
Faculté des Sciences et Techniques Errachidia
Université Moulay Ismail Meknès
Département de chimie

COURS DE CHIMIE ORGANIQUE 2

(Chimie Organique Descriptive)
« Chimie des groupements fonctionnels »

Parcours BCG / S4

MODULE C245

Pr. A. Oubair

Année Universitaire 2017/2018

Le plan de cours

Chapitre I : Les alcanes

Chapitre II : Les alcènes

Chapitre III : Les alcynes

Chapitre IV : Les dérivés halogénés

Chapitre V : Les solvants

Chapitre VI : Les hydrocarbures aromatiques

Chapitre VII : Les alcools

Chapitre VIII : Les organométalliques

Les alcanes

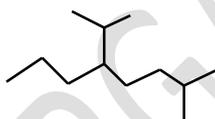
Sont des hydrocarbures saturés (pas de liaisons multiples) seulement des liaisons σ . Ils sont représentés par des la formule RH , avec R est un groupement alkyle.

Les alcanes sont classés en divers types d'après leur structure :

+ Les alcanes linéaires (n-alcane) présentant une chaîne linéaire de formule générale C_nH_{2n+2}



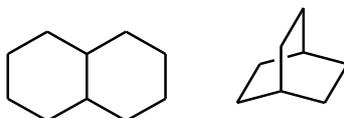
+ Les alcanes ramifiés aussi de formule générale C_nH_{2n+2}



+ Les alcanes cycliques ou cycloalcanes de formule générale C_nH_{2n}



+ Les alcanes complexes possédant plusieurs cycles



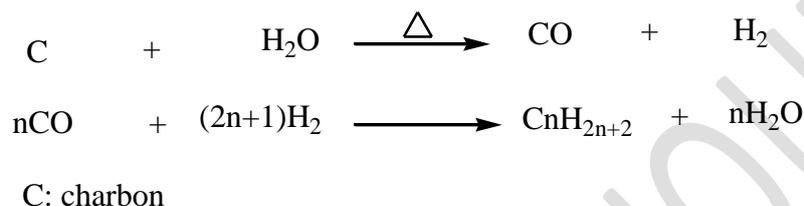
1. Propriétés Physiques

Les premiers termes de la série sont des gaz (méthane CH_4 au butane C_4H_{10}). A mesure que les poids moléculaire augmente, ils deviennent des liquides (du pentane C_5H_{12} jusqu'à l'hexadécane $C_{16}H_{34}$). Les alcanes sont tous absolument insolubles dans l'eau. Toutefois, ils servent eux-mêmes de solvant pour les

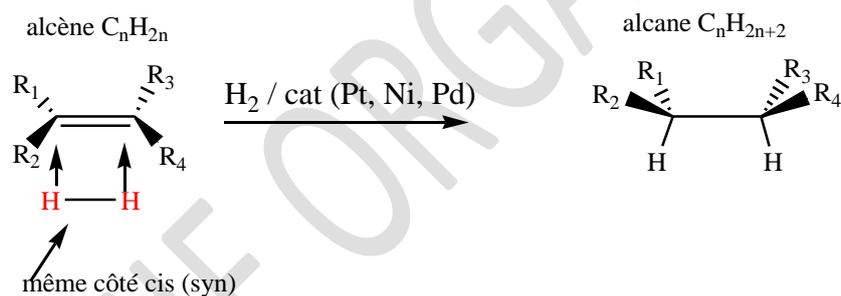
composés organiques non polaires liquides et solides. On trouve certains d'entre eux sous un mélange qu'on appelle l'éther de pétrole.

2. Préparation

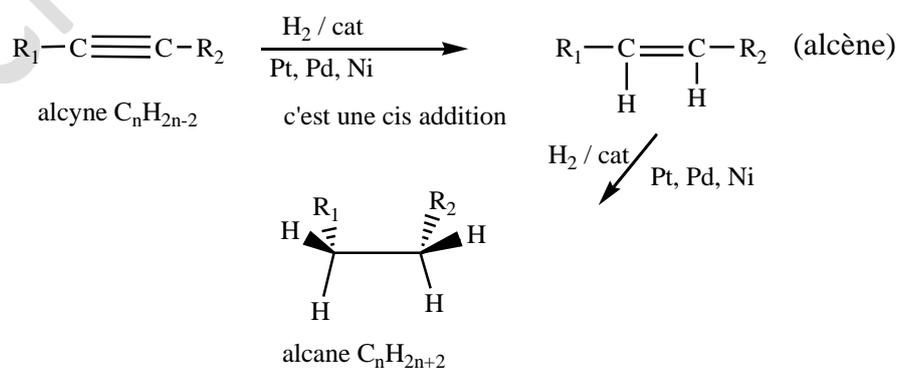
2-1. Synthèse de Fischer-Tropsch



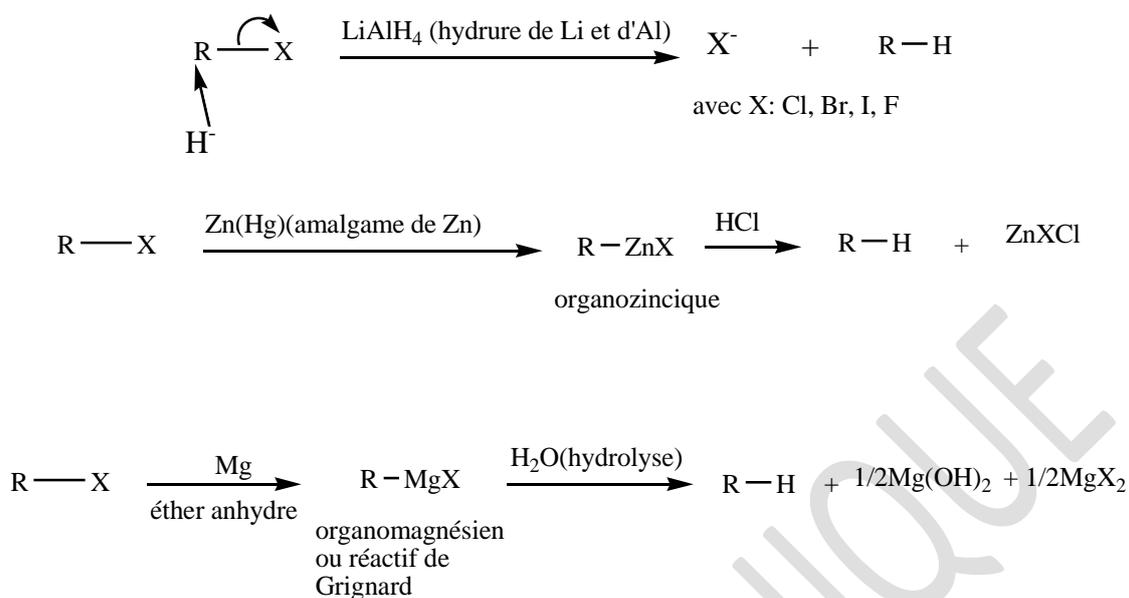
2-2. Réduction des alcènes et des alcynes



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



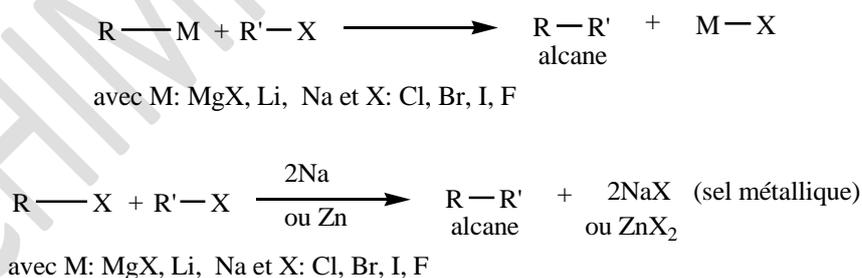
2-3. A partir des halogénures d'alkyles (R-X)



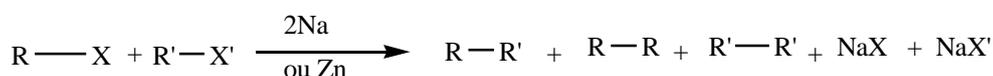
Les organomagnésiens sont sensibles à l'eau. On utilise de l'éther anhydre pour stabiliser l'organomagnésien.

Ces trois cas sont des réactions de substitution de X par H.

2-4. Réaction de WURTZ (méthode pour allonger les alcanes)

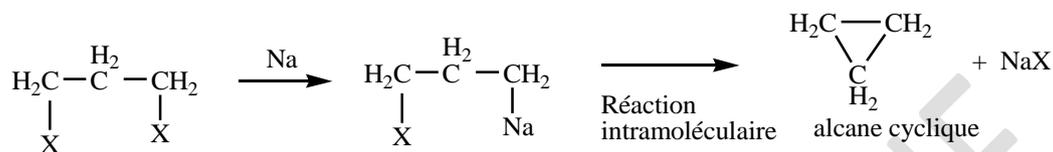


Remarque 1) si on utilise des halogénures d'alkyles différents, on obtient un mélange de produits.

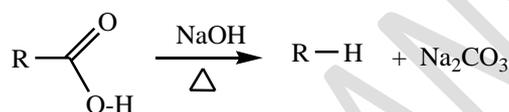


Remarque 2) si R-Na et R-X sont présent dans la même molécule on aura l'alcane cyclique.

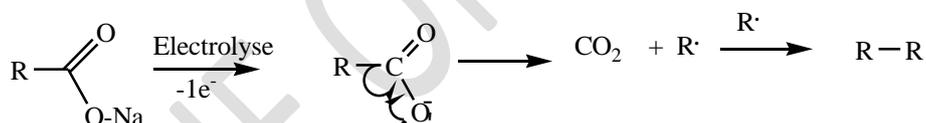
Exp



2-5. A partir des acides carboxyliques (Décarboxylation)



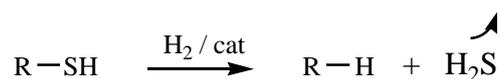
2-6. Electrolyse des sels d'acides carboxyliques (Réaction de KOLBE)



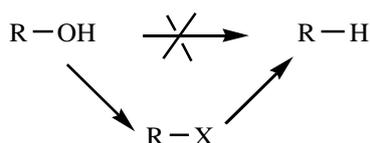
Il ya coupure de R-C de façon homolytique.

2-7. A partir de réactions de réductions

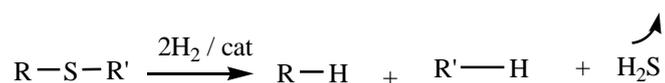
❖ Thiols :



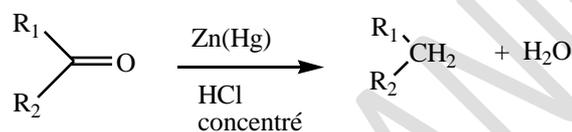
Remarque: On ne peut pas obtenir d'alcane directement à partir des alcools, il faut passer par un halogénure d'alkyle.



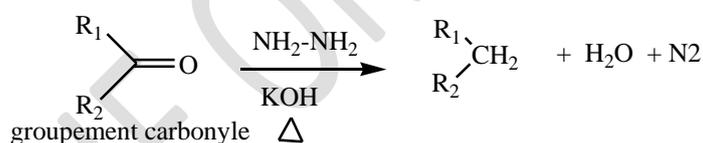
❖ Thioéther



❖ Par réaction de Clemensen :



❖ Par réaction de Wolf-Kishner



Le groupement carbonyle peut être cétone ou aldéhyde.

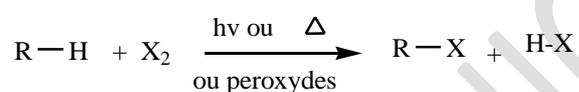
3- Propriétés chimiques (Réactivité)

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.

3-1. Halogénéation des alcanes

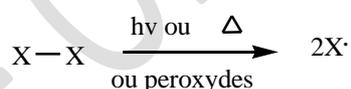
Les liaisons dans les alcanes étant très peu polarisées. La substitution est une substitution radicalaire, initiée par voie photochimique (lumière, $h\nu$), par voie thermique (chaleur) ou encore en utilisant un initiateur de radicaux (les peroxydes R-O-O-R').

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.

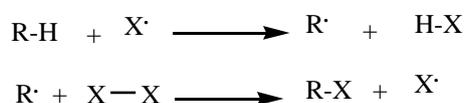


La réaction est une réaction en chaîne, elle se déroule en trois étapes :

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



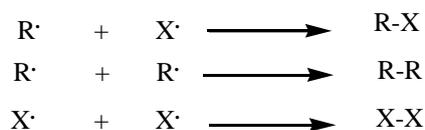
- ❖ Etape de propagation :



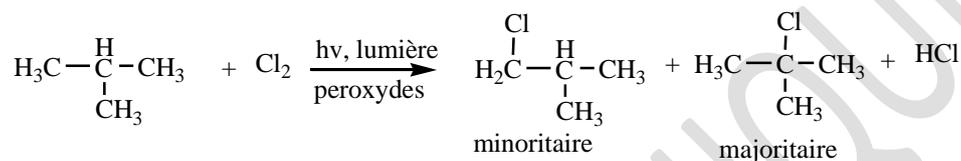
Remarque: Lorsqu'on a le choix entre plusieurs H, c'est le radical ($\text{R}\cdot$) le plus stable qui se forme majoritairement.

$\text{R}\cdot$ (tertiaire) > $\text{R}\cdot$ (secondaire) > $\text{R}\cdot$ (primaire)

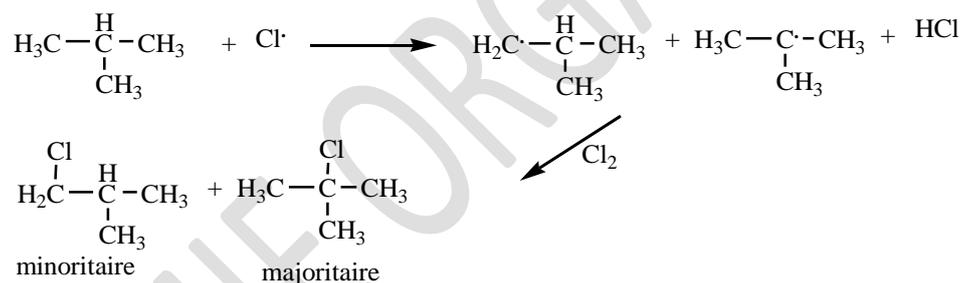
- ❖ Étape de terminaison : L'étape de terminaison correspond à la recombinaison des radicaux.



Exemple:



Étape de propagation

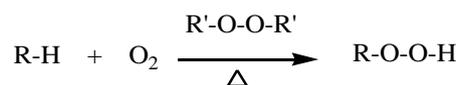


3-2. Oxydation des alcanes

- ❖ Les alcanes sont inertes vis-à-vis des oxydants forts KMnO_4 ET $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
- ❖ L'action d'oxygène O_2 :
- ❖ Comme tous les composés organiques, les alcanes sont combustibles, ils brûlent en présence de dioxygène selon la réaction

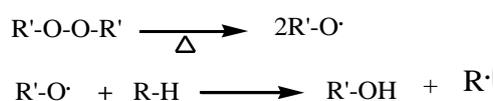


- ❖ Formation des hydroperoxydes



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.

❖ **Étape d'initiation:**



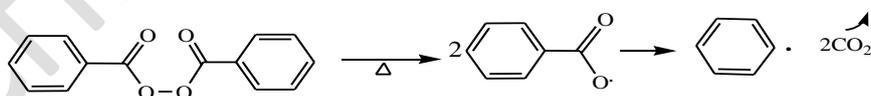
❖ **Étape de propagation:**



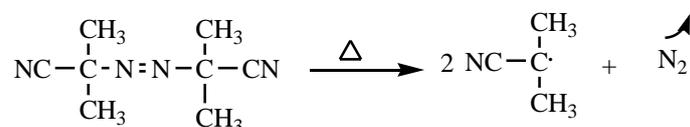
❖ **Étape de terminaison:** Toute recombinaison de radicaux est une étape de terminaison.

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

- Peroxyde de benzoyle



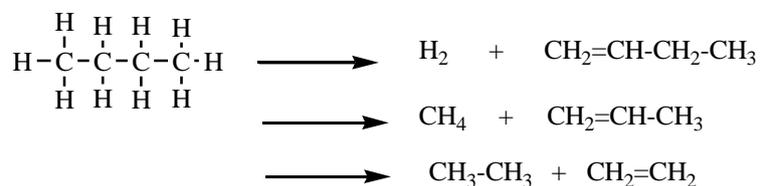
- Azaisobutyronitrile (AIBN)



3-3. Cracking thermique

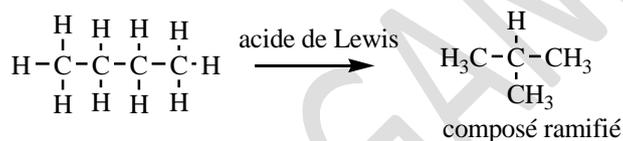
Dégradation à une température élevée $\Delta = 700^\circ\text{C}$

Exp:

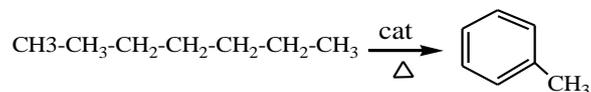
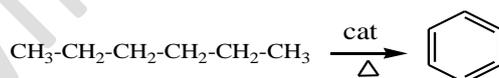
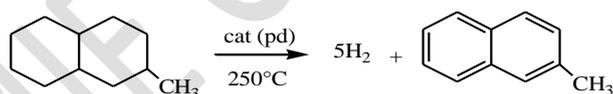


3-4. Cracking catalytique (isomérisation)

Ces réactions se font par un catalyseur comme l'acide de Lewis (AlCl_3)



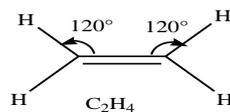
3-5. Déshydrogénation catalytique



Les alcènes

1. Généralités

On appelle alcène les hydrocarbures insaturés dont la molécule renferme une double liaison. Le plus simple hydrocarbure de ce type, éthylène C_2H_4 , a donné à ces composés un autre nom : hydrocarbures éthyléniques. On les appelle plus couramment oléfines. 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 . Chaque carbone formant trois liaisons σ qui se trouvent dans un même plan et font entre elles des angles de 120° . Les orbitales non hybridées des électrons (P) sont perpendiculaires au plan des liaisons σ et parallèles l'une à l'autre, formant un recouvrement latéral dite liaison π dont l'énergie est faible par rapport à la liaison σ . Cette liaison π sera plus réactive ce qui explique que l'on peut faire des réactions d'additions sur une insaturation.



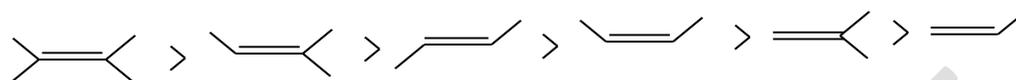
$n = 2, 3, 4$ sont des gaz;

$n = 5$ à 17 sont des liquides;

$n > 18$ sont des solides.

2- Stabilité des alcènes

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



3- Préparation des alcènes

Il existe de nombreuses méthodes de préparation des alcènes :

3-1. Réduction des alcynes ou hydrogénation catalytique

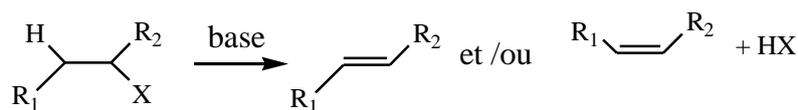
A partir des alcynes, on peut soit par réduction, chimique ou catalytique, obtenir des alcènes de stéréochimie Z ou E.



3-2. Réaction d'élimination

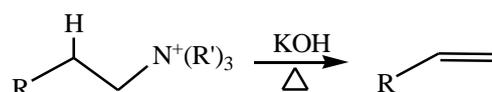
3-2-1. Par déshydrohalogénéation des halogénures d'alkyles

A partir d'un dérivé halogéné, par action d'une base, on peut par élimination E_2 , synthétiser des alcènes.



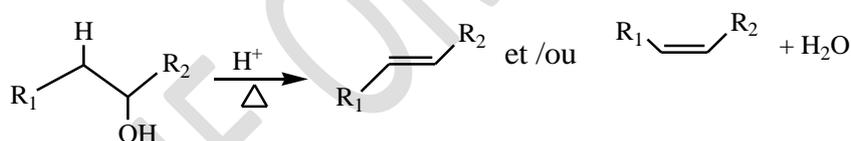
3-2-2. Par élimination d'Hofmann

Sous l'effet de la chaleur, les hydroxydes d'ammonium quaternaire ($R_4N^+HO^-$) donnent des alcènes. C'est une élimination E2 qui donne l'alcène le moins substitué (produit d'Hofmann).



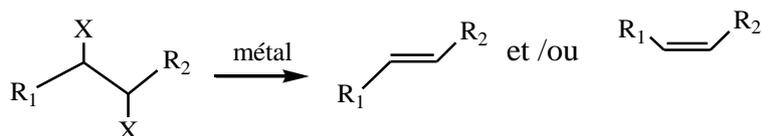
3-2-3. Par déshydratation des alcools

En milieu acide, les alcools peuvent subir une déshydratation par réaction d'élimination E₁. On obtient majoritairement l'alcène le plus substitué (produit de Zaytzev).



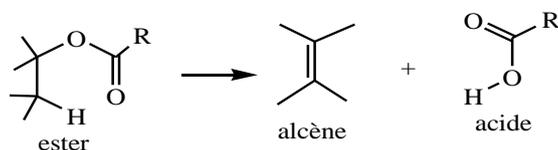
3-2-4. Par déshalogénéation des halogénures vicinaux

Les métaux tels que Na, Mg, Zn réduisent les dérivés α,β -dihalogénés en alcène correspondants.

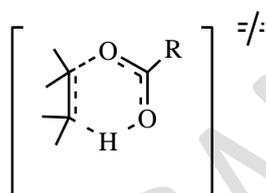


L'élimination se fait de façon trans. La réaction est **stéréospécifique**. La molécule adopte une conformation où les 2x sont en position **anti**.

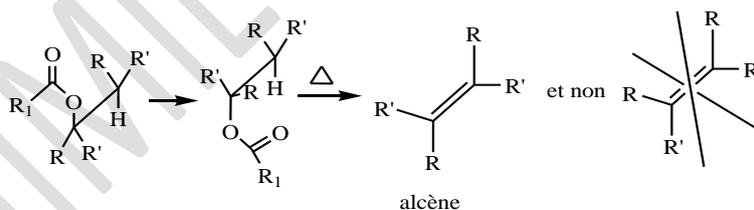
3-2-5. Pyrolyse des esters (chauffage)



L'état de transition

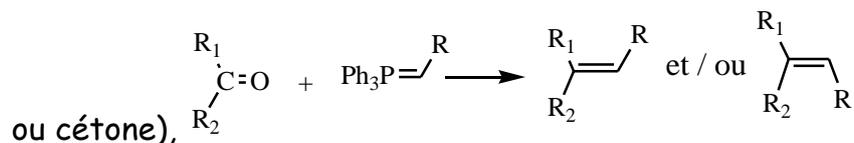


Les six centres (atomes) sont dans un même plan, donc on a une réaction de cis élimination. C'est une réaction intramoléculaire. La molécule adopte une conformation plane. La réaction intramoléculaire se fait avec un transfert d'électrons à 6 centres. Le groupement partant est l'acide.



3-3. Réaction de Wittig

C'est une réaction entre un ylure de phosphore et un dérivé carbonyle (aldéhyde



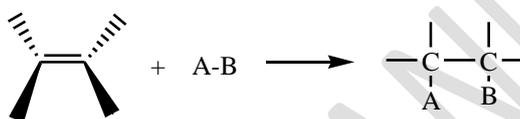
qui conduit à la formation de l'alcène.

4. Propriétés chimiques ou Réactivité

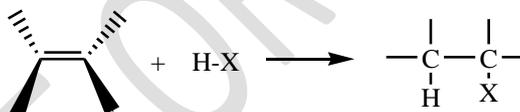
Le caractère riche en électron de la double liaison lui permet de réagir avec les électrophile (addition électrophile). Les alcènes donnent lieu à deux grandes classes de réaction: **addition** et **oxydation**.

4-1. Réaction d'addition électrophiles

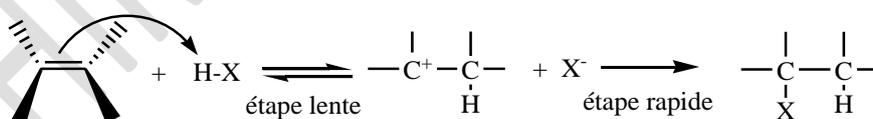
Cette réaction est régiosélective en fonction de la stabilité du carbocation formé.



4-1-1. Addition d'un hydracide (HX)



4-1-1-1. Mécanisme de la réaction



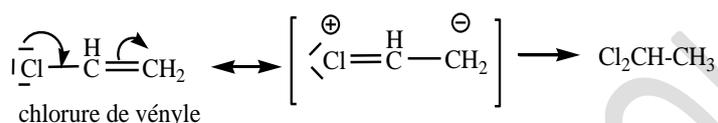
L'addition d'hydracide sur un alcène se produit via la formation d'un carbocation intermédiaire. L'alcène réagit avec le proton pour former un carbocation. Cette étape explique la **régiosélectivité** observée ainsi que l'absence de la **stéréosélectivité** (carbocation plan). Cette addition respecte la règle de **Markovnikov**.

4-1-1-2. Règle de Markovnikov

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

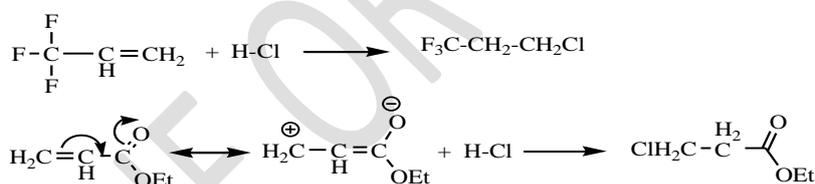
- Tous les groupements donateurs d'électrons par effet inductif ou mésomère suivent la règle de Markovnikov.

Exemples:



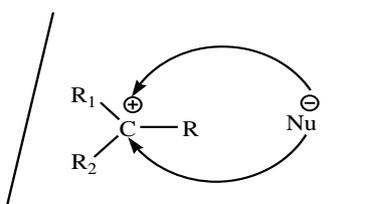
- Tous les groupements attracteurs d'électrons par effet inductif ou mésomère suivent la règle anti Markovnikov.

Exemples:



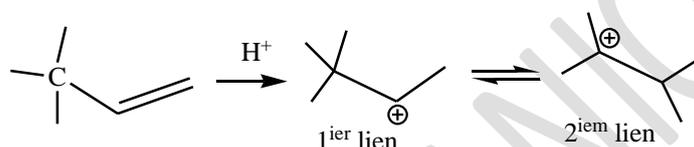
Remarque:

- ❖ 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 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 CH₃) intramoléculaire

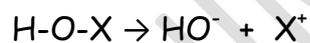
Exemple



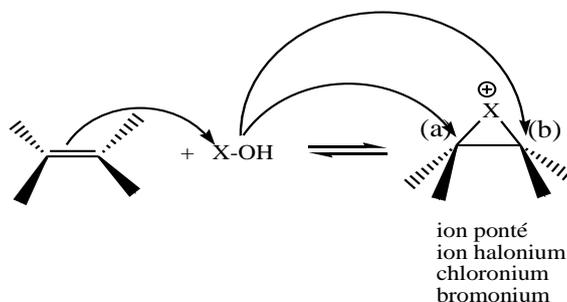
Le carbocation secondaire formé en premier lieu va aboutir à un carbocation tertiaire qui est plus stable, puis le carbocation réagira avec l'anion présent dans le milieu. C'est ce que l'on appelle transposition de **Meer-Wein**.

4-1-2. Addition des halohydrine (H-O-X)

Avec X = Cl, Br

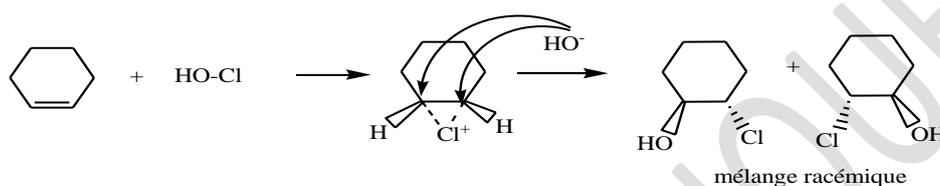


Le mécanisme de la réaction se fait en deux étapes



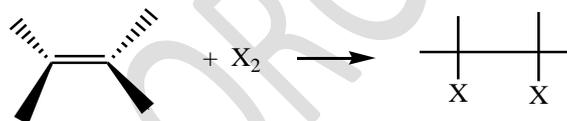
Soit OH^- attaque en a ou en b. C'est une réaction de trans addition. Le composé majoritaire c'est celui qui résulte de carbocation le plus stable règle (M.N) (dans le cas où la molécule est asymétrique). Mais si l'ion halonium est symétrique, on obtient un mélange racémique

Exp

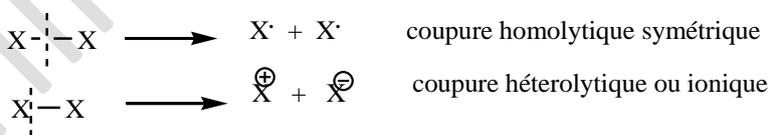


4-1-3. Addition de dihalogène (X_2) (halogénéation)

L'addition des dihalogènes sur la double liaison donne des dérivés α , β dihalogénés.

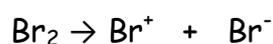


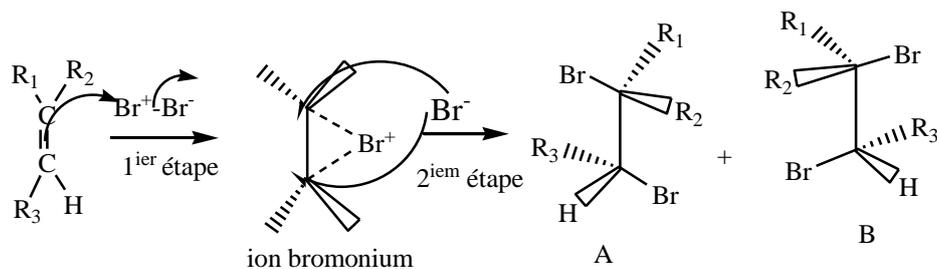
Lorsque, une température élevée et une exposition à la lumière UV sont évitées, la réaction se fait d'une façon ionique.



Le mécanisme de la réaction

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



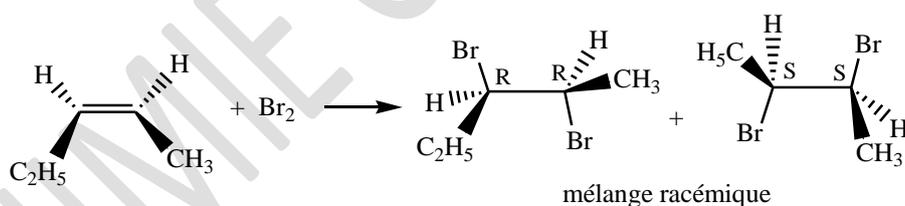


2^{iem} étape Br^- se fixe sur le carbone le plus substitué. A et B sont deux énantiomères.

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.

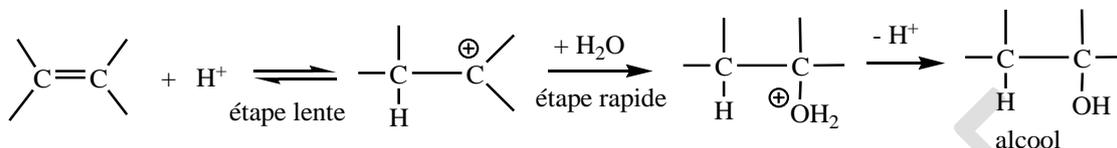
Exp



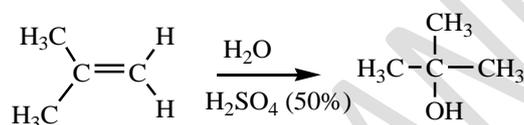
Remarque : La présence d'autres espèces nucléophiles peut amener à la formation d'autres adduits que le produit d'addition du dihalogène sur la double liaison. En effet, si l'on utilise un solvant nucléophile tel qu'un alcool par exemple, on observe une compétition entre l'attaque de X^- et celle de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

4-1-4. Addition de H₂O (hydratation des alcènes par catalyse acide)

L'addition de l'eau aux composés éthylénique conduit en présence de catalyseur acide (H₃PO₄, H₂SO₄) à la formation d'alcools. La régiosélectivité obéit à la règle de Markovnikov.

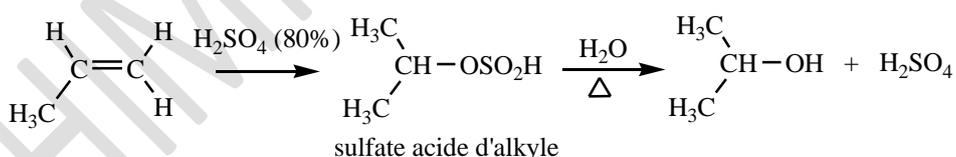


Exp



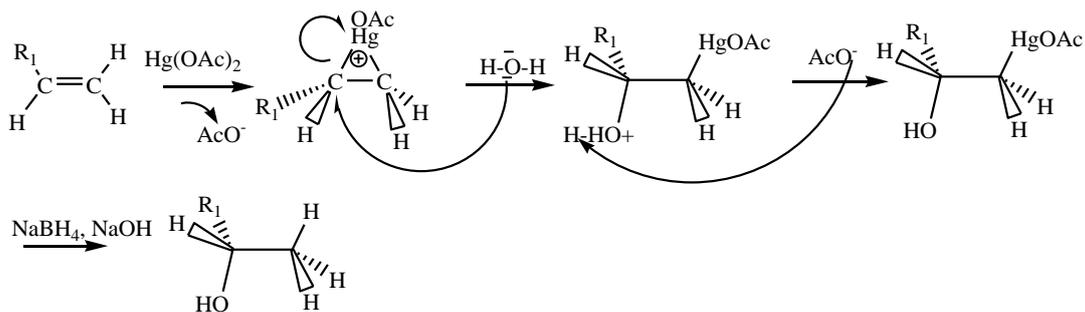
Mais avec les alcènes moins substitués la formation du carbocation est plus difficile. Le mécanisme est alors différent. L'utilisation dans ce cas conduit à la formation d'un sulfure d'alkyle intermédiaire qui est ensuite hydrolysé par l'eau.

Exp

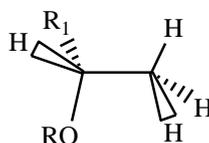


4-1-5. Oxymercuration - Démercuration

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

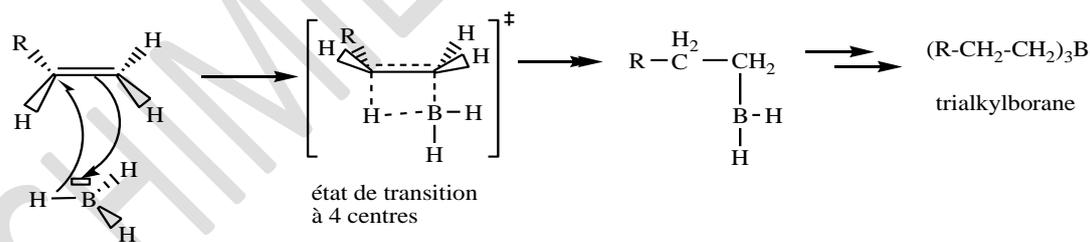


Lorsque, on utilise un alcool (R-OH) comme solvant à la place de l'eau (H-O-H), on obtient un éther.

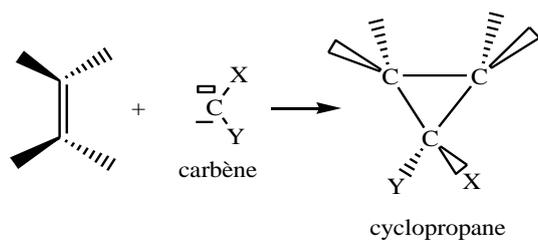


4-1-6. Addition de borane (BH₃)

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.

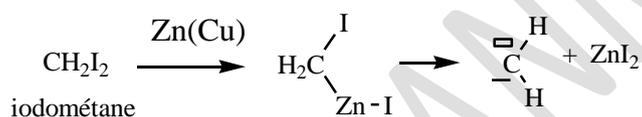


La réaction est régiosélective, le bore se fixe sur le carbone le moins substitué par des groupements donneurs (c.a.d. le carbone dont la densité électronique est plus importante). L'addition est stéréospécifique de stéréochimie **syn** (de même côté ou bien cis).



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

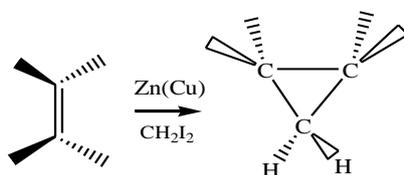
Exp:



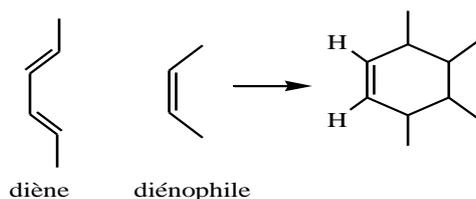
Les dihalogénations s'obtiennent par action d'une base (NaOH, KOH, tBuOK) sur un haloforme (CHX₃).



Exp: réaction de Simmon-Smith

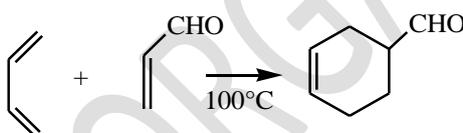


4-1-8. Cycloaddition (réaction de Diels-Alder)



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.

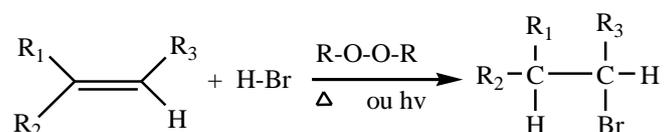
Exp:



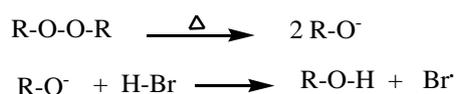
5. Réaction d'addition radicalaire

5-1. Addition de HBr

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)

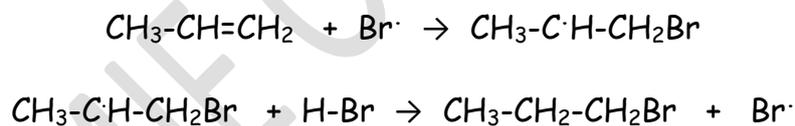


Etape d'initiation: Elle peut être photochimique (h ν) en utilisant un rayonnement de longueur d'onde convenable permettant la coupure **homolytique** de la liaison de l'hydracide (H-X), ou être réalisée par voie thermique (Δ) en présence d'un initiateur de radicaux comme le peroxyde de benzoyle ou l'azoisobutyronitrile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



Etape de propagation: L'addition de radical Br \cdot 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.

Exp:

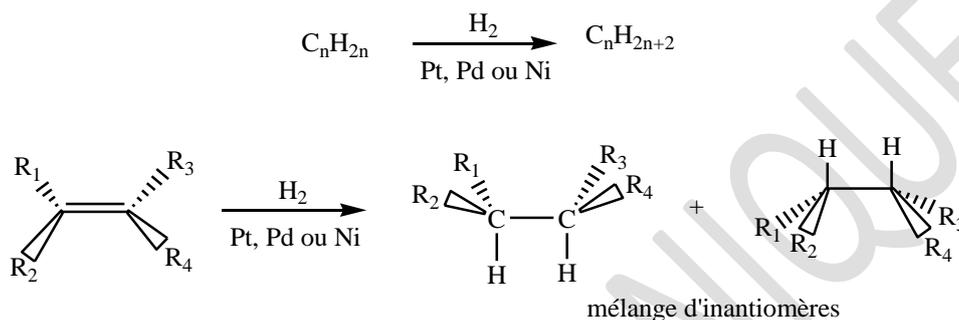


Etape de terminaison: Elle implique la recombinaison de radicaux.



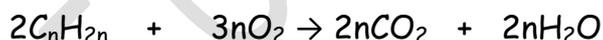
6. Hydrogénation catalytique de alcènes (exp de cataly : Pt, Pd, Ni)

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.



7. Réaction d'oxydation

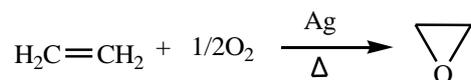
7-1. Combustion



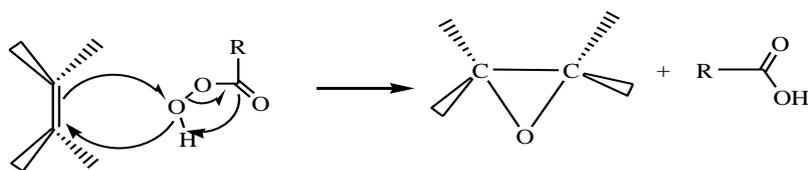
7-2. Oxydation sans coupure de la double liaison

7-2-1. 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

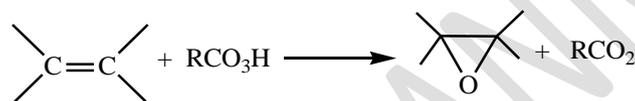


Au laboratoire, on utilise les peracides (ou peroxyacides) en particulier l'acide méta-chloroperbezouique (MCPBA).

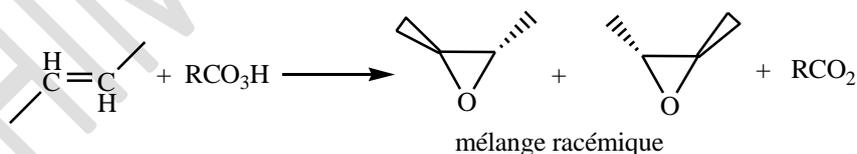
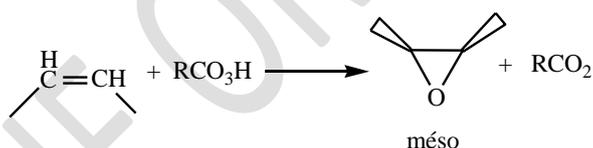


Plus la double liaison est substituée par des groupements donneurs d'électrons, plus la vitesse de la réaction est importante.

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



Exp:



7-2-2. Formation de *trans* 1,2 diols (à partir des époxydes)

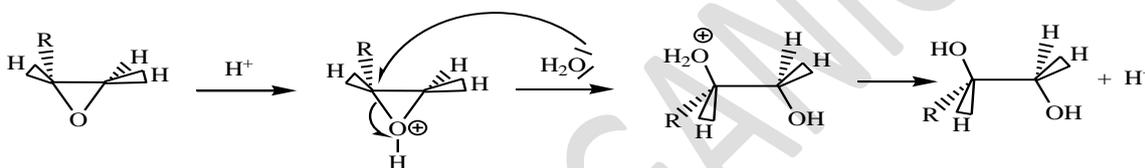
Les époxydes sont des éthers cycliques tendus, peu stables et particulièrement réactifs. Ils sont facilement hydrolysables en milieu acide comme en milieu basique pour donner des diols **trans** correspondants.

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 $\text{S}_{\text{N}}2$ 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 $\text{S}_{\text{N}}1$.

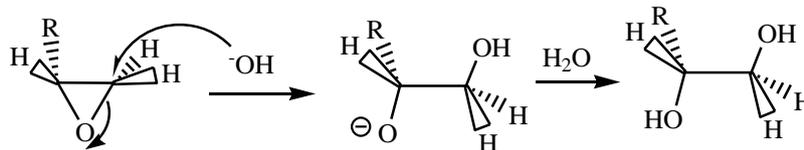
Exp: type $\text{S}_{\text{N}}2$



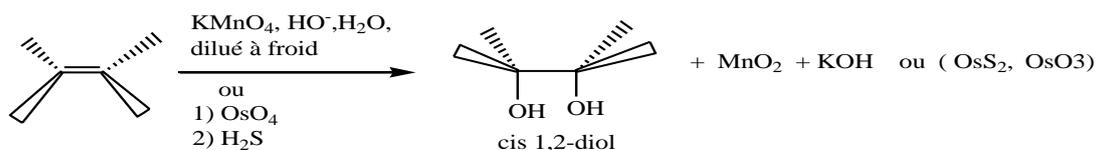
En milieu basique

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.

Exp:



7-2-3. Formation de cis 1,2-diols (syn1, 2-dihydroxylation)

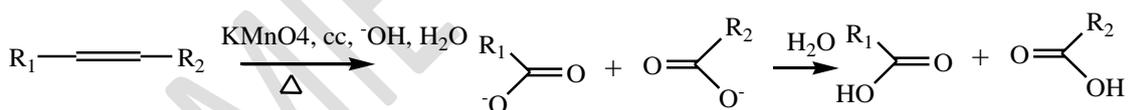


Cette formation peut avoir lieu en présence soit de d'osmium (OsO_4) en présence de H_2S ou par le permanganate de potassium (KMnO_4) au milieu basique dilué à froid qui constitue le teste de **Baeyer**

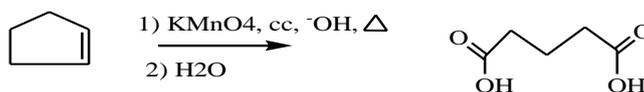
7-3. oxydation par coupure de la double liaison (clivage oxydatif)

7-3-1. 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), la double liaison est coupée.



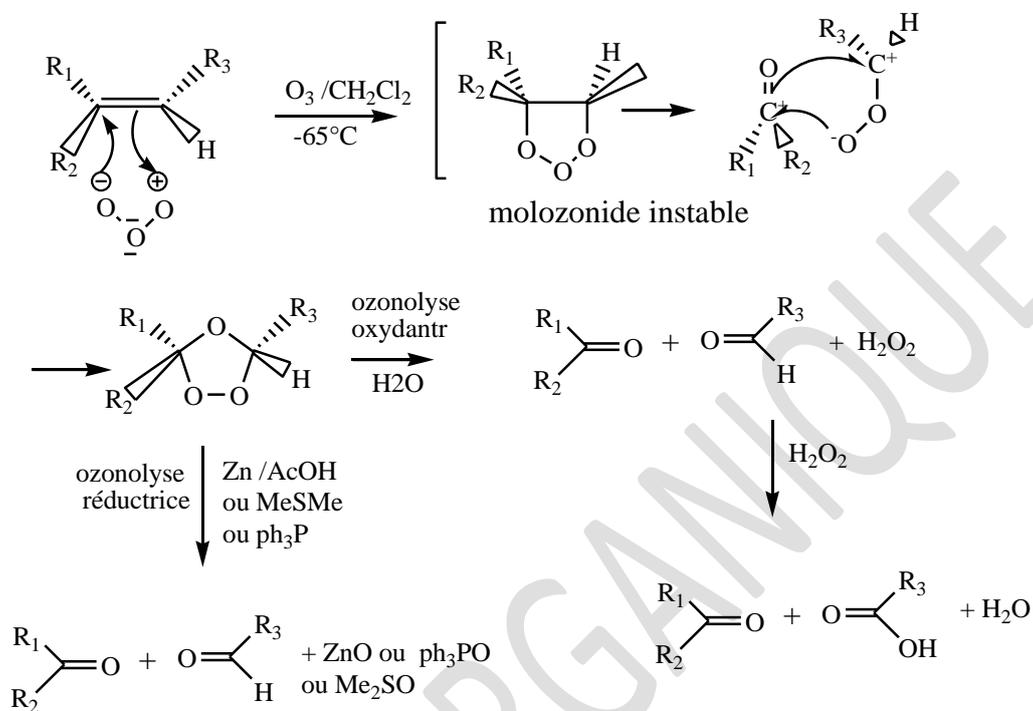
Exp:



7-3-2. Par ozonolyse

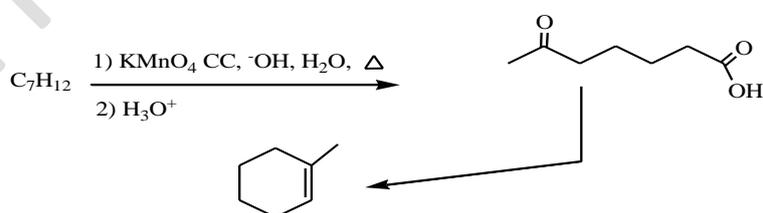
L'ozone O_3 donne des cycloaddition. Les alcènes sont clivés et oxydés par l'ozone. A fin d'éviter l'oxydation de l'aldéhyde en acide carboxylique par le peroxyde

d'hydrogène (H_2O_2) formé dans le milieu on utilise un réducteur comme le Zn dans l'acide acétique ou le diméthylsulfure $(CH_3)_2S$ ou encore le triphénylphosphine ph_3P

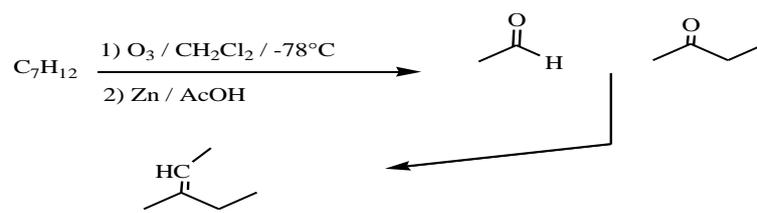


L'ozonolyse peut être utilisée pour déterminer la position d'une double liaison dans molécule (de même que $KMnO_4$).

Exp 1:



Exp 2:



CHIMIE ORGANIQUE

Les alcynes

1. 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 ($H-C\equiv C-H$).

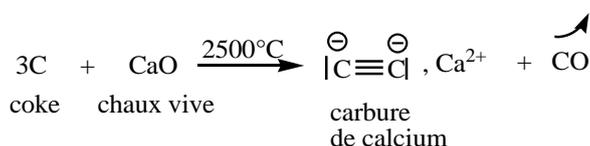
On distingue les alcynes substitués qui sont sous la forme $R-C\equiv C-R'$ avec (R et $R' \neq H$).

Alors que les alcynes vrais sous la forme $H-C\equiv C-R'$ avec ($R' =$ ou $\neq H$).

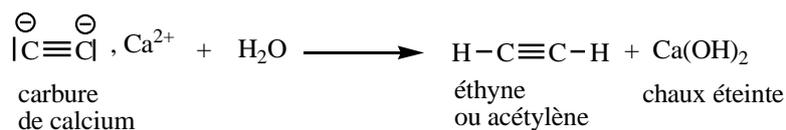
Les alcynes sont peu polaire, insoluble dans l'eau, mais soluble dans les hydrocarbures.

2. Préparation des alcynes

2-1. 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

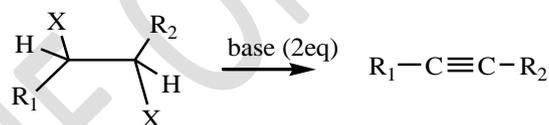


2-2. Par réaction d'élimination

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

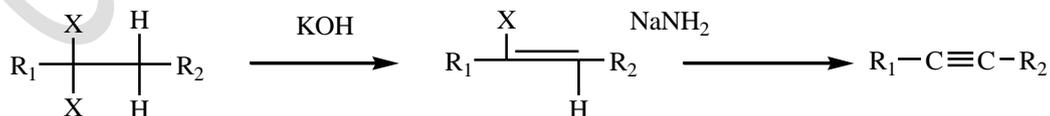
2-2-1. Par double déshydrohalogénéation des halogènes d'alkyles

- Les deux halogènes sont sur les deux carbones voisins (Vic déhalogénés (1,2)).

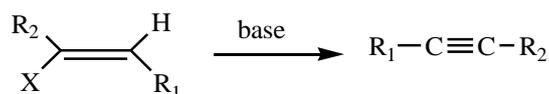


La première base moins forte que la deuxième base.

- Dans le cas où les deux halogènes sont sur le même carbone (gème dihalogéné).

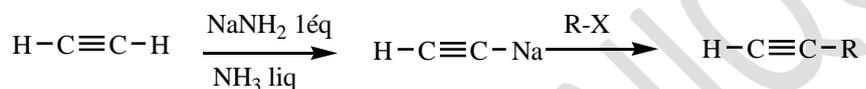


2-2-2. Par déshydrogénation des halogénures d'alcènes



2-3. Par réaction de substitution nucléophile

L'ion alcynure dérivant de l'éthylène est un très bon nucléophile qui permet la synthèse d'alcynes monosubstitués par des réactions de type $\text{S}_{\text{N}}2$ avec un halogénure primaire.



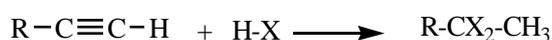
3. Réactivité

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.

3-1. Réactions d'additions électrophiles

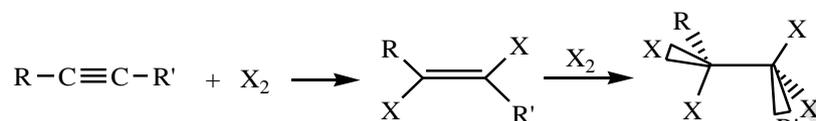
Les règles d'orientation et de stéréochimie appliquées aux alcènes s'applique également pour les alcynes.

3-1-1. Addition d'un hydracide (H-X)

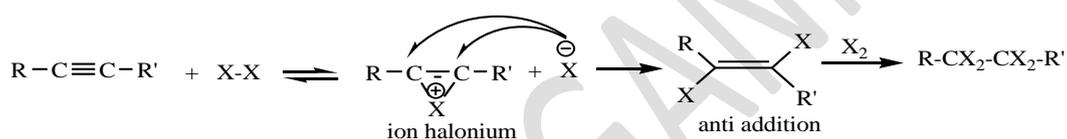


Sur les alcynes on peut ajouter 2 équivalent d'hydracide, de façon à obtenir le produit gèm-dihalogéné. La réaction répond à la règle de Markovnikov.

3-1-2. Addition de dihalogène

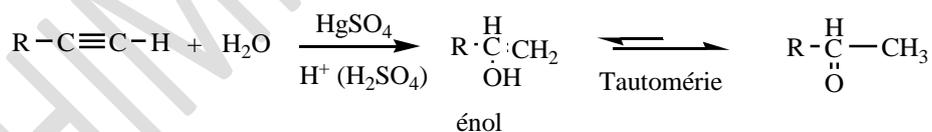


Comme dans le cas des alcènes l'intermédiaire réactionnel est l'ion halonium, l'alcyne peut additionner deux dihalogènes.

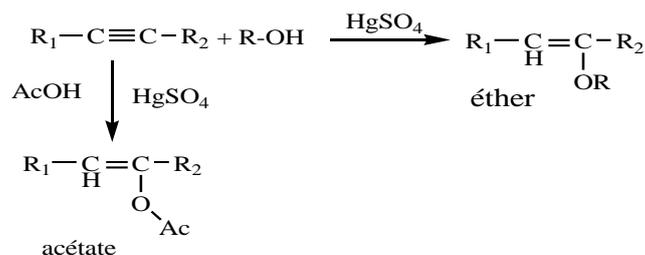


3-1-3 Addition de H₂O, R-OH, AcOH

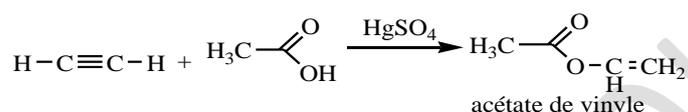
Les réactions d'additions des composés comportant un OH nécessitent la présence de catalyseur de sels mercurique (Hg²⁺).



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

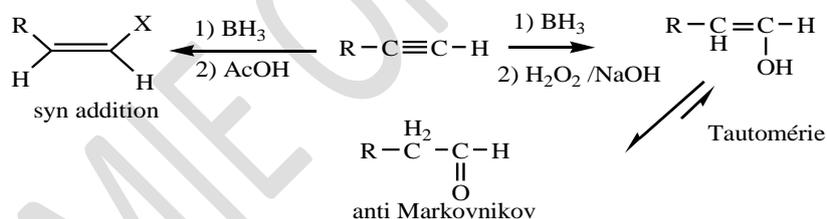


Exp:



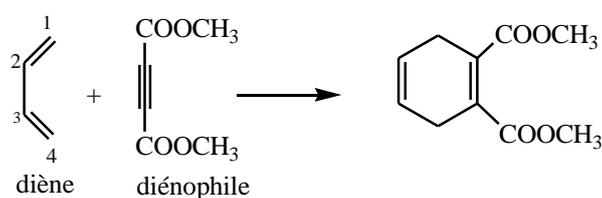
3-1-4. Addition de borane

L'addition de borane suit les mêmes règles de régi 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.



3-1-5. Cycloaddition (réaction de Diels-Alder)

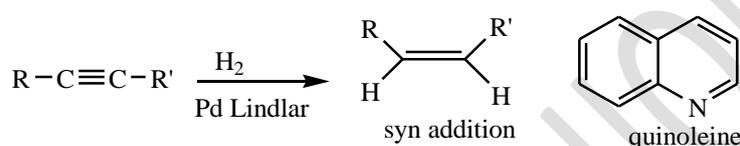
Les alcynes substitués par des groupements attracteurs sont de bons diénophiles. Par contre l'alcyne est un mauvais diène, car il ne peut pas se positionner en conformation *s-cis*. La réaction nécessite une haute température.



4. Hydrogénation

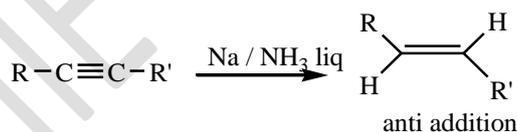
4-1. Hydrogénation catalytique

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.



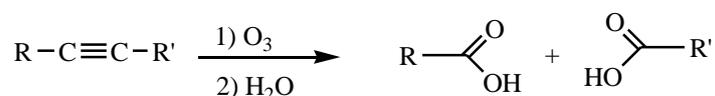
4-2. Hydrogénation chimique

Il est possible d'obtenir un composé éthylénique *e* 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**.

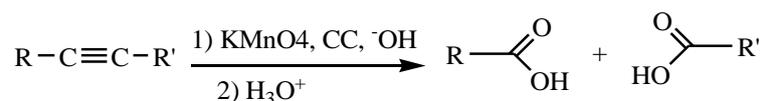


5. Réaction d'oxydation

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

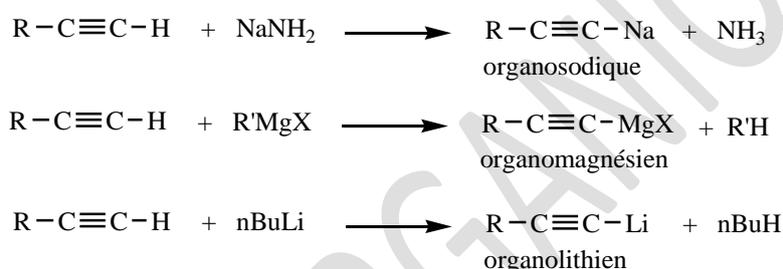


L'oxydation par $K_2Cr_2O_7$ OU $KMnO_4$ donne la même chose.



6. Réactivité des alcynes

Les alcynes vrais réagissent avec les bases fortes comme les organométalliques (RLi , $RMgX$) ou les amidures (comme $NaNH_2$) pour donner des alcynures correspondants.



Ces organométalliques dérivant des alcynes sont des bons nucléophiles.

6-1. Réaction de substitution nucléophile

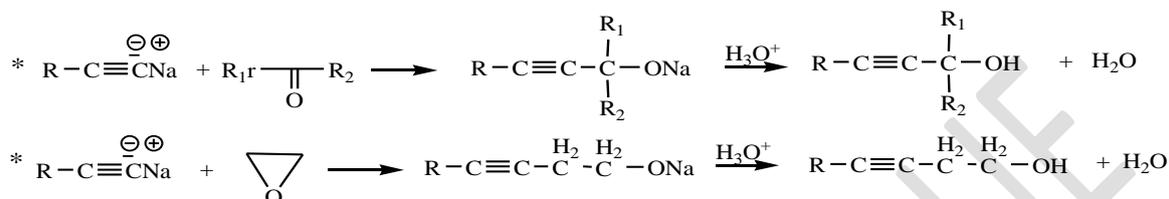
Les ions alcynures sont d'excellents nucléophiles. Leur alkylation est une méthode d'élongation de la chaîne carbonée. Les dérivés halogénés (primaires en particulier) réagissent avec les alcynures selon une substitution nucléophile bimoléculaire (SN_2).



6-2. Réaction d'addition nucléophile

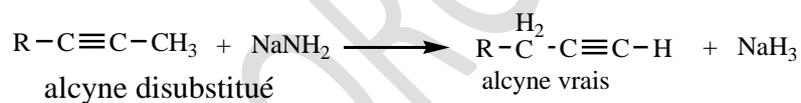
Les alcynures s'additionnent sur les sites électrophiles.

Exp:



7. Déplacement de la triple liaison (isomérisation)

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

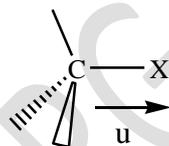


Les dérivés halogénés

1. Généralités

Les dérivés halogénés aussi appelés halogénures d'alkyles sont des composés qui possèdent une liaison carbone-halogène. L'halogène pouvant être le fluor, le chlore, le brome ou l'iode. Plus on descend dans la classification périodique, plus l'atome d'halogène est gros, alors plus la liaison carbone-halogène est faible et donc plus facile à rompre.

La liaison C-X est polarisée selon:

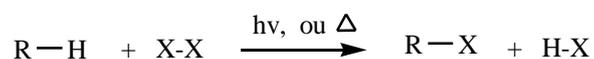


Avec un moment dipolaire non nul.

2. Préparation des dérivés halogénés

2-1. Dérivés monohalogénés

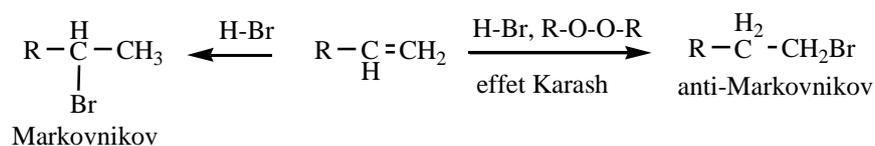
- *A partir des alcanes (R-H)*



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

- **A partir des alcènes**

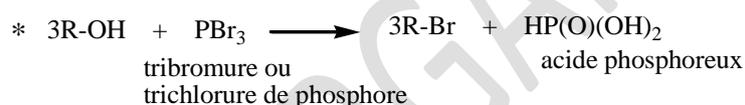
Addition d'un hydracide (H-X) sur un alcène.



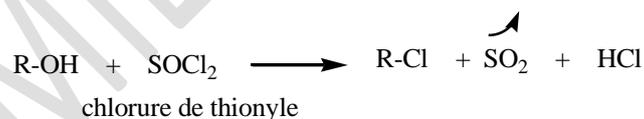
Selon les conditions utilisées, on peut avoir une addition anti-Markovnikov (par voie radicalaire, effet Karash) ou une addition classique.

- **A partir des alcools**

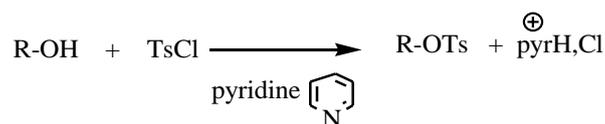
➤ Par action des halogénures des phosphores

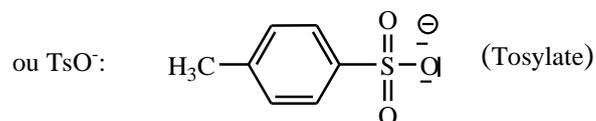
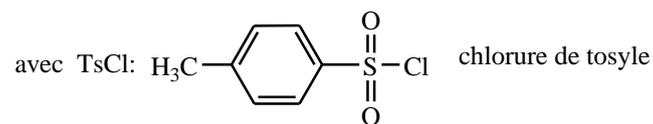


➤ Par action de chlorure de thionyle (SOCl₂)



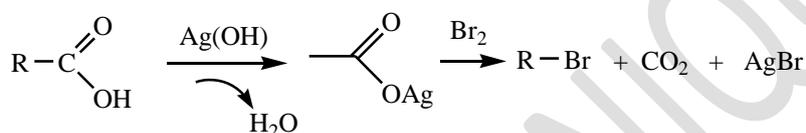
➤ Par activation du groupement hydroxyle





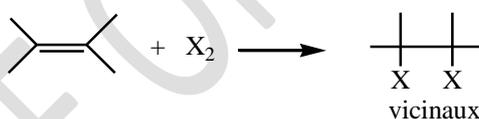
- *A partir d'un acide carboxylique par réaction de HUNSDIECKER*

Il permet de transformer un acide carboxylique en un bromoalcane.

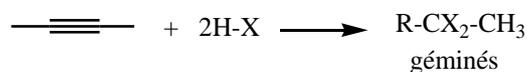


2-2. Dérivés dihalogénés

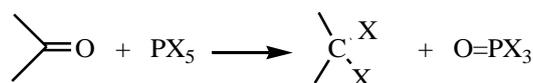
- *A partir des alcènes par action de dihalogène (voir cours alcènes)*



- *A partir des alcynes par action d'un hydracide (voir ch alcynes)*

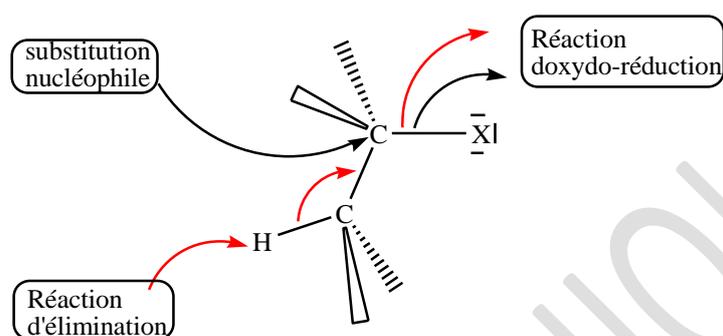


- *A partir des cétones par action des halogénures des phosphores*



3. Réactivité chimique

Les dérivés halogénés se prêtent particulièrement à deux types de réactions: les réactions de substitution et réactions de d'élimination:



Présentation générale de la réactivité des dérivés halogénés

3-1. Réaction de substitution nucléophile (SN)



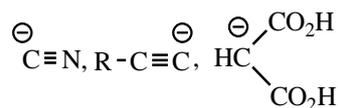
Les réactions de substitutions nucléophiles sont des réactions au cours desquelles on observe la rupture d'une liaison et formation simultanée ou non d'une autre liaison qui peut être C-O, C-S, C-N ou C-C.

Les réactions de substitutions nucléophiles peuvent recouvrir deux mécanismes réactionnels différents conventionnellement désignés par **SN₁** et **SN₂**.

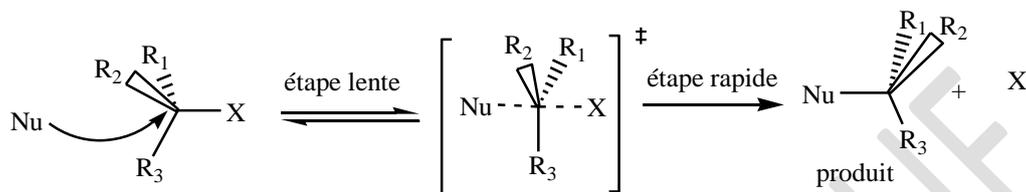
Les substitutions nucléophiles peuvent avoir lieu de façon intermoléculaire.

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

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



3-1-1. Substitution nucléophile bimoléculaires ($\text{S}_{\text{N}}2$)



Dans ce cas le nucléophile approche du côté opposé au groupe partant, et passe par un état de transition. L'attaque du nucléophile et le départ de l'halogène se font simultanément.

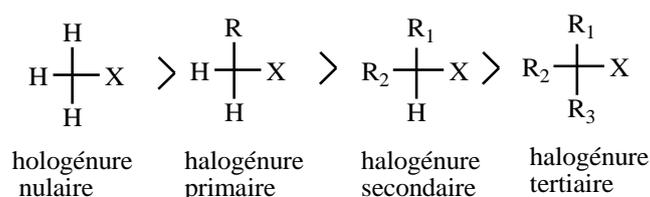
Le produit obtenu avec une inversion de configuration (inversion de Walden). Mais on peut remarquer qu'il existe des situations dans lesquelles on peut avoir la conservation de la configuration absolue.

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

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

Cette vitesse de réaction est fortement influencée par le solvant. Le $\text{S}_{\text{N}}2$ est favorisé par les solvants aprotiques polaires.

La réaction de type $\text{S}_{\text{N}}2$ se fait mieux sur les carbones peu encombrés (les méthyles $\text{H}_3\text{C-X}$) ou les carbones primaires ($\text{R-CH}_2\text{-X}$) que sur les carbones tertiaires ($\text{R}_3\text{C-X}$) très encombrés.

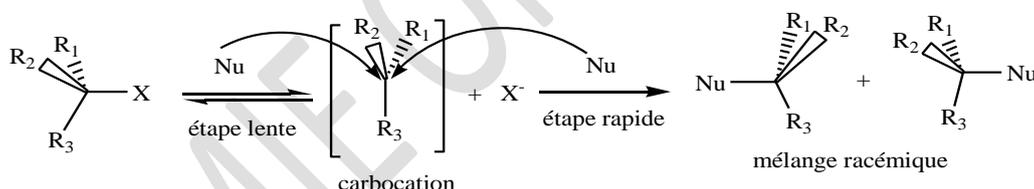


On remarque aussi que la force relative de nucléophile à une influence sur la vitesse de la réaction. Les nucléophiles chargés sont meilleurs que les neutres.

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).

3-1-2. Substitution nucléophile unimoléculaire

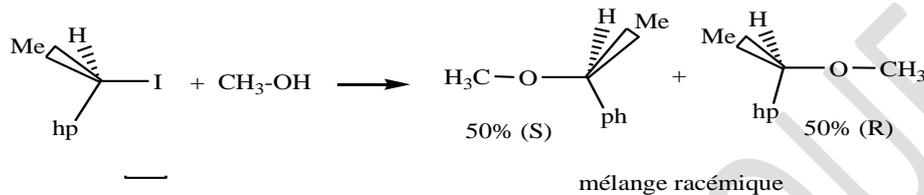


Lors de cette substitution, l'halogène est séparé en deux espèces. D'une part un carbocation qui va réagir avec le nucléophile pour former le produit désiré, d'autre part un ion halogène.

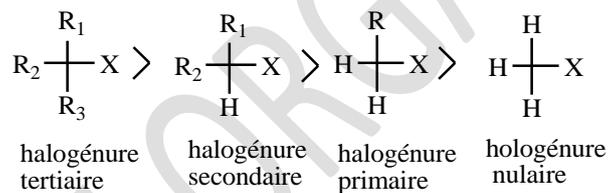
Dans ce type de réaction il n'y a pas de conservation de stéréochimie possible car on passe par un carbocation. Donc si on fait la substitution sur un carbone asymétrique. On forme un mélange racémique.

Les meilleurs solvants sont protiques polaires car ils permettent de solvater l'ion halogène par liaison hydrogène. L'étude cinétique, nous montre que la réaction de type SN_1 est de l'ordre 1 $V = k [R-X]$.

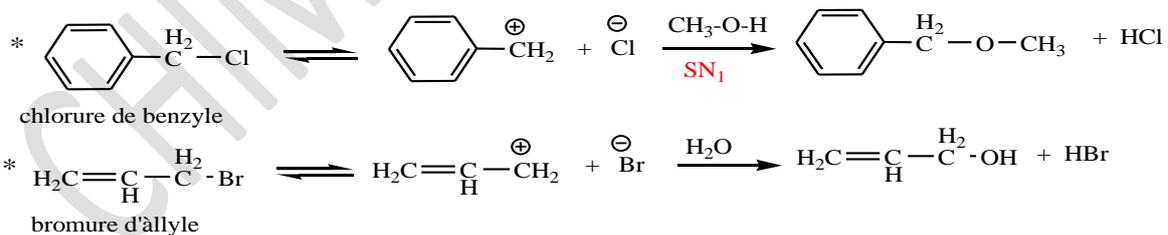
Exp:



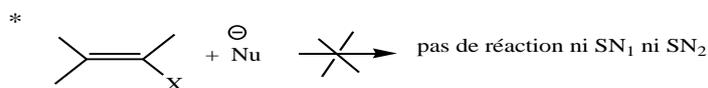
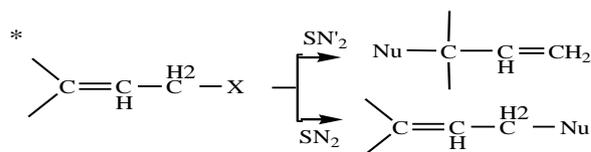
La présence de plusieurs groupes donneurs (+I, +M) sur le carbone a pour conséquence la stabilité du carbocation, ce qui favorise le mécanisme SN_1 .



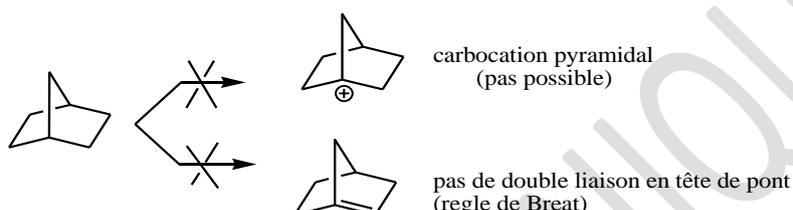
Exemple d'effet mésomère



Pour les composés allyliques la réaction peut s'accompagner d'une réaction de transposition allylique de mécanisme bimoléculaires plus rare, noté SN_2' .



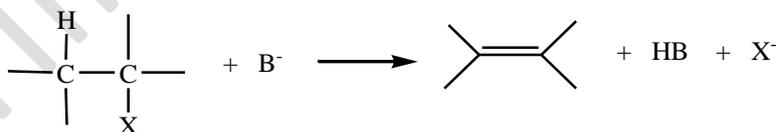
Cas particulier



Dans ce cas la SN₁ est impossible car elle impliquerait le passage par un carbocation pyramidal, or le carbocation se présente sous une forme planaire.

La SN₂ n'est pas possible non plus car le substrat est trop encombré pour espérer une quelconque inversion de Walden.

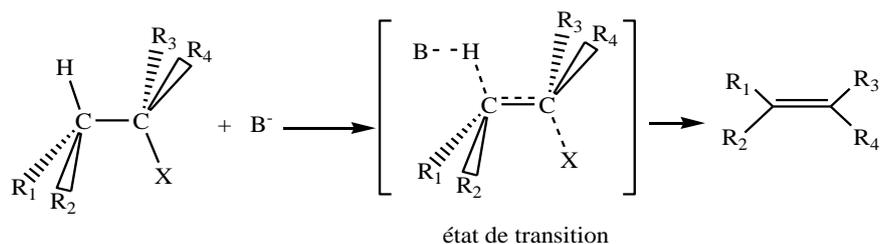
4. Éliminations



Les réactions d'élimination 1,2 (ou β élimination) initiées par les bases à partir des dérivés halogénés produisent des alcènes.

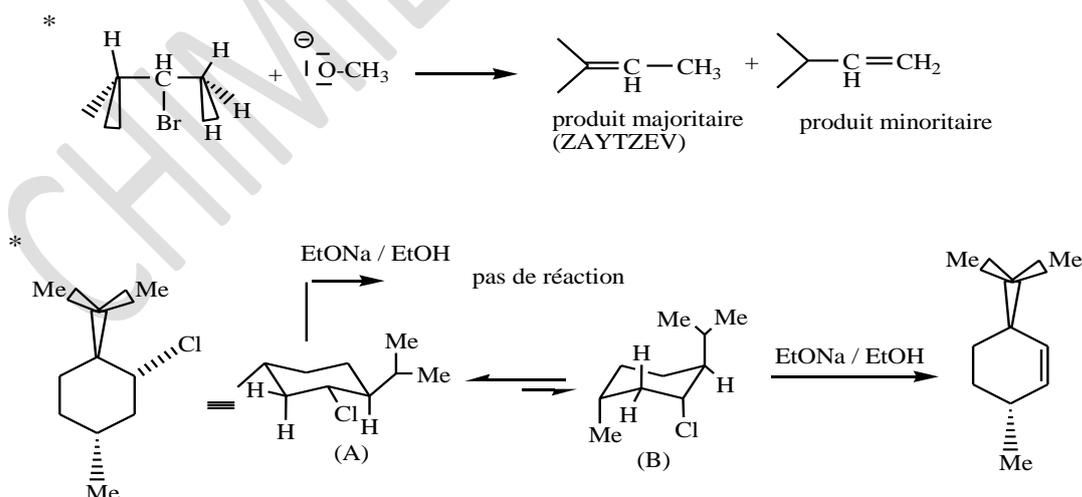
Les bases utilisées sont des bases fortes et peu nucléophiles. Les alcools et les amidures sont souvent utilisés.

4-1. Élimination bimoléculaires (E₂)



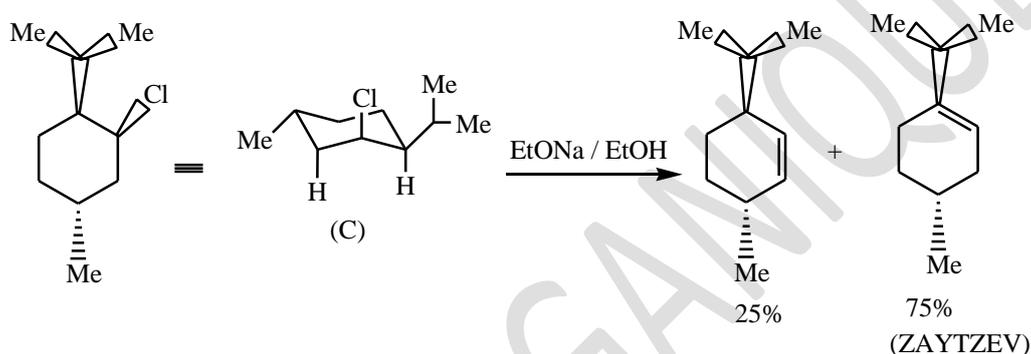
Elle fait intervenir une seule étape au cours de laquelle la formation de la double liaison C=C et la rupture des liaisons C-H et C-X s'effectuent de manière simultanée. L'élimination E₂ est anti coplanaire (H et X doivent se trouver en anti). Les liaisons impliquées dans le mécanisme d'élimination doivent 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 **ZAYTZEV**) qui est le plus stable thermodynamiquement, ayant de préférence la configuration E si la stéréochimie de la réaction E₂ le permet.

Exp 1 et 2:



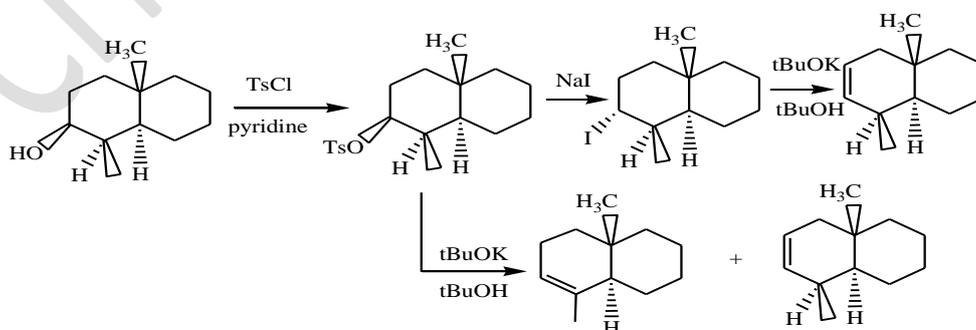
Bien que le conformère A soit le plus stable (pas d'interaction entre les groupements volumineux car ils sont en position équatoriale) seul le conformère B pourrait donner la réaction la réaction d'élimination car H et Cl sont anti coplanaires. Or l'équilibre est déplacé vers le conformère A. Cette réaction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

Exp 3:



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

Exp 4: élimination régiosélective



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

Remarque:

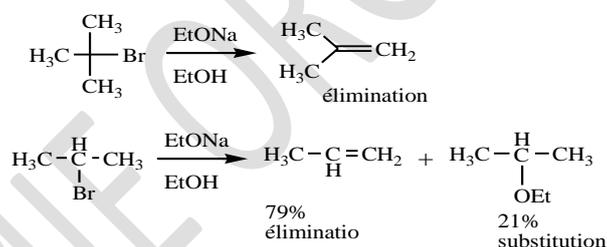
*La vitesse de la réaction est proportionnelle aux concentrations des deux réactifs. C'est une réaction de deuxième ordre (bimoléculaire).

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

*Pour promouvoir les éliminations E_2 on utilise des bases fortes et peu nucléophiles (NaH , OH^- , RO^- ,

NH_2^-)

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

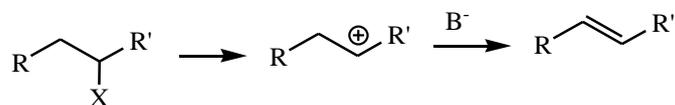


*Il ne faut pas utiliser de solvant trop protique de façon à laisser à la base pleine capacité d'action.

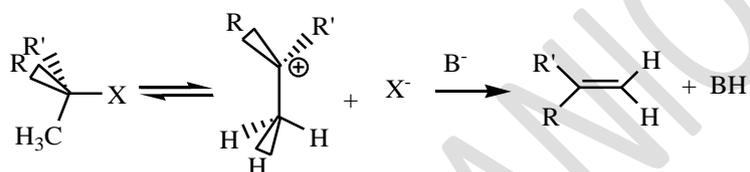
5. Élimination monomoléculaire (E_1)

Le mécanisme peut passer par

*Le carbocation, donc le réarrangement est possible. Dans ce cas le mécanisme de la réaction fait intervenir une première étape cinétiquement déterminante identique à celle qu'on observe dans le mécanisme de S_N1 .

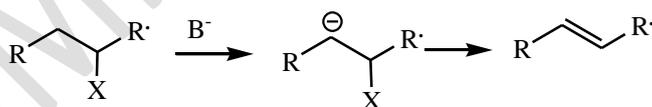


La réaction n'est pas stéréosélective. La libre rotation autour de la liaison C-C dans le carbocation détermine l'obtention de deux dérivés éthyléniques.

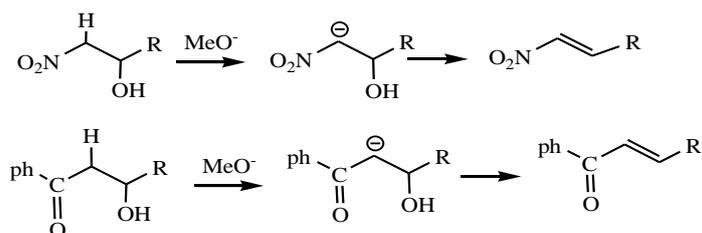


Dans ce cas la vitesse de la réaction ne dépend que de la concentration de dérivé halogéné (substrat). C'est une réaction de 1^{ier} ordre $V = k [\text{R-X}]$

*Le carbanion:



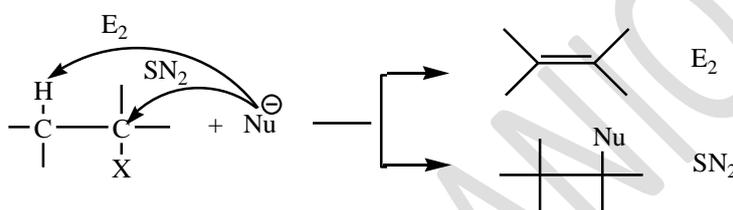
Exp:



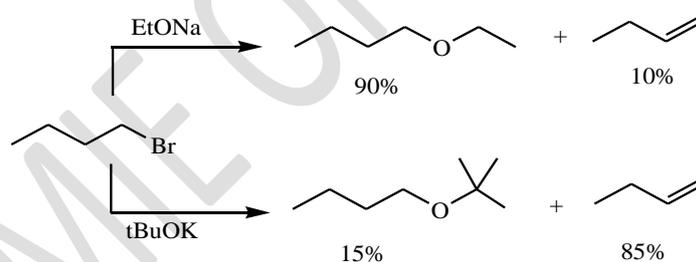
6. Compétition entre réaction de substitution nucléophile et réaction d'élimination

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.

6-1. Compétition entre SN_2 et E_2



Exp:



La substitution nucléophile (SN_2) est défavorisée lorsque le nucléophile (ici alcoolate) devient plus basique et plus encombré.

*Les substrats primaire favorise SN_2 ;

*Les nucléophiles polarisables favorisent SN_2 ;

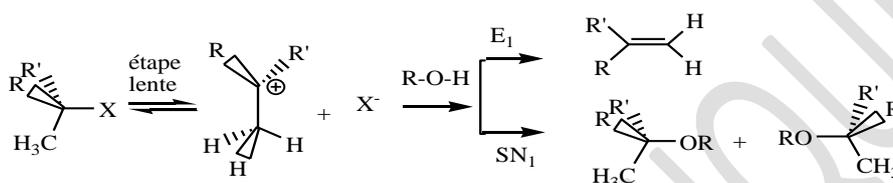
*Les substrats tertiaire favorisent E_2 ;

*Les bases fortes stériquement encombrées favorisent E_2 ;

*Les températures élevées favorisent E_2 .

6-2. Compétition entre E_1 et SN_1

L'élimination E_1 est toujours en compétition avec la substitution SN_1 . Les facteurs qui influencent l'un ou l'autre des deux mécanismes sont assez semblables à ceux qui interviennent pour déterminer le rapport SN_2 / E_2 .



*Une élévation de la température favorise E_1 ;

+Une augmentation de la force de la base favorise E_1 .

Les solvants

Le solvant est le liquide dans lequel se déroule une réaction chimique. Il est souvent indispensable, servant de support à la réaction chimique. Les réactions sans solvant, en plein développement restent encore assez peu courantes. Chaque solvant a des caractéristiques différentes. Ces caractéristiques sont les conséquences de la structure des molécules qui le compose. Le solvant est caractérisé par deux propriétés importantes:

- Son pouvoir ionisant relié à son moment dipolaire μ ;
- Son pouvoir dissociant relié à sa constante diélectrique ϵ .

L'action d'un solvant sur une entité A-B peut se traduire par la réaction globale:



K_i : constante d'ionisation

K_d : constante de dissociation

Le solvant est un facteur de réaction important.

Le déroulement des réactions ioniques dépend de la nature du solvant utilisé.

Classification des solvants

On distingue deux groupes de solvants:

1. Les solvants protiques polaires

Les solvants protiques sont de formule générale $\Sigma Z-H$ où Z est un hétéroatome (N, O, S, etc...). Parmi les solvants protiques on trouve l'eau, les alcools, les thiols, les acides carboxyliques, les amines primaires et secondaires...

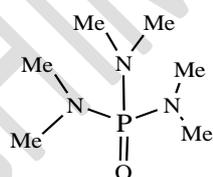
Ils sont capables de former des liaisons hydrogène. Ce sont des solvants à la fois ionisants et dissociant (ϵ élevée). Leur pouvoir ionisant et leur assistance au départ de nucléofuge par des liaisons hydrogène impliquent leurs utilisation comme solvants dans les réactions SN_1 .

2. Les solvants aprotique qui se divisent en deux catégories

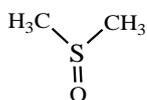
**Solvants aprotiques polaires*

Les solvants aprotiques polaires ne forment pas de liaisons hydrogène. Ils ne solvatent pas les anions, ce qui favorises SN_2 .

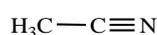
Exp:



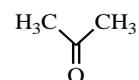
Hexaméthylphosphotriamide
(HMPT)



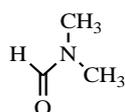
Diméthylsulfoxyde
(DMSO)



Acétonitrile



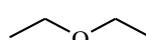
Acétone



Diméthylformamide



Tetrahydrofurane
(THF)



diéthyléther



Pyridine

****Solvants aprotique non polaires ($\mu = 0$)***

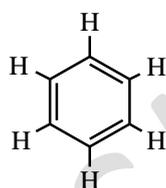
Les solvants aprotiques non polaires de moment dipolaire nul sont pratiquement inertes. On trouve parmi ces solvants les hydrocarbures saturés, les alcènes, CCl_4 , le benzène, éther de pétrole, etc...

CHIMIE ORGANIQUE

Les hydrocarbures aromatiques

1. Introduction

L'hydrocarbure aromatique ou arène est un composé dont la structure moléculaire comprend un cycle 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

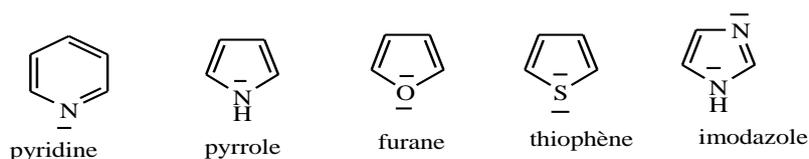


L'aromaticité d'après la règle de Huckel c'est que : un composé est aromatique si :

- 1) Il est monocyclique;
- 2) possède $4n+2$ électrons π ($n = 1, 2, 3\dots$);
- 3) il est plan

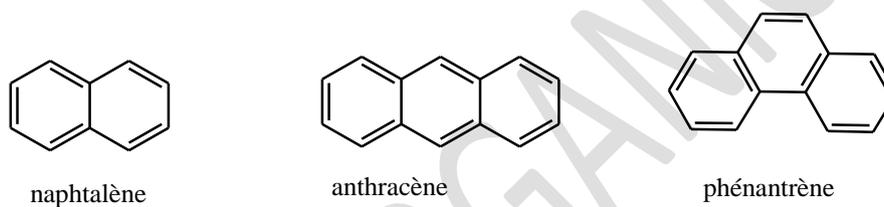
Comme on peut avoir des composés aromatiques hétérocycliques. C'est-à-dire ils possèdent un ou plusieurs hétéroatomes à l'intérieur d'un cycle d'atomes de carbone.

Exp:



Ainsi on peut avoir des composés aromatique polycycliques dans ce cas la règle de Huckel ne s'applique pas à ces hydrocarbures.

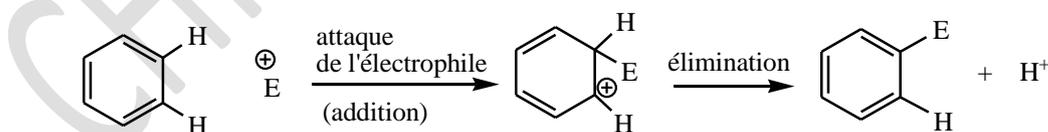
Exp:



2. Réactivité

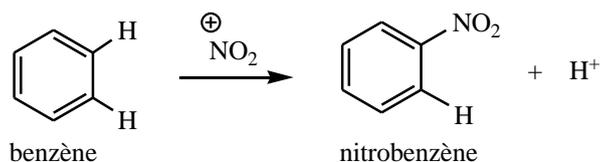
2-1. Réaction de substitution électrophile aromatique

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

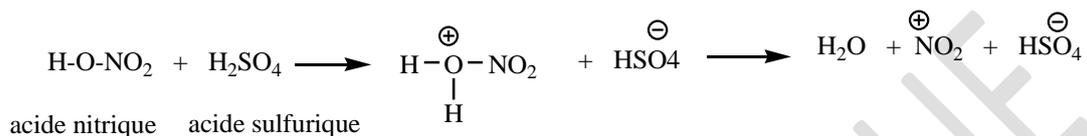


L'électrophile E^+ peut être NO_2^+ , HSO_3^+ , X^+ , R^+ , $R-C^+=O$.

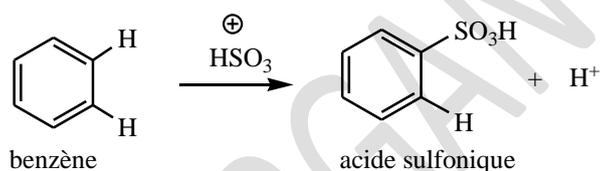
*Si $E^+ = NO_2^+$ (ion nitronium) on dit qu'on a une nitration



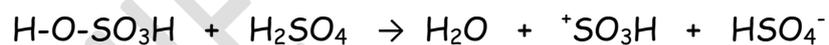
Avec NO_2^+ est obtenu à partir de la réaction



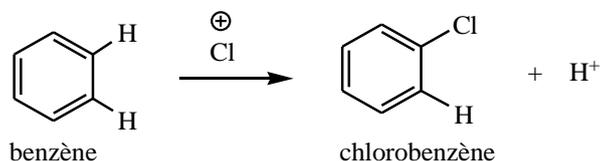
* Si $\text{E}^+ = \text{HSO}_3^+$: sulfonation



Pour obtenir HSO_3^+



* Si $\text{E}^+ = \text{X}^+$ [(x = Cl, Br) (halogène)] réaction d'halogénéation

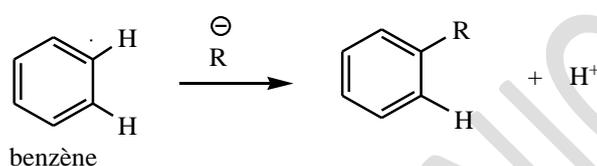


Pour avoir X^+ exp Cl^+

$\text{Cl-Cl} + \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{Cl}^+ + \text{Cl-AlCl}_3$ avec AlCl_3 c'est un acide de Lewis utilisé comme catalyseur. On peut avoir d'autres acides de Lewis à savoir FeBr_3 , ZnCl_2 , AlBr_3 .

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 I^+-Cl^- . Alors que la fluoration n'est pas possible directement car le difluore détruit la molécule organique.

*Si $E^+ = R^+$ c'est une réaction d'alkylation



On peut obtenir R^+ par les réactions suivantes:

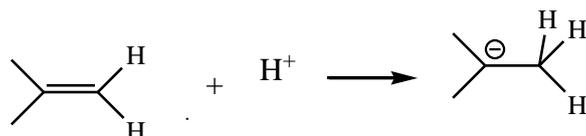


On peut aussi obtenir un carbocation par

✓ protonation d'un alcool.

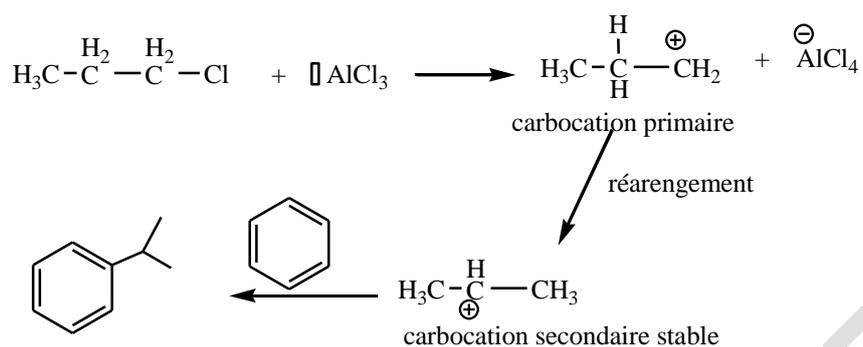


✓ protonation d'une double liaison



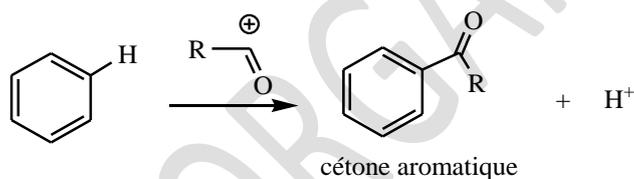
Dans ce cas le carbocation formé doit être stable

Exp:

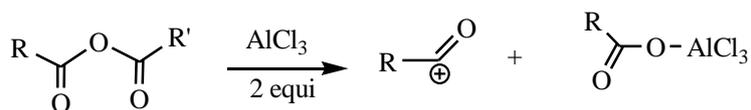
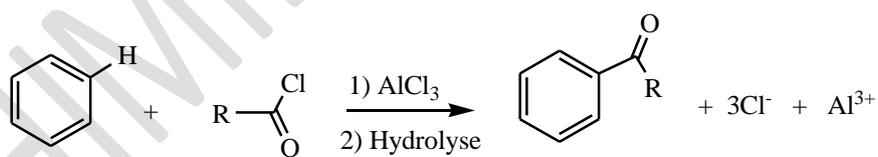


On obtient la chaîne latérale ramifiée plus stable

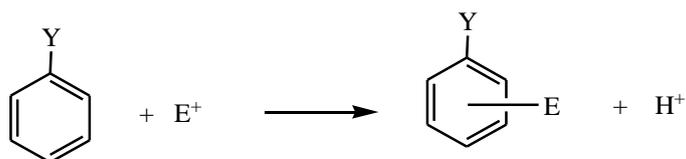
*Si $\text{E}^+ = \text{R}-\overset{\oplus}{\text{C}}=\text{O}$: acylation. Par acylation de Friedel et kraft



Exp:



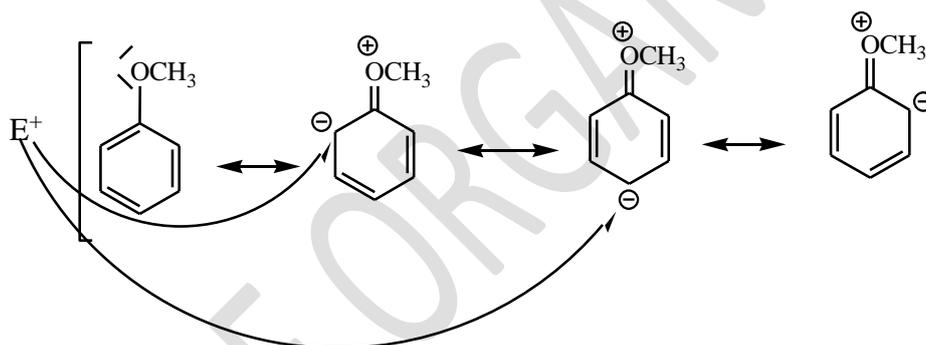
2-2. Orientation des réactions de substitutions sur un noyau monosubstitué



L'orientation de la substitution dépend de la nature du groupement y déjà existant.

*Si y donneur d'électron la réaction est orientée en ortho et para. Dans ce cas y est activant du noyau phényle.

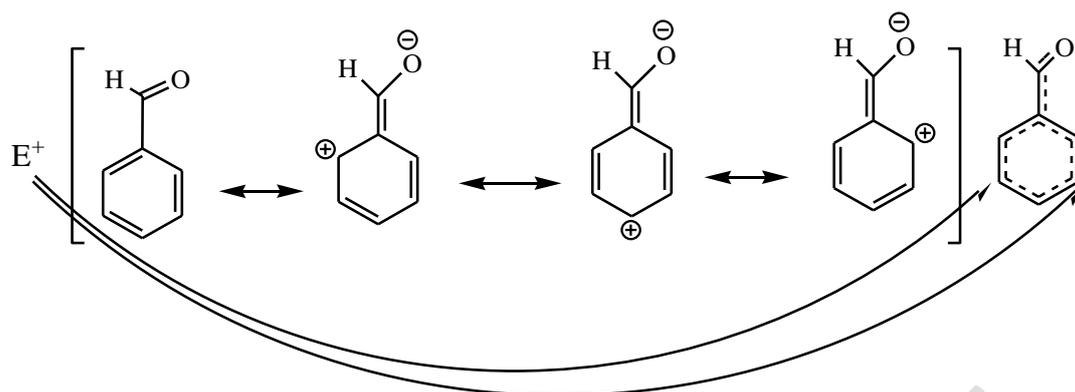
Exp:



Exemple de y :

- Activants forts: $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$, OH , $-OR$. (effet +M)
- Activants faibles: Alkyles (effet +I).

*Si y est attracteur d'électrons la réaction se fait en méta.



E^+ réagit sur le carbone moins pauvre en e^- .

Exemple de γ attracteur:

désactivants forts: $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, COR , $-\text{SO}_3\text{H}$, CN (effet $-M$)

: $-\text{CF}_3$, $-\text{NR}_3$ (effet $-I$)

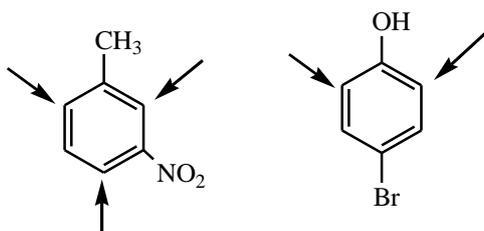
Remarque:

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.

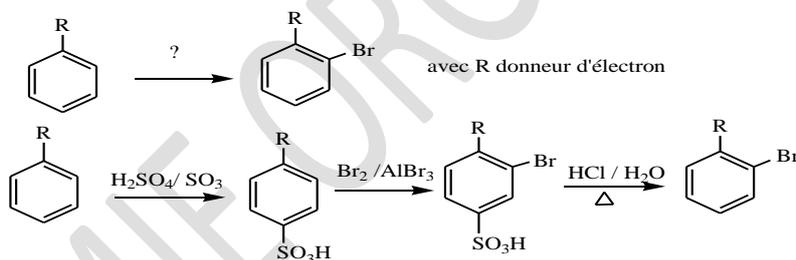
Exp:



2) Protection de site

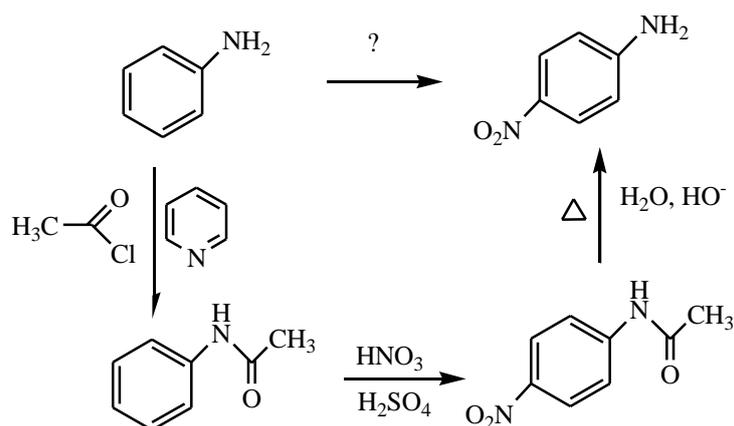
On peut protéger une position sur laquelle on souhaite éviter une substitution en y, fixant par exemple un groupe $-SO_3H$ que l'on peut ensuite enlever par chauffage en présence de vapeur d'eau.

Exp:



3) 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'acétyle ou l'anhydride d'acide acétique en présence de la pyridine.

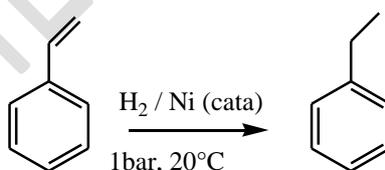


3. Hydrogénation

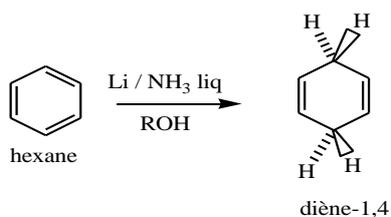
L'hydrogénation d'un noyau aromatique nécessite la présence d'un catalyseur (Pt ou Ni).



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

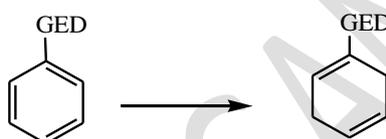


Comme on peut avoir l'hydrogénation chimique par réaction de Birch. Cette réaction se fait en présence d'un métal alcalin (Li, Na,...) dissous dans l'ammoniac (NH_3) ou une amine en présence d'alcool (donneur de proton).

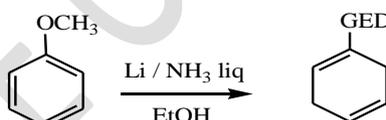


La régi sélectivité de la réaction de Birch sur le benzène substitué dépend de la nature du groupement (*GED*: groupement électro donneur ou (*GEA*: groupement électro attracteur).

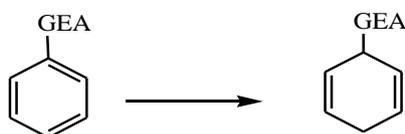
Les *GED* favorisent la réaction en position ortho et méta (-R, -OR, -NR₂, -SR, -PR₂, -CH₂OH).



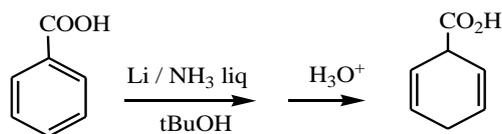
Exp:



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



Exp:

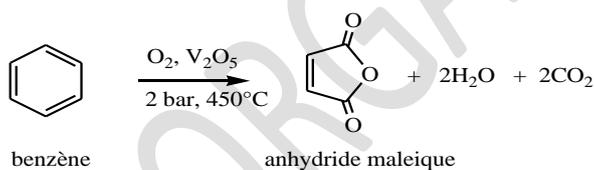


4. Oxydation

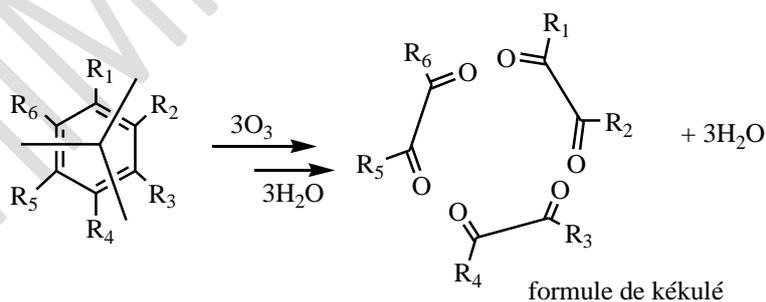
4-1. Oxydation du cycle benzénique

Le benzène résiste aux oxydants usuels (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, etc...). Par contre en présence de O_2 ou O_3 on peut avoir l'oxydation de benzène

Exp 1:



Exp 2:

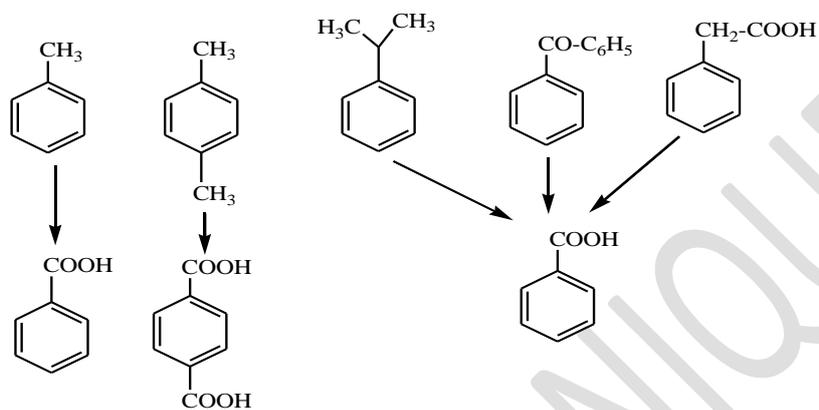


4-2. Réaction d'oxydation sur les chaînes latérales

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

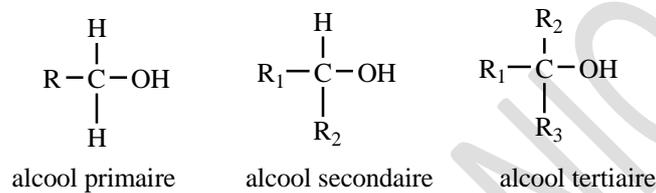
forme et sa longueur. La coupure de la chaîne carbonée s'effectue sur le carbone en a du cycle

Exp:



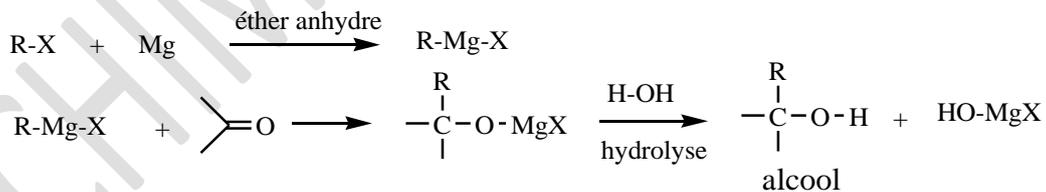
Les alcools

On appelle alcool un composé dans lequel un groupe caractéristique hydroxyle (OH) est lié à un atome de carbone saturé (Sp^3). La nature (primaire, secondaire ou tertiaire) du carbone auquel est lié le groupement hydroxyle (OH), permet de différencier trois classes d'alcools.



1. Préparation

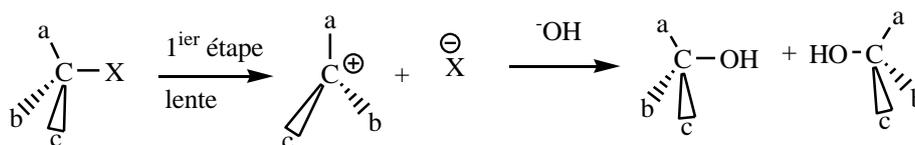
- ✓ A partir des alcènes Hydratation en présence de H_2SO_4 .
- ✓ Hydroboration des alcènes, mais d'une façon anti Markovnikov.
- ✓ Par action d'un organomagnésien sur un composé carbonylé ($C=O$) (aldéhydes et cétones).



- ✓ A partir des dérivés halogénés (R-X) : Hydrolyse en présence de la base NaOH.

On peut écrire deux mécanismes qui se différencient par la façon dont se rompent et se forment les liaisons dans le temps.

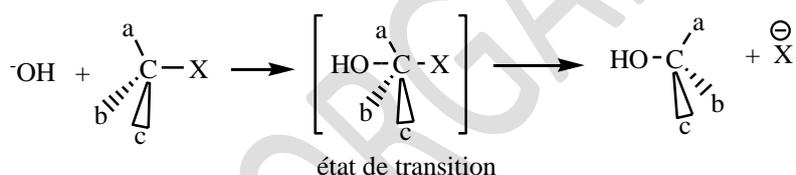
Mécanisme A: dans le quel il ya coupure de R-X puis formation de carbocation R⁺.



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. Le mécanisme est de type SN₁.

Mécanisme B: La coupure de (C-X) et la formation de (C-OH) se font au même temps.



-Dans ce mécanisme la réaction se fait en une seule étape ;

-On aura une inversion de configuration ;

-la vitesse de la réaction dépend de la concentration de [OH⁻] et de [R-X].

$$V = k [\text{OH}^-] [\text{R-X}].$$

Le mécanisme est de type SN₂, qu'on peut rencontrer surtout dans les halogénures primaires.

Mais, si (a, b, c) sont volumineux, le mécanisme sera défavorisé par les gênes stériques.

✓ Réduction des composés carbonyles (C=O)

On utilise comme réducteur

*LiAlH₄ c'est un réducteur fort avec la réaction ce fait dans l'éther

*NaBH₄ réducteur doux (réaction dans Et-OH)

*H₂ en présence de catalyseur Ni à t = 50°C et sous la pression de 70 à 150 atm.

*Na ou Zn (métal) avec le solvant (Et-OH).

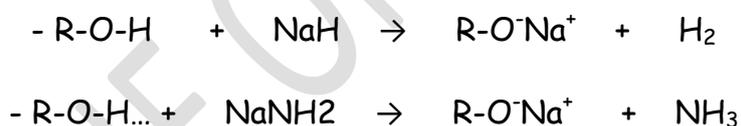
✓ Réduction des acides carboxyliques et les esters dans ces cas on utilise un réducteur fort (LiAlH₄)

2. Propriétés chimiques

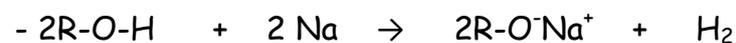
2-1. Propriétés acido-basique des alcools

Les alcools sont des acides très faibles pka = 16 à 19.

Les alcoolates (R-O⁻) sont formés par l'action d'une base forte comme:

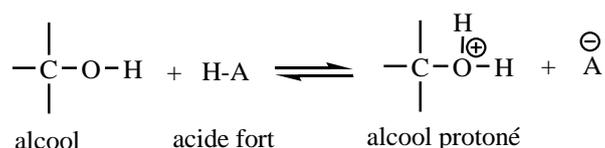


Les alcools peuvent être également obtenus par l'action du sodium (Na) métallique sur les l'alcool.



Les doublets d'électrons libres de l'oxygène lui procurent un caractère basique ou nucléophile.

En présence d'acide fort, les alcools agissent comme des bases et captent des protons:

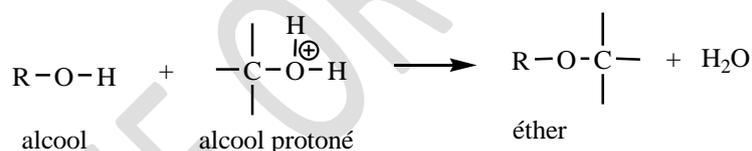


La protonation de l'alcool transforme un mauvais groupe partant (OH^-) en meilleur (H_2O). Le carbone sera susceptible à des attaques nucléophile et selon la classe de l'alcool, des réactions de substitution nucléophiles deviennent possibles (SN_1 ou SN_2).

2-2. Propriétés nucléophile des alcools et des alcoolates

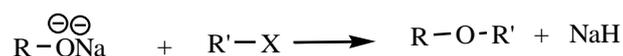
2-2-1. Préparation des éthers

*Les alcools étant des nucléophiles, ils peuvent réagir sur les alcools protonés pour conduire à des éthers.



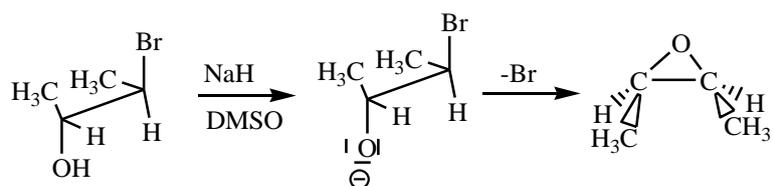
*Réaction de Williamson intermoléculaire

Les alcoolates peu encombrés sont de bons nucléophiles et peuvent réagir selon une réaction SN_2 sur les dérivés halogénés pour former les éthers



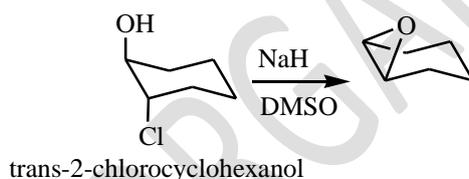
Lorsque le dérivé halogéné est secondaire ou tertiaire, on observe préférentiellement la réaction compétitive d'élimination plutôt que la

Exp:



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.

Exp:

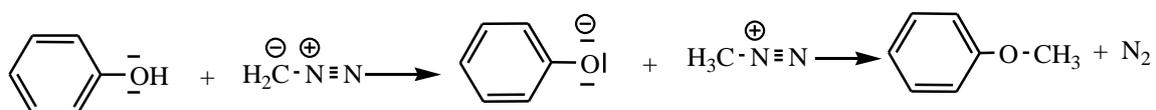


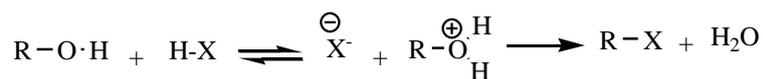
*Réaction avec diazométhane (CH_2N_2)

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



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

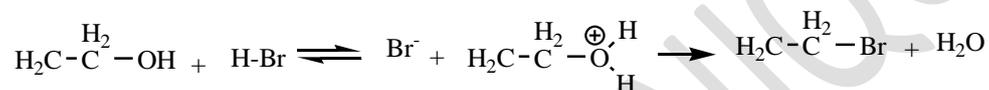




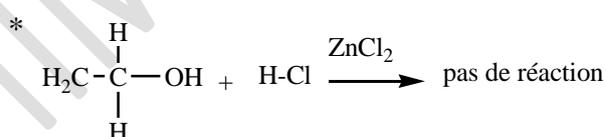
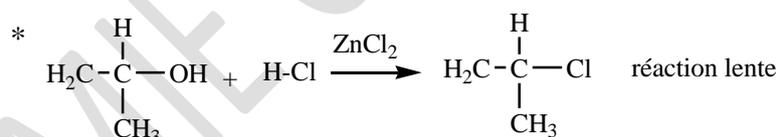
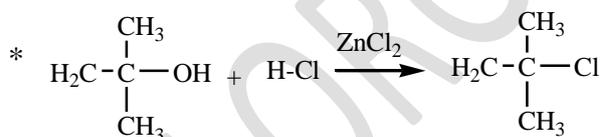
Suivant la nature de R, on peut envisager deux mécanismes SN₁ ou SN₂.

Pour les alcools tertiaires et secondaires on aura le mécanisme SN₁. Alors pour les alcools primaires réagissent le mécanisme SN₂.

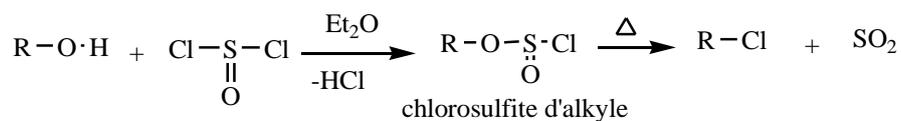
Exp 1: Préparation de dérivés bromés



Exp 2: préparation des dérivés chlorés

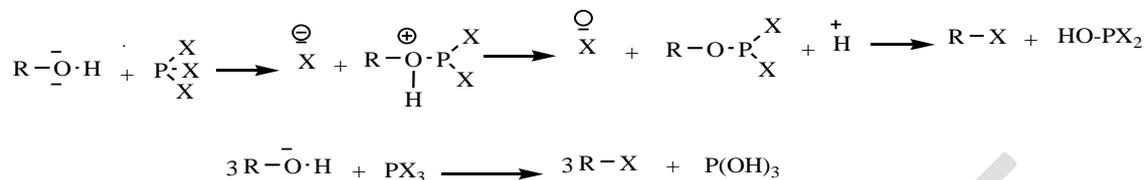


*Chlorure de thionyle SOCl₂ (Réactif inorganique)



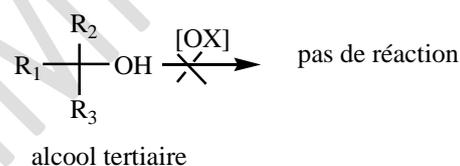
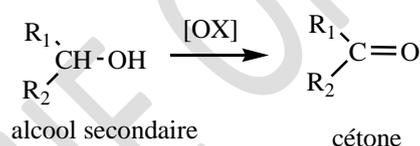
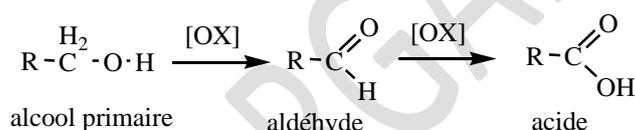
*D'autres réactifs inorganiques: PCl_3 , PCl_5 , PBr_3 ou SOCl_2

Les alcools primaires et secondaires (moins facile), peuvent être halogénés selon un mécanisme $\text{S}_{\text{N}}2$ par des halogénures de phosphore.



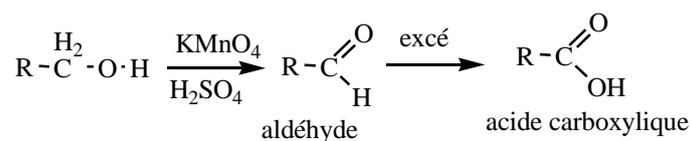
4. Oxydation des alcools

Pour que la réaction ait lieu, il faut que le carbone portant le groupe OH soit primaire ou secondaire.



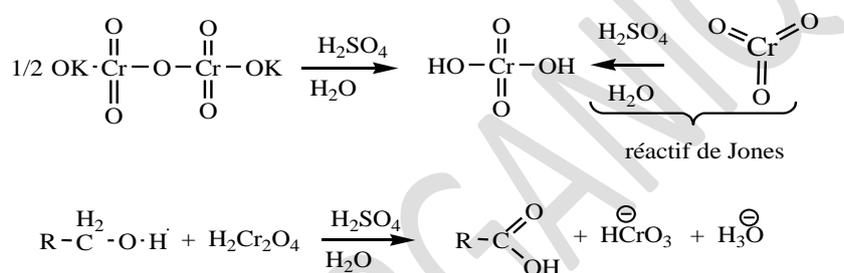
*Oxydation par le permanganate de potassium (KMnO_4)

Le permanganate de potassium est un oxydant puissant, peu sélective et oxyde d'autres fonctions.

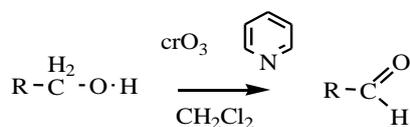


*Oxydation par les dérivés de chrome

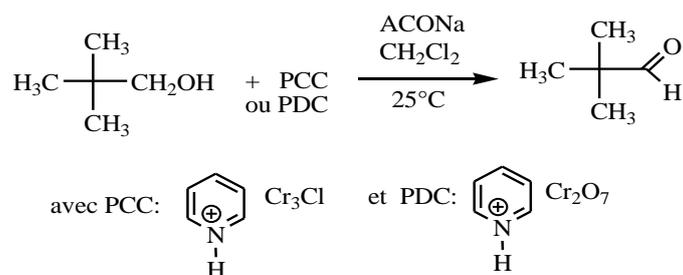
+ L'acide chromique H_2CrO_4 qui est formé in situ par action de l'acide sulfurique sur le dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ou sur l'anhydride chromique (CrO_3)



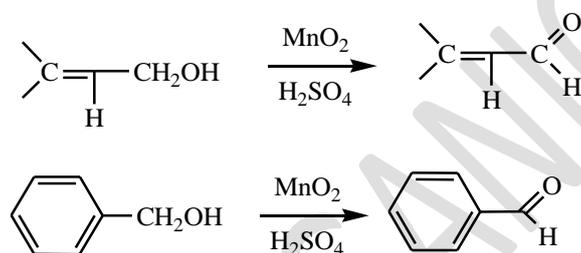
Mais pour s'arrêter au stade aldéhyde on opère dans des conditions douces en utilisant le réactif de Collins ou de Sarette (CrO_3 , pyridine dans le dichlorométhane)



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).



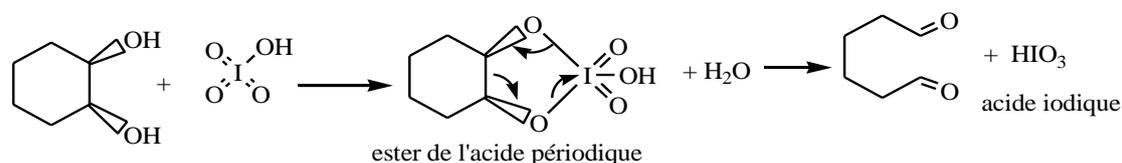
Ainsi on peut avoir l'oxydation des alcools allyliques et benzylique par l'oxydant doux MnO_2 .



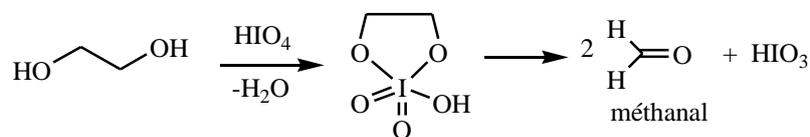
4-2 Oxydation des diols 1,2

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)

Exp:

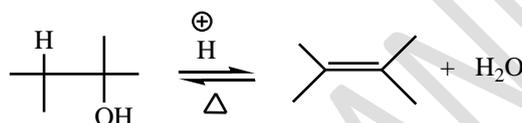


Exp: La coupure de l'éthane-1,2-diol (éthylène glycol) en méthanal



5. Déshydratation des alcools

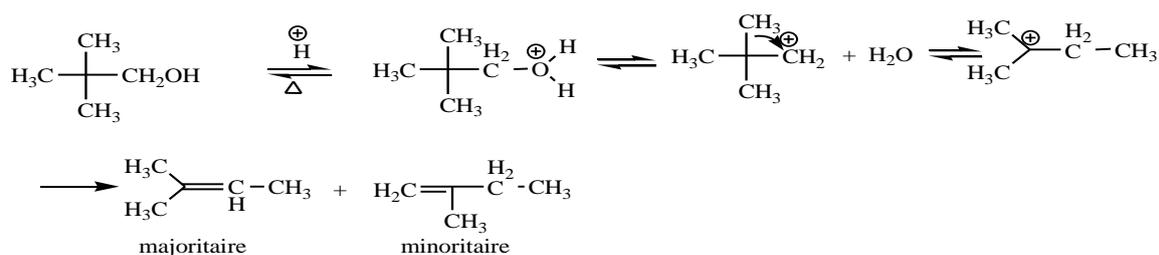
5-1. Déshydratation intramoléculaire (formation des alcènes)



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

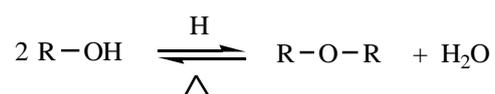
Le chauffage des alcools en milieu acide concentré (H_2SO_4 ou milieu H_3PO_4) produit des dérivés éthyléniques par élimination d'une molécule d'eau. On peut également les acides de Lewis tels que AlCl_3 , ZnCl_2 ou BF_3 comme catalyseur de déshydratation. La réaction est d'autant plus facile que la 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 .

Exp:



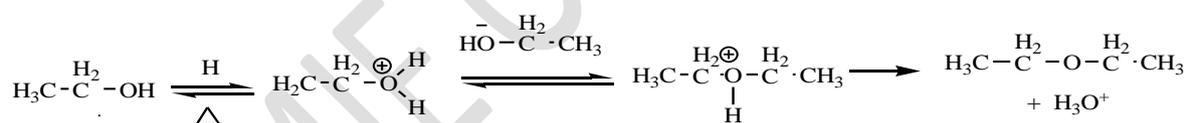
Les éliminations impliquant les alcools sont le plus souvent sous contrôle thermique. On obtient majoritairement à l'équilibre le composé éthylénique le plus stable à savoir le plus substitué (**règle de Zaytzev**)

5-1. Déshydratation intramoléculaire (formation des éthers)

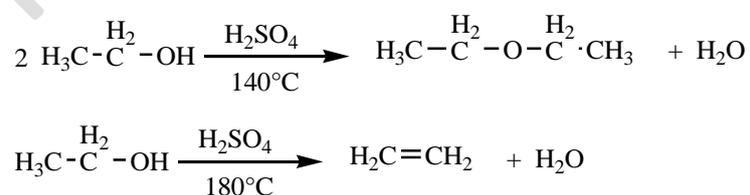


Les éthers symétriques peuvent être synthétisés en milieu acide par élimination d'eau entre deux molécules d'alcools. Les alcools secondaires et tertiaires ont plutôt tendance à subir une élimination E_1 alors que les alcools primaires ont tendance à former un éther.

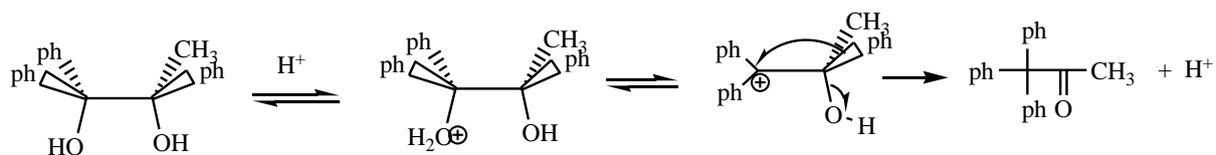
Exp:



Mais la déshydratation intermoléculaire nécessite des conditions plus douces.



5-3. Déshydratation des diols (transposition pinacolique)



Les diols 1,2 se déshydratent en se réarrangeant en aldéhydes ou cétones.

La migration du groupe $\text{ph} > \text{R (alkyle)} > \text{H}$.

Les organométalliques

1. Généralités:

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.

Exp: de caractère ionique



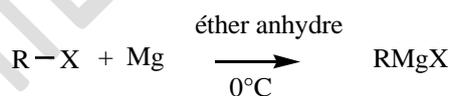
Nous n'étudierons ici que les organolithiens R-Li et les organomagnésiens R-MgX

2. Préparation

2-1. 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)

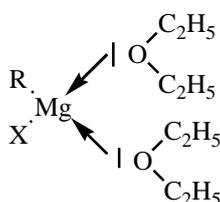


La préparation dans un milieu atmosphérique inerte en présence d'un éther anhydre en particulier éther diéthylique (Et_2O) ou l'éther cyclique tétrahydrofurane (THF)



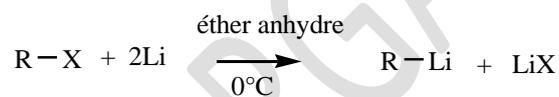
tétrahydrofurane (THF)

L'éther utilise comme solvant a un caractère basique (base de Lewis) qui va stabiliser l'organomagnésien



2-2. Préparation des organolithiens

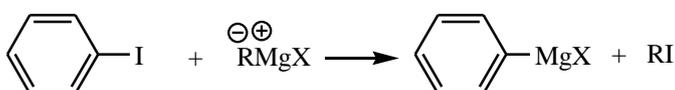
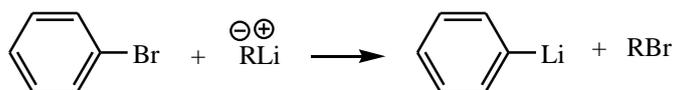
Les organolithiens peuvent être obtenus par réaction entre le métal et un dérivé halogéné. Différents solvants peuvent être utilisés parmi eux, les éthers, le pentane, le cyclohexane. Il est indispensable d'utiliser des solvants rigoureusement anhydres et de travailler en absence d'oxygène.



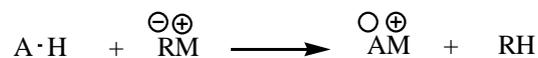
Ainsi les organolithiens peuvent être aussi obtenus par

*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



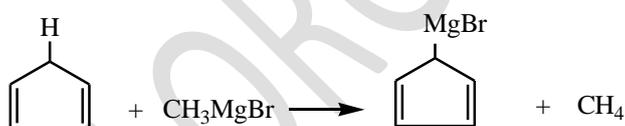
Il faut que RH soit moins acide AH ($\text{pka}(\text{RH}/\text{RM}) > \text{pka}(\text{AH}/\text{AM})$)

Exp:



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

Exp:

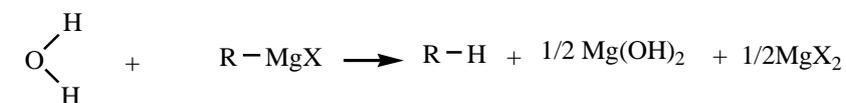
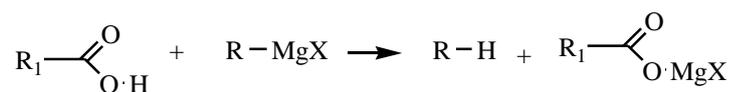


3. Réactivité

3-1. Réactivité des organomagnésiens

Les organomagnésiens ont un caractère basique. Ils réagissent sur les composés comportant des hydrogènes labiles comme les alcools, les phénols, les amines, les acides carboxyliques, l'eau, les alcynes vrais l'ammoniac, les amides non et monosubstitués sur l'azote etc...

Exp:

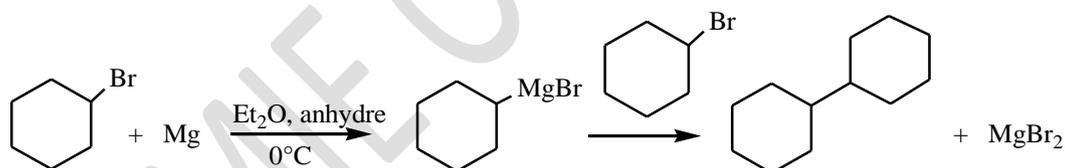


Ainsi les organomagnésiens ont la propriété nucléophile, ils sont essentiellement utilisés pour former les liaisons C-C (élongation de la chaîne carbonée). De ce fait on peut avoir des substituants nucléophile de type SN2 et des réactions d'addition avec:

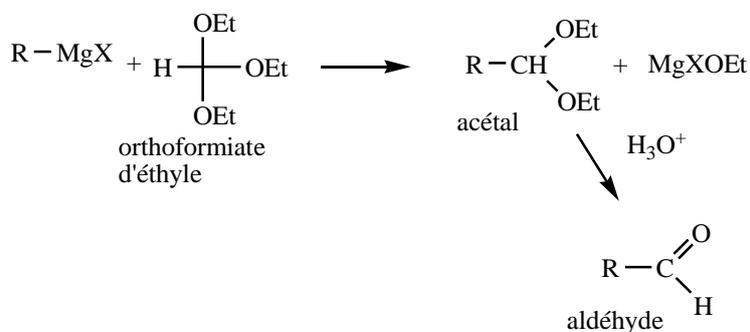
* Les dérivés halogénés (R-X)



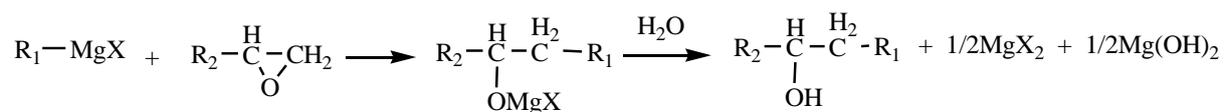
Exp:



* Avec l'orthoformiate d'éthyle

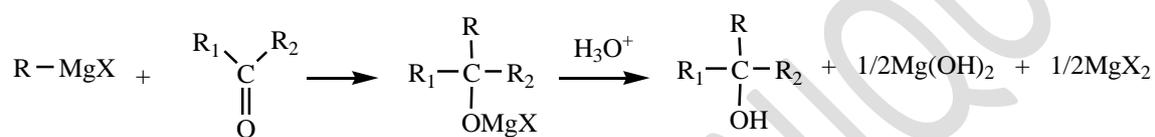


**Avec les époxydes*



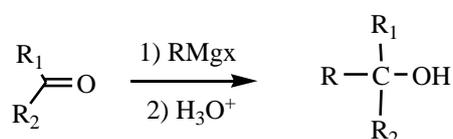
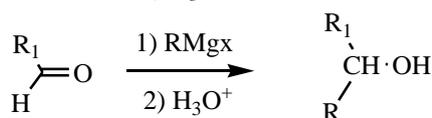
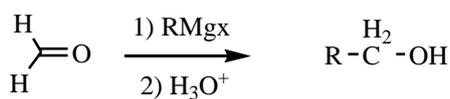
Le nucléophile attaque le carbone le moins encombré de l'époxyde. C'est une réaction **régéosélective** et **stéréospécifique** (anti addition).

**Sur les aldéhydes et les cétones*



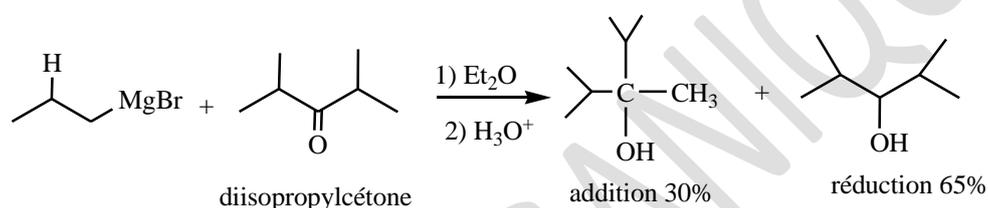
L'addition d'un organomagnésien sur un dérivé carbonylé permet de synthétiser différents classes d'alcools.

Exp:



Remarque: Certaines réactions secondaires peuvent se produire lors de l'addition des organomagnésiens sur les cétones. Il s'agit de la réaction de réduction et de la réaction d'énolisation en cas des cétones encombrées. La réaction de réduction n'intervient que lorsque l'organomagnésien possède un atome d'hydrogène sur l'atome de carbone en β .

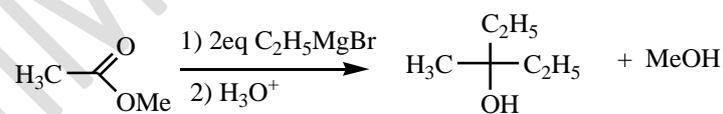
Exp:



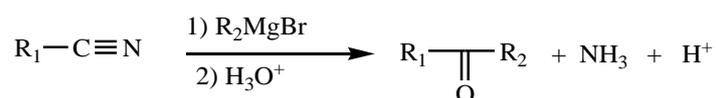
* Addition sur les dérivés d'acides carboxyliques

Les organomagnésiens réagissent sur les dérivés d'acides carboxyliques selon un mécanisme **d'addition -élimination**.

Exp:

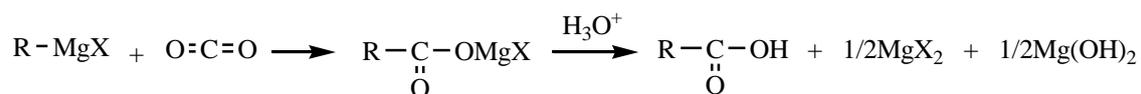


* Sur les nitriles



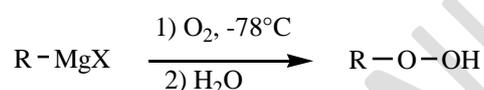
Cette réaction constitue une très bonne méthode de synthèse des cétones.

**Sur le dioxyde de carbone (CO₂)*



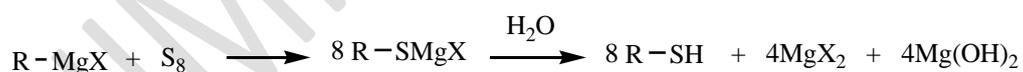
L'addition d'un organomagnésien sur le dioxyde de carbone constitue une excellente méthode de synthèse des acides carboxyliques.

**Sur le dioxygène (O₂)*



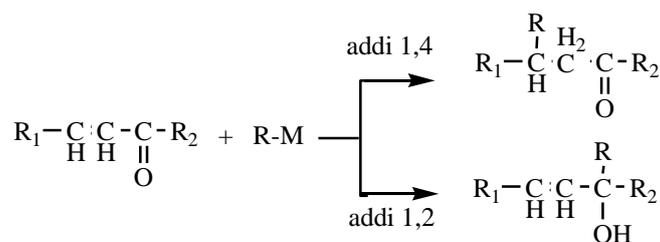
La réaction entre un organomagnésien et le dioxygène en excès à basse température suivie d'hydrolyse, est une très bonne méthode de préparation des hydroperoxydes.

**Sur le soufre*



Cette réaction permet d'obtenir les thiols.

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

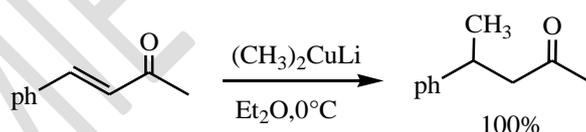


Les organométalliques ne réagissent pas sur les doubles liaisons éthyléniques non activées, mais lorsque la double liaison est conjuguée avec une double liaison hétéroatomique polaire (carbonyle par exemple) une addition 1,2 ou 1,4 est observée.

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 pole 4. L'ajout de CuBr augmente considérablement l'addition 1,4.

Les organocuprates donnent quasi exclusivement le produit d'addition 1,4

Exp:

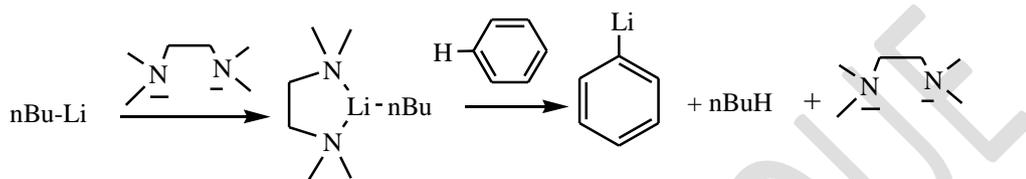


3-2. Réactivité des organolithiens

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.

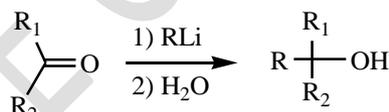
Exp:



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

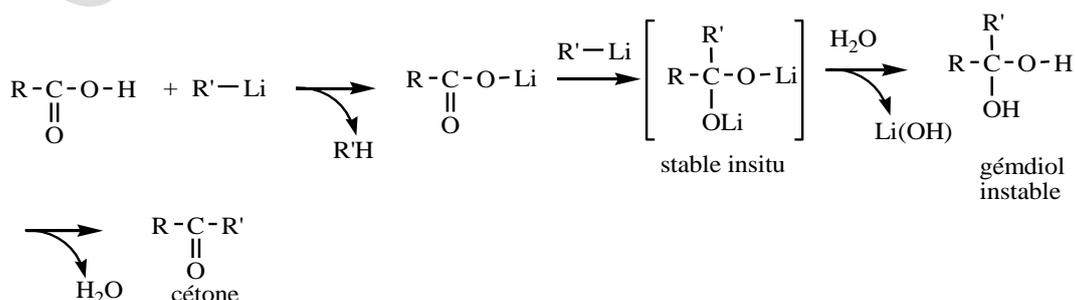
**Sur les aldéhydes et les cétones*

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



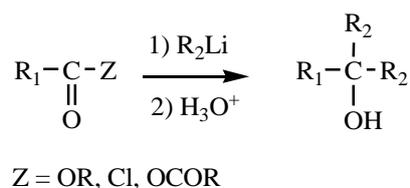
**Sur les acides carboxyliques*

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.

