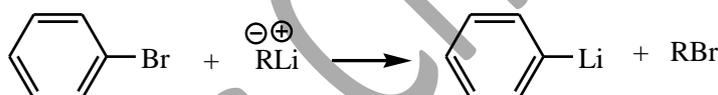
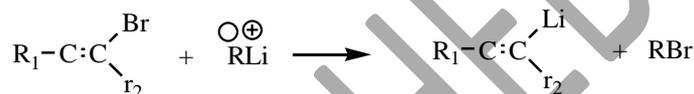
Les organolithiens peuvent être obtenus par réaction entre le métal et un dérivé halogéné. Différents solvants peuvent être utilisés parmi eux, les éthers, le pentane, le cyclohexane. Il est indispensable d'utiliser des solvants rigoureusement anhydres et de travailler en absence d'oxygène.



Ainsi les organolithiens peuvent être aussi obtenus par

*Echange d'halogène-métal

Les organométalliques aromatique, vinyliques peuvent être obtenus à partir des dérivés halogénés correspondants par une réaction d'échange métal-halogène.



*Par échange H-métal



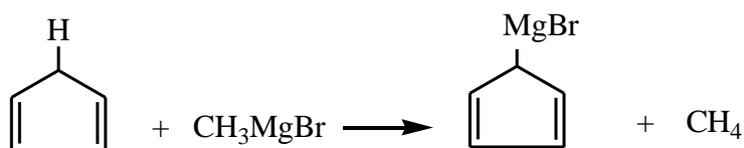
Il faut que RH soit moins acide AH ($\text{pka}(\text{RH}/\text{RM}) > \text{pka}(\text{AH}/\text{AM})$)

Exemple:



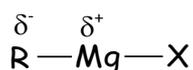
Les alcynes étant beaucoup plus acides que les alcanes, l'atome d'hydrogène d'un alcyne terminal peut être arraché par l'organométallique.

Exemple:



III- Réactivité

III-1- Propriétés chimiques :



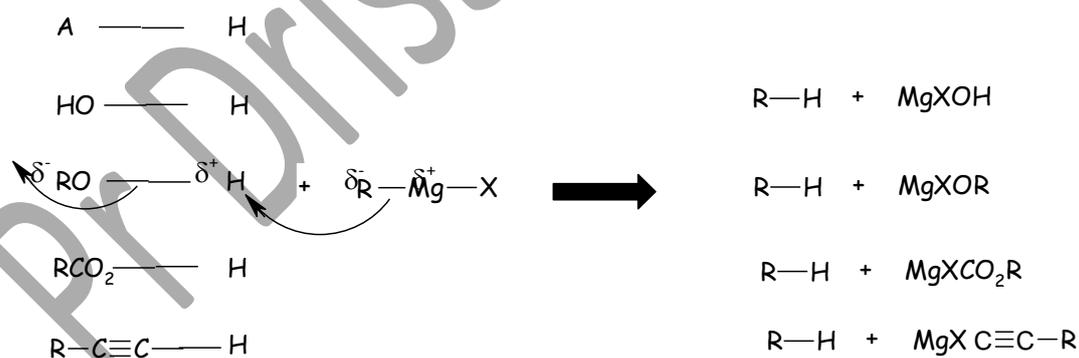
Constituent donc une source de carbanions (R^-), qui sont des réactifs nucléophiles puissants.

($\text{R}^{\delta-}$) à deux rôles :

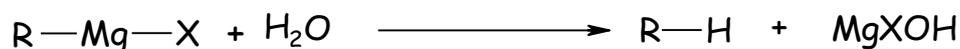
- ↗ Bases fortes
- ↘ Nucléophiles (S.N, Addition)

a°) Propriétés basiques :

Les $\text{R}^{\delta-}$ peuvent réagir avec les composés à hydrogène mobile de type A - H (l'eau, les acides, les alcools, ...).

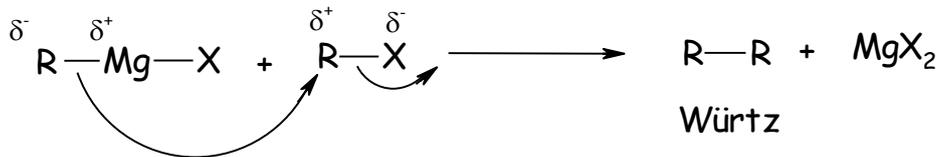


En présence d'eau, les RMgX réagissent en donnant les alcanes correspondant, c'est pourquoi on n'utilise pas l'eau mais l'ether.

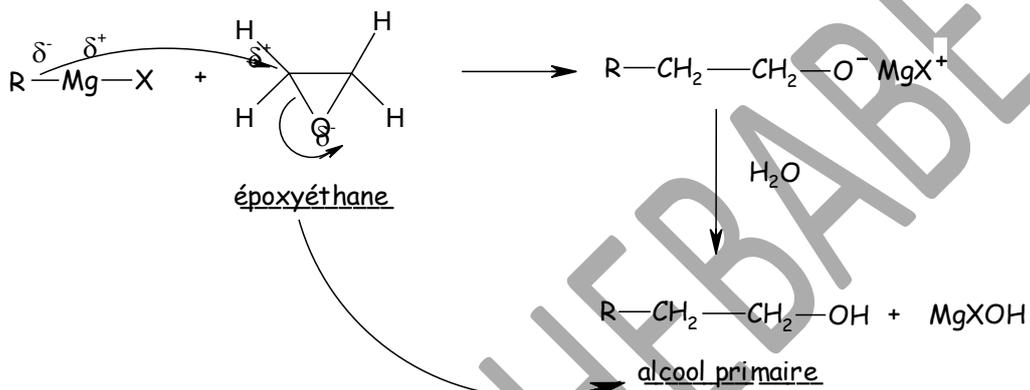


b°) Réactions de substitution nucléophile :

❖ Action sur les dérivés halogénés :



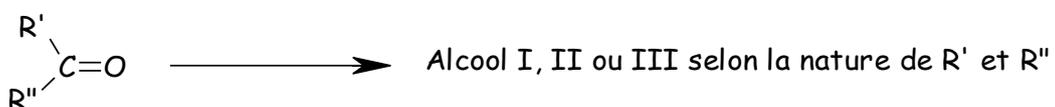
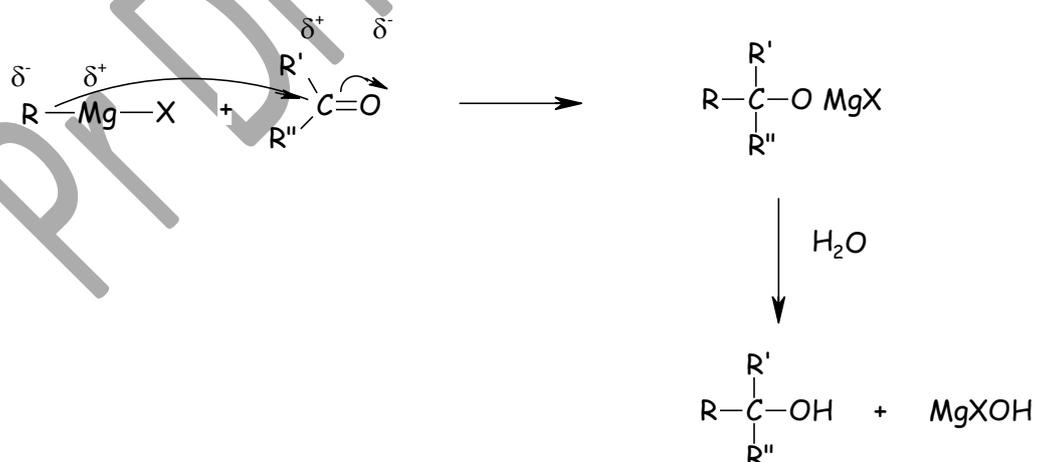
❖ Action sur les époxydes :

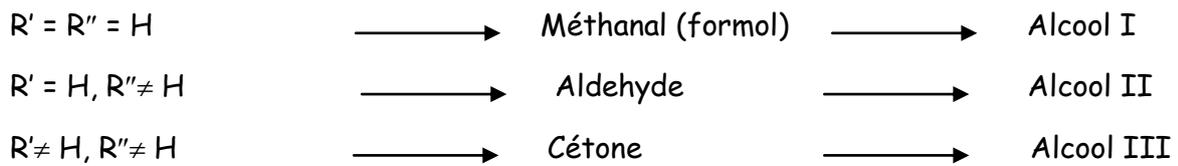


Le nucléophile attaque le carbone le moins encombré de l'époxyde. C'est une réaction **régéosélective** et **stéréospécifique** (anti addition).

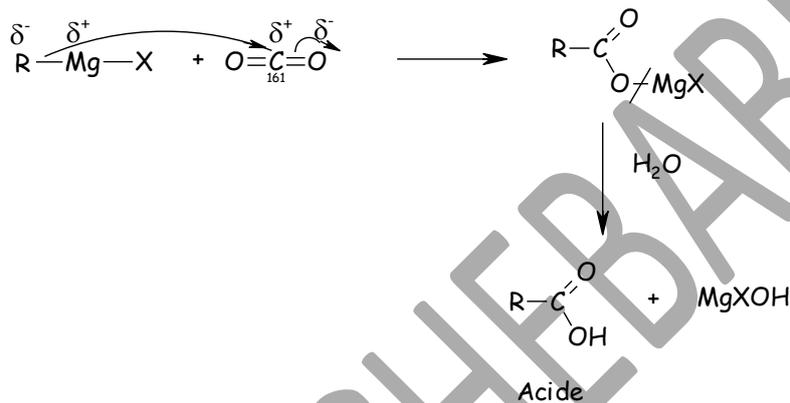
c°) Réactions d'addition :

❖ Action sur le carbonyle :

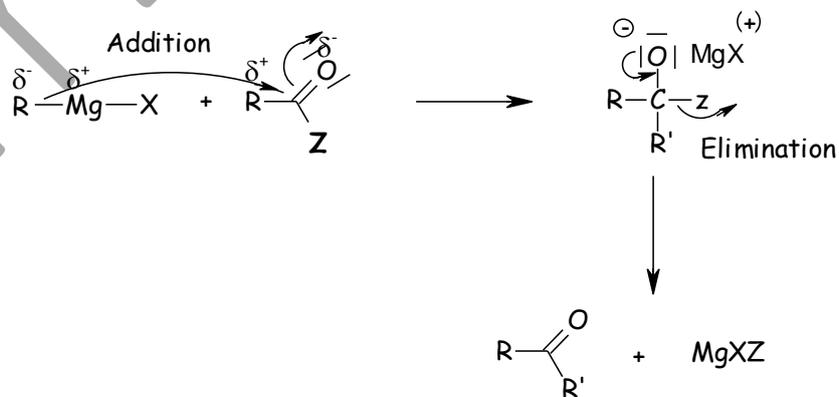
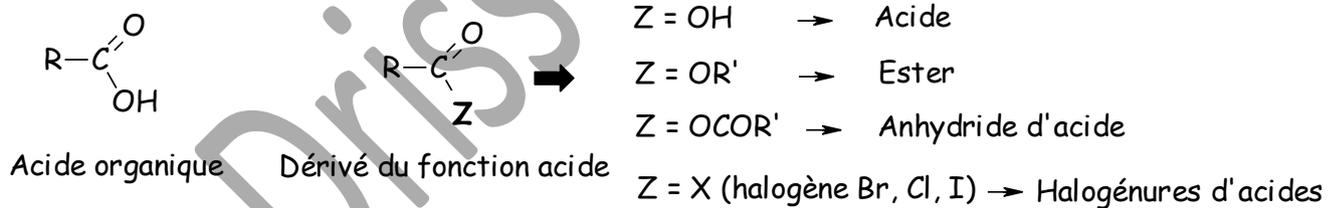




❖ Action sur CO_2 :

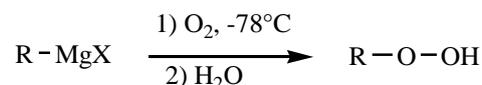


❖ Addition sur les fonctions des acides (réactions d'addition-élimination) :



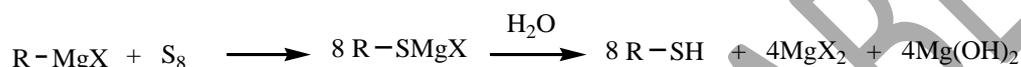
- On obtient cétone si on n'a pas d'excès de $RMgX$.
- Si on a un excès de $RMgX$, la réaction continue jusqu'à l'alcool.

***Sur le dioxygène (O₂)**



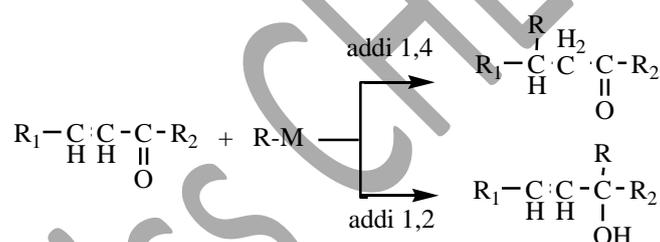
La réaction entre un organomagnésien et le dioxygène en excès à basse température suivie d'hydrolyse, est une très bonne méthode de préparation des hydroperoxydes.

***Sur le soufre**



Cette réaction permet d'obtenir les thiols.

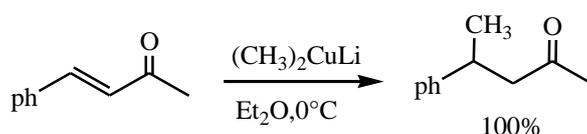
***Sur les dérivés carbonylés α, β -insaturés**



Les organométalliques ne réagissent pas sur les doubles liaisons éthyléniques non activées, mais lorsque la double liaison est conjuguée avec une double liaison hétéroatomique polaire (carbonyle par exemple) une addition 1,2 ou 1,4 est observée.

Les organomagnésiens fournissent généralement un mélange de produits d'addition 1,2 et 1,4 dépend de l'encombrement stérique au niveau de carbonyle et du pôle β . L'ajout de CuBr augmente considérablement l'addition 1,4. Les organocuprates donnent quasi exclusivement le produit d'addition 1,4

Exemple:

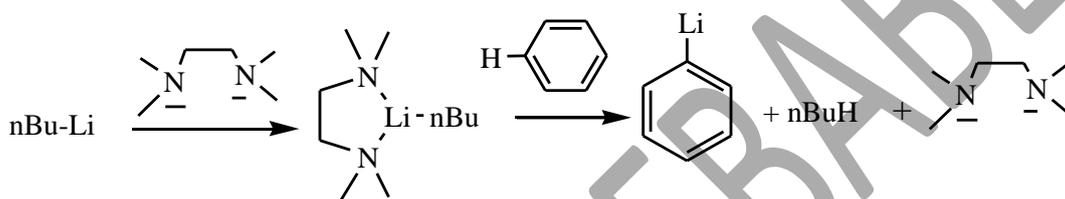


III-2- Réactivité des organolithiens

Les organolithiens sont plus réactifs que les organomagnésiens. Les organolithiens ont un caractère basique. Ils peuvent réagir sur les composés comportant des hydrogènes mobiles comme les acides carboxyliques, les alcools, les amines etc.... Ils sont des bons nucléophiles, ils permettent de faire des réactions d'alkylation.

Dans la tétraméthyléthylènediamine (TMEDA) les organolithiens sont des agents basiques particulièrement puissants et capables de déprotoner le benzène à cause de la complexation de l'ion Li^+ par le TMEDA.

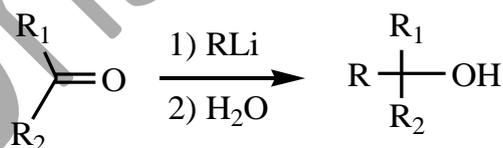
Exemple:



On dit que les organolithiens sont de bons nucléophiles, ils peuvent être additionné :

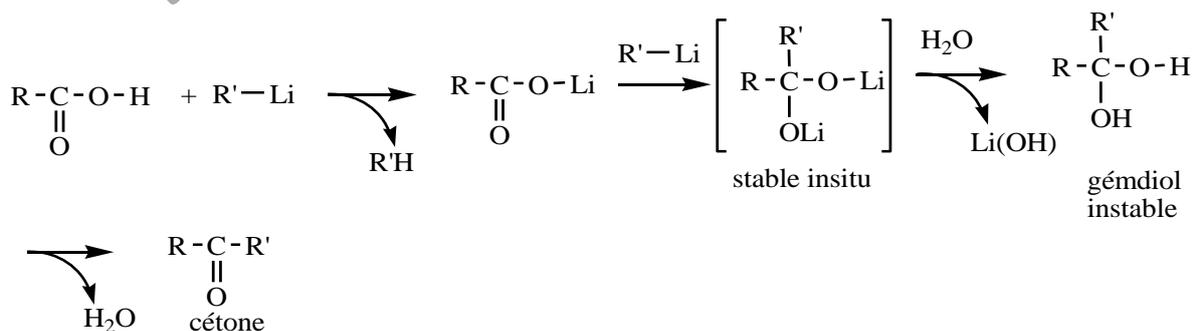
*Sur les aldéhydes et les cétones

Donnent différents classes d'alcools mais ils ne donnent jamais de réactions de réduction sur les cétones encombrées comme dans le cas des organomagnésiens.



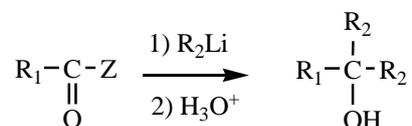
*Sur les acides carboxyliques

L'addition conduit aux cétones d'après le mécanisme réactionnelle



*Sur les dérivés d'acides carboxyliques

Les réactions des organolithiens avec les esters, les halogénures d'acyles et les anhydrides conduisent à des alcools tertiaires comme dans le cas des organomagnésiens.



*Sur les dérivés carbonylés α,β -insaturés

La réaction des organolithiens avec les dérivés carbonylés α,β -insaturés conduit principalement aux composés d'addition 1,2.

