

COURS DE CHIMIE ORGANIQUE AVANCEE

Parcours Master Chimie Appliquée

MODULE M1



- Pr. Driss CHEBABE

ANNEE UNIVERSITAIRE 2021-2022

SOMMAIRE

- Chapitre I** : Effets électroniques
- Chapitre II** : Intermédiaires réactionnels
- Chapitre III** : Les différents types de réactions chimiques
- Chapitre IV** : Effets de solvants en Chimie Organique
- Chapitre V** : Réactions de condensation Baso et Acido-Catalysées
- Chapitre VI** : Réactions de catalyse par transfert de phase :
réaction d'alkylation (C, O, N, S)
- Chapitre VII** : Transpositions ioniques ou Réarrangements
moléculaires

Chapitre I : Effets électroniques

Il existe deux types d'effets électroniques :

* **Les effets inductifs** : pour les e^- des liaisons σ . Ils sont dus à la **polarisation** d'une liaison.

* **Les effets mésomères** : pour les e^- des liaisons π et n (= doublets libres)

Ils sont dus à la **délocalisation** des électrons. Ces 2 effets peuvent co-exister dans une même molécule. L'effet mésomère prédominera toujours sur l'effet inductif.

Effet Mésomère > Effet Inductif

I. Effets inductifs (I)

Définition: Effet de polarisation **permanente** de la liaison σ par des atomes ou groupement d'atomes. L'effet inductif ne concerne que les e^- **des liaisons σ** . Il est favorisé par l'électronégativité relative des atomes liés.

Les 2 électrons d'une liaison occupent l'ensemble du volume de l'orbitale moléculaire sans que l'on puisse leur affecter une position précise à un instant donné. On ne leur attribue qu'une probabilité de présence.

Lorsque les 2 atomes sont identiques, cette probabilité de présence est maximale à mi-longueur de la liaison entre les 2 atomes. La liaison est **non polarisée** (= liaison covalente pure.)

Exemple :

La répartition de la charge est équivalente

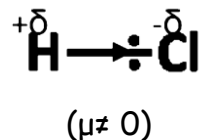


(Moment dipolaire $\mu = 0$)

Si les 2 atomes sont différents, la probabilité de présence est dissymétrique. La polarité d'une liaison est d'autant plus importante que la différence d'électronégativité (χ) entre les atomes est élevée.

Exemple :

Au niveau de cette liaison σ , le doublet électronique aura plus tendance à aller vers le chlore. (= liaison covalente partiellement ionisée).



Notion d'électronégativité:

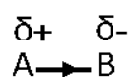
L'électronégativité augmente de bas en haut dans les familles d'éléments (les colonnes).

Elle augmente de gauche à droite au sein des périodes (les lignes) du tableau périodique.

L'électronégativité inclut la propriété d'un atome à attirer vers lui les électrons des liaisons établies avec d'autres atomes (= affinité électronique).

Indices d'électronégativité										
↑										
I A	II A		III A	IV A	V A	VI A	VII A			
H 2.4										
Li 1.0	Be 1.5		B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0			
Na 0.9	Mg 1.2		Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0			
K 0.8	Ca 1.0		Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8			
Rb 0.8	Sr 1.0		In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.4			
Cs 0.7	Ba 0.9		Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2			
Fr 0.7	Ra 0.9									

Soit la liaison A-B (avec B plus électro-négatif que A).



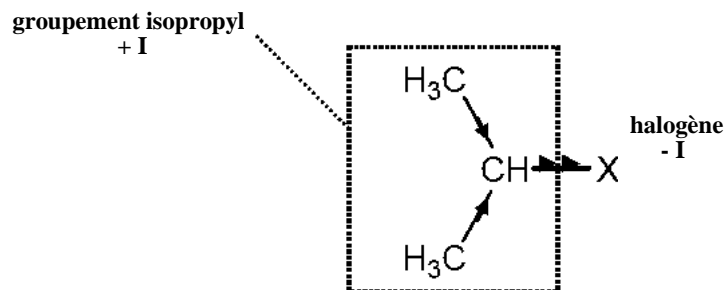
On dit que : A est polarisé positivement (électro-positif) = **électrodonneur**

B est polarisé négativement (électro-négatif) = **électroattracteur**

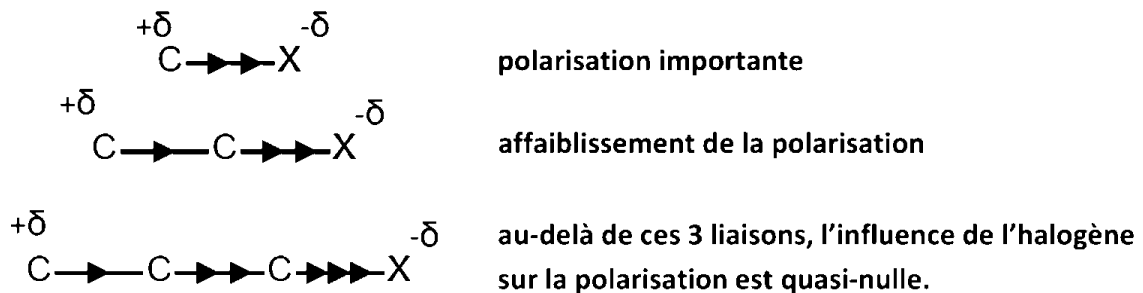
Classement des effets inductifs

Effet inductif électroattracteur ($-I_2$)	Effet inductif électrodonneur ($+I_2$)
Concerne les atomes ou groupes d'atomes électro-négatifs $-F > -Cl > -Br > -I$ $-NO_2 > -OH > -OCH_3 > -NH_2$	Concerne les atomes ou groupes d'atomes électro-positifs (= d'électronégativité + faible que l'atome de carbone) $-Na > -Mg$ $-C(CH_3)_3 > -CH(CH_3)_2 > -C_2H_5 > -CH_3$

Exemple :

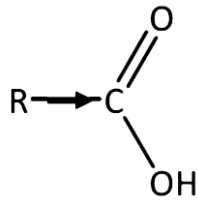


On considère qu'il n'y a plus d'effet au-delà de **3 liaisons** :



Application : Force des acides

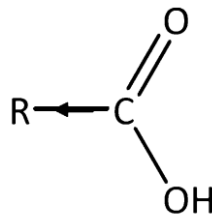
- R donneur d'e- (+I) : acidité diminuée



La densité électronique augmente au niveau de l'hydroxyle. L'atome d'oxygène retient mieux le proton

acidité ↓ (pK_a) ↑

- R attracteur d'e- (-I) : acidité augmentée



La densité électronique diminue au niveau de l'hydroxyle. L'atome d'oxygène retient moins le proton, départ du proton facile.

acidité ↑ (pK_a) ↓

II. Effets Mésoères (M)

Cet effet s'applique aux liaisons π , qu'elles soient localisées entre deux atomes ou délocalisées pour former des molécules conjuguées ainsi qu'aux doublets libres n contigus à une double liaison.

Les effets mésoères sont dus à la **délocalisation des électrons π et n** .

Ce phénomène existe dans des systèmes dits conjugués (on parle de conjugaison)



Il modifie les propriétés chimiques de la molécule.

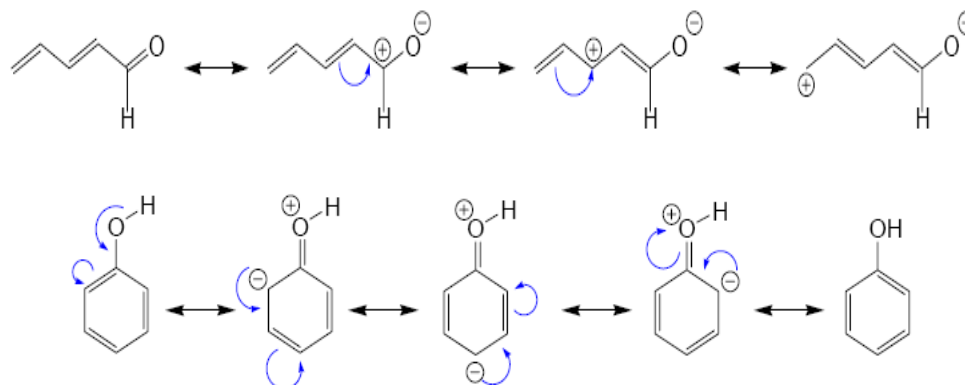
A nouveau, on note deux types d'effets mésomères. Les effets **donneurs** d'électrons (+M) et les effets **attracteurs** d'électrons (-M).

Groupements à effets mésomères

<i>Donneur (+M)</i>			<i>Attracteur (-M)</i>		
O ⁻	S ⁻	NR ₂	NO ₂	CHO	CN
NHR	NH ₂	NHCOR	COR	CO ₂ H	SO ₂ R
OR	OH	OCOR	CO ₂ R	SO ₂ OR	CONH ₂
SR	SH	Br	NO	CONHR	Ar
I	Cl	F	CONR ₂		
R	Ar				

Dans une molécule lorsqu'il y'a conjugaison, celle-ci peut être représentée par plusieurs formules électroniques appelées formes limites ou formes mésomères.

Exemple :



L'écriture de ces formes mésomères permet de mieux comprendre ou iront agir un électrophile et un nucléophile. En effet, un nucléophile, espèce riche en électrons, ira réagir sur les positions pauvres en électrons c'est-à dire là où l'on a des charges positives.

Chapitre II : Intermédiaires réactionnels

I. Nucléophile et Electrophile

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

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

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

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

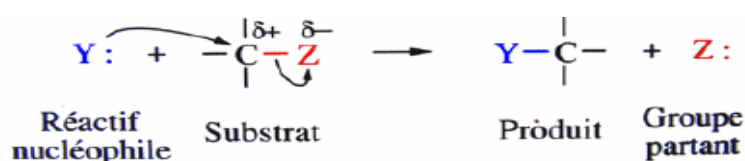
II. Les intermédiaires réactionnels

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

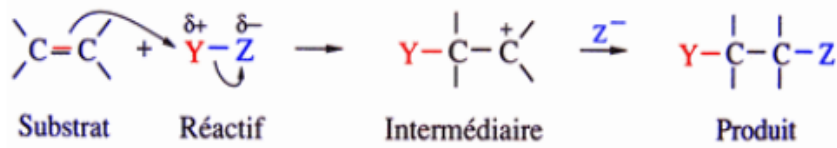
II.1 Classification des réactions

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

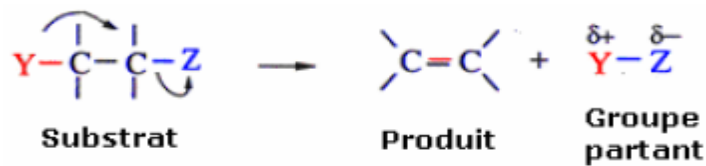
- **Réactions de Substitution** : une liaison σ est remplacée par une autre liaison σ



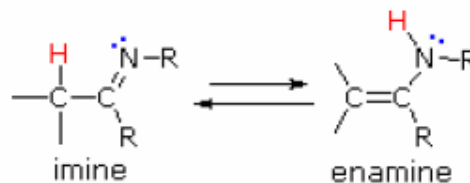
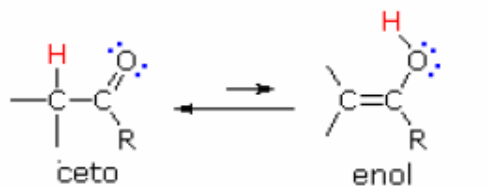
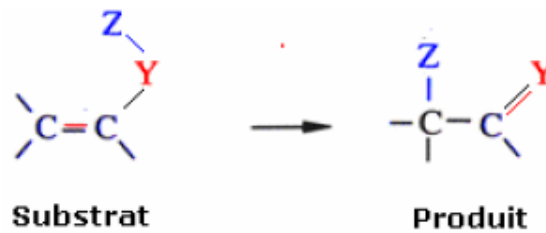
- **Réactions d'Addition** : 1 liaison π est rompue, 2 liaisons σ formées



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



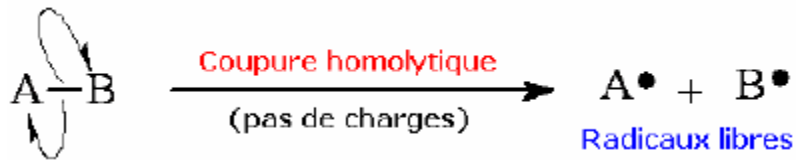
- **Réactions de transposition (ou réarrangement)** : déplacement d'atomes (tautomérie)



II.2 Aspect électronique : Intermédiaires réactionnels

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

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



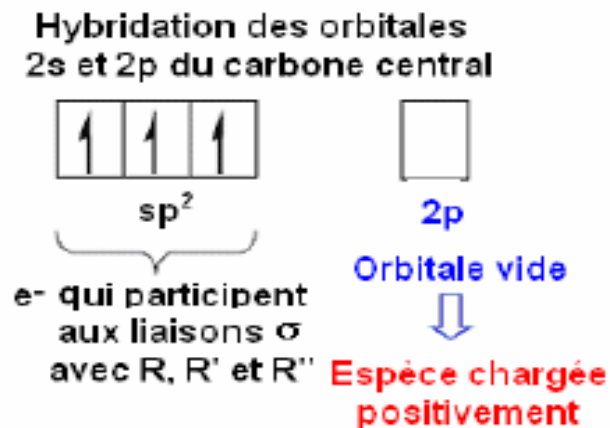
- **Coupure hétérolytique** : rupture dissymétrique de la liaison covalente (passage par des intermédiaires ioniques : cations et anions).



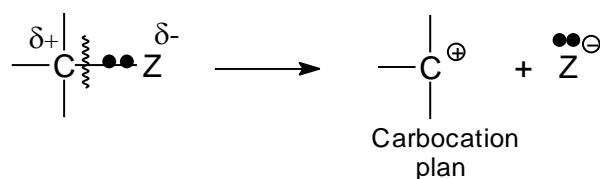
De nombreuses réactions en chimie organique évoluent par l'intermédiaire d'espèces carbonées que l'on peut classer en trois groupes (carbocations, carbanions et radicaux):

II.2.1 Les carbocations

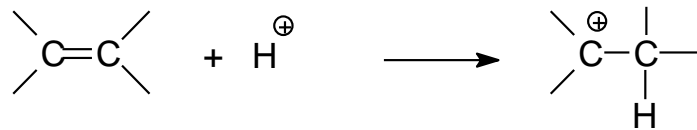
Ce sont des cations dont la charge électronique positive est portée par un atome de carbone.



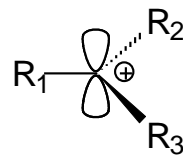
Sont obtenus lors de la *rupture hétérolytique* d'une liaison C-Z où l'élément Z est plus électronégatif que le carbone.



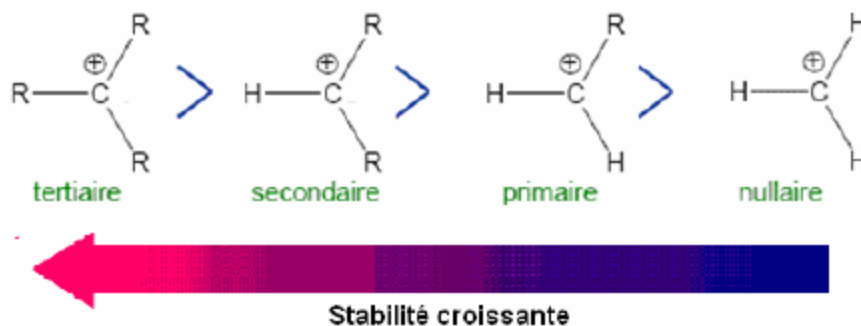
On les obtient aussi lors de la protonation d'un alcène :



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



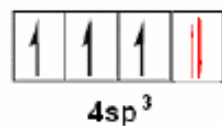
Possédant un déficit électronique, les carbocations sont très réactifs et leur énergie est élevée. Des effets inductifs ou mésomères donneurs des groupements R (+I, +M) peuvent les stabiliser en diminuant leur déficit électronique mais ce sont des espèces instables et non isolables.



II.2.2 Les carbanions

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

Hybridation des orbitales
2s et 2p du carbone central

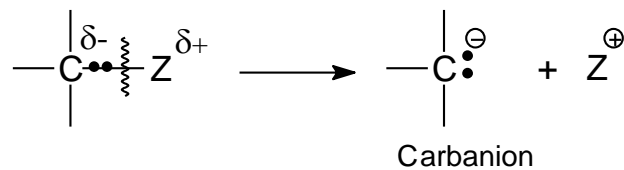


e^- qui participent
aux liaisons σ
avec R, R' et R''

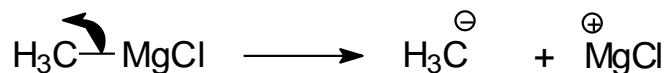
Paire d'électrons
non-liants

Espèce chargée
négativement

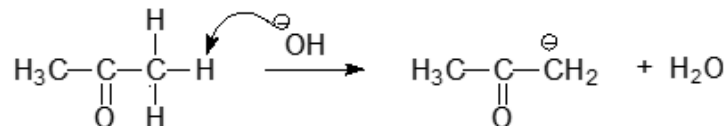
Sont obtenus lors de la *rupture hétérolytique* d'une liaison C-Z telle que l'élément Z est moins électronégatif que le carbone.



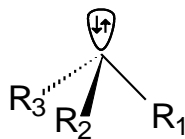
Ils résultent le plus souvent de la rupture des liaisons C-Métal.



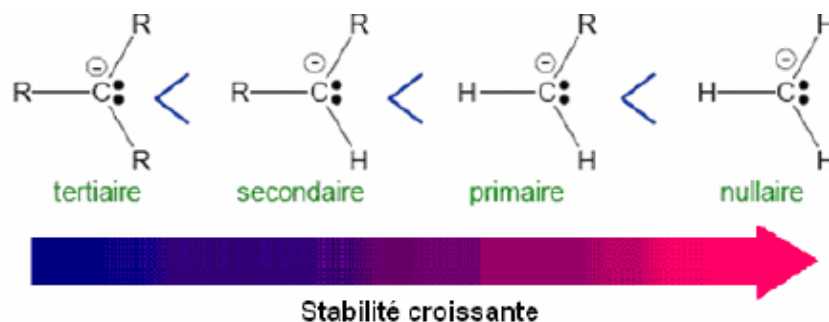
Mais, ils sont formés également par arrachement d'un proton (lié à un carbone activé).



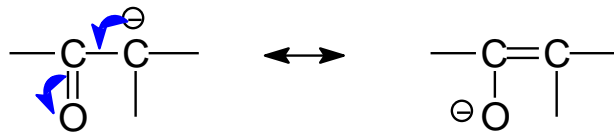
Ils ont une géométrie tétraédrique (structure pyramidale) donc hybridation sp^3 .



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

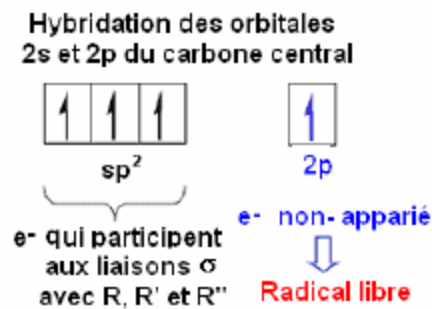


Le carbanion, lorsqu'il est engagé dans un système mésomère acquiert alors une géométrie plane ($C\ sp^2$).

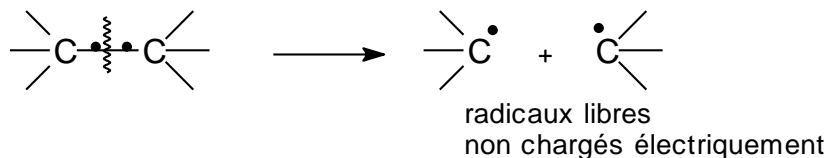


II.2.3 Les radicaux

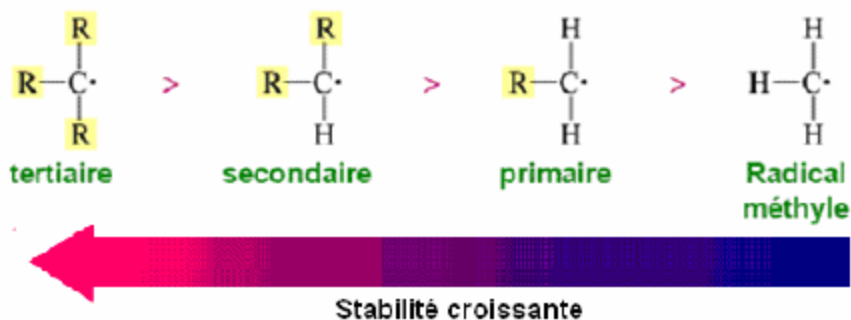
Ce sont des atomes neutres possédant un électron célibataire dans une orbitale atomique.



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



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

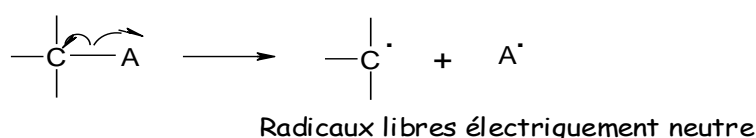


Chapitre III : Les différents types de réactions chimiques

Nous n'envisagerons que les principaux types de réactions radicalaires et ioniques ainsi que les réactions par transfert électronique concerté.

I. Réactions radicalaires

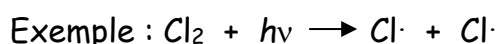
Les réactions où il y a des coupures homolytiques sont des réactions radicalaires.



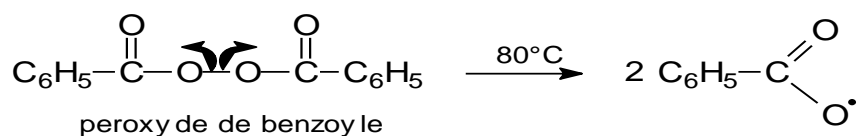
Les réactions radicalaires peuvent être catalysées par la lumière ou la présence de peroxydes. Elles s'effectuent toujours en trois étapes.

Initiation : Formation d'un radical initiateur qui induit la réaction. Ceci peut être provoquée par :

- Chaleur : Chauffer des molécules c'est leur donner une énergie cinétique. (Exemple : Pyrolyse des hydrocarbures).
- Voie Photochimique : Très souvent ce sont des ultra-violettes qui apportent ces photons ayant une énergie suffisante.



- Voie Chimique : L'apport de certaines molécules favorise la formation des radicaux. Par exemple les peroxydes.

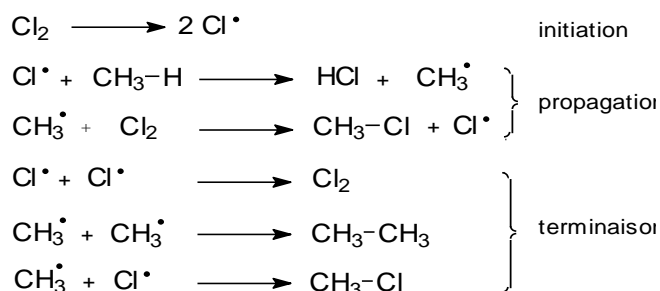


Propagation : Attaque du substrat par le radical initiateur avec formation d'un nouveau radical, qui assure la poursuite illimitée de la réaction.

Terminaison : Combinaison de deux radicaux pour former une molécule stable et destruction des radicaux.

I.1 Substitution radicalaire

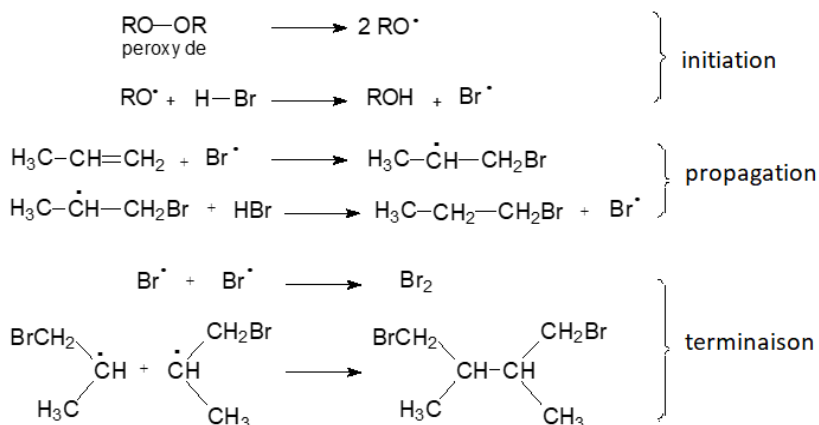
Exemple : Chloration du méthane.



I.2 Addition radicalaire

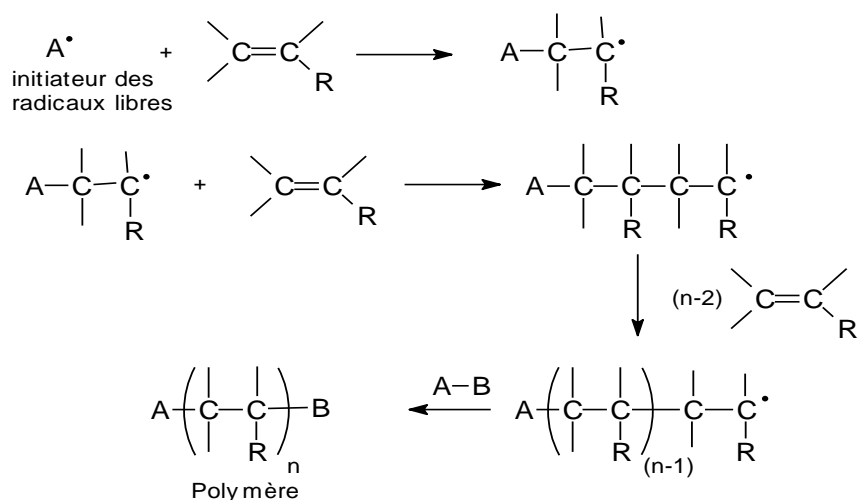
Exemple 1 : Addition d'hydracide HX

Elle se fait en présence de peroxyde et obéit à la règle anti-Markovnikov ou effet Karach.



Exemple 2 : Polyaddition (Polymérisation).

C'est une réaction fondamentale dans l'industrie des peintures.



II. Réactions ioniques :

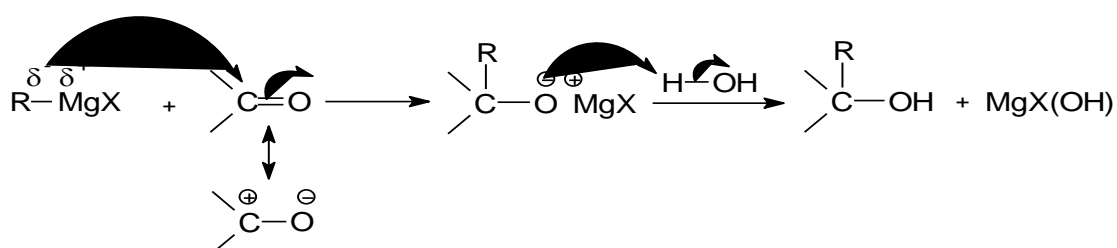
II.1 Addition :

II.1.1 Addition Nucléophile : A_N

Ce type de mécanisme est peu fréquent, et intéresse essentiellement les doubles liaisons polarisés (C=O, C=N...).



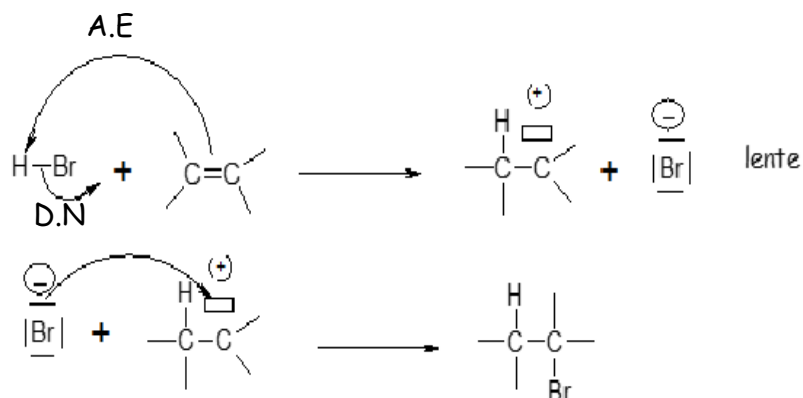
Exemple : Réaction des organomagnésiens sur les dérivés Carbonylés.



II.1.2 Addition Electrophile : A_E

La très grande majorité des additions ioniques sur les doubles liaisons éthyléniques procèdent de ce mécanisme.

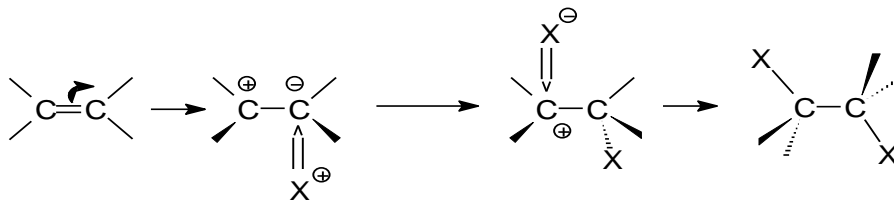
Exemple 1 : Addition d'hydracide HX sur un alcène :



L'addition de HBr se fait selon les règles de Markovnikov, l'Hydrogène se fixe sur le carbone le plus hydrogéné.

Exemple 2 : Addition d'halogène X₂ sur un alcène

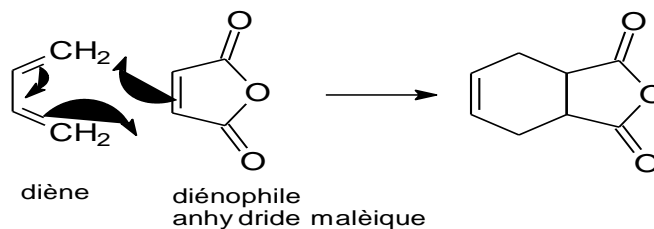
Le mécanisme général de ces **trans-additions** répond au schéma suivant :



II.2. Réactions par Transfert électronique concerté

Exemple : Synthèse de Diels-Alder

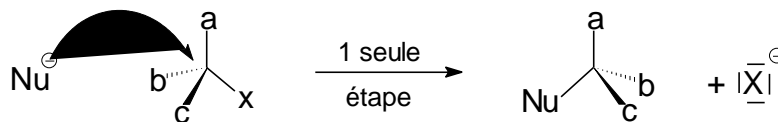
Cette réaction consiste à faire réagir un diène conjugué avec un diénophile (éthylénique) dans lequel la liaison multiple est activée par la présence sur le carbone en α de groupements électrons attracteurs : C=O, CN, NO₂ ...



II.3. Substitutions nucléophiles SN

II.3.1. Substitution nucléophile bimoléculaire (ou d'ordre 2) : SN₂.

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



* L'attaque de Nu et le départ nucléofuge de X⁻ sont synchrones (1 seule étape).

* Le nucléophile attaque le carbone Sp³ du côté opposé au groupe nucléofuge X.

* Inversion de la configuration du Csp³ dite de Walden

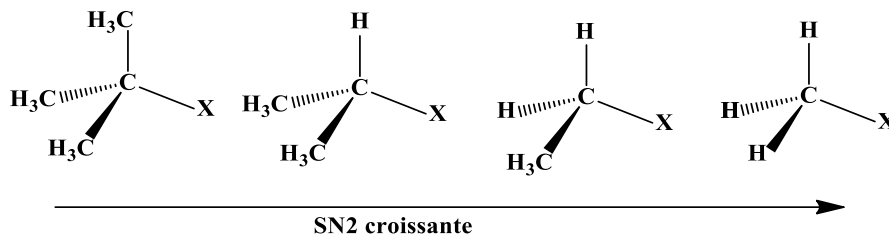
* L'expression de la vitesse est :

$$V = k [\text{Nu}] [\text{RX}] : 2^{\text{ème}} \text{ ordre}$$

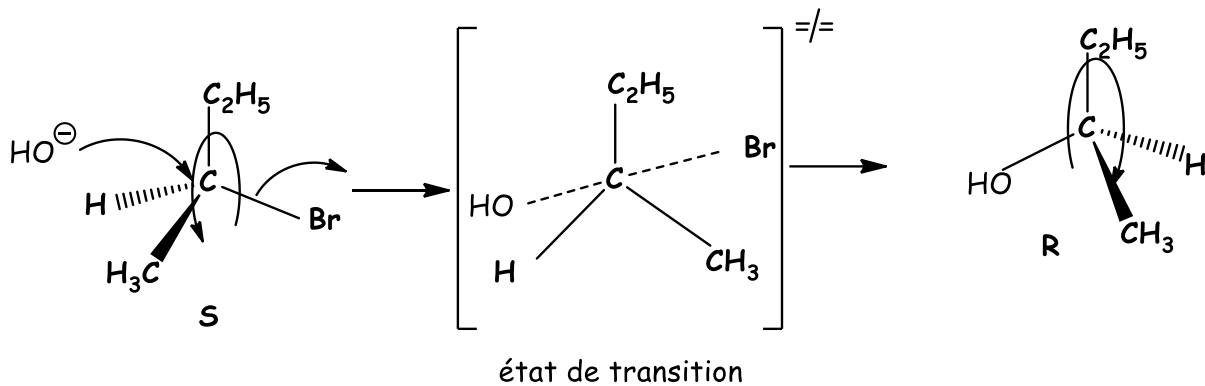
La réaction est d'autant plus facile que le nucléophile est fort et le nucléofuge est stable sous forme anionique.

Exemple : (Nu = OH⁻, RO⁻ et X⁻ = Cl⁻, Br⁻).

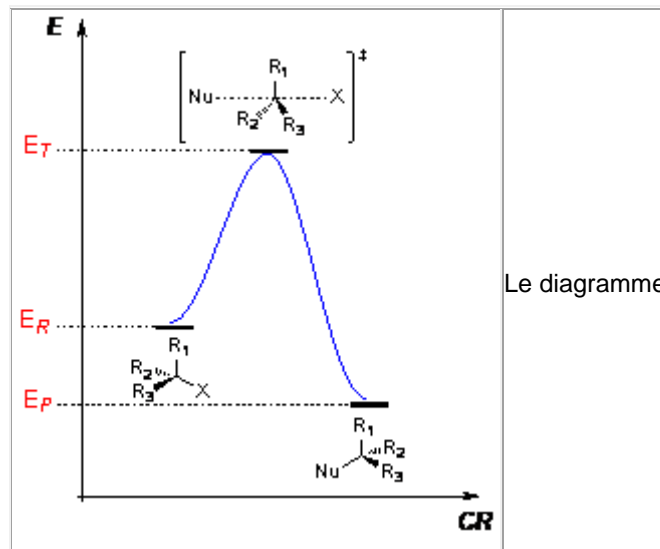
SN₂ sera plus facile avec le carbone primaire.



Exemple : 2-bromobutane



Le diagramme énergétique de la réaction de SN₂ est représenté comme suit

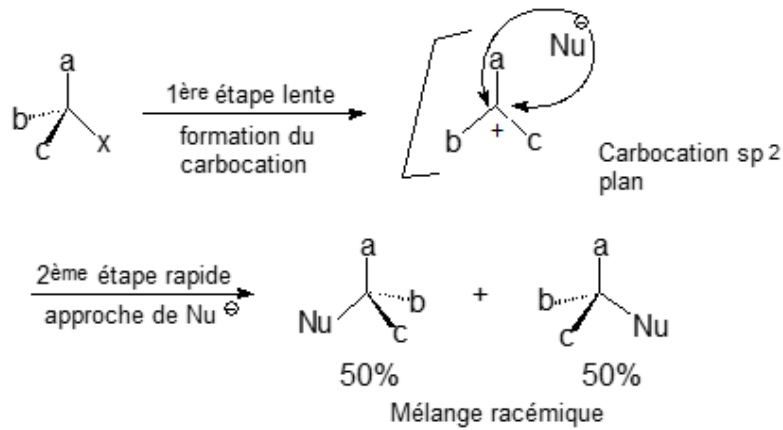


Le diagramme

L'énergie du produit formé est plus basse que l'énergie du composé de départ. Donc le produit formé est plus stable. C'est un mécanisme concerté, il est donc nécessaire de fournir l'énergie nécessaire pour atteindre l'état de transition dans lequel le nucléophile n'est pas encore lié au carbone, et dans lequel le groupe partant n'est pas encore totalement dissocié du carbone.

II.3.2 Substitution nucléophile monomoléculaire (ou d'ordre 1) : SN₁.

Elle se fait en 2 étapes :



* La SN₁ est plus facile quand les groupements a, b, et c sont volumineux.

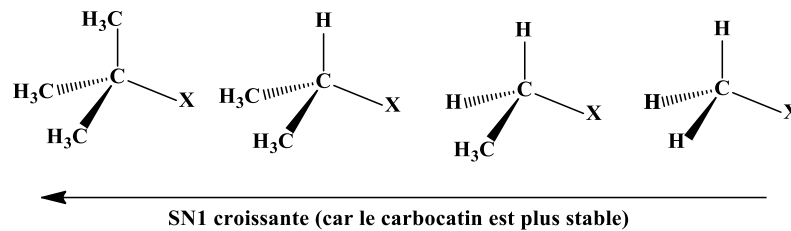
* L'expression de la vitesse est :

$$V = k [RX] : 1^{\text{er}} \text{ ordre.}$$

La vitesse de la réaction ne dépend que de l'étape lente

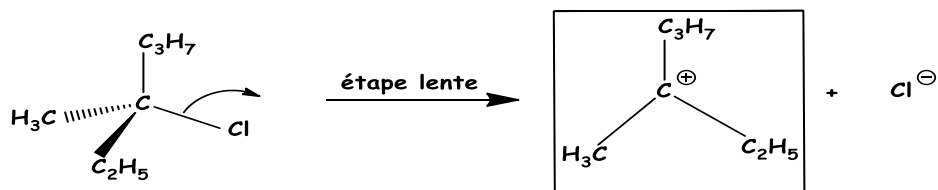
Remarque

Si les substituants a, b et c sont des donneurs d'électrons (+I) ou (+M), Le carbocation formé va être plus stable car ils vont diminuer la charge (+) au niveau du carbone.

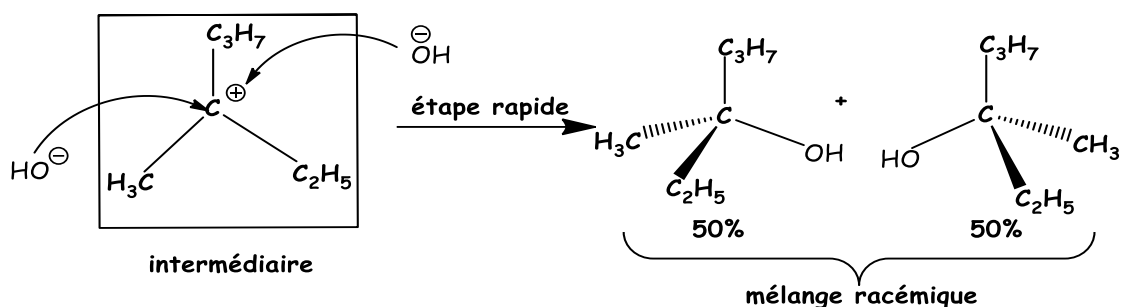


Exemple : 3-chloro-3-méthylhexane

1^{ère} étape : formation d'un carbocation plan



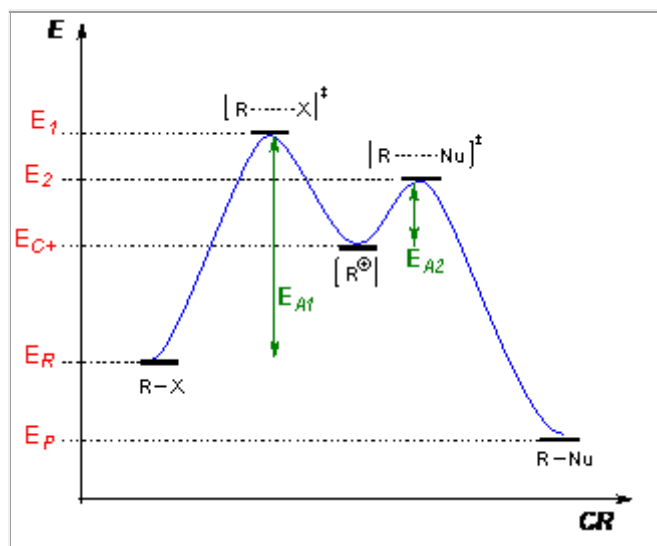
2^{ème} étape : attaque du nucléophile



Le diagramme énergétique de la réaction de S_N1

L'énergie du produit formé est plus basse que l'énergie du composé de départ. Donc le produit formé est plus stable. Il est dans un premier temps nécessaire de fournir l'énergie E_{A1} , nécessaire à aller jusqu'au premier état de transition dans lequel X s'éloigne du radical R, ce qui forme le carbocation. Puis, à partir du carbocation, on fournit l'énergie E_{A2} , qui est l'énergie nécessaire pour atteindre le second état de transition dans lequel le nucléophile se rapproche du carbocation.

Conclusion : D'après ce diagramme, $E_{A1} > E_{A2}$, donc la première étape (formation du carbocation) est l'étape lente.



II.4 Substitution électrophile SE

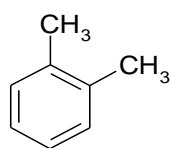
Se sont des réactions principales et essentiels des dérivés aromatiques. Ces composés renferment $4n + 2 e^- \pi$ ou un nombre impair de doublets π . (Règle de Huckel).

Une molécule est aromatique si :

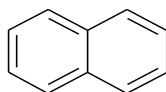
- elle est **cyclique**
- elle est **conjuguée**
- elle est **plane**
- elle possède un total de **(4m+2) électrons π ou n** délocalisables

(m étant un entier : 0, 1, 2, 3...)

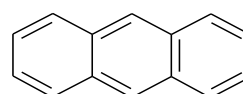
Exemple :



(o, p, m xylène)



Naphtalène



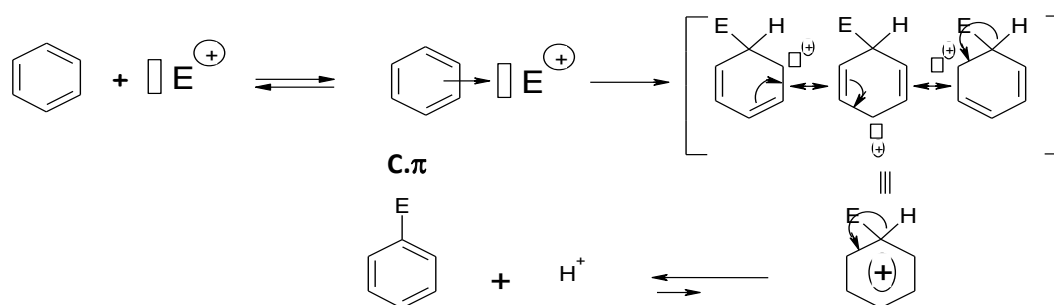
Anthracène

Mécanisme de la réaction de SE:

Bilan :



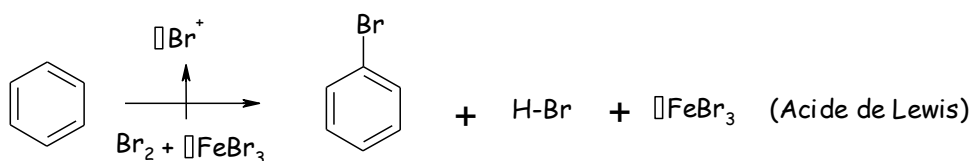
Mécanisme :



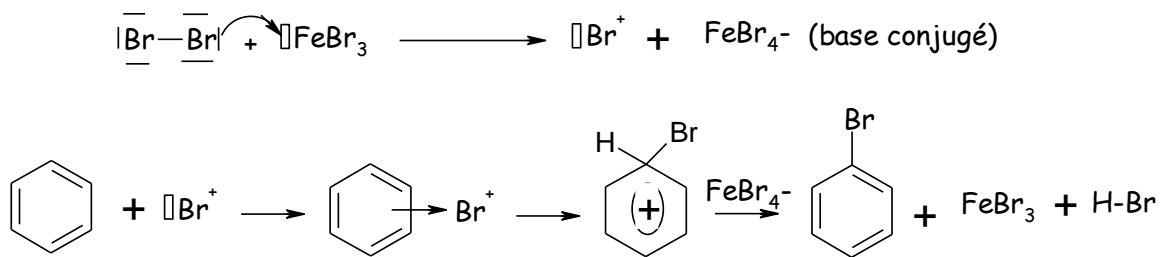
Exemple 1 : Halogénéation X₂

Les halogènes réagissent trop lentement sur les aromatiques, il faut ajouter un catalyseur type : AlCl₃, FeX₃.

Bilan :

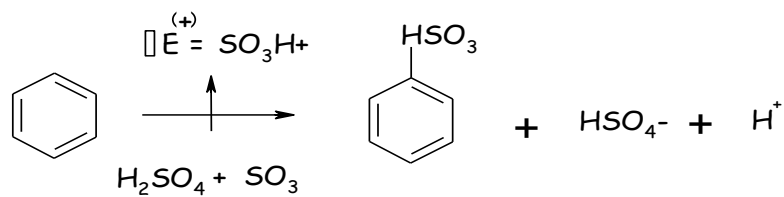


Mécanisme :

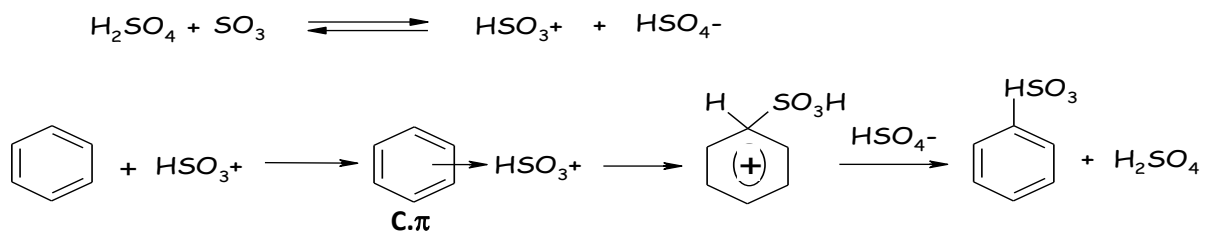


Exemple 2 : Sulfonation :

Bilan :

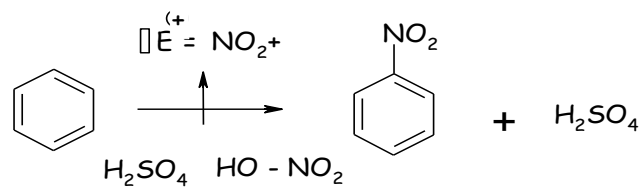


Mécanisme :

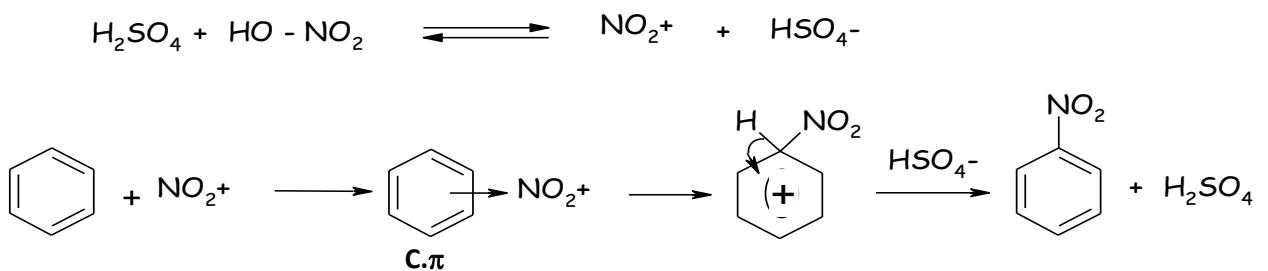


Exemple 3 : Nitration du benzène :

Bilan :



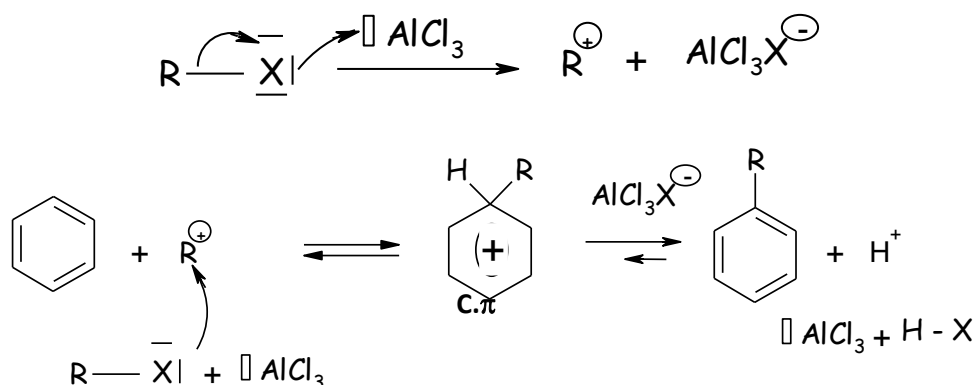
Mécanisme :



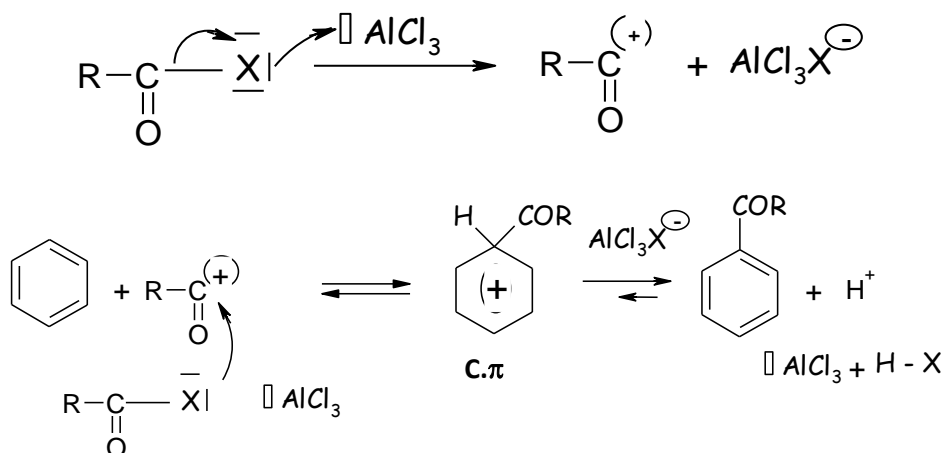
II.4.1 Réaction de Friedel - Craft :

Introduction d'une chaîne alkyle ou acyle.

- Alkylation :

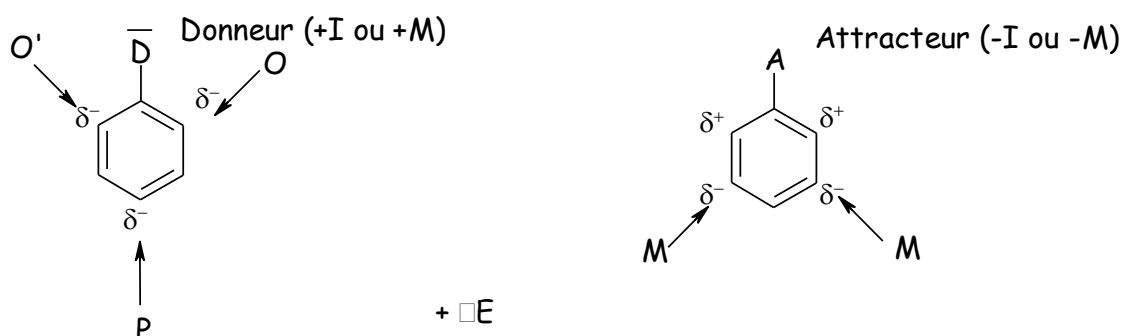


- Acylation :



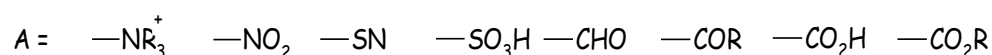
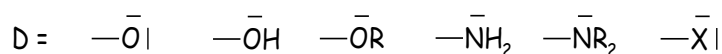
II.4.2 Réactivité en substitution électronique d'un noyau benzénique substitué :

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



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

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



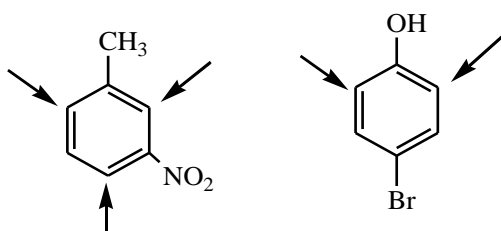
Remarque:

1) Compétition entre plusieurs substituants

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

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

Exemple:

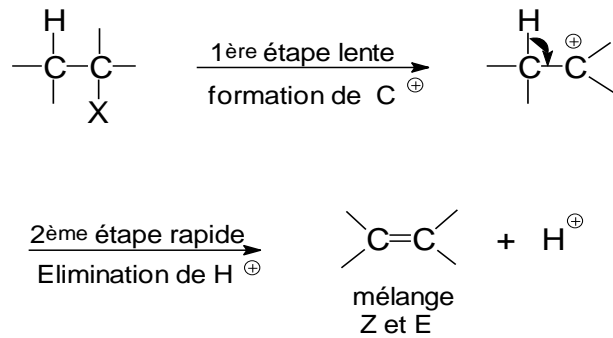


II.5 Elimination

On désigne sous ce nom les réactions dans lesquelles les éléments d'une petite molécule (HX , HOH , ...) se détachent de deux atomes voisins en donnant naissance à une liaison multiple. Par analogie avec SN_1 et SN_2 avec lesquels elles entrent en compétition, nous distinguerons :

II.5.1. Elimination monomoléculaire : E_1

Le mécanisme d'élimination E_1 se fait en 2 étapes dont la 1^{ère} étape est comme à SN_1 :



L'expression de la vitesse est : $V = k [\text{RX}]$: 1^{er} ordre

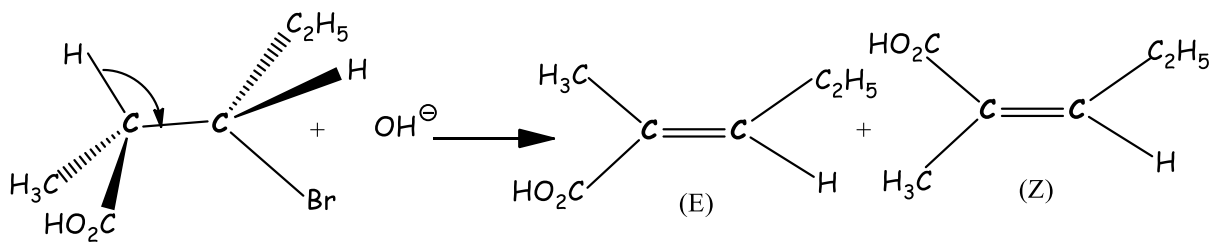
Lorsque deux possibilités d'élimination de proton existent, on obtient l'alcène le plus substitué (Règle de Saytzeff). Il en est de même pour l'élimination E₂.

Dans ce type de réaction le produit de substitution est majoritaire. Néanmoins on peut augmenter le % du produit d'élimination en jouant sur certains facteurs :

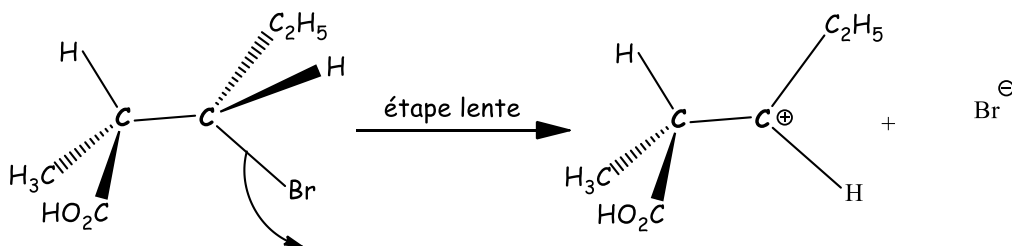
- Base forte favorise le produit d'élimination
- Elévation de la température
- plus grande substitution du C⁺ favorise l'élimination.

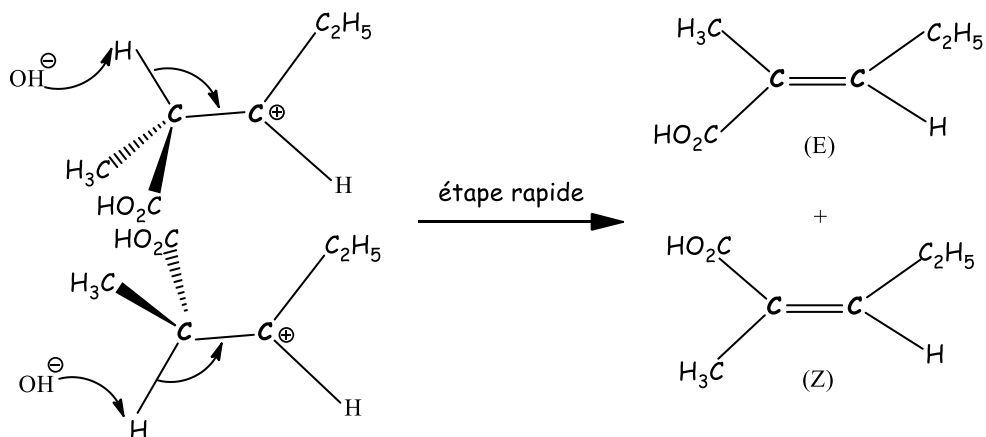
Comme pour la SN1, la E1 se produit dans les solvants polaires protiques (H à caractère acide).

Exemple : Acide 3-bromo-2-méthylpentanoïque



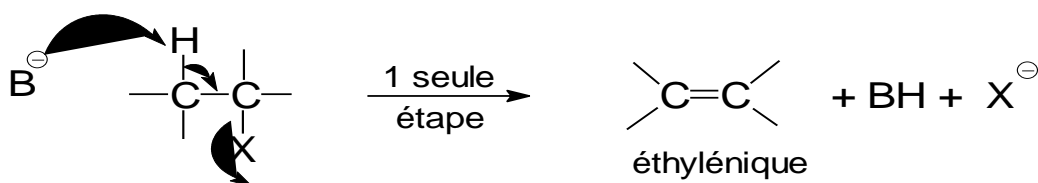
Mécanisme





II.5.2 Elimination bimoléculaire : E₂

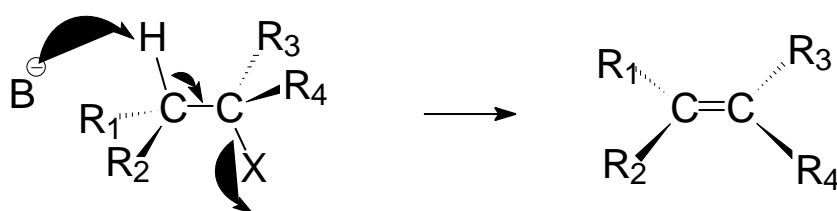
C'est une réaction qui a lieu en une seule étape, départ simultané de l'H et du Gp.



* La base arrache un proton du carbone adjacent à celui qui porte le X (β-élimination). La rupture des liaisons C-H et C-X se fait en même temps (1 seule étape).

* L'expression de la vitesse est : $V = k [RX] [base]$: 2^{ème} ordre

* Stéréochimie de l'élimination

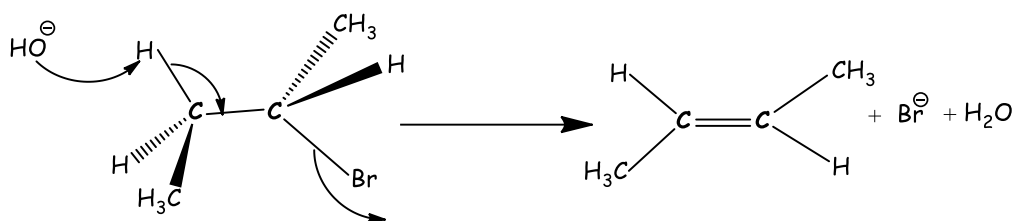


Pour que la réaction ait lieu, il faut que les deux groupements à éliminer soient en position anti et coplanaires.

E₂ est une réaction compétitive avec S_N2. Mais on peut augmenter le % du produit d'élimination en jouant sur certains facteurs :

- Une élévation de la T°C augmente le % en E₂
- Une base forte augmente le % de E₂
- Une base volumineuse augmente le % de E₂

Exemple :



III. Réactions d'oxydation et de réduction :

III.1 Les réactions d'oxydation

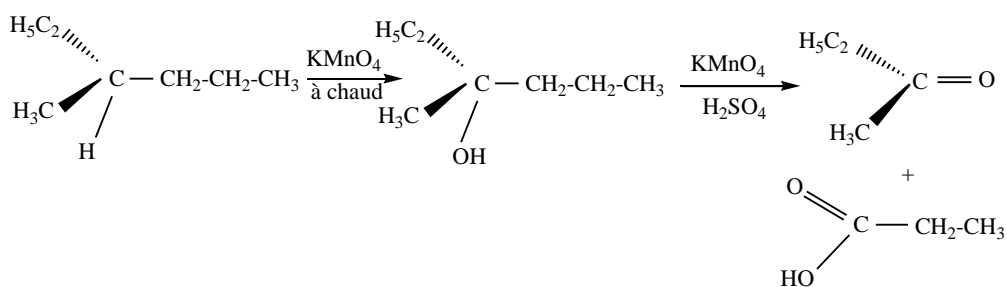
III.1.1 Définition :

L'oxydation peut être définie en chimie organique, pour une molécule donnée, comme l'augmentation du degré d'oxydation d'un ou plusieurs éléments, le plus souvent le carbone (par exemples: CH_4 , CH_3OH , HCHO , HCOOH , le passage de l'éthylène $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ à l'acétylène $\text{HC}\equiv\text{CH}$, ou celui d'un alcool secondaire (R) (R') CH-OH à une cétone (R) (R') CO).

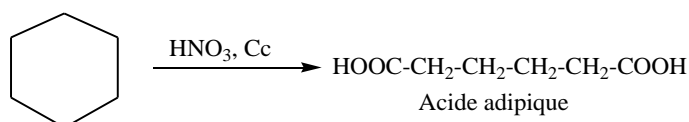
III.1.2 Oxydation des hydrocarbures :

III.1.2.1 Alcanes :

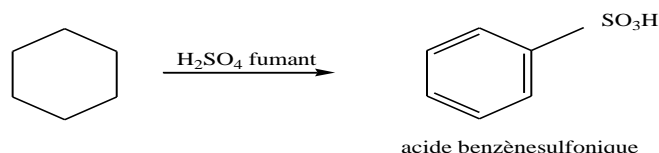
Le permanganate de potassium alcalin et l'acide chromique sont sans effet sur les alcanes à froid. À chaud, ils attaquent les alcanes possédant un carbone tertiaire pour conduire à des alcools tertiaires, dont leur oxydation par KMnO_4 en présence de H_2SO_4 fournit une cétone et un acide.



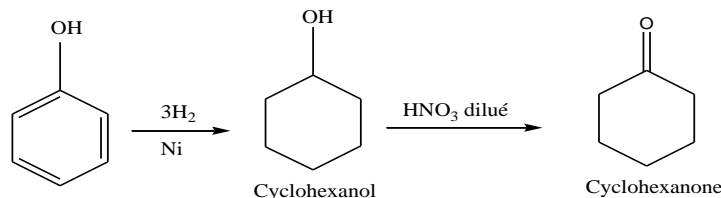
Le cyclohexane est oxydé en acide adipique par l'acide nitrique concentré :



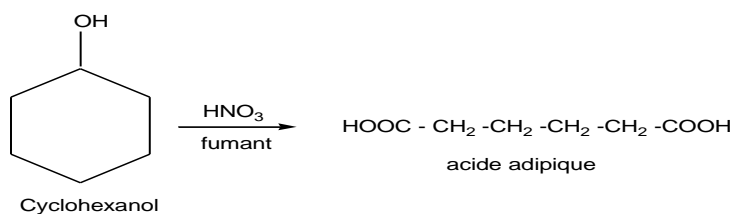
L'acide sulfurique fumant, transforme le cyclohexane en acide benzène-sulfonique.



Le cyclohexanol, qui est obtenu par hydrogénation catalytique du phénol en présence de nickel de Raney, est oxydé par l'acide nitrique dilué en cyclohexanone.



Si l'oxydation est vigoureuse (effectuée par acide nitrique fumant), on obtient l'acide adipique

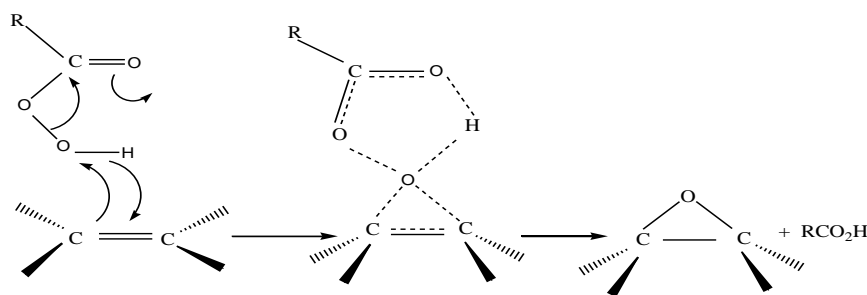


III.1.2.2 Alcènes

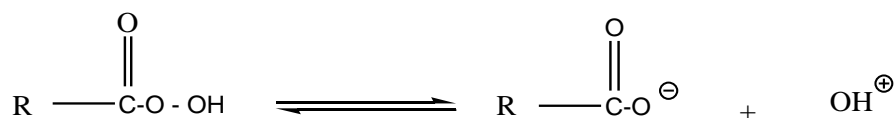
a) Epoxydation

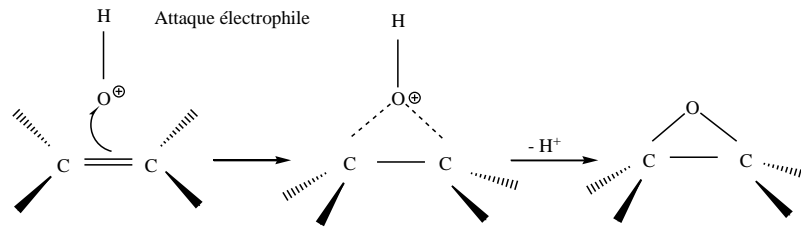
Les doubles liaisons réagissent avec les péraoxides pour donner des époxydes ou oxiranes. Le mécanisme varie selon le milieu réactionnel.

- En milieu apolaire :



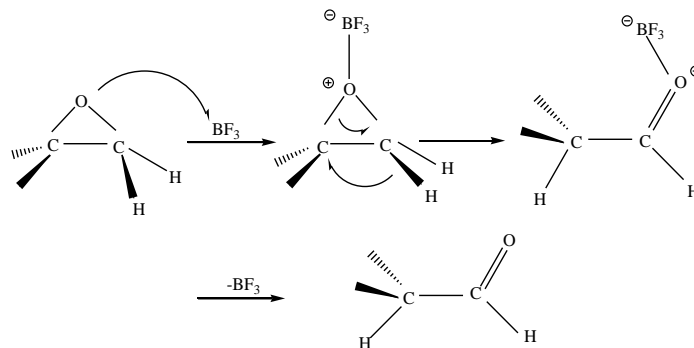
- En milieux polaire:





En présence d'un acide ou d'une base l'époxyde subit une ouverture pour conduire à un 1,2-diol ou glycol selon un mécanisme SN2. L'attaque d'ouverture se fait du côté opposé au pont oxirane.

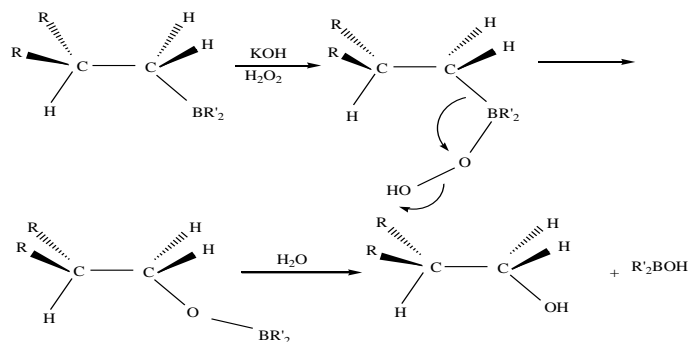
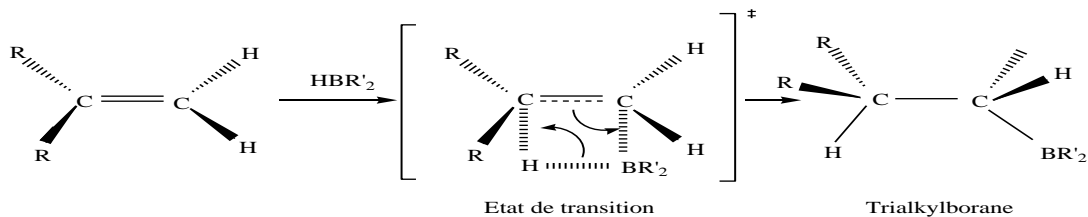
En présence de trifluorure de bore BF_3 , l'époxyde subit une transposition pour conduire à un carbonyle (aldéhyde ou cétone).



b) Formation d'alcool

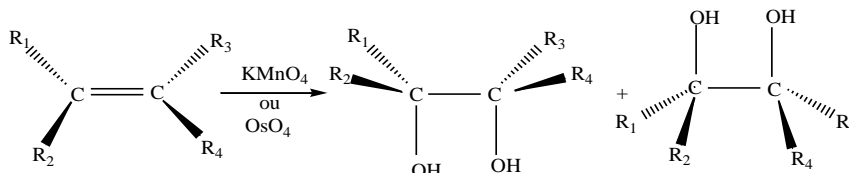
- Par action de l'eau en présence d'acide sulfurique : l'alcool obtenu est plus substitué.
- Par action de boranes (B_2H_6) ou de dialkylborane (HBR'_2) en milieu oxydant, l'alcool obtenu est le moins substitué. La réaction est une cis-addition.

C'est un mécanisme concerté



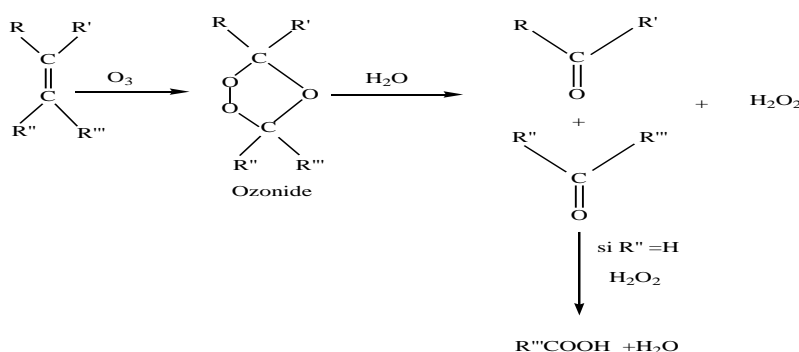
c) Formation de diols :

La dihydroxylation en 1,2-diols est une réaction d'addition syn, qui s'effectue avec une solution de permanganate de potassium étendue ou par action du tétraoxyde d'osmium, OsO_4 .

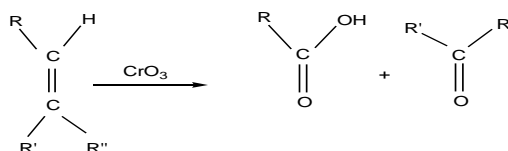


d) Clivage de la double liaison

L'addition d'ozone sur un alcène donne d'abord un ozonide. Son hydrolyse conduit à deux composés carbonylés : deux cétones si l'alcène est substitué par quatre groupes alkyles, une cétone et un aldéhyde si l'alcène est substitué par seulement trois groupes alkyles, à côté de peroxyde d'hydrogène. Ce dernier oxyde immédiatement l'aldéhyde en acide, composé réellement obtenu dans cette réaction.



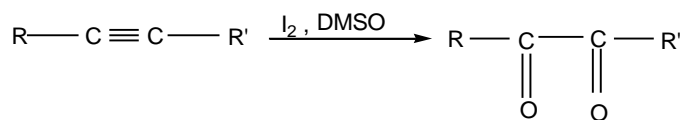
- L'oxydation des alcènes par l'anhydride chromique ou le permanganate de potassium en solution acide conduit à deux cétones, à une cétone et un acide ou deux acides selon les substituants de la double liaison.



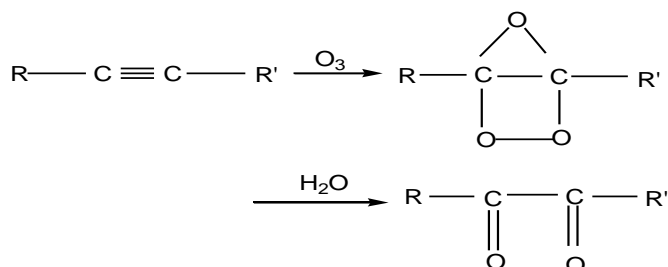
III.1.2.3 Les alcynes

➤ Oxydations sans rupture de la triple liaison :

Le tétraoxyde de ruthénium, l'oxyde de sélénium, SeO_2 , en présence de quantités catalytiques d'acide sulfurique, le permanganate de potassium en milieu neutre, l'iode dans le diméthylsulfoxyde (DMSO), ou le nitrate de thalium (III) en conditions douces, oxydent les alcynes internes en α -dicétones.

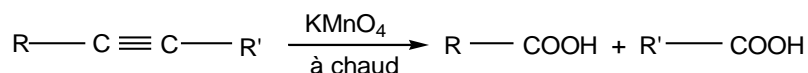


L'ozone peut conduire aussi à des α -dicétones :



➤ Oxydations avec rupture de la triple liaison

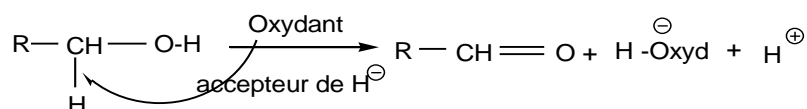
Les alcynes sont généralement plus résistants à l'oxydation que les alcènes correspondants. Le permanganate de potassium à chaud ou l'ozone en milieu aqueux oxyde les alcynes en fournissant deux acides.



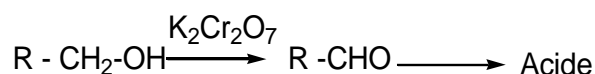
III.1.2.4 Oxydation d'un alcool

1) Alcool primaire

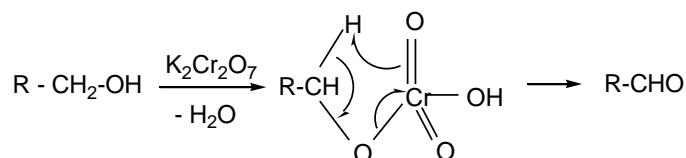
- Oxydation en aldéhyde par un oxydant accepteur d'ion hydrure:



- Oxydation en aldéhyde par $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en milieu acide ou par le complexe CrO_3 /pyridine.

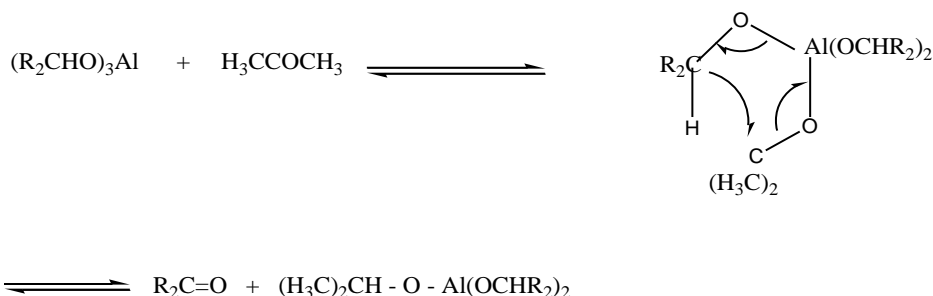
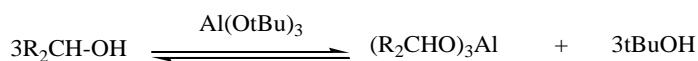


- L'aldéhyde peut être obtenu par distillation si son point d'ébullition est plus bas que celui de l'alcool.



- Oxydation en acide : quelque soit l'agent oxydant, s'il est concentré un alcool primaire peut toujours s'oxyder en acide vu que l'aldéhyde intermédiaire est un réducteur.

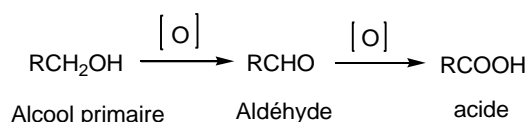
2) Alcool secondaire : Méthode d'OPPENUER



III.1.2.5 Les aldéhydes et les cétones

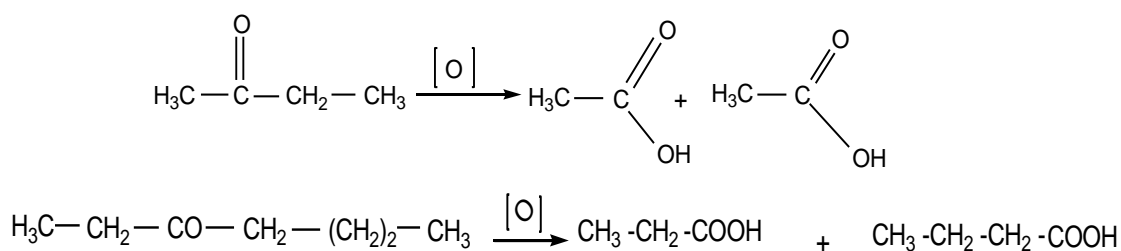
Les aldéhydes sont des réducteurs puissants, leur oxydation est donc très facile.

L'acide nitrique, le permanganate, ou le bichromate de potassium, oxyde les aldéhydes, en acides correspondants.



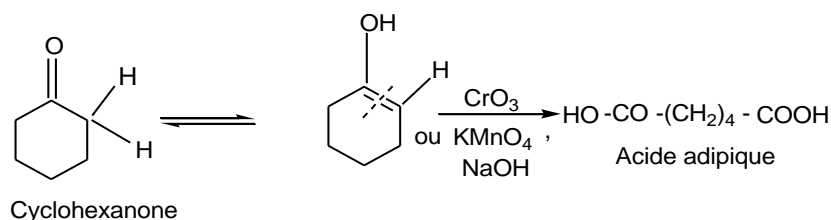
- Les aldéhydes aromatiques sont oxydés par l'oxygène de l'air en acides aromatiques correspondants. La réaction est plus lente avec les aldéhydes aliphatiques.

- Les oxydants comme l'acide nitrique, l'acide chromique, ou le permanganate de potassium oxydent les cétones en attaquant le carbone en α du groupe carbonyle, et si le choix existe, celui qui est le moins hydrogéné. Si les deux carbones en α de ce groupe portent le même nombre d'hydrogènes, l'attaque a lieu préférentiellement sur le carbone qui appartient au groupe le plus volumineux, en fournissant deux acides.



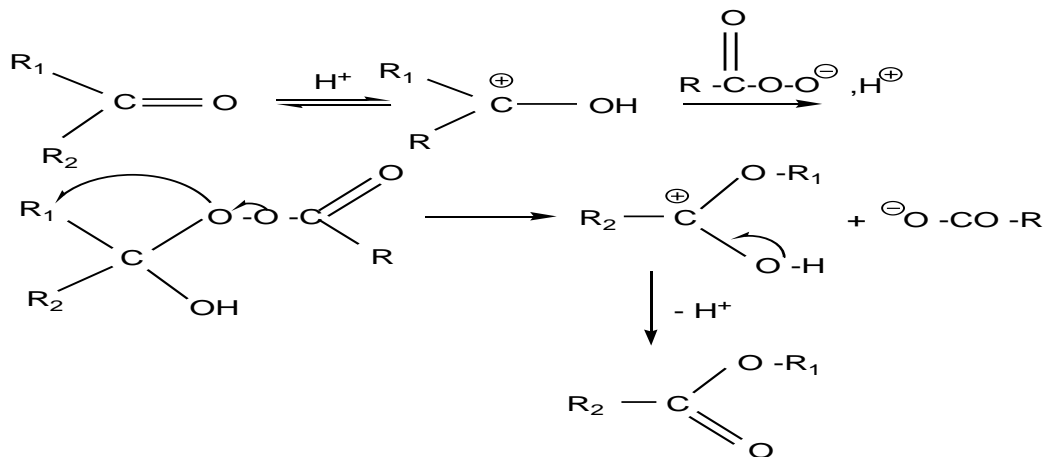
Les cétones alicycliques sont oxydées avec ouverture du cycle conduisant à des diacides : c'est le cas de la cyclohexanone qui fournit l'acide adipique

(méthode industrielle). La même réaction peut être effectuée avec le permanganate en milieu sodique. C'est la forme émol ou émolate qui intervient dans ces réactions.



➤ Réaction d'oxydation de baeyer-Villiger

Les cétones aliphatiques et l'acétophénone donnent lieu à une oxydation par l'acide de Caro ou acide permonosulfurique, H_2SO_5 , les acides peroxybenzoïque, peroxyacétique et monoperoxyphthalique (le plus souvent dans le chloroforme), ou le peroxyde d'hydrogène. C'est l'oxydation de Baeyer-Villiger (1899) qui conduit à partir d'une cétone $RCOR'$, à un ester $RCOOR'$, via un réarrangement intramoléculaire. Le peroxyacide s'additionne d'abord sur le groupe carbonyle de la cétone, puis un des groupes de la cétone migre pour former l'ester. Le choix du groupe R ou R' de la cétone qui migre est dans l'ordre : tertiaire > secondaire > primaire, et d'une manière générale le plus volumineux.

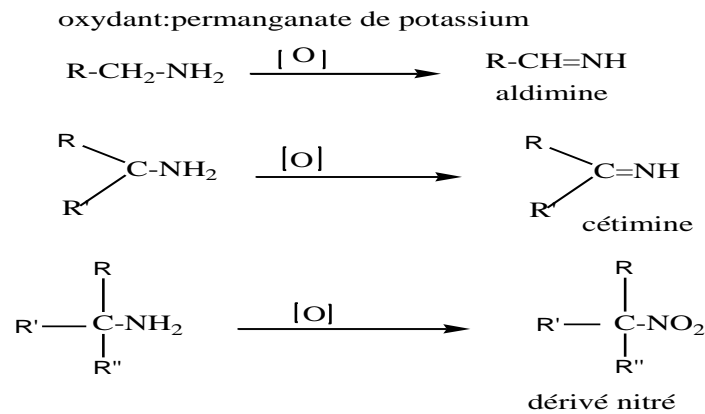


III.1.2.6 Oxydation des Amines

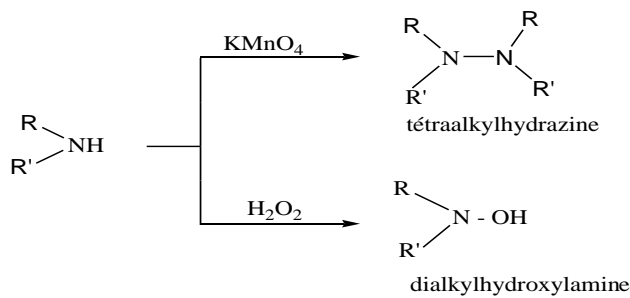
L'oxydation des amines, qu'elles soient primaires, secondaires ou tertiaires, conduit à divers composés dont la nature dépend pour chacune des trois classes, de l'oxydant et des groupes substituants.

Les amines primaires aliphatiques dont le groupe amino est lié à un carbone primaire ou secondaire sont oxydées respectivement par le permanganate de

potassium en aldimines et cétimines, lesquelles, par hydrolyse, fournissent des aldéhydes et des cétones.

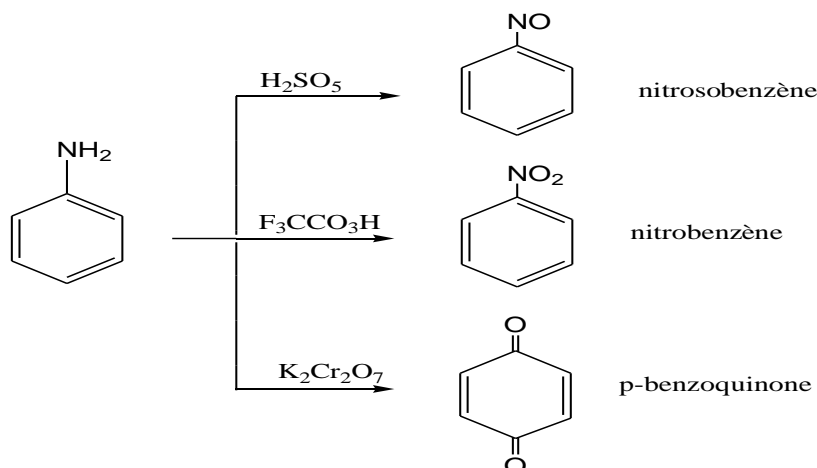


- Les amines secondaires aliphatiques sont oxydées en tétraalkylhydrazines par le permanganate de potassium et en dialkylhydroxylamine par le peroxyde d'hydrogène.



- Les amines tertiaires aliphatiques ne réagissent pas avec le permanganate de potassium.

L'aniline fournit divers composés d'oxydation suivant le l'oxydant utilisé. L'acide de Caro fournit le nitrosobenzène, l'acide peroxytrifluoroacétique donne le nitrobenzène, et l'acide chromique conduit à la p-benzoquinone.



III.2 Les réactions de réduction

III.2.1 Définition

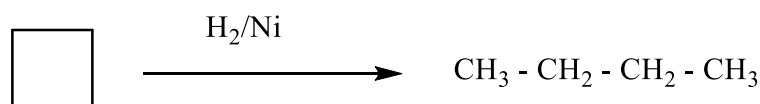
En chimie organique, la réduction étant l'inverse de l'oxydation, on peut la définir comme une diminution du degré d'oxydation pour un élément donné.

III.2.2 Réduction des hydrocarbures

III.2.2.1 Cycloalcanes

Les petits cycles tels que le cyclopropane et le cyclobutane peuvent s'ouvrir par hydrogénation catalytique et sous pression pour donner des alcanes.

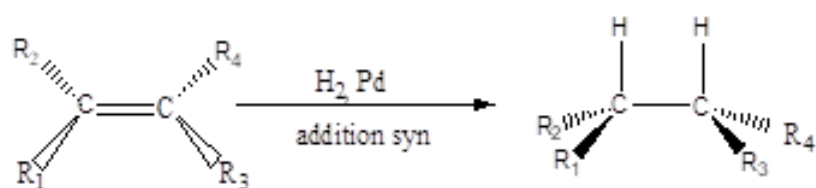
Exemple :



III.2.2.2 Alcènes

➤ Réduction par hydrogénation catalytique

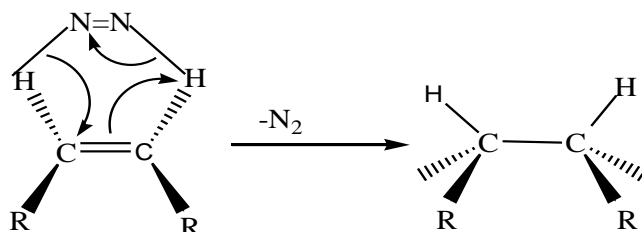
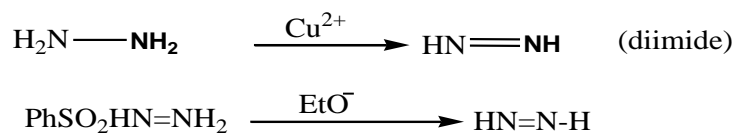
L'activité des catalyseurs métalliques pour ces réductions décroît dans l'ordre suivant : Pd > Rh > Pt > Ni > Ru. Le plus souvent, pour des alcènes pas ou peu encombrés, la réaction se fait à 25 °C ou avec un faible chauffage. Si l'alcène est encombré, la température est plus élevée et peut atteindre 200 °C, la pression peut dépasser 100 bars. Plus un alcène est encombré, plus son hydrogénation est lente et difficile.



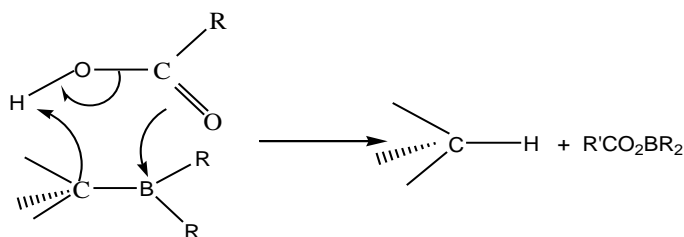
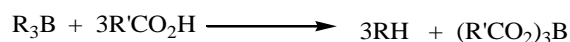
L'hydrogénation est une addition syn qui peut s'accompagner de migrations d'hydrogènes dans le composé traité surtout en présence d'acide. Un alcène trisubstitué peut être transformé en alcène tétrasubstitué ce qui rend l'hydrogénation plus difficile. Le palladium est connu pour favoriser ces migrations.

Si l'hydrogénation est effectuée dans des conditions très douces et lentes, la stéréospécificité de l'addition syn peut être perdue en raison du caractère réversible de cette réaction.

➤ Réduction par le diimide



➤ Réduction par les boranes et les dialkyleboranes en milieu acide

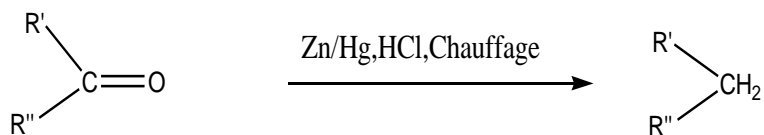


III.2.2.3 Alcynes

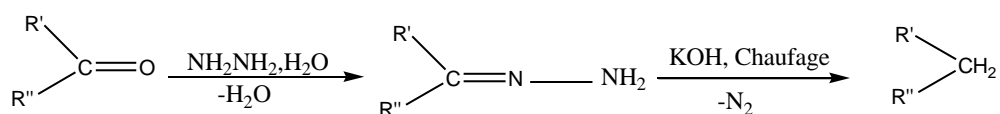
Ils subissent les mêmes réductions que les alcènes. L'hydrogénation catalytique par le palladium désactivé (Pd/BaSO₄) conduit à des alcènes de configuration *cis*, alors que la réduction par transfert d'électrons conduit à l'isomère *trans*.

III.2.2.4 Réduction d'aldéhydes et de cétones

-Réaction de **CLEMMENSEN**



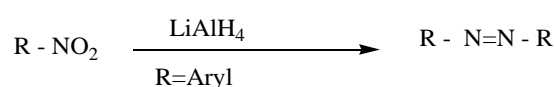
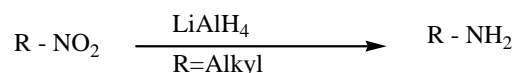
-Réaction de **WOLFF-KISHNER**



III.2.2.5 Dérivés nitrés

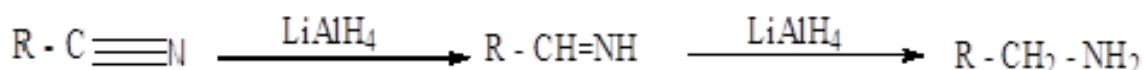
La réduction des dérivés nitrés $R\text{-NO}_2$ représente une méthode de synthèse importante des amines primaires $R\text{-NH}_2$, particulièrement en série aromatique.

On peut utiliser plusieurs méthodes : l'action d'un métal en milieu acide, celle d'un hydrure, l'hydrogénation catalytique, ou le transfert d'hydrogène d'un composé donneur.



III.2.2.6 Réduction des nitriles et imines

Les nitriles, $R\text{-C}\equiv\text{N}$, sont facilement réduits en amines primaires, $R\text{CH}_2\text{NH}_2$, par AlLiH_4 . La même réaction peut être effectuée par NaBH_4 dans l'éthanol en présence de nickel de Raney ou de chlorure de cobalt. Si la quantité d'hydrure AlLiH_4 ou NaBH_4 mise en réaction correspond à un équivalent d'hydrogène, c'est alors l'imine qui est uniquement formée. Son hydrolyse conduit à un aldéhyde.



Chapitre IV : Effets de solvants en chimie organique

I. Définition :

Un solvant est une substance (habituellement liquide) pouvant dissoudre ou disperser une ou plusieurs autres substances. Le terme **solvant organique** se réfère aux solvants qui sont des composés organiques et contiennent des atomes de carbone. Habituellement, les solvants ont une température de fusion faible et s'évaporent facilement. Ils ne réagissent pas chimiquement avec le composé dissout : ils sont inertes. Les solvants peuvent aussi être utilisés pour extraire les composés solubles d'un mélange. Les solvants sont souvent des liquides transparents avec une odeur caractéristique. La concentration d'une solution est la quantité de composé dissous dans un certain volume de solvant.

II. DIFFERENTES CLASSES DE SOLVANTS :

Il existe deux grandes classes de solvants :

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

Exemple :

Exemple 1 : solvants aprotiques apolaires :

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

Exemple 2 : solvants aprotiques polaires

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

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

Exemple :

L'eau, l'Amoniac, les Alcools, les Acides carboxyliques et les amides non substitués (formamide).

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

- **Moment dipolaire (μ)**: polarisation permanente

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

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

- **Constante diélectrique (ϵ)** :

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

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

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

N = nombre d'Avogadro, K= constante de Boltzmann, M = masse moléculaire, D = densité

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

Remarques :

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

- les solvants protiques sont capables de former des liaisons hydrogènes ou de protoner les anions. Ils sont très ionisants. On choisit de préférence un solvant protique lorsqu'il s'agit d'effectuer une addition électrophile sur une oléfine, ou lorsqu'il s'agit de faire une réaction de substitution de type SN1.

Les substitutions nucléophiles de type SN2 impliquant des nucléophiles anioniques sont beaucoup plus lentes dans les solvants protiques que dans les solvants aprotiques.

Le tableau 1 rassemble des exemples des solvants aprotiques

Solvants aprotiques					
Solvants aprotiques apolaires			Solvants aprotiques polaires		
Solvants	ϵ	μ	Solvants	ϵ	μ
n-hexane	1.88	0.00	pyridine	12.4	2.37
cyclohexane	2.02	0.00	butan-2-one	18.5	5.22
1,4-dioxane	2.21	-	acétone	20.7	2.86
CCl ₄	2.24	0.00	Ac ₂ O	20.7	2.82
benzène	2.28	0.00	PhCN	25.2	4.05
Cl ₂ C=CCl ₂	2.30	0.00	CH ₃ CH ₂ CN	27.2	3.57
toluèn	2.38	0.43	HMPA	29.6	5.55
CS ₂	2.64	0.00	PhNO ₂	34.8	4.02
Cl ₂ C=CHCl	3.42	0.81	CH ₃ -CN	36.6	3.92
Et ₂ O	4.34	1.30	HCONMe ₂	38.3	3.82
CHCl ₃	4.81	1.15	CH ₃ SOCH ₃	47.2	3.96
DME	7.20	1.71	DME= diméthoxyéthane CH ₃ O-CH ₂ CH ₂ -OCH ₃ THF = tétrahydrofurane. Acétone = propanone CH ₃ -CN = acétonitrile; Ac ₂ O : anhydride acétique. HCONMe ₂ = diméthylformamide = DMF ; HMPA /O=P(NMe ₂) ₃ = hexaméthylphosphoramide PhNO ₂ = nitrobenzène. Pyridine = C ₅ H ₅ N CH ₃ SOCH ₃ = diméthylsulfoxyde = DMSO		
THF	7.58	1.75			
CH ₂ Cl ₂	8.93	1.55			
Cl ₂ CHMe	10.00	1.98			
ClCH ₂ CH ₂ Cl	10.36	1.86			

Les solvants aprotiques polaires sont des solvants appropriés pour des réactions impliquant un nucléophile ou un nucléofuge anionique.

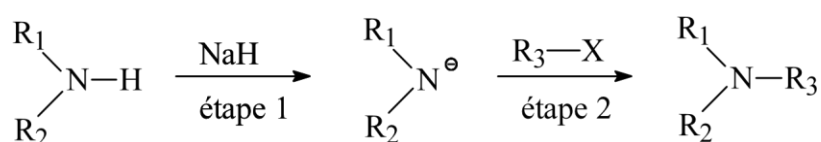
Le tableau 2 classe les différents solvants protiques en fonction de leur constante diélectrique ϵ et de leur moment dipolaire μ . Le moment dipolaire est exprimé en debye ($1D = 3,335 \times 10^{-30} C.m$).

Solvants protiques					
Solvants	ϵ	μ	Solvants	ϵ	μ
Acide Ethanoïque	6,15	1,68	Diéthylèneglycol	31.	2.31
Pentan-3-ol	13.0	1.65	Méthanol	32.	1.71
Cyclohexanol	15,0	1,86	HO-(CH ₂) ₂ -OH	37.	2.28
Propan-2-ol	19.9	1.65	Eau	78.	1.80
Ethanol	24.5	1.74			

REMARQUE :

En fonction de ces données il est possible d'envisager une réaction chimique en choisissant adroitement le solvant :

Exemple : On veut procéder à une N-alkylation d'une amine secondaire par un dérivé halogéné. Dans un premier temps, par action d'une base forte (ici NaH) on forme l'anion amidure par déprotonation de l'azote, puis l'anion $>N$ est alkylé par R_3 provenant du dérivé halogéné par une réaction de substitution nucléophile.



Solvant protique	L'utilisation d'un solvant protique détruit la base NaH (revoir le pKa des amines et la basicité de H ⁻).
Solvant aprotique Apolaire	Un solvant apolaire ne permet pas la séparation des charges or cette séparation est nécessaire dans l'étape 1.
Solvant aprotique polaire	C'est le solvant de choix (typiquement du DMF), en effet il permet la séparation des charges donc la formation aisée de l'anion et solvate le cation (ici Na ⁺); mais il permet aussi de séparer les charges de l'halogénure, donc on aura une bonne étape 2. Suite à quoi la réaction de formation de la liaison N-C par une SN est irréversible.

III. NOTIONS D'INTERACTION ENTRE SOLVANT ET SOLUTE

III.1 Solutions binaires :

Se sont composés d'une entité en défauts appelé « soluté » et d'une entité qui est présente en excès appelés « solvant ». Dans les solutions binaires on rencontre des solutions vraies et des solutions miscibles.

Les solutions vraies sont des dispersions moléculaires ie que le composé dissous est réduit en molécule ou en groupe de molécule associé. La manière dont ces molécules sont dissoutes dépend de la nature de la substance « soluté » de celle du solvant, de la température et de la pression. Quant aux solutions miscibles dépend de la concentration du soluté dans le solvant.

Exemple :

Solution Eau/Ether à 1,5% eau et 98,5% d'éther, la solution est miscible. Au delà de cette concentration la solution est non miscible. Par contre on note une insolubilité des sels minéraux dans les hydrocarbures ou mercure dans l'eau.

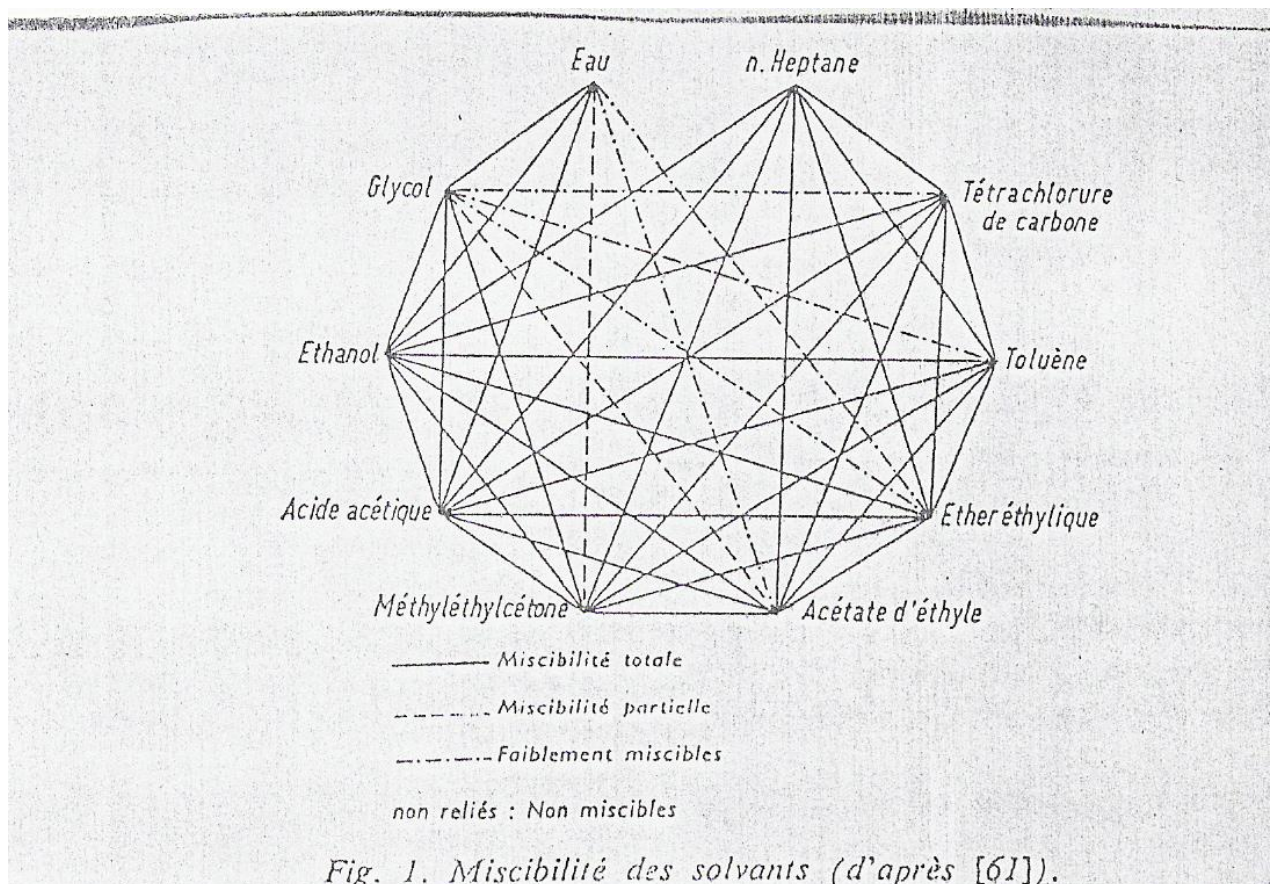
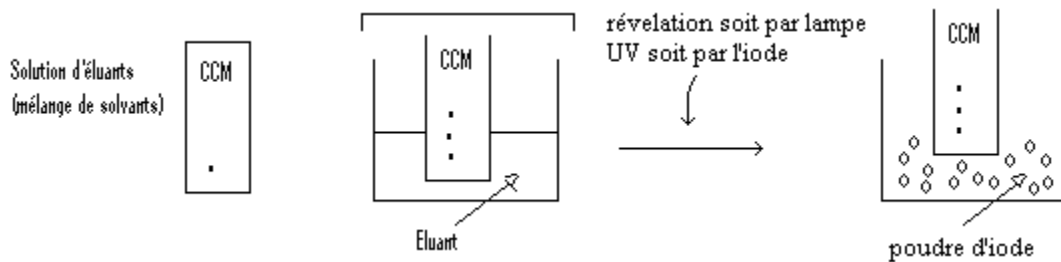


Diagramme de miscibilité de quelques entités chimiques

Application d'une solution issue d'un mélange de solvant :



III.2 Notion d'ionisation et de dissociation

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

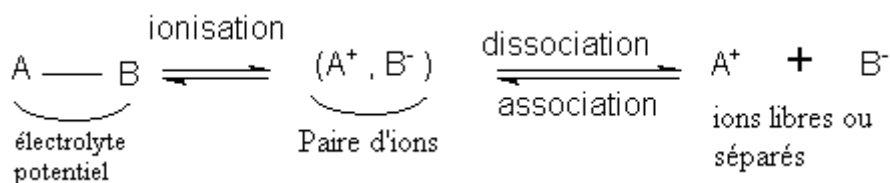
* Les électrolytes vrai ou ionophores :

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

* Les électrolytes potentiels ou ionogènes :

Ne forment des ions « ne s'ionise » que par dissolution dans un solvant.

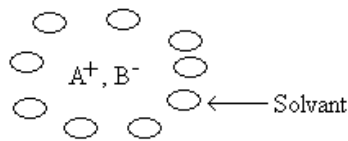
HAMMET (1937) fut l'un des 1^{er} chercheurs a considéré le phénomène d'ionisation et de dissociation d'un électrolyte potentiel dans un solvant, ce phénomène est schématisé par les équations suivantes :



Remarque :

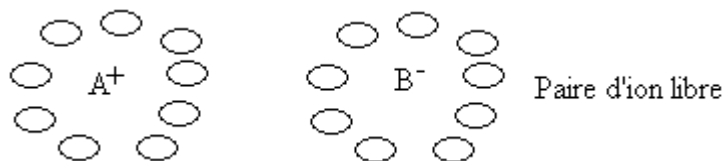
1- Il n'y a pas de relation entre l'ionisation et la dissociation, la 1^{er} est caractérisé par le pouvoir ionisant du solvant qu'on à la seconde est caractérisé par la constante diélectrique du solvant ϵ . La paire d'ion une fois formé n'est pas obligatoirement séparée en deux ions libres, ils peuvent rester sous formes de paire d'ion.

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

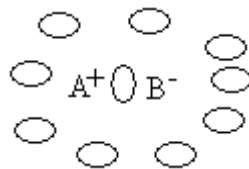


Dans ce cas ils sont désignés par une paire d'ions intime i.e les composantes de l'électrolyte sont liés par une liaison ionique comme dans le cas des sels solides.

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



3- Il peut exister une autre paire d'ion qu'on appelle paires d'ions séparés par le solvant et qui est constitué par deux ions chacune ayant des coquilles de solvants. Cependant les forces électrostatiques sont suffisamment fortes pour que les ions ne soient pas libres.



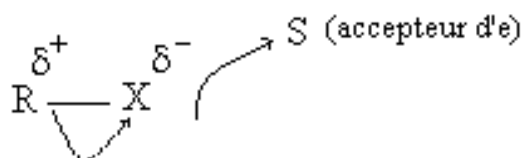
III.3 Pouvoir ionisant et dissociant d'un solvant :

III.3.1 Pouvoir ionisant :

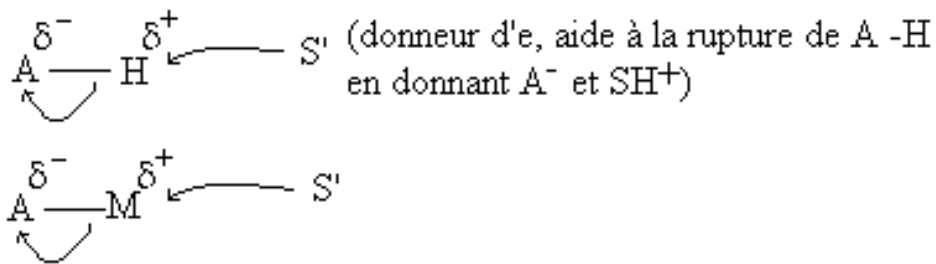
L'aptitude d'un solvant à transformer une liaison covalente en liaison ionique est appelé pouvoir ionisant. Dans ce cas le solvant aide à la transformation de la liaison covalente en liaison ionique.

Ce pouvoir ionisant est lié à la capacité du solvant de donner ou d'accepter des électrons.

* Un solvant accepteur d'électron (S), favorise l'ionisation de la liaison du type R - X suivant le schéma suivant :



* un solvant donneur d'électron (S') facilite l'ionisation de la liaison type A - H ou R - M schématiser comme suit :



III.3.2 Pouvoir dissociant :

Caractérisé par la constante diélectrique du solvant ϵ . Cette dernière est reliée à la force coulombienne par laquelle deux ions de charge q et q' distants de r s'attirent :

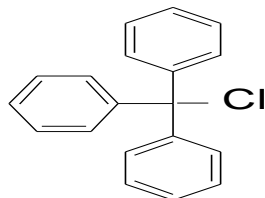
$$F = \frac{q q'}{\epsilon \cdot r^2}$$

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

Exemple :

Etude de l'ionisation et de dissociation d'un chlorure de méthane.

C'est un exemple classique qui permet la différenciation entre le pouvoir ionisant et le pouvoir dissociant du solvant. En effet, le Chlorure de triphényl-méthane à l'état solide est incolore.



Dans l'anhydride sulfureux à 0°C dont $\epsilon = 15,6$, la solution est relativement conductrice, => dissociation, elle est fortement colorée (Jaune) => ionisation

Dans le p-crésol dont $\epsilon = 5,5$, la solution est fortement colorés => ionisation, mais elle est non conductrice => pas de dissociation.

III.3.3 Solvatation :

L'interaction énergétique entre les particules dissoutes et le solvant conduit chaque molécule ou ion dissous à s'entourer d'une enveloppe de molécule de solvant plus ou moins liés. Ce phénomène est appelé « solvatation ».

Le pouvoir de solvatation mesure la capacité du solvant à former avec les ions ou molécules des « solvates » plus ou moins stable.

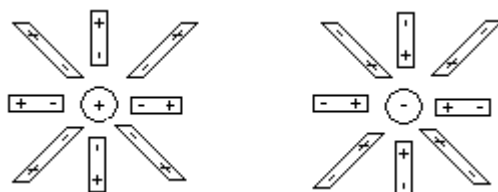


Schéma de solvatation dans un solvant dont les molécules présentent un moment dipolaire permanent

Remarque :

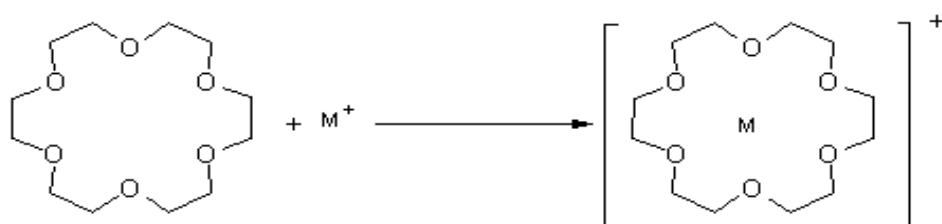
Le nombre de solvant sera plus grand si l'espèce ionique est petite et inversement.

Exemple : Le proton H^+ est une espèce chimique de taille petite donc il sera très solvaté.

Un solvant dont la molécule possède un hydrogène pouvant donner lieu à une liaison hydrogène, solvatera de préférence les molécules porteuses de doublets libres et particulièrement les anions. Les petites anions comme F^- , Cl^- sont mieux solvatées que les anions plus volumineux tel que I_3^- , SCN^- .

Les molécules de solvant portant des doublets libres peuvent former des complexes de coordination avec les métaux : il s'agit d'une liaison chimique (recouvrement d'orbitales décrivant le doublet libre du solvant et d'orbitales atomiques (nd) du métal).

Exemple : les éthers couronnes

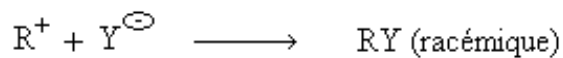
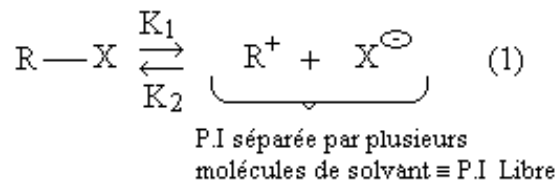


IV. EFFET DE SOLVANT SUR LA VITESSE DES REACTIONS CHIMIQUES HOMOGENES

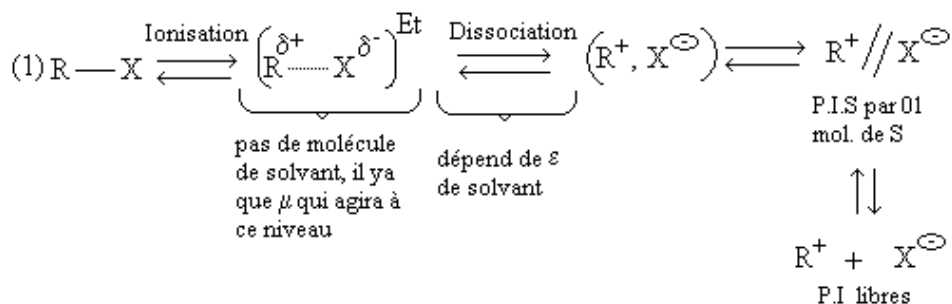
HUGHES ET INGOLD ont étudié l'effet de solvant sur les réactions de substitution et d'élimination. Cette étude est basée sur un modèle qui fait intervenir les interactions électroniques entre ion et molécule de solvant dans l'état initial et l'état de transition, en effet les réactions pour lesquels l'état de transition fait apparaître des charges ioniques concentrés dans un volume faible seront plus accéléré que le solvant qui entoure le complexe activé et les autres entités sera plus polaire. Dans les mêmes conditions, il se produira un ralentissement de la réaction si les charges sont neutralisées dans l'état de transition ou si elles se dispersent dans un volume plus grand. C'est ainsi que la réaction de substitution dans lesquels se forment ou disparaissent les charges dans l'état de transition sont fortement influencé par leur environnement (nature de solvant) l'appréciation de l'influence de solvant exige la connaissance de la nature des charges portés par les constituants du milieu réactionnel.

IV.1 INFLUENCE DU SOLVANT DANS LES REACTIONS DE SUBSTITUTION NUCLEOPHILE

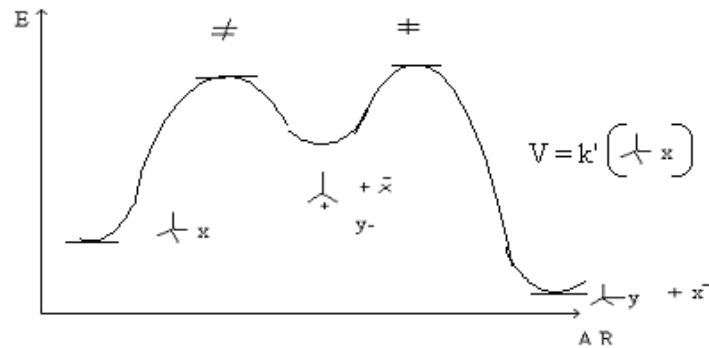
IV.1.1 Equation caractérisant la SN1 (monomoléculaire)



Pour illustrer l'équation (1),

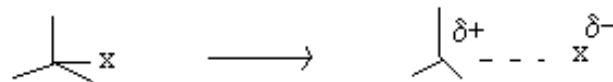


Le profil énergétique de la réaction SN1 est représenté par la figure suivante :

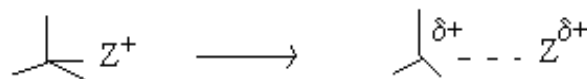


Dans ce cas, le solvant agit sur l'état de transition, deux cas à envisager :

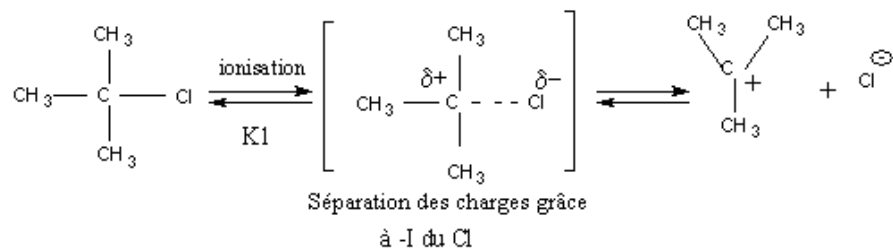
- Effet favorable => séparation des charges



- Effet peu défavorable => dispersion des charges

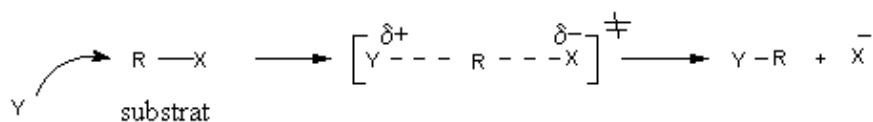


Exemple :

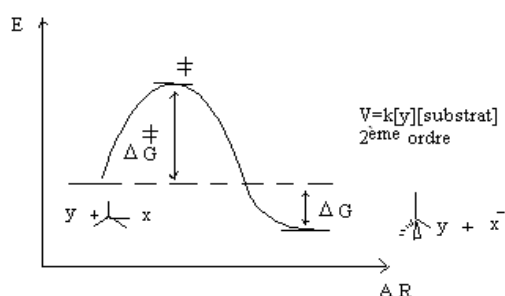


Solvant	EtOH	MeOH	HCNH ₂	H ₂ O
K ₁	1	9	430	335.000

IV.1.2 Equation caractérisant la SN2 (bimoléculaire)

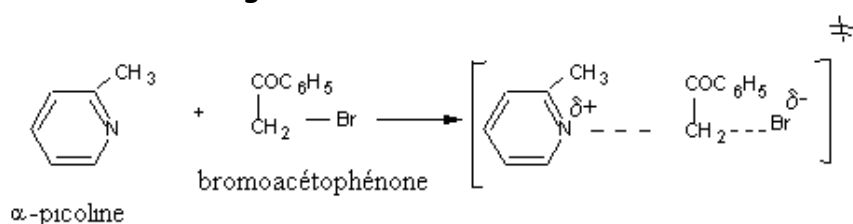


Le profil énergétique de la réaction SN2 est représenté par la figure suivante :



Exemple :

Action d'un halogénure sur les amines tertiaires :



Solvant	Toluène	Ph-Cl	Cyclohexanone	Nitrobenzene
$K_1(30^\circ\text{C})$	1	4,3	11	25

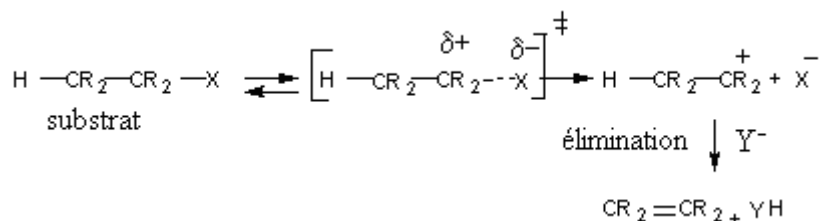
Remarque :

Le changement de solvant peut inverser complètement le mécanisme d'une réaction de substitution, en effet certaines réactions des halogénures de t-Bu (X-tBu) qui suivent un mécanisme SN1 dans l'EtOH aqueux suivent dans l'acétone un mécanisme type SN2.

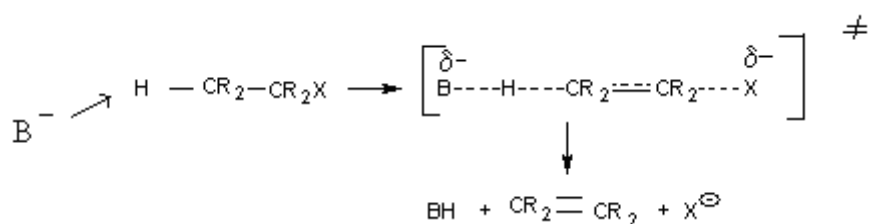
IV.2 INFLUENCE D'UN SOLVANT SUR LES REACTIONS D'ELIMINATION D'ORDRE 1 ET 2.

Les réactions de substitutions nucléophiles et d'élimination sont très semblables dans leurs mécanismes et dans l'étape qui détermine la vitesse de la réaction, on observe donc la même dépendance vis-à-vis du solvant.

IV.2.1 Equation caractérisant E1



IV.2.2 Equation caractérisant E2



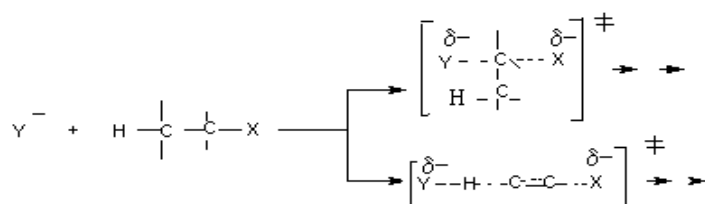
V- COMPETITION DES REACTIONS DE SN ET D'ELIMINATION :

Puisqu'aussi bien dans les réactions suivant le mécanisme E2 que SN2 les charges partielles (les complexes activés) sont distribuées sur un domaine moléculaire plus grand que les réactions E1 et SN1. Ces derniers seront en général favorisés d'après H.I par rapport aux mécanismes SN2 et E2 par une augmentation de la polarité du solvant.

La formation d'oléfine dépend de la compétitivité de la réaction d'élimination souhaitée avec la réaction simultanés de substituant.

Les proportions en produits d'Elimination et de Substitution seront influencées entre autre par la concentration de la base, sa force, t°C, structure du substrat et par le pouvoir solvatant du milieu réactionnel.

Soit la réaction suivante :



Les deux réactions doivent être ralenti par une augmentation de la polarité du solvant, mais puisque la charge dans la réaction E2 est plus dispersée que celle de SN2 (sur un plus grand domaine) E2 sera d'avantage ralenti que la réaction SN2 par l'emploi d'un solvant de grande polarité.

Exemple :

Rdt en % d'oléfine en fonction de la polarité du solvant.

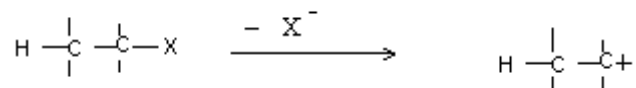
Réaction E2 et SN2 : $^-\text{OH} + \text{iPr Br}$ (55°C)

% du volume en eau dans le mélange Eau-EtOH

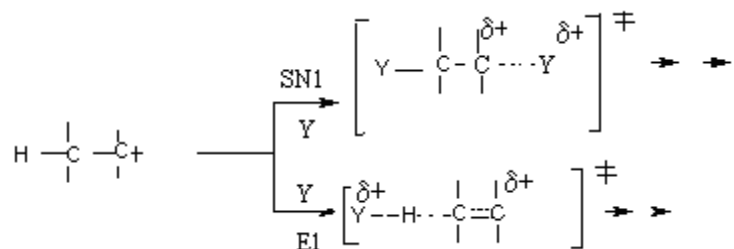
0	20	40	100
71	59	54	10

De même le rendement en produit de substitution sera supérieur dans le cas du type SN1/E1 quand la polarité augmente.

En effet les réactions E1 et SN1 ont la même réaction d'ionisation.



Au niveau de la 2^{ème} étape:



De nouveau la charge est diffusée dans le complexe activé du mécanisme E1 sur une plus grande étendue par rapport à SN1. Par conséquent un solvant polaire aura une action limitative sur le mécanisme E1.

Remarque :

Malgré ses caractères importantes dans le domaine scientifique, la plus part des solvants présentent des dangers aussi bien pour l'être humain que pour l'environnement, il est donc impératif, avant toute utilisation, de bien lire les indications et les instructions affichés sur les emballages.

Chapitre V : Réactions de condensation

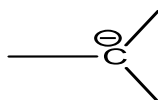
A. Réactions de Condensations Baso-Catalysées

I. Introduction

Une réaction de condensation est une réaction chimique au cours de laquelle deux molécules, ou deux parties d'une même molécule, se combinent pour former une nouvelle molécule (le condensat) en éliminant une molécule simple (le sous-produit), telle l'eau (le plus souvent).

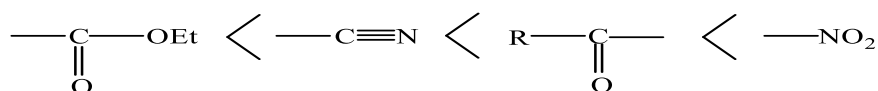
Les plus répandus en chimie organique sont la condensation aldolique (aldolisation); réaction de Claisen; Schmidt; de Michael; L'annélation de Robinson; la réaction de Stork; de Knoevenagel; de Claisen, Cyclisation de Dickmann; Benzoination des aldéhydes; réaction de Wittig; de Wittig Horner; de Corey; ...etc.

Les réactions baso-catalysées conduisent à la formation de la liaison carbone-carbone par l'intermédiaire d'un carbanion



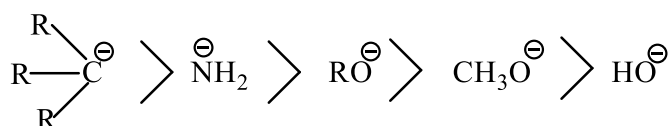
Ce dernier a d'autant de chance de se former à partir de l'acide conjugué du carbanion (R-C-H), que le radical (R) porte un groupe électro attracteur d'électrons, qui permet la délocalisation de la charge négative.

La facilité d'obtenir des carbanions croît avec l'insertion des groupements donnés dans l'ordre suivant:



La formation du carbanion, aboutit par déprotonation de l'acide conjugué du carbanion en utilisant une base plus forte que le carbanion formé.

Les bases les plus utilisées sont données dans un ordre de force décroissante.



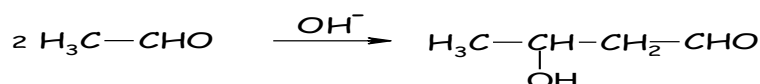
II. Condensations des carbanions sur les aldéhydes et les cétones

II.1 Réaction d'aldolisation

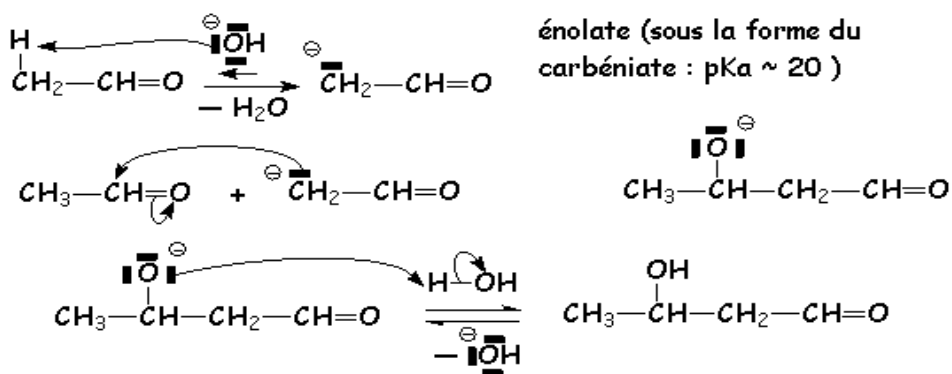
En milieu basique, un aldéhyde portant un hydrogène en position α du groupe carbonyle, se condense sur lui-même pour donner un β -aldol.

Exemple : Condensation de deux étanal

Equation bilan :



Mécanisme réaction :

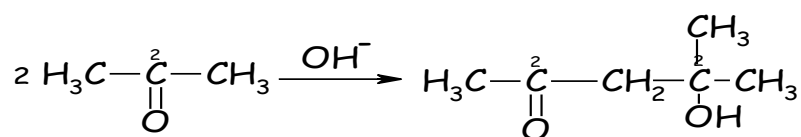


II.2 Réaction de céto-lisation

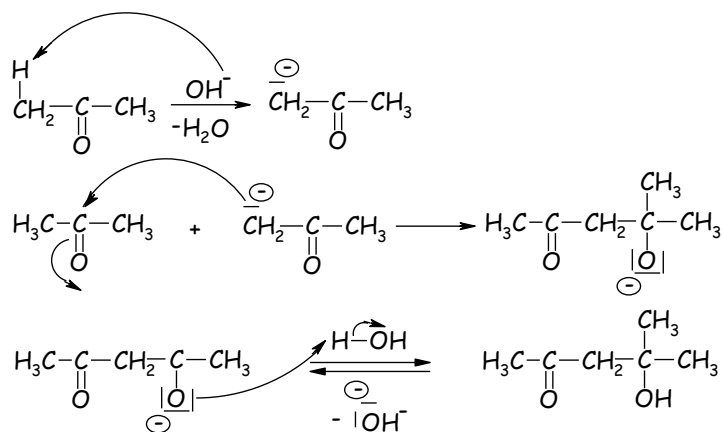
En milieu basique une cétone conduit à la formation d'un β -céto.

Exemple : Condensation de deux propanone

Equation bilan :



Mécanisme réaction :

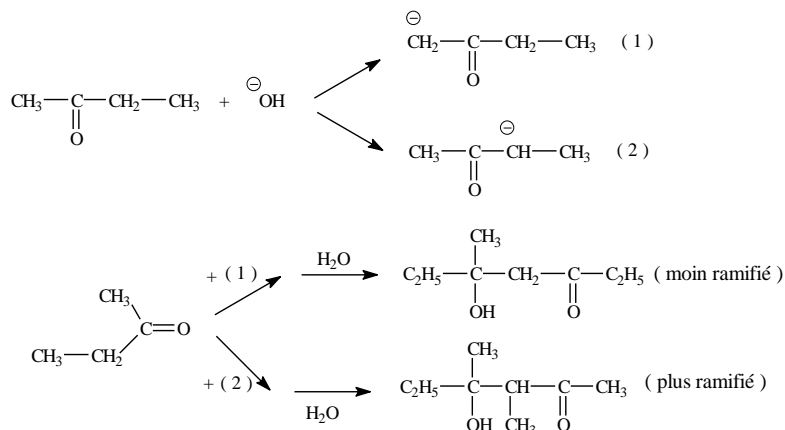


Il faut deux molécules, l'une des deux molécules (ou les deux) doit avoir 1H en α .

Remarque :

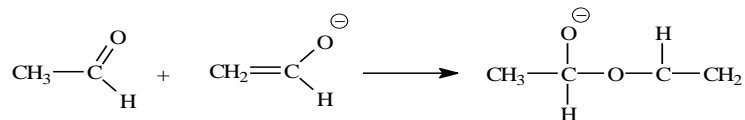
Dans le cas d'une cétone dissymétrie, la condensation peut aboutir à la formation de deux cétols dans les proportions différentes.

Exemple :



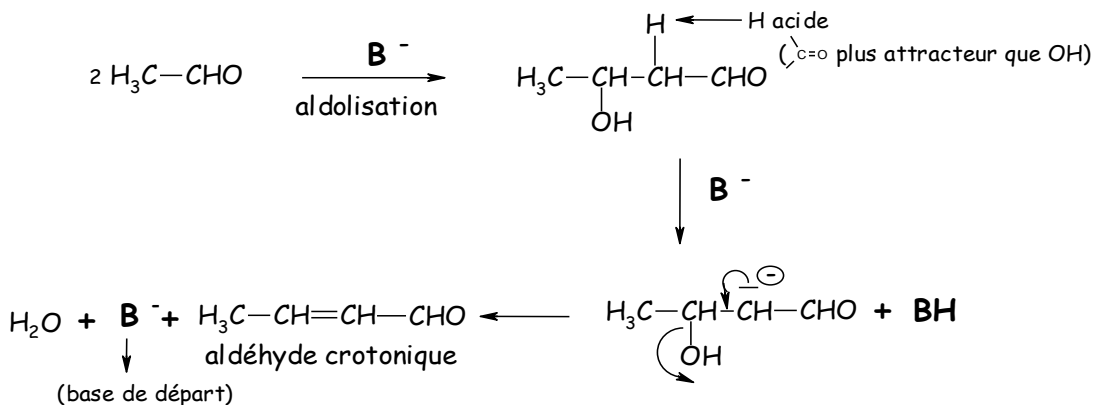
Remarque :

* L'addition de la formation énolate avec la formation d'une liaison carbone-oxygène est thermodynamiquement défavorisée.

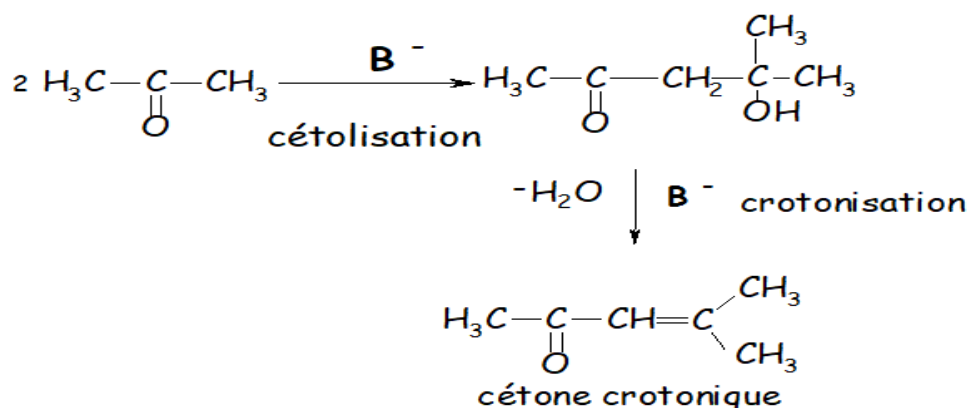


* Par déshydratation, les β aldols et β -cétols conduisent en milieu basique à des dérivés de cétone α,β -éthyléniques. La réaction est appelée : **crotonisation**.

***Exemple 1 : Crotonisation de β -aldol**

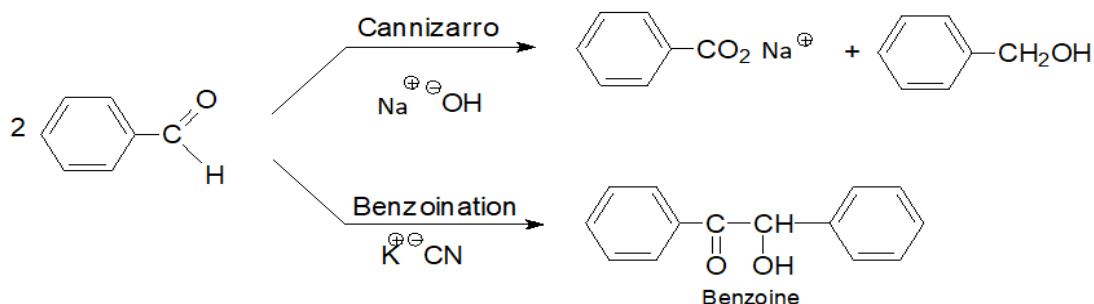


***Exemple 2 : Crotonositation de β -céto**



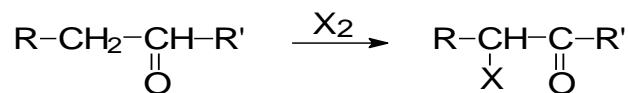
Remarque:

- ❖ La condensation de deux aldéhydes n'ayant pas de H sur le C (α) du carbonyle conduisent à la réaction de CANNIZZARO lorsque la réaction est catalysée par une base (alcool benzylique + benzoate de Na),
- ❖ Et à la réaction de benzoination lorsque l'aldéhyde et le benzaldéhyde sont catalysés par les ions cyanures.

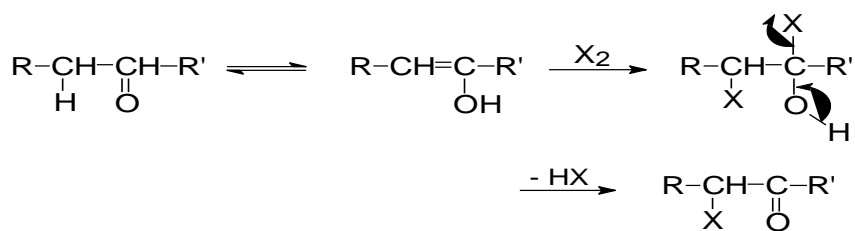


II.3 Halogénéation.

*** Milieu acide**

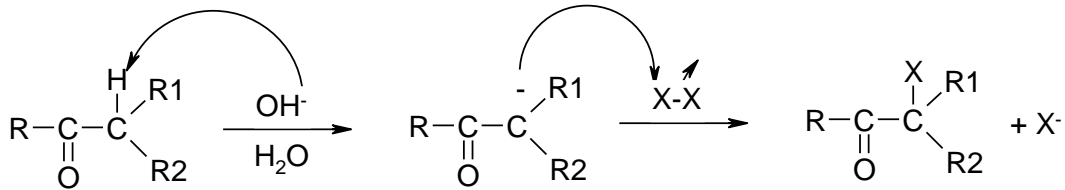


On obtient un dérivé monohalogéné, X_2 s'additionne sur la forme énolique du carbonyle.



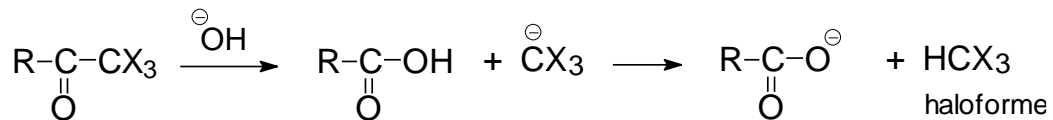
L'effet -I du Br bloque l'énolisation, on ne peut pas additionner le Br.

* Milieu basique



La réaction se produit pour donner la cétone trihalogénée R-CO-CX₃ dans le cas des cétones méthylées (R₁ = R₂ = H)

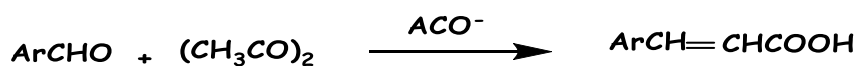
La cétone trihalogénée est hydrolysée en milieu alcalin à chaud en haloforme : C'est la réaction d'**haloforme**



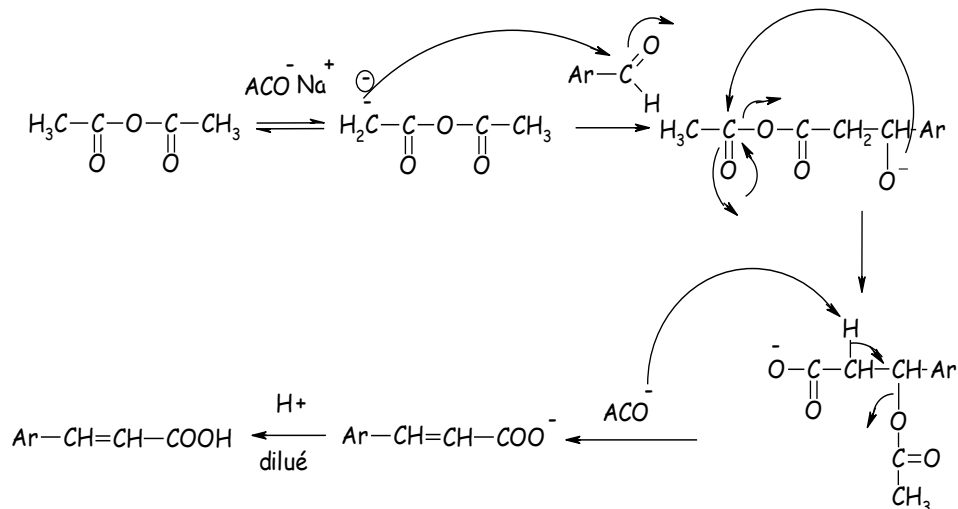
II.4 Réaction de PERKIN

La condensation de PERKIN est un cas particulier de réaction de type aldolique qui a lieu entre l'anhydride acétique et un aldéhyde aromatique en présence d'acétate de sodium.

Equation bilan :



Mécanisme :

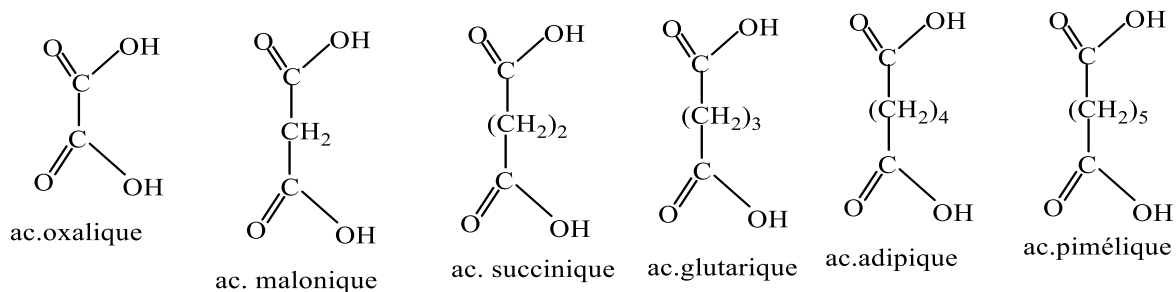


II.5 Réaction de STOBBE

C'est la condensation en milieu basique du carbanion de diester d'un diacide dialkylé, avec une cétone ou aldéhyde.

Les bases souvent utilisées sont : EtONa, tBuOK, ou NaOH

a) les diacides

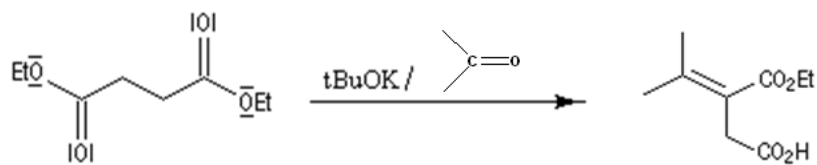


b) Réaction

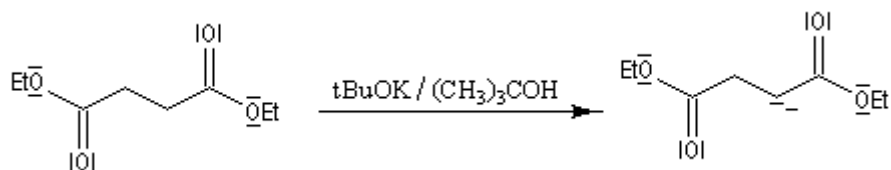
Il s'agit d'une réaction d'addition-élimination entre le carbanion du succinate de diéthyle et un composé carbonylé :

- le succinate de diéthyle est déprotoné par une base forte comme le tertibutylate de potassium ;

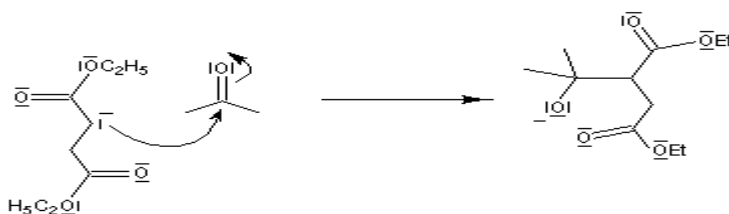
Bilan :



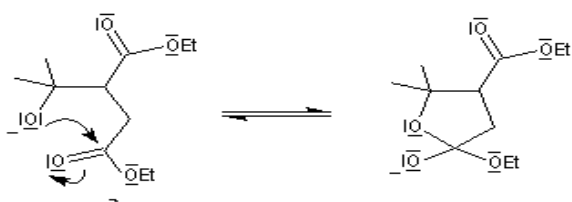
Mécanisme :



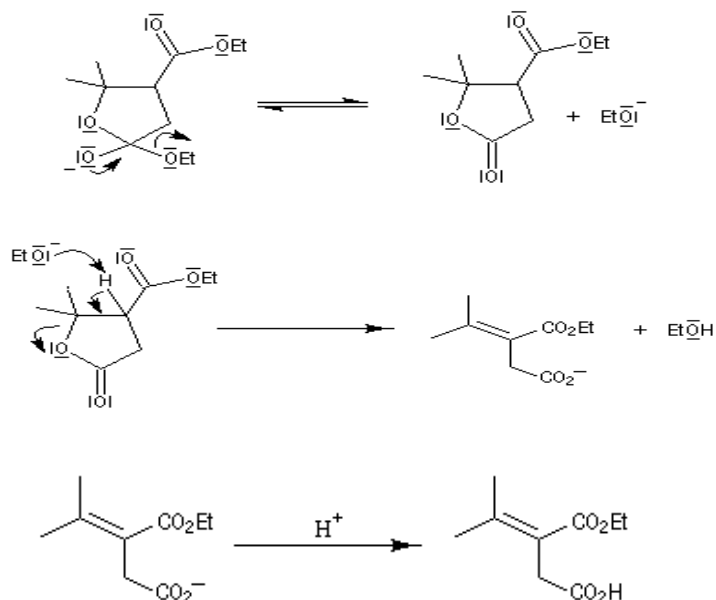
- le carbanion s'additionne sur le composé carbonylé ;



- l'adduit formé peut subir une cyclisation en lactone car il possède un ion éthanolate libérable;



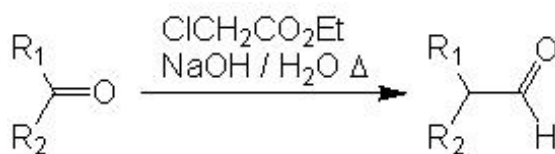
- l'ouverture de la lactone en milieu acide fournit le produit final.



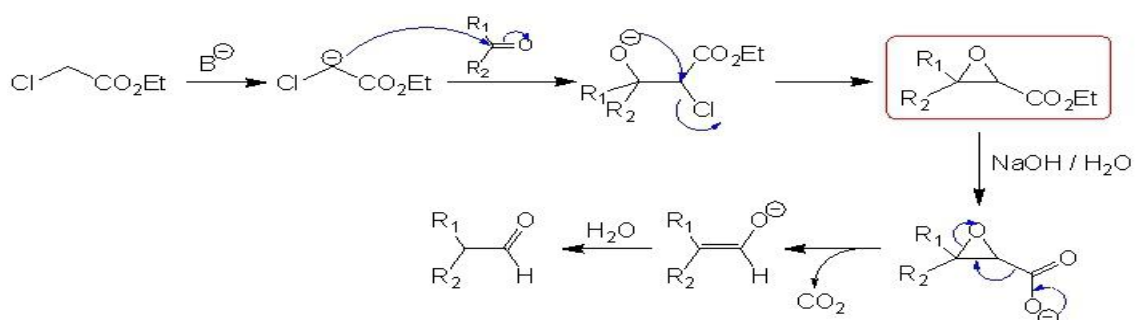
II.6 Réaction de DARZENS

Cette réaction permet de transformer une cétone en un aldéhyde contenant un carbone en plus. Dans un premier temps, on forme un ester glycidique qui va réagir avec la soude pour donner l'aldéhyde.

Bilan :



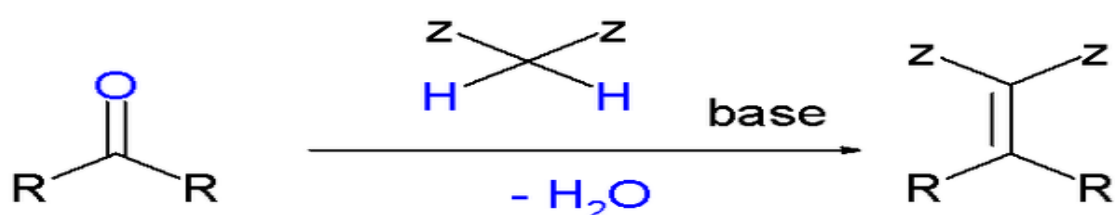
Mécanisme:



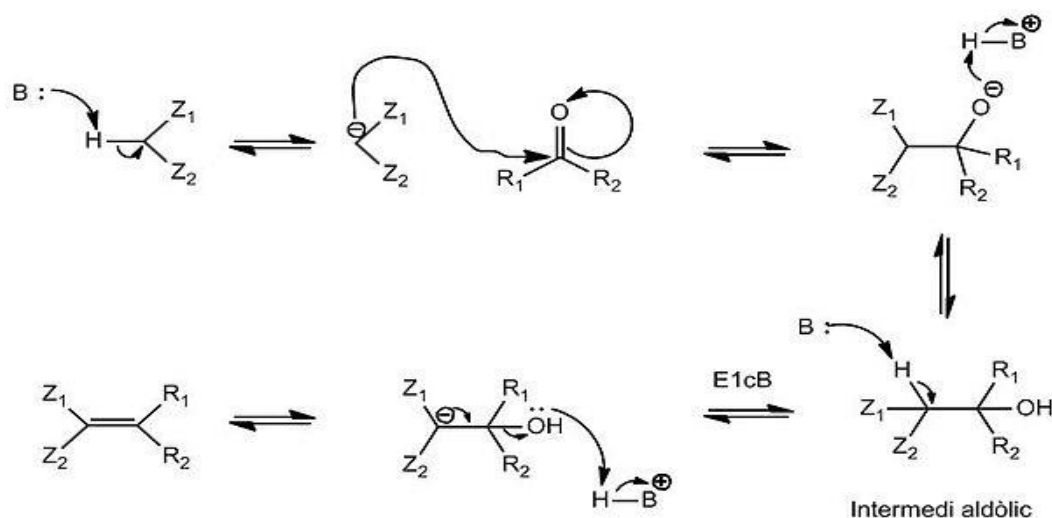
II.7 Réaction de KNOEVENAGEL

La réaction de Knoevenagel est une réaction très générale entre un composé à méthylène actif et un aldéhyde ou une cétone. La plupart du temps, le composé carbonyle ne possède pas d'atome d'hydrogène sur l'atome de carbone en α du carbonyle. Il n'y a donc pas de réaction concurrente d'énolisation. On s'intéresse ici à l'addition du carbanion dérivé du malonate d'éthyle sur le benzaldéhyde. On utilise souvent une amine comme la pipéridine comme catalyseur. Des acides de Lewis comme $ZnCl_2$.

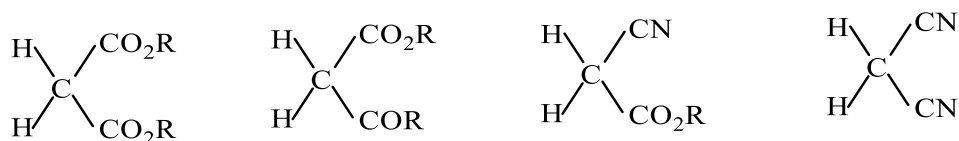
Bilan de la réaction :



Mécanisme de la réaction:

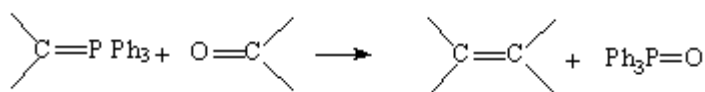


Les composés méthylènes diactivés les plus couramment utilisés sont les suivants :



II.8 Réaction de WITTIG

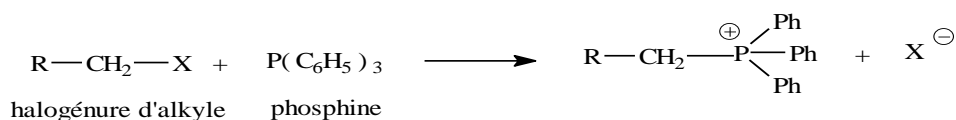
Le schéma global de la réaction :



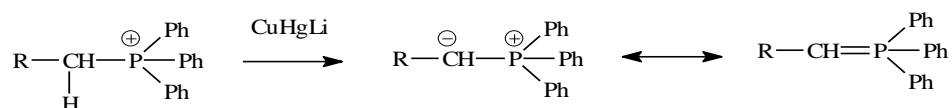
Mécanisme de la réaction

Utilise comme réactif, un ylure du phosphore préparé comme suit :

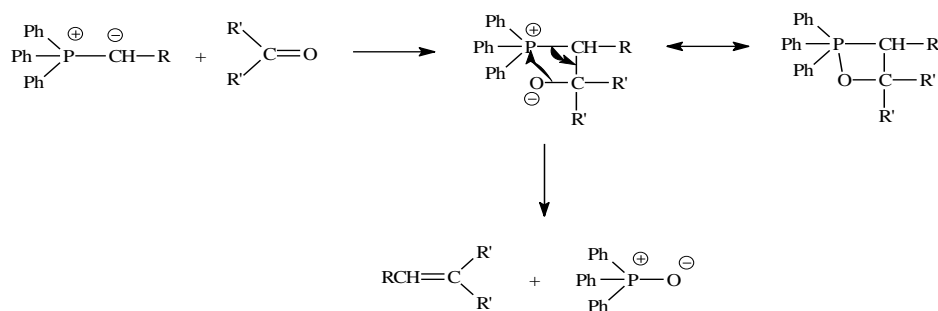
- a) On prépare un sel de phosphonium quaternaire par alkylation d'une phosphine tertiaire :



- b) On fait agir ensuite une base très forte (butyllithium) qui forme le carbanion phosphoré suivant la réaction

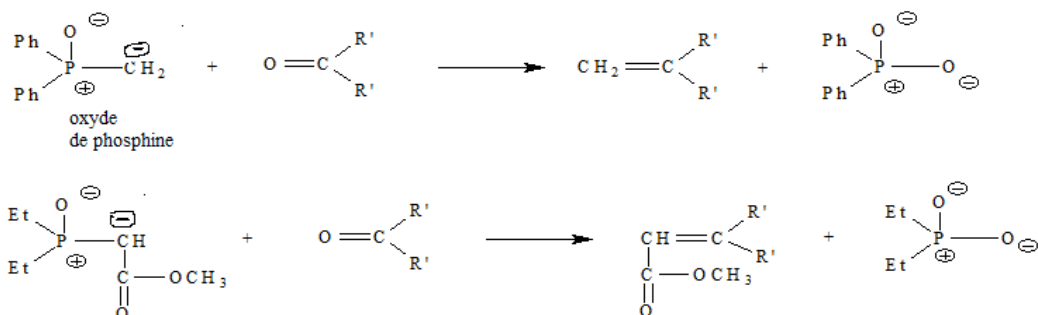


- c) L'action de ylure sur une cétone produit un composé éthylénique :



II.9 Réaction d'HORNER

Lorsque l'ylure est un oxyde de phosphore ou de phosphonate, la réaction est dite de HORNER.

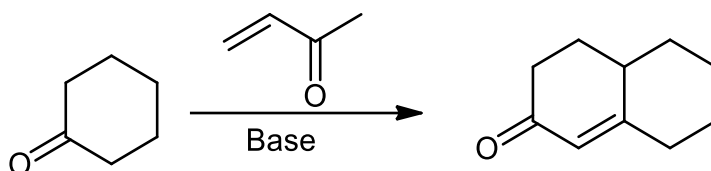


II.10 Annélation de Robinson

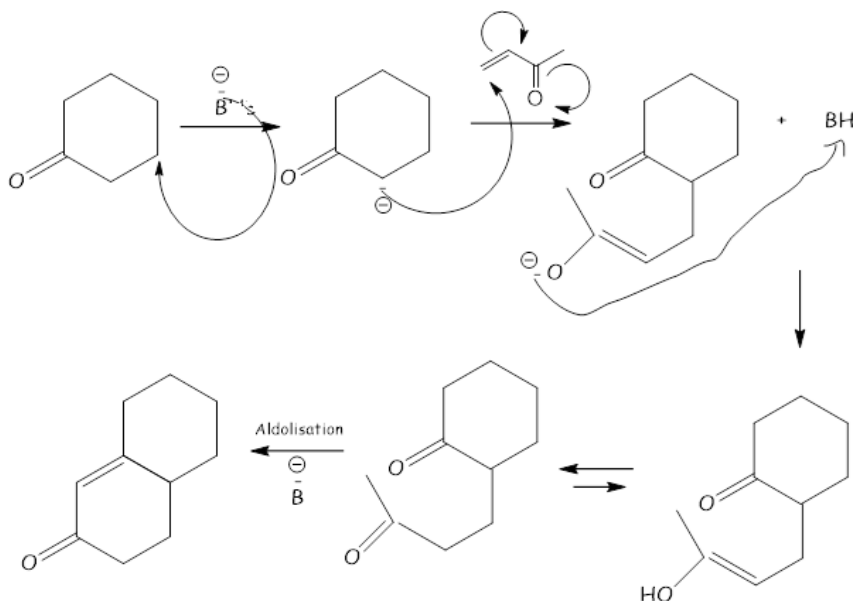
Annélation de Robinson est une réaction qui crée une cétone α, β -insaturée cyclique à 6 membres à partir d'une cétone (ou aldéhyde) et de la méthylvinylcétone.

La méthylvinylcétone (ou ses dérivés) est un réactif essentiel de la réaction puisqu'elle est à la fois un accepteur de Michael et qu'elle peut prendre part à une condensation aldolique. La première étape de l'annélation est une addition de Michael suivie par une addition aldolique comme étape de cyclisation. La réaction continue par une étape de déshydratation comme dans une condensation aldolique classique pour former le cycle cyclohexènone.

Bilan de la réaction :

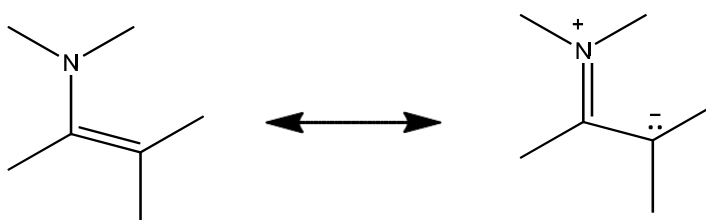


Bilan de la réaction :

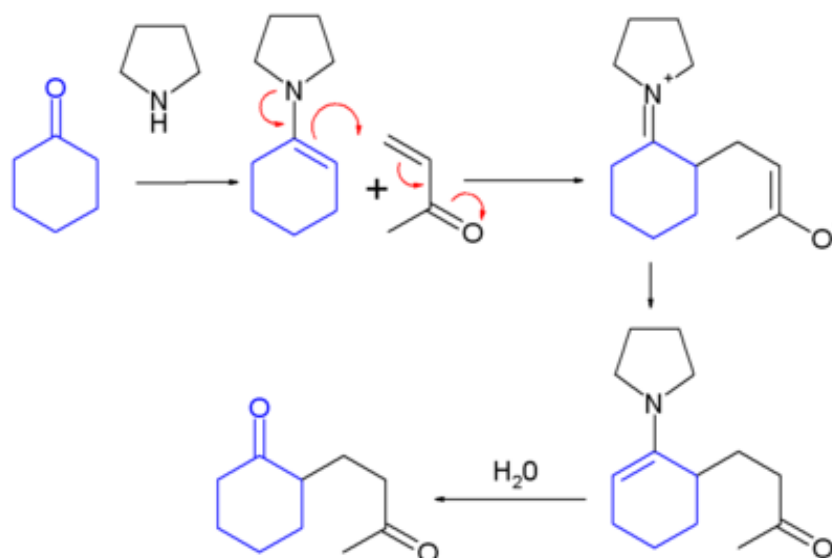


II.11 Réaction de Stork

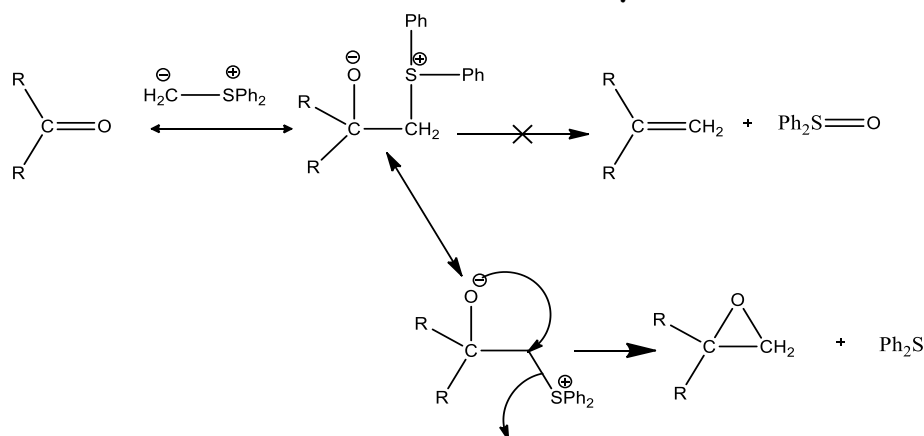
L'énamine a des similarités avec l'énolate :



Elle porte aussi un carbone à caractère nucléophile et va permettre de faire une réaction similaire à la réaction de Michael tout en étant plus douce que si on passait par un énolate.



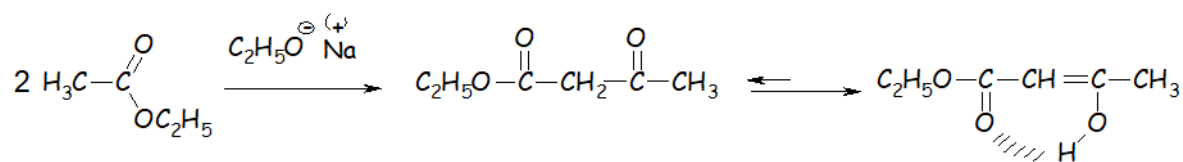
II.12 Ylures au soufre : Réaction de Corey



II.13 REACTION DE CLAISEN

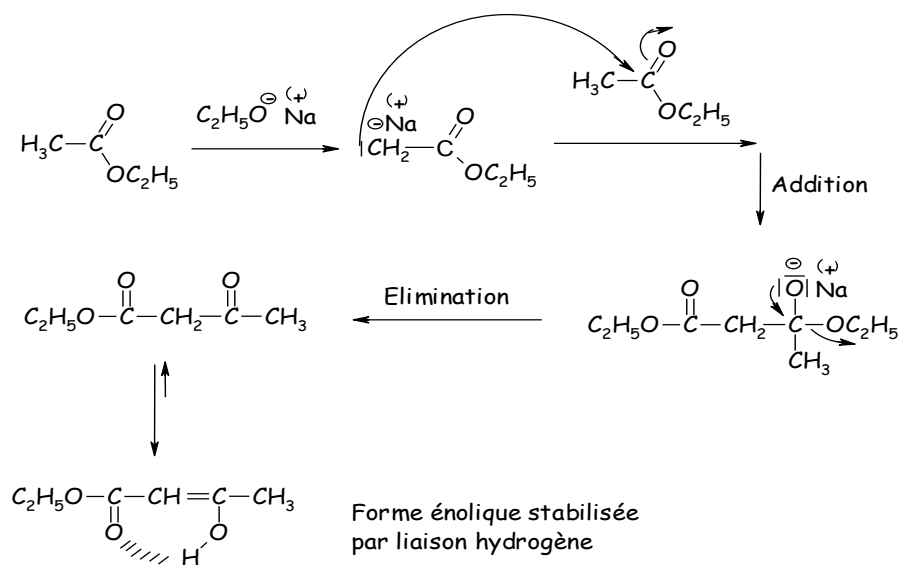
C'est une réaction de condensation entre deux esters ayant des Hydrogènes en α du carbonyle en présence d'alcoolates d'alkyles.

Equation bilan :



Forme énolique stabilisée par liaison hydrogène

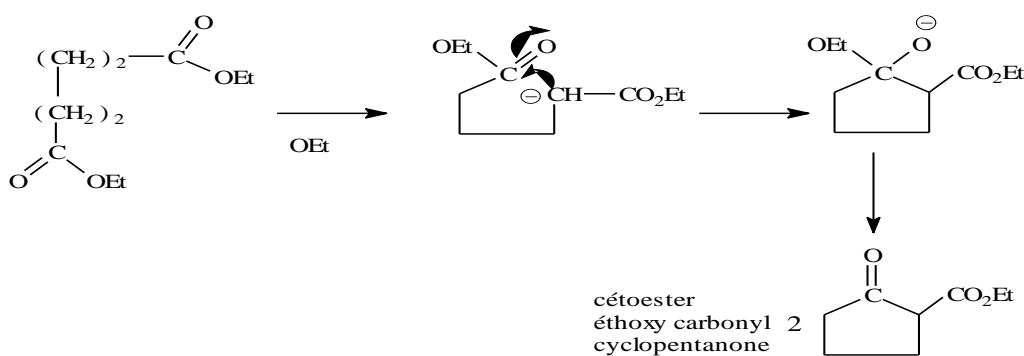
Mécanisme de la réaction



II.14 REACTION DE DIECKMANN

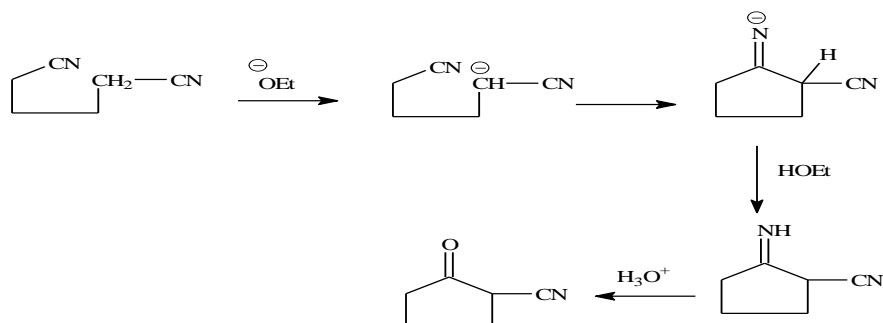
C'est une cyclisation intramoléculaire d'un diester d'acide carboxylique (acide adipique ou pimélique) en présence d'une base forte qui conduit respectivement à la synthèse de β cétoesters cycliques à 5 ou 6 chaînons.

Les diesters ayant une chaîne plus longue donnent des polymères dans les conditions ordinaires.



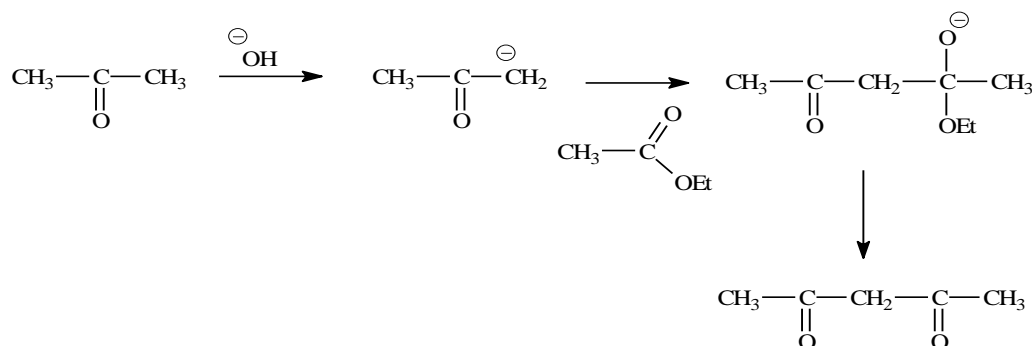
II.15 REACTION DE THREPE-ZIEGLER

Réaction parallèle à la précédente, mais l'activation est faite à partir d'un dinitrile.



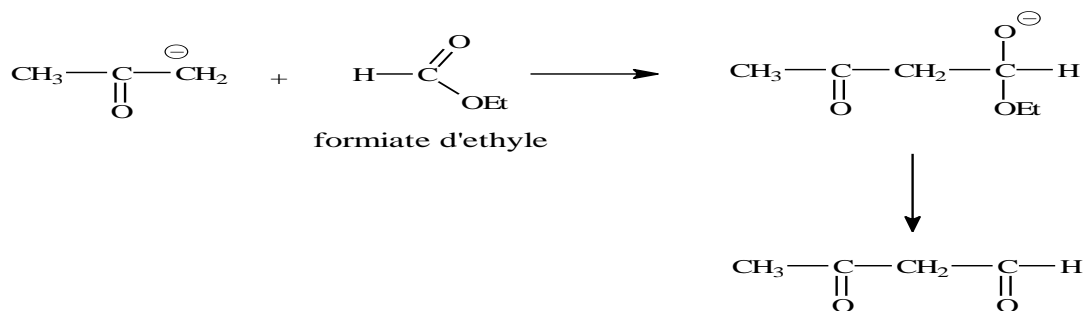
III. Autres réactions

III.1 Synthèse d'une dicétone



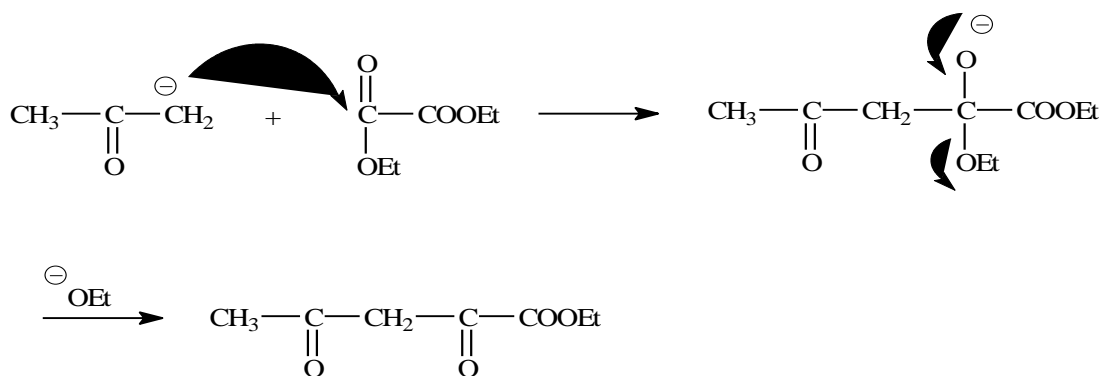
III.2 Synthèse β -cétaldéhyde

❖ Par action de $^-\text{CH}_2\text{-CO-CH}_3$ sur le formiate d'éthyle



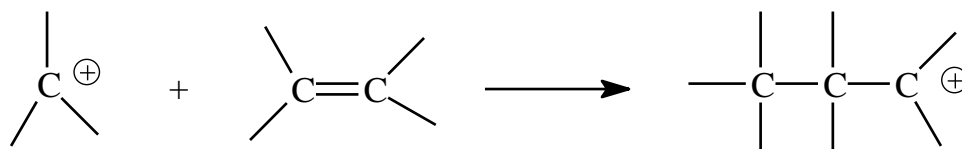
III.3 Synthèse d'un α - β dicétoester

Addition du carbanion de cétone sur l'oxalate de diéthyle.



B. Condensation Acido-Catalysée

Schéma général de la réaction :

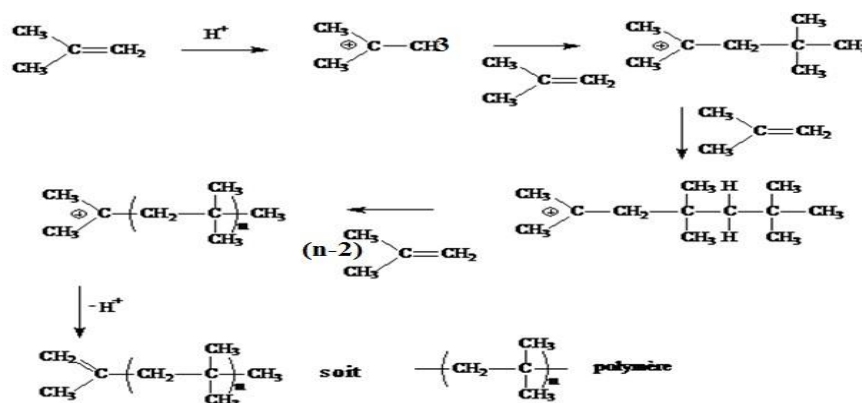


I. Réactions types

I.1 Auto condensation d'alcène

L'action d'un acide concentré sur un alcène donne un carbocation qui réagit ultérieurement sur une autre molécule d'alcène et qui peut conduire à un polymère.

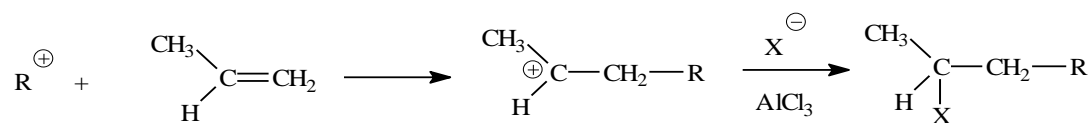
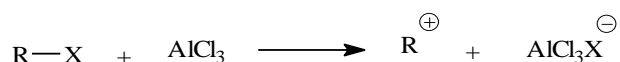
Exemple :



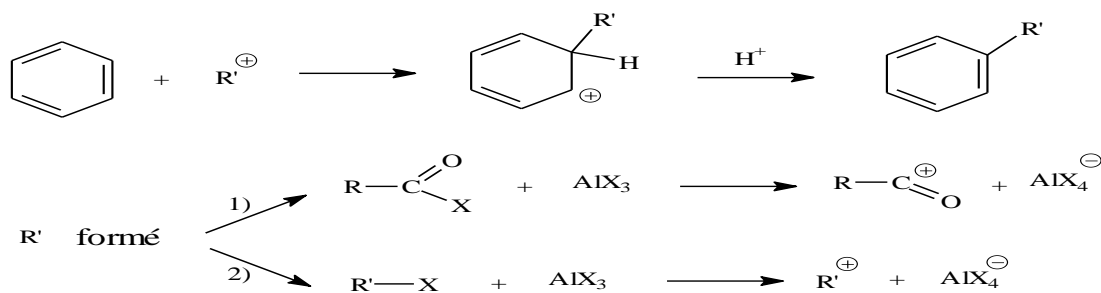
I.2 Réaction de FRIEDELS et CRAFT

Le carbocation est formé par attaque d'un halogénure d'alkyle ou d'acyle sur un acide de Lewis. Sur un composé éthylénique acyclique, on observe une réaction d'addition. Une réaction de substitution a lieu dans le cas d'un composé aromatique.

➤ Réaction d'addition



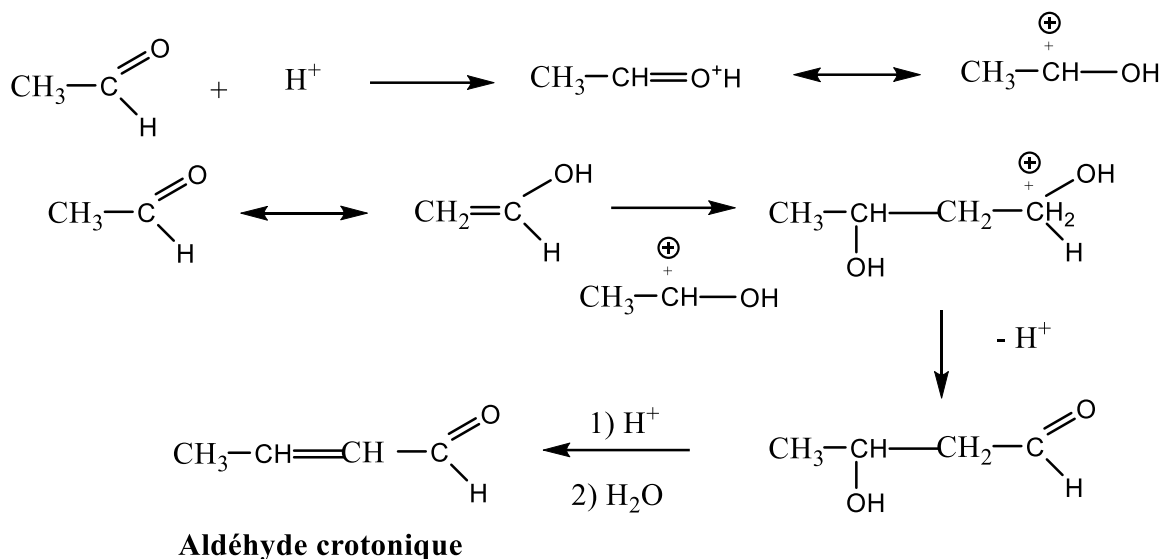
➤ Réaction de substitution



1) C'est une acylation ; 2) C'est une alkylation

I.3 Action de PRINS

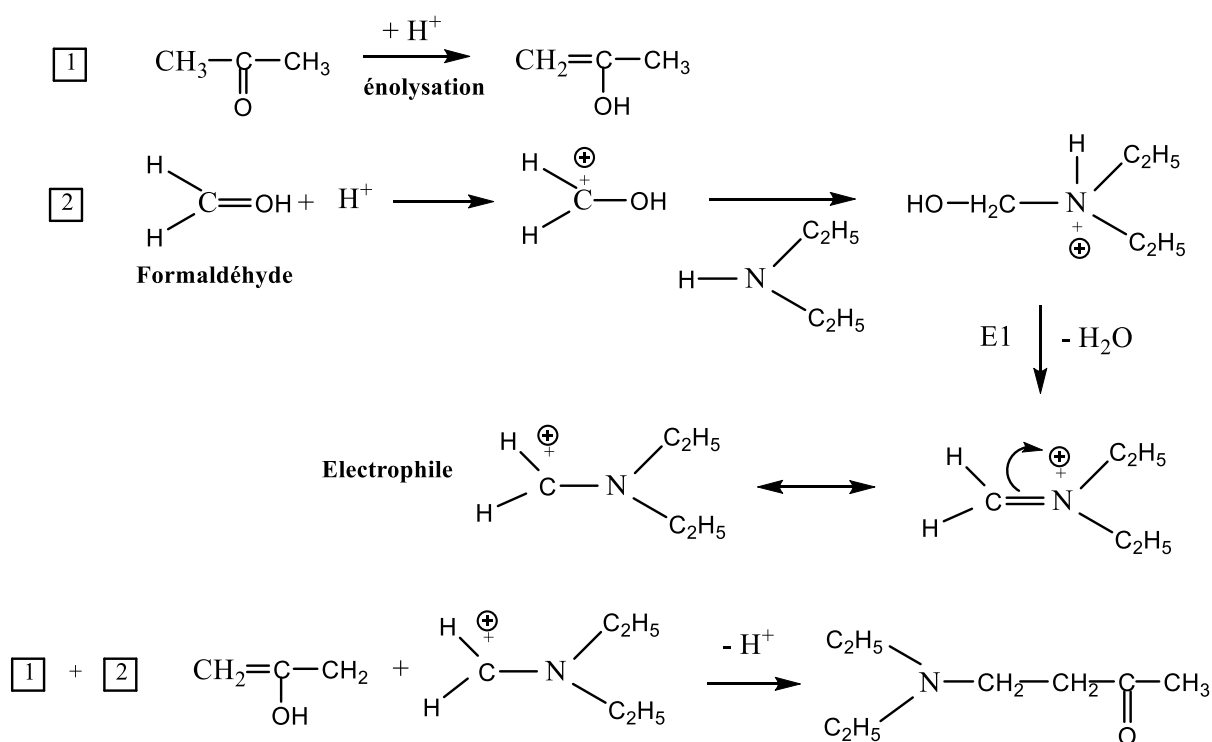
L'électrophile est ici un aldéhyde protoné.



I.4 Réaction de MANNICH

La réaction des composés énoliques ou partiellement énoliques (constituant le nucléophile), avec un mélange d'aldéhyde et d'amines primaires ou secondaires (constituant le réactif électrophile) en milieu acide conduit à des dérivés β -aminocétones appelées bases de MANNICH.

Mécanisme de la réaction :



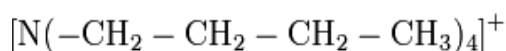
Chapitre VI : Réactions de catalyse par transfert de phase : réaction d'alkylation (C, O, N, S)

I. Définition du catalyseur de transfert de phase

Un catalyseur de transfert de phase est un catalyseur servant à transférer une espèce chimique d'une phase à une autre. Habituellement il s'agit d'une phase aqueuse et d'une phase organique afin de faciliter une réaction chimique.

I.1 Composés utilisés

Les composés chimiques utilisés sont le plus souvent des sels de phosphonium ou d'ammonium quaternaire comme le bromure de tétrabutylphosphonium ou les sels de tétrabutylammonium.



I.2 Processus catalytique

La réaction à catalyser implique comme réactifs une espèce chimique ionique soluble en phase aqueuse et un composé organique soluble dans un solvant organique.

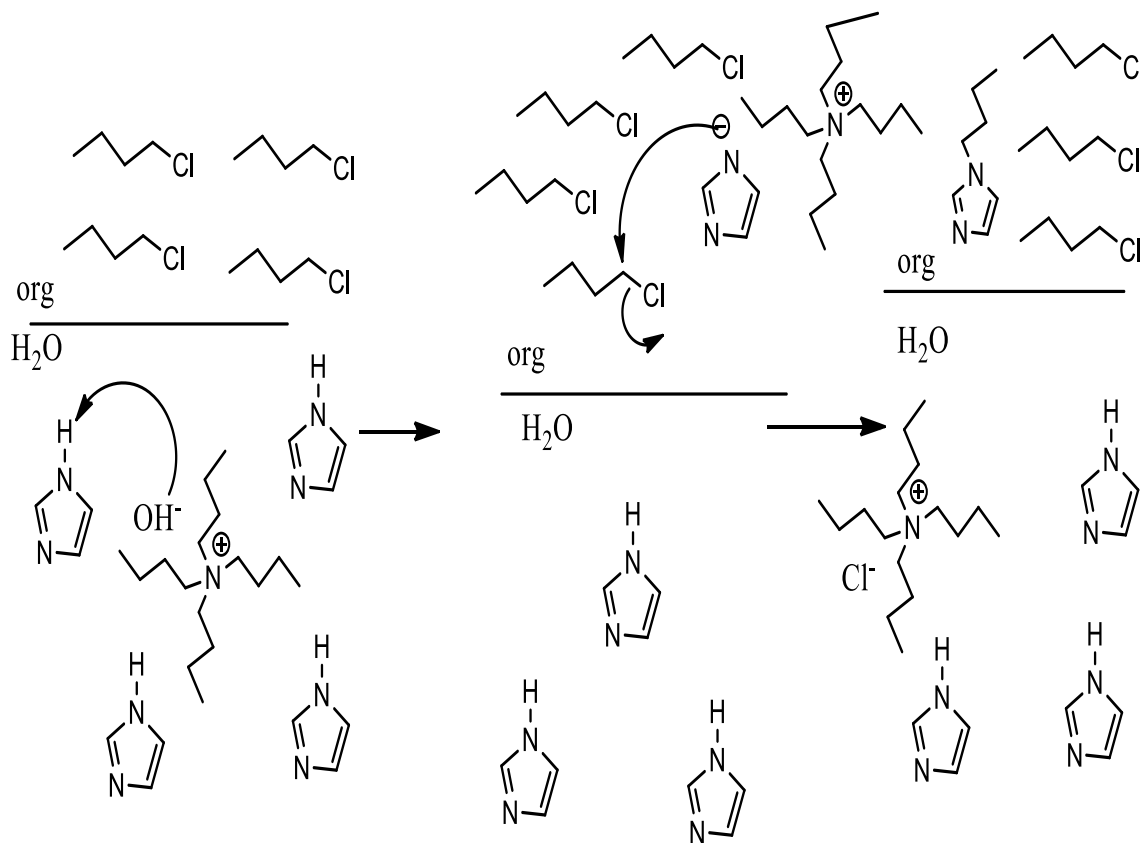
Le composé chimique utilisé comme catalyseur est soluble en phase aqueuse et se dissocie en ions. Un des ions issus du catalyseur est hydrophobe. Il facilite le passage d'une des espèces du réactif en phase organique en formant une paire d'ions qui est extraite dans le solvant organique. La réaction peut avoir lieu.

Exemple:

La réaction d'alkylation (substitution nucléophile) de l'imidazole par le 1-chlorobutane en conditions basiques est un exemple de réaction qui a été réalisée grâce à un catalyseur de transfert de phase, l'hydroxyde de tétrabutylammonium. L'imidazole est soluble dans l'eau et possède une fonction NH qui peut être déprotonée.

Le 1-chlorobutane $\text{Cl} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ est soluble en phase organique mais pas en phase aqueuse. La forme déprotonée de l'imidazole est solubilisée en phase organique en association avec l'ion tétrabutylammonium. Une

fois que la substitution nucléophile a eu lieu, ce dernier retourne en phase aqueuse sous forme de chlorure et peut poursuivre son action jusqu'à la fin de la réaction.



Chapitre VII: Transpositions ou Réarrangements moléculaires

Les transpositions ioniques

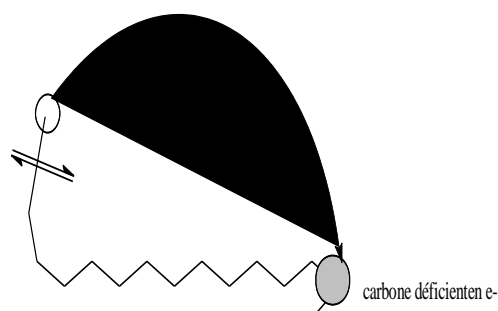
I. Introduction

Les réactions de réarrangement (ou réaction de transposition) forment une classe de réactions organiques dans lesquelles le squelette carboné d'une molécule subit un réarrangement pour donner un isomère de constitution. Ces transpositions se font par migration de groupements, les migrations peuvent être intermoléculaires ou intramoléculaires procédant par une migration vers différents éléments réactifs :

- ❖ Carbone déficient en e^-
- ❖ Azote déficient en e^-
- ❖ Oxygène

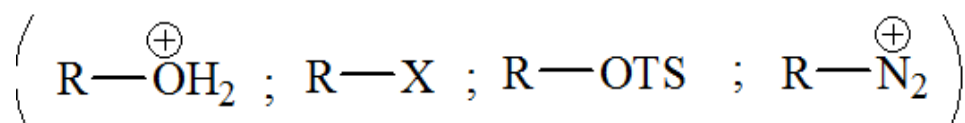
II. Transposition avec migration vers un carbone déficient en électrons : Transposition électrophile

II.1 Réaction de WAGNER-MEERWEIN

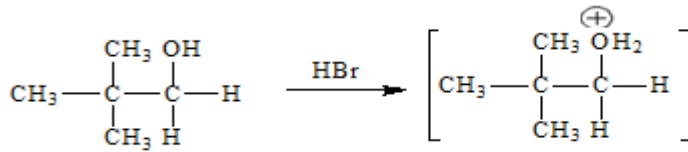


Les carbocations qui sont formés résultent du départ nucléofuge ou d'une addition de proton sur une insaturation.

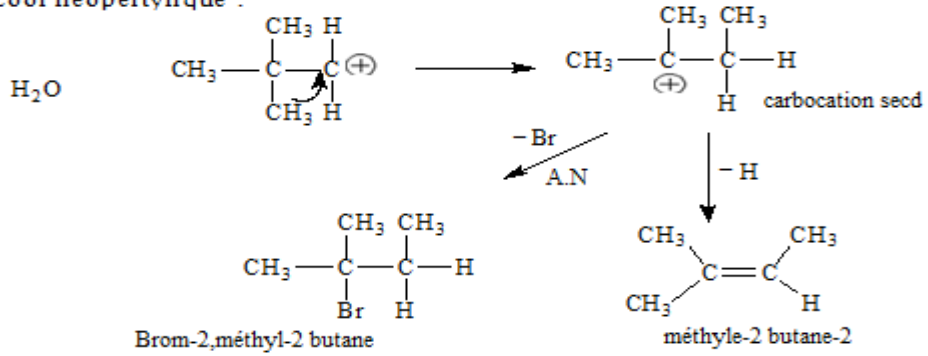
II.1.1 Départ Nucléofuge



Soit l'alcool néopentylique en présence de l'acide Bromhydrique



Alcool néopentyle :

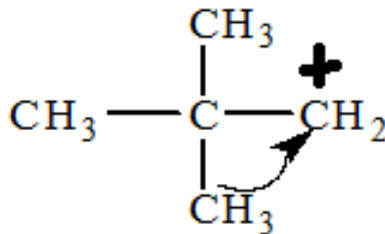


Remarque :

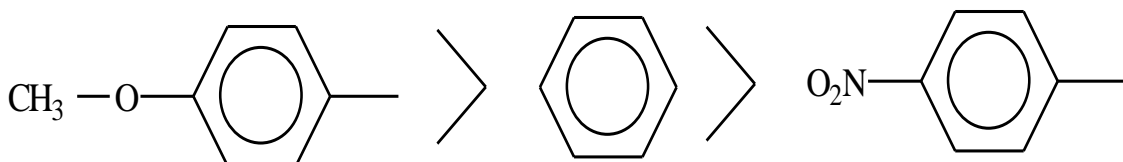
La transposition est d'autant plus facile que le carbocation formé est instable

Exemple :

Carbocation type néopentylique (instable)

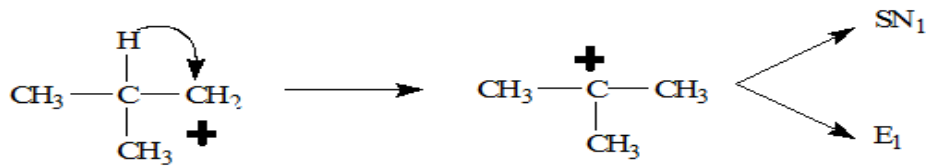


La migration est d'autant plus facile que le groupement migrant est plus riche en électrons. L'amplitude migratrice correspond à cette donnée. On observe les séquences suivantes :



Un hydrogène peut migrer à la place d'un carbone c'est une isomérisation du carbocation.

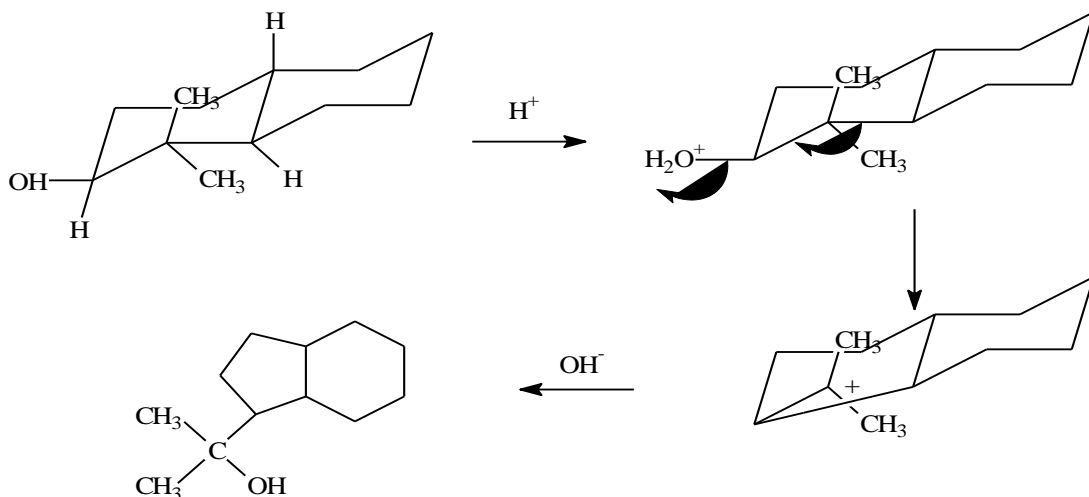
Exemple :



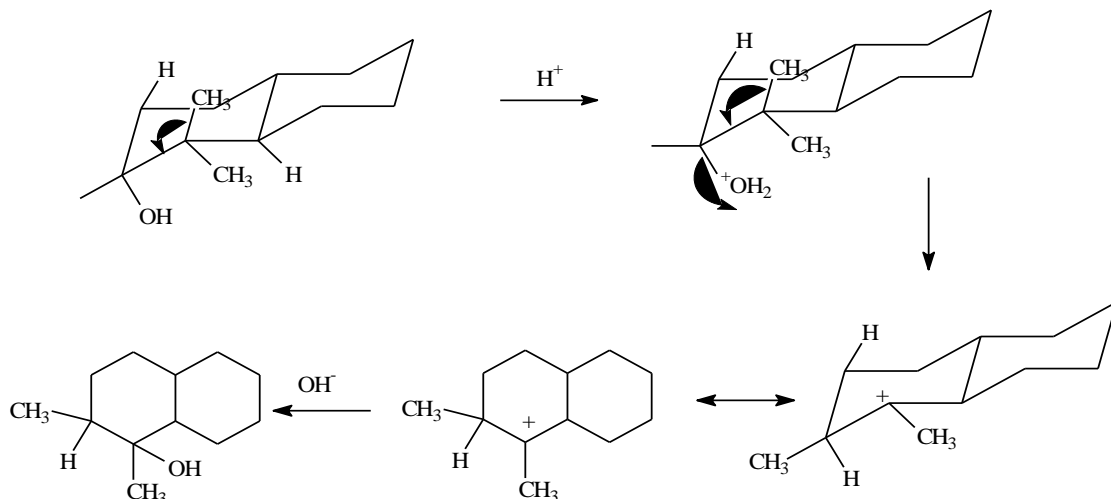
La transposition est stéréospécifique, le groupe qui migre attaque le carbone déficient en e- par le coté opposé à celui du type Nucléofuge expulsé.

Exemple : Dérivé de la décaline trans (OH équatorial)

• **OH équatorial :**

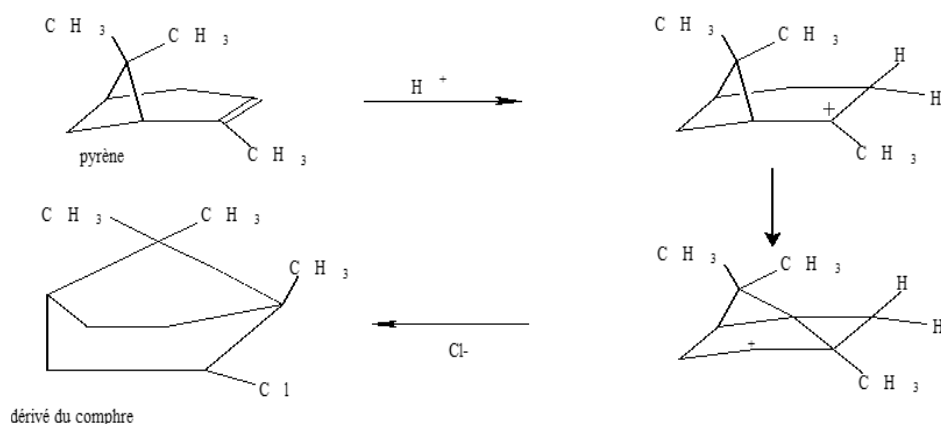


• **OH axial :**



II.1.2 Addition d'un proton sur une insaturation

Soit le pyrène en milieu acide

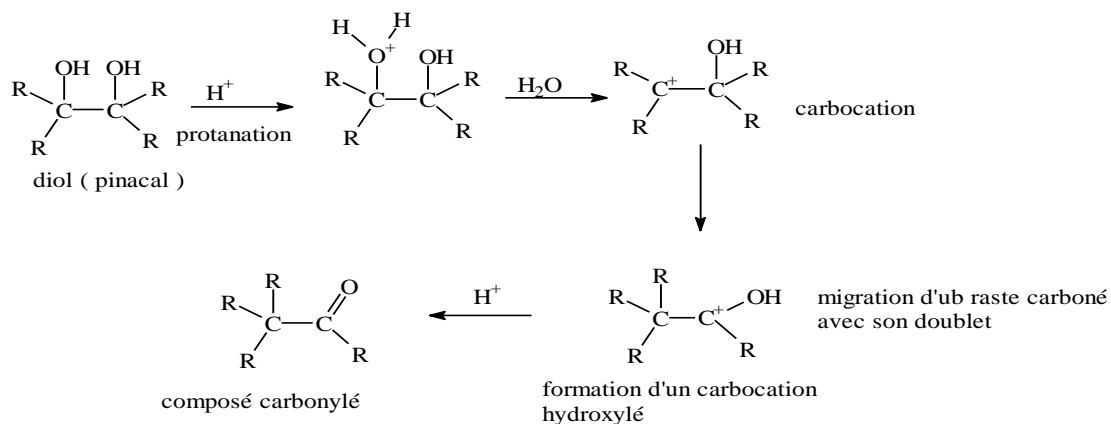


(tension du cycle est réduite d'où gain d'énergie)

II.2 Transposition PINACOLIQUE

Les α,β -diols se réarrangent en milieu acide ; la réaction débute par la protonation d'un hydroxyle suivi de l'élimination d'eau avec formation d'un carbocation. La migration du reste avec son doublet entraîne la formation d'un carbocation α -hydroxylé qui se stabilise en carbonyle.

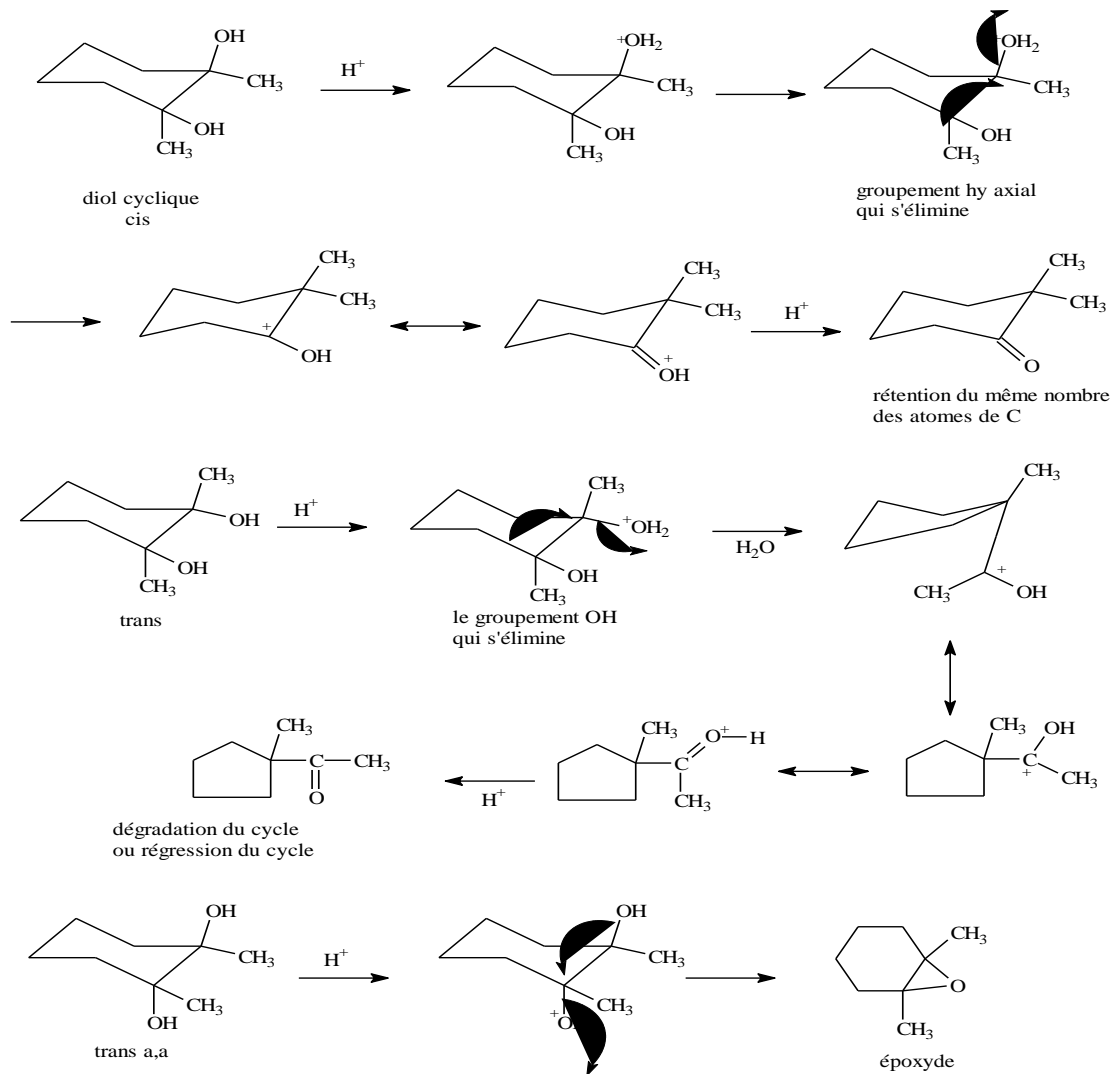
II.2.1 Le schéma et mécanisme de la réaction (en série aliphatique)



II.2.2 Caractéristiques

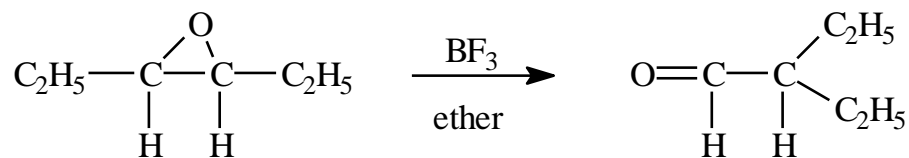
- ❖ Le sens de la transposition sera conditionné par le départ nucléofuge de l'eau.
- ❖ L'aptitude migratrice du reste carboné riche en e^- , présentant des effets (+I ou +M) est plus grande que celle des groupes soumis à -I, -M.
- ❖ La transposition étant anti, une différence de comportement doit apparaître entre les isomères thréo et érythro.

II.2.3 En série cyclique

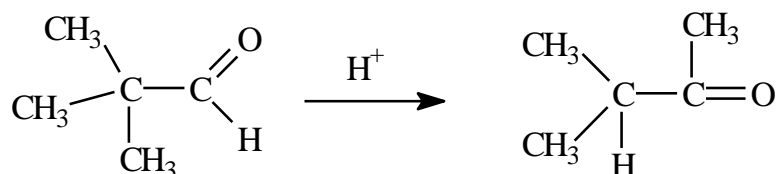


Remarque :

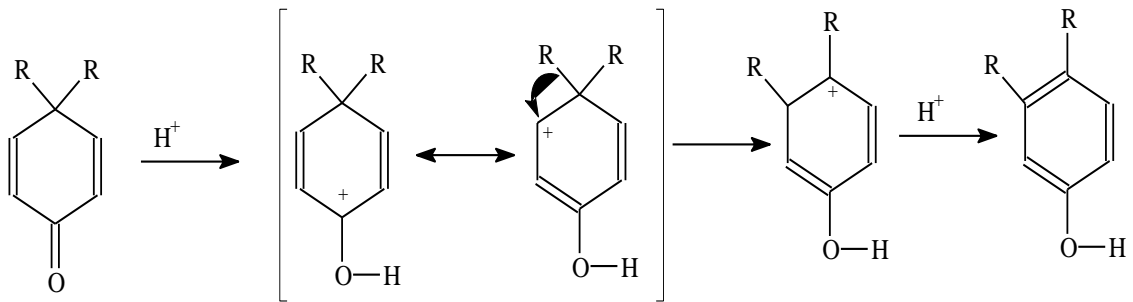
1. Les époxydes peuvent également se réarranger selon un schéma du même type lorsqu'on les traite par les acides protoniques ou les acides de Lewis.



2. Les aldéhydes et les cétones peuvent se réarranger en milieu acide selon le même mécanisme T.P.

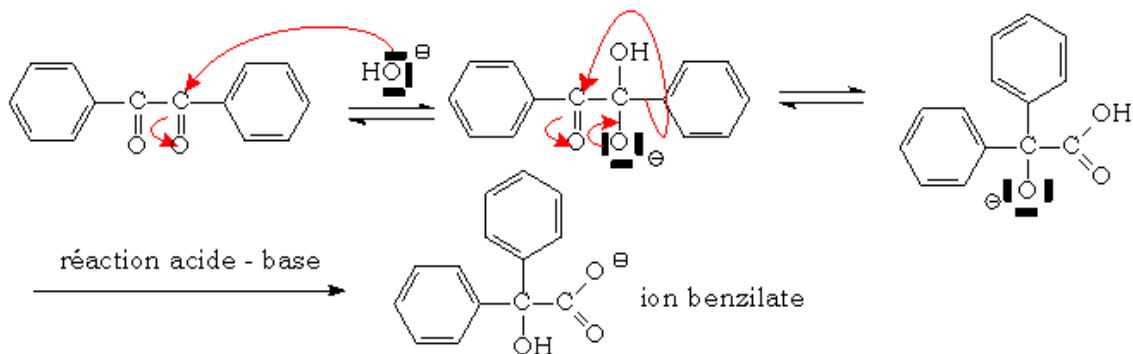


3. Les diénones se réarrangent en phénol selon le schéma précédent.



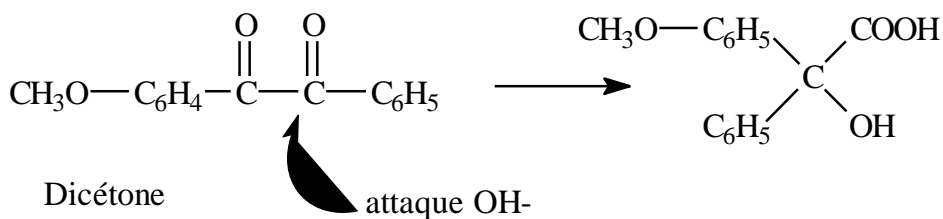
II.3 Transposition BENZILIQUE

Lorsque on traite par chauffage les α dicarbonyles en milieu basique par des ions hydroxydes, on obtient les α -hydroxyacides. Les carbonyles sont plus réactifs car ils sont l'un à côté de l'autre.



Remarque :

Par l'emploi de molécules marquées, on a pu distinguer le sens de la migration : celui-ci correspond à l'attaque du groupe carbonyle le moins riche en électrons



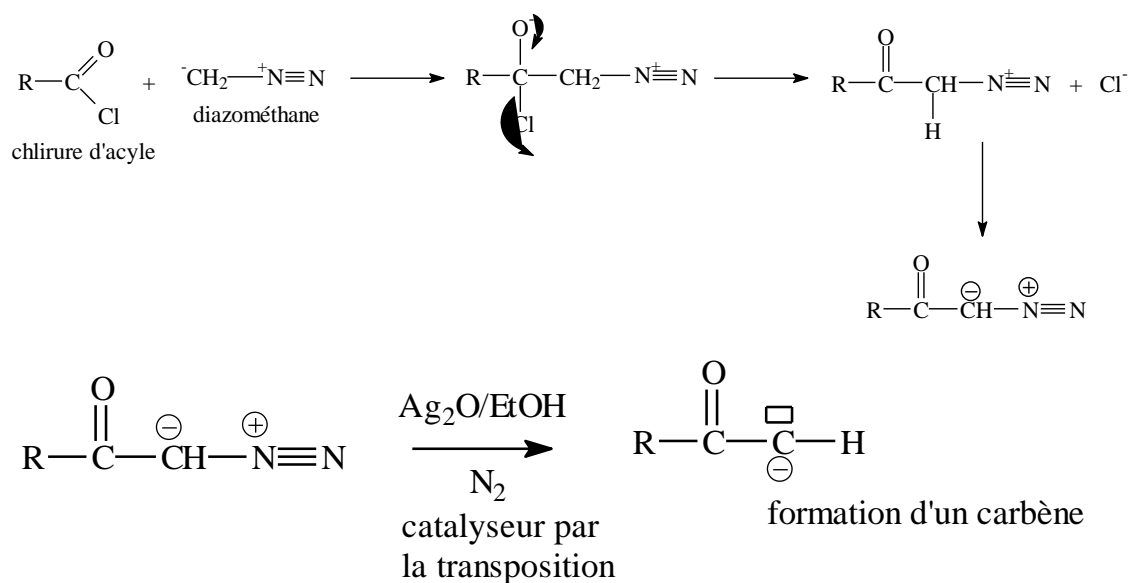
II.4 Transposition mettant en œuvre le diazométhane

II.4.1 Réarrangement de WOLFF : appliquée à des chlorures d'acides

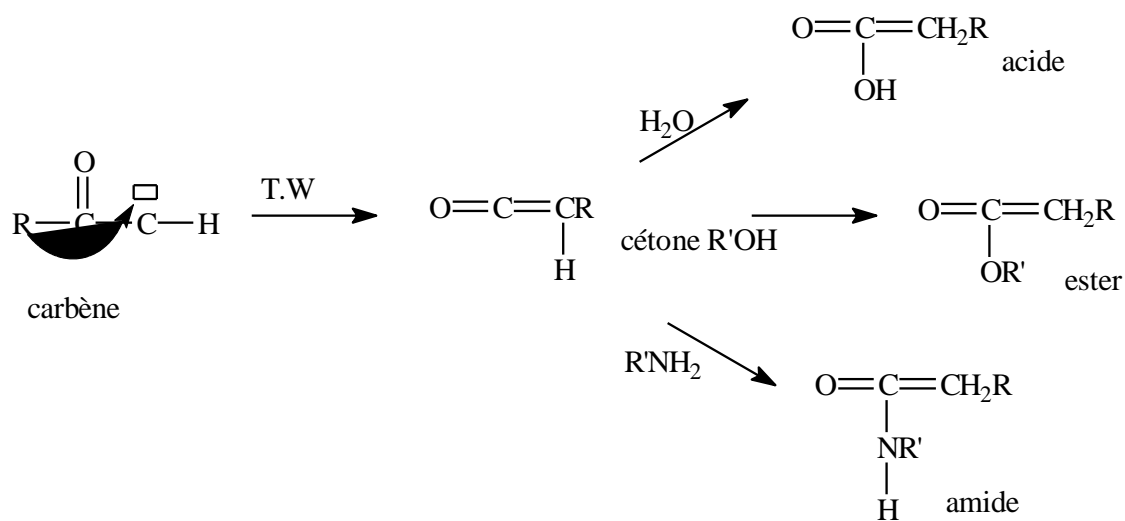
Les α diazocétone sont aisément accessibles, et leur principale réaction consiste le réarrangement avec perte d'azote.

Le réarrangement de WOLFF implique la formation d'un carbène, qui se transpose en cétène.

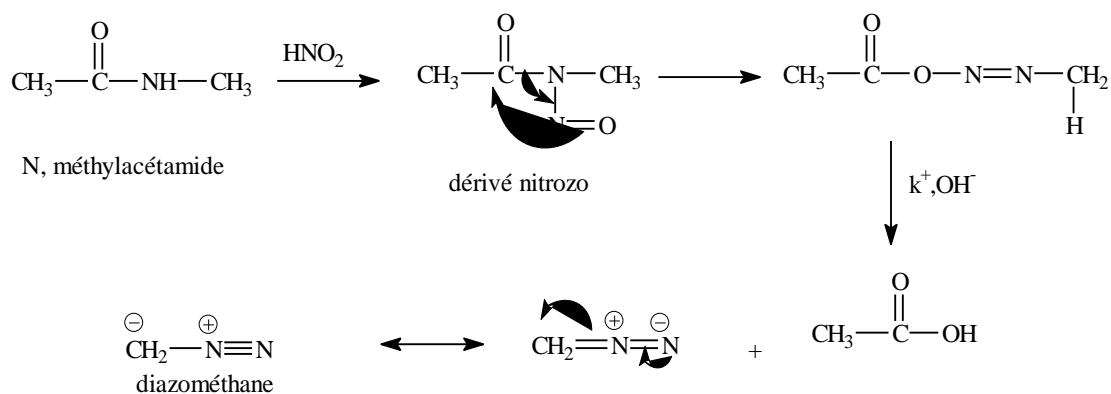
La formation du α - diacétone se fait selon le schéma ci-après.



Transposition de WOLFF

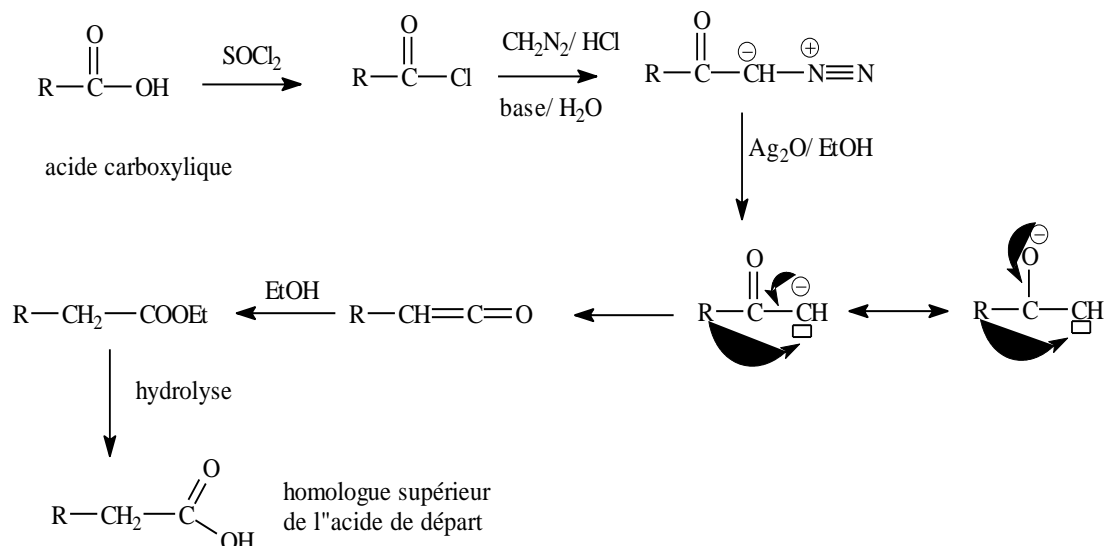


Remarque: Préparation du diazométhane



II.4.2 Synthèse d'ARNDT-EISSERT : appliquée à des acides carboxyliques.

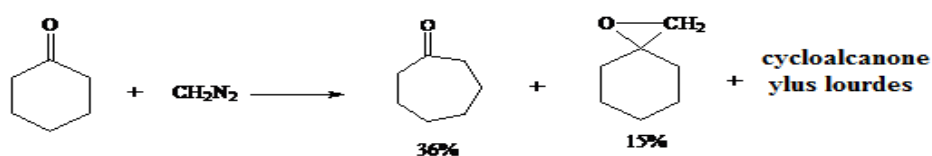
C'est une variante du réarrangement de WOLFF. Elle permet de passer d'un acide à son homologue supérieur selon le schéma suivant.



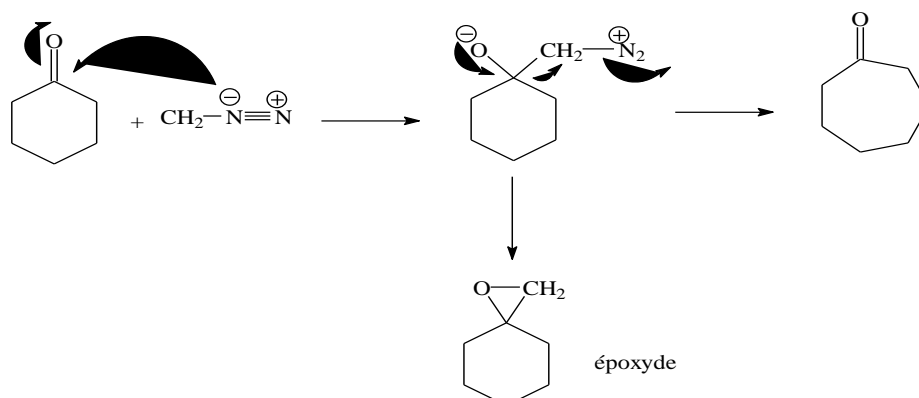
II.4.3 Transposition mettant en œuvre le diazométhane : appliquée à des cétones.

Le diazométhane CH_2N_2 peut être considéré comme un ylure, réagit avec les composés carbonyles de façon analogue à celle des ylures de phosphore et de soufre.

Exemple :



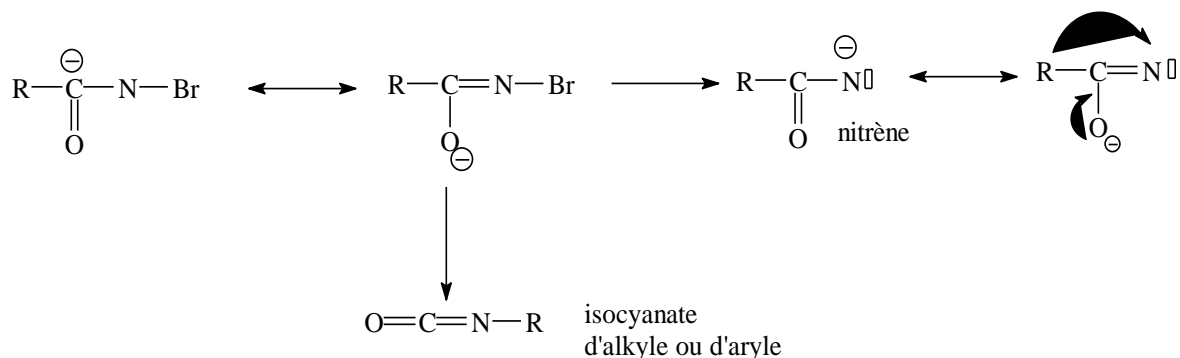
le mécanisme :



III. Transpositions vers un azote déficient en électron

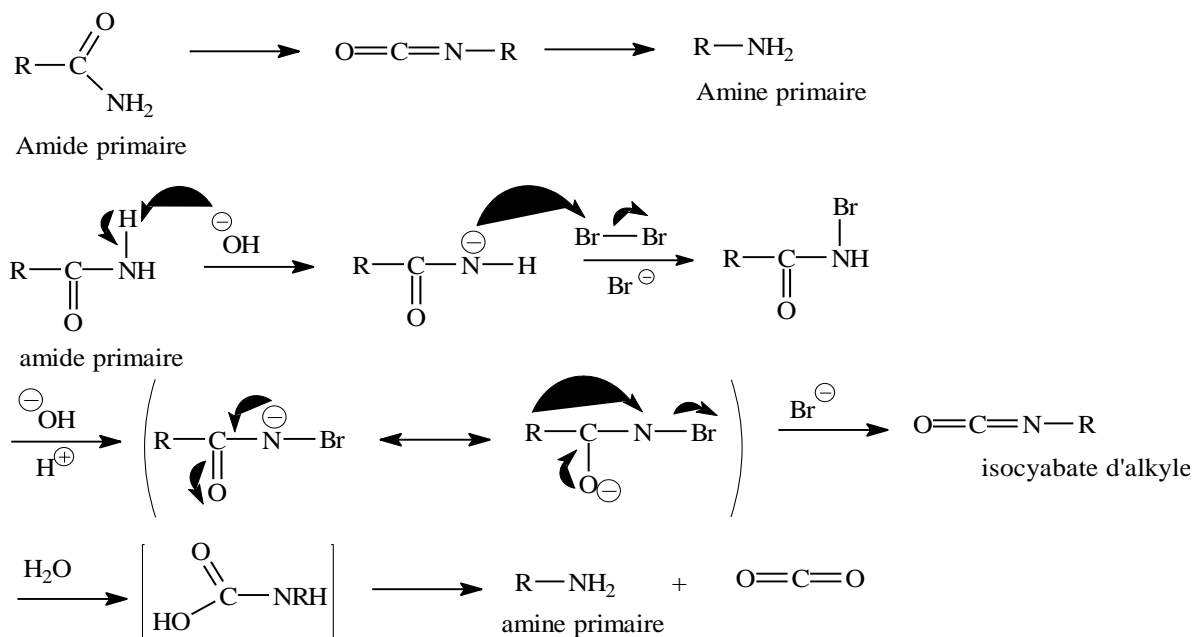
Ce sont des réactions d'insertion de l'hétéroatome, qui conduisent à une dégradation du squelette carboné de la molécule.

Le schéma général est analogue à la transposition d'ARNT-EISTER.



III.1 Transposition d'HOFMANN

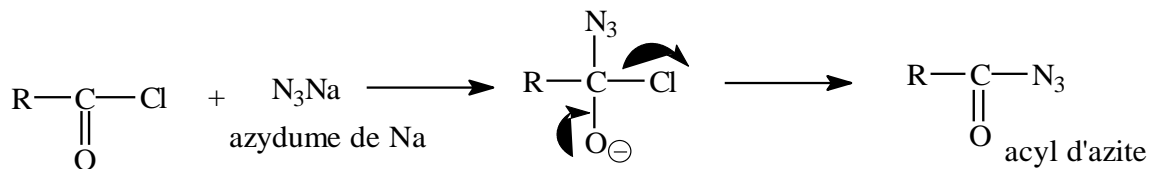
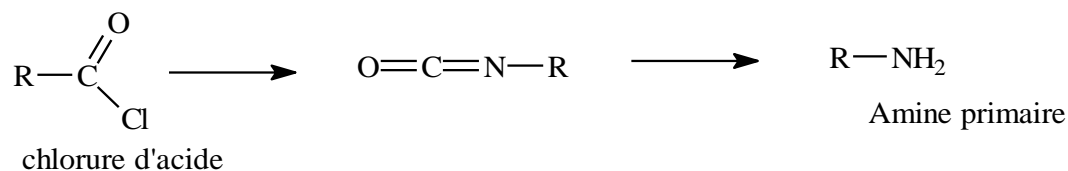
Le réarrangement d'Hofmann est une réaction organique qui transforme un amide primaire non substitué en amine primaire avec une chaîne carbonnée plus courte d'un atome.



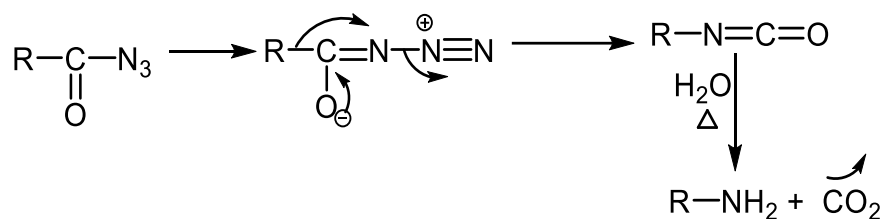
C'est une dégradation du nombre d'atome de carbone. c-à-d un composé à n carbones passe (n-1) carbone la migration du radical R se fait avec rétention de configuration.

III.2 Réaction de CURTIUS

C'est une décomposition des acylazides RCON_3 obtenus par diazotation d'un chlorure d'acide avec l'azoture de sodium.

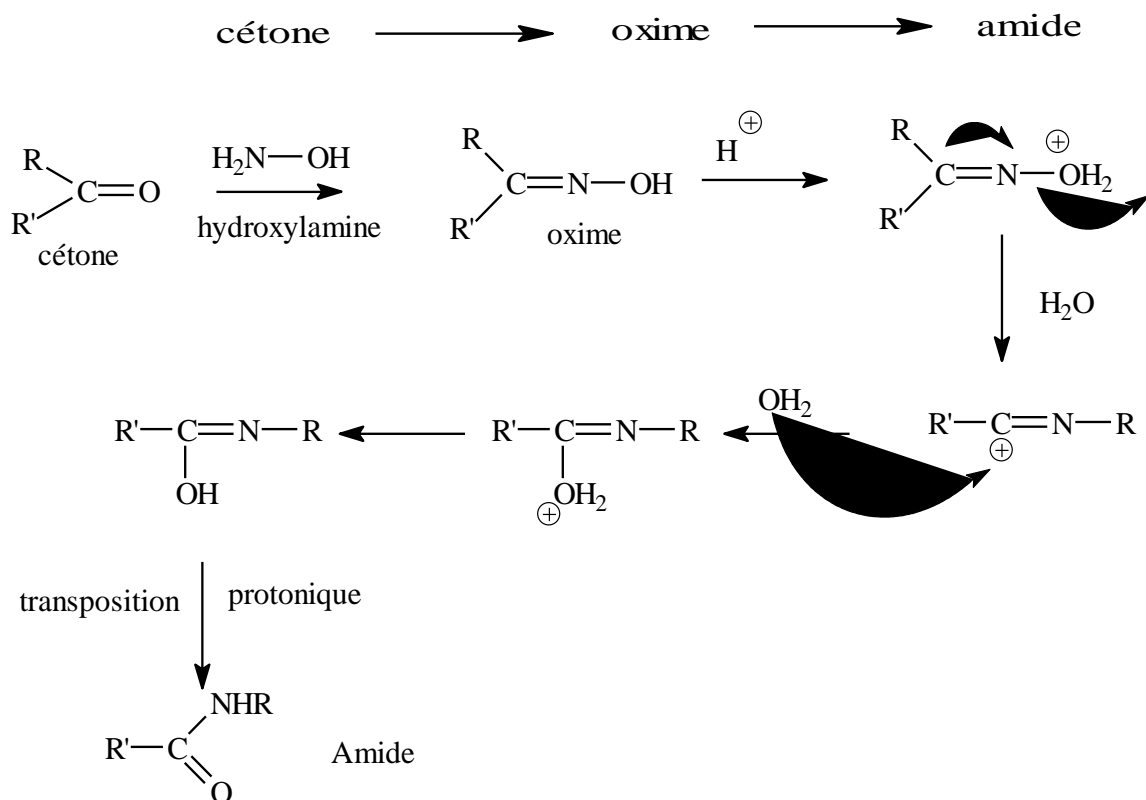


Mécanisme :



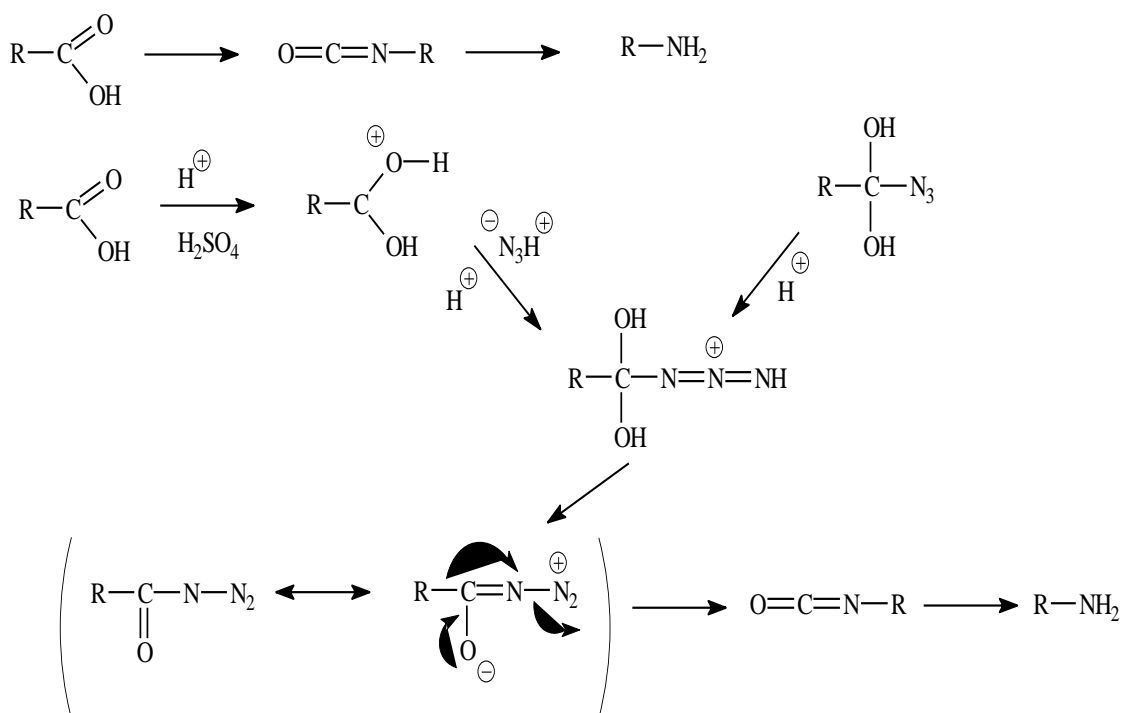
III-3 Transposition de BECKMANN

Le Réarrangement de Beckmann est une réaction permettant de convertir une oxime en amide et implique la migration d'un groupement alkyle sur un azote rendu électrophile (pauvre en électron).



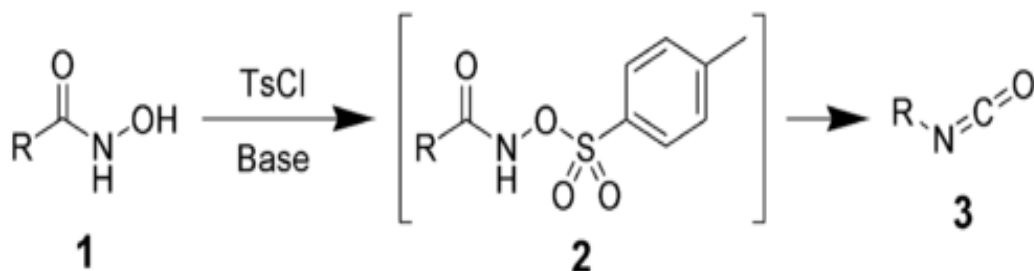
III.4 Transposition de SCHMIDT

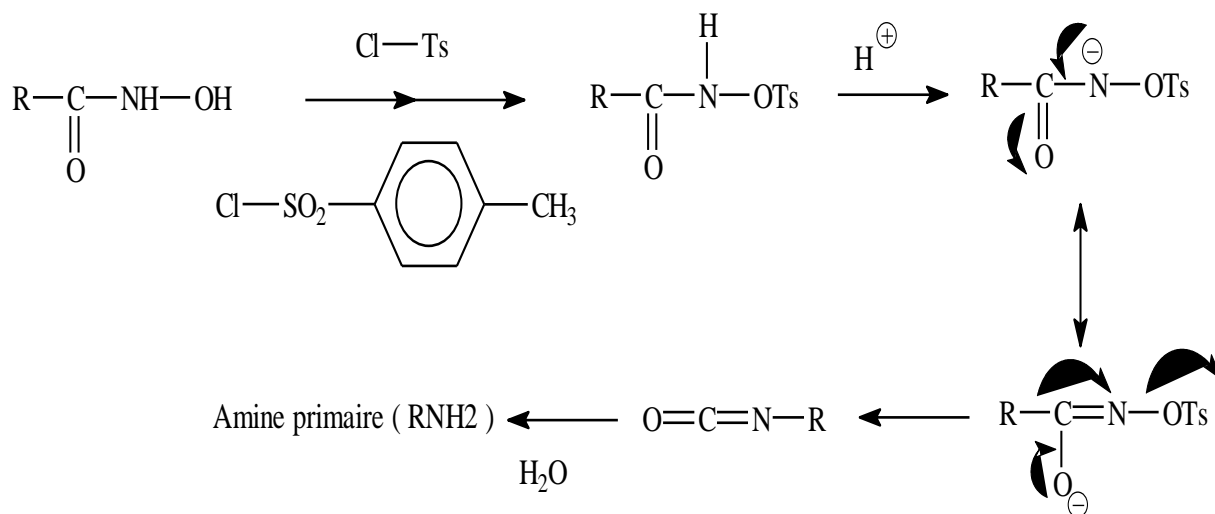
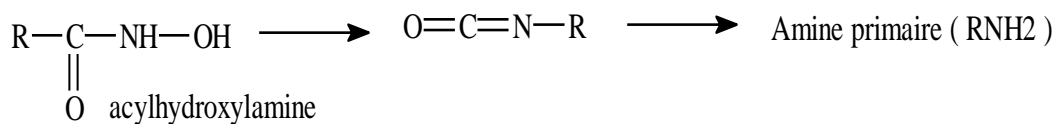
C'est une variante de la transposition de Curtius. La réaction de Schmidt est une réaction organique dans laquelle un azoture réagit avec un dérivé carbonylé, généralement un aldéhyde, une cétone ou un acide carboxylique, dans des conditions acides pour donner une amine ou un amide, avec expulsion d'azote.



III.5 Transposition de LOSSEN

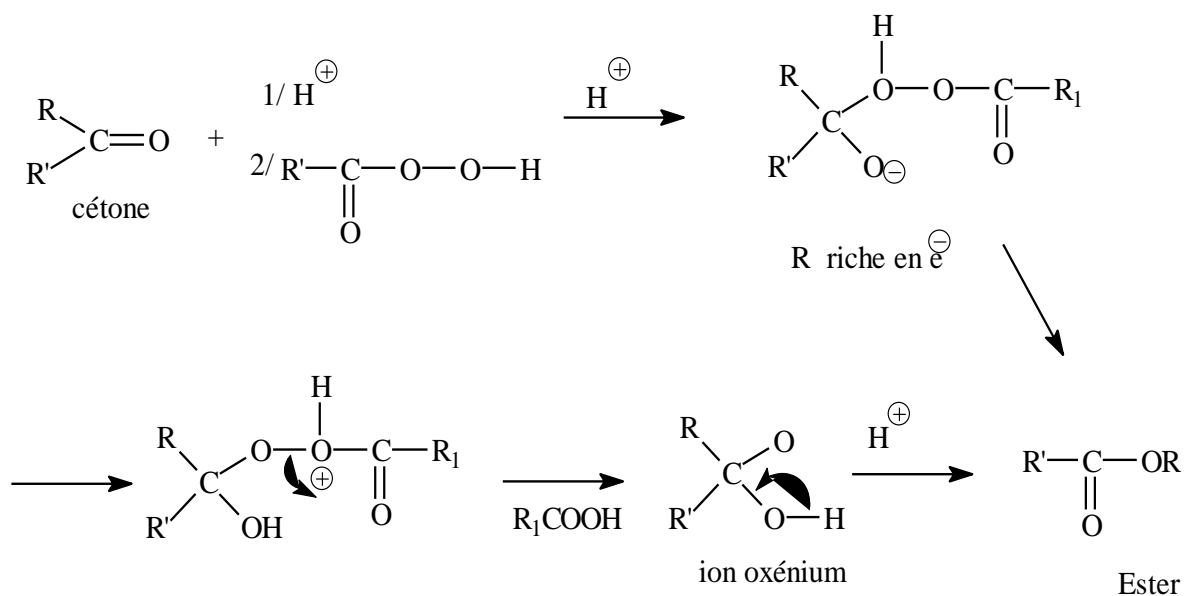
Le réarrangement de Lossen est une réaction organique permettant la conversion de l'acide hydroxamique (1) en un isocyanate (3) via la formation d'un intermédiaire d'un dérivé O (O-acylé, sulfonylé ou phosphorylé) de l'acide hydroxamique (2) et sa conversion en sa base conjuguée. Dans l'exemple ci-dessous, on utilise le chlorure de 4-toluènesulfonyle pour former un O-dérivé sulfonylé de l'acide hydroxamique



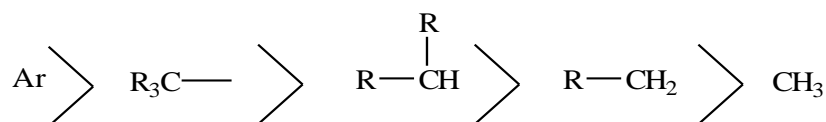


IV. Transposition vers un oxygène déficient en électrons Transposition de BAYER-VILLIGER

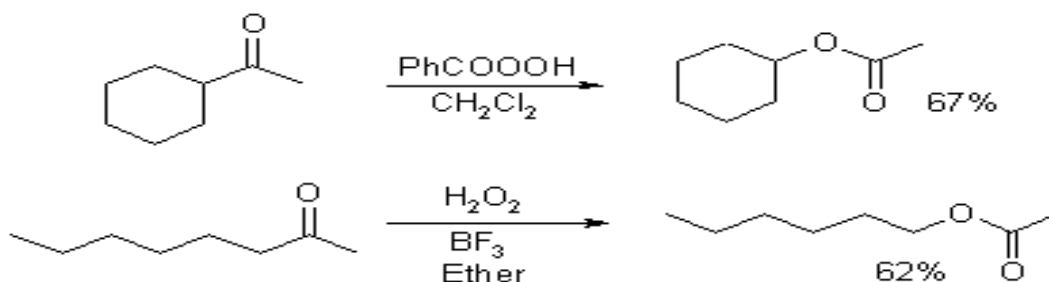
C'est la réaction d'un peracide sur une cétone qui conduit à un ester.



Le groupement migrant est celui qui le plus capable de fournir des électrons.
L'ordre de migration :

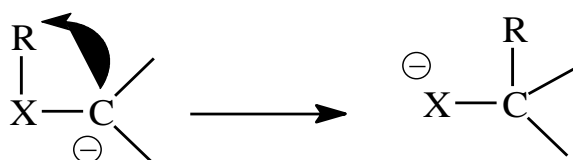


Exemple :



V. Transposition vers un carbone riche en électrons : R nucléophile

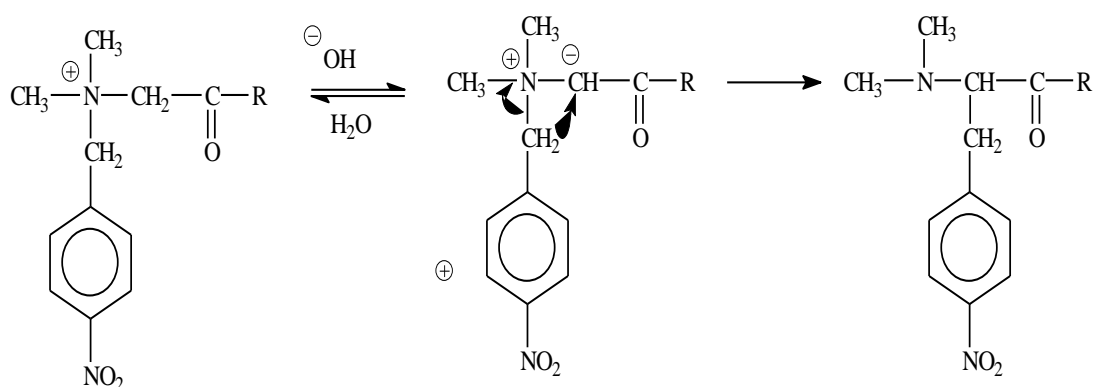
Le schéma général est le suivant :



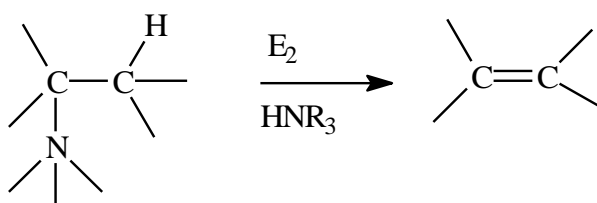
Il faut que X soit un N^+ , S^+

V.1 Transposition de STEVENS

Elle concerne les ions ammoniums quaternaires qui ne contiennent pas de protons fixés au carbone β de l'azote. En particulier, si on a un carbonyle en β , on a une Transposition de STEVENS.



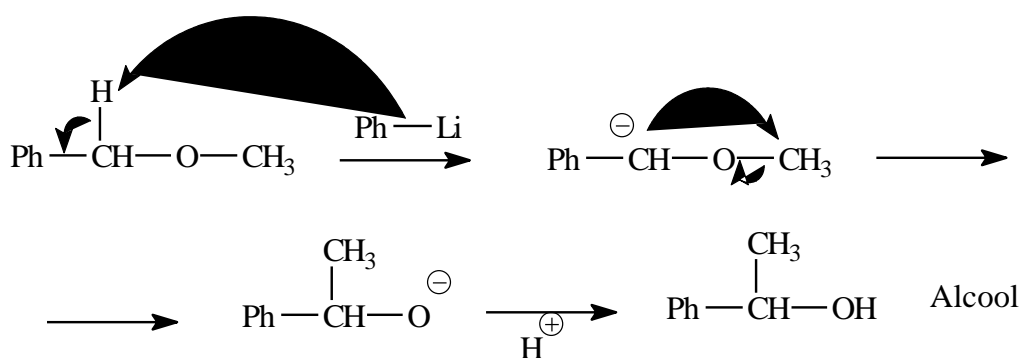
❖ H en β de l'ion ammonium on a l'élimination de HOFFMAN.



V.2 Transposition de WITTIG

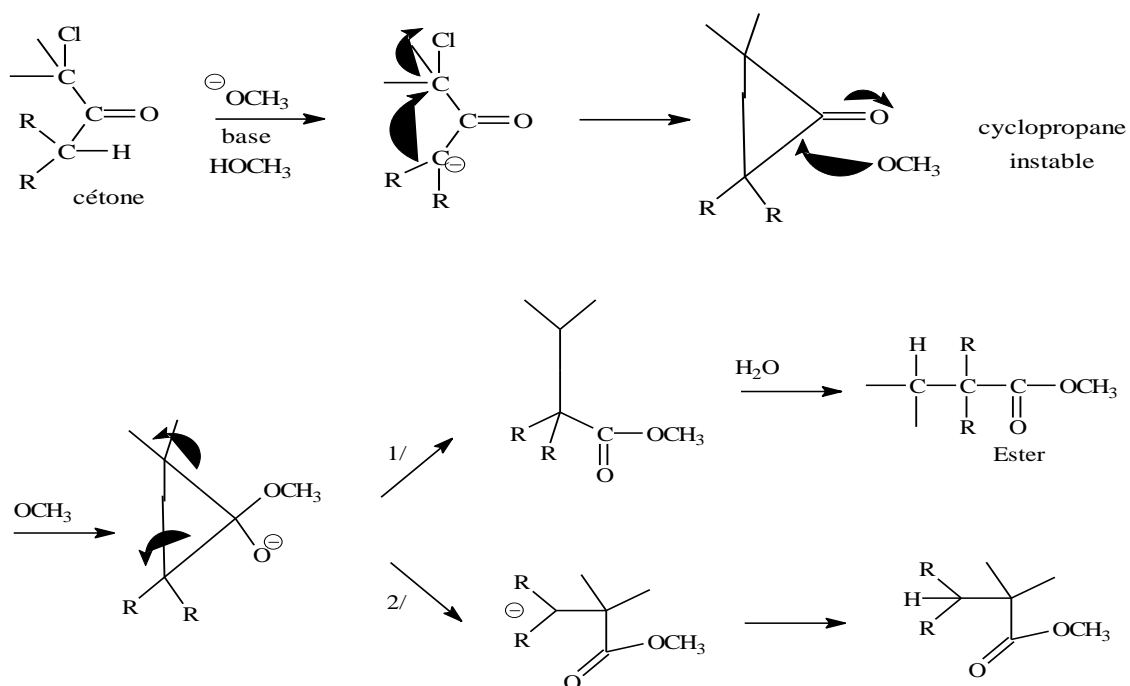
(Ne pas confondre la transposition de WITTIG avec la réaction de WITTIG)

Dans ce cas, les éthers oxydes possédant un H lié au carbone en α de l'atome d'oxygène peuvent se transformer en alcools sous l'action d'une base très forte telle que le phényllithium, un amidure alcalin (dans l'éther) ou le méthylate de sodium (dans le méthanol à l'ébullition).

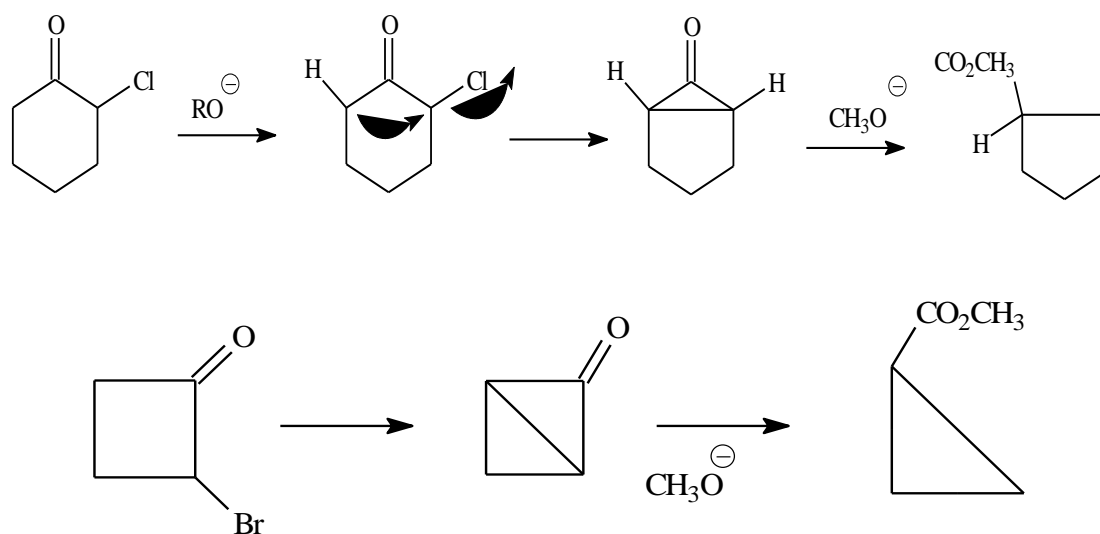


V.3 Transposition de FAVORSKY

Ce mécanisme concerne la transposition dans des cétones α halogénées. Les composés réagissent avec les bases pour donner des carbanions énolates qui se transforment en acide ou en ester par l'intermédiaire du cyclopropane.



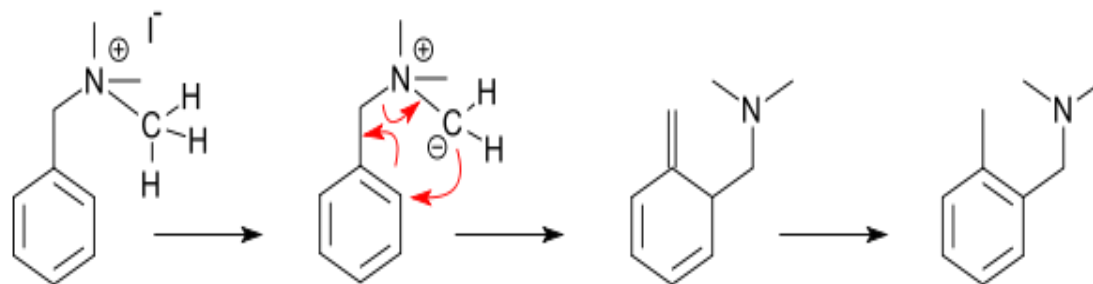
Application :



V.4 Transposition de SOMMELET

Le réarrangement de Sommelet est une réaction de réarrangement de certains sels d'ammonium quaternaires benzyliques.

Les protons des groupes méthyle de l'ammonium quaternaire sont acides ; l'un de ces groupes subit une déprotonation formant un ylure. La seconde étape est un réarrangement sigmatropique 2,3.



VI. Autres transpositions

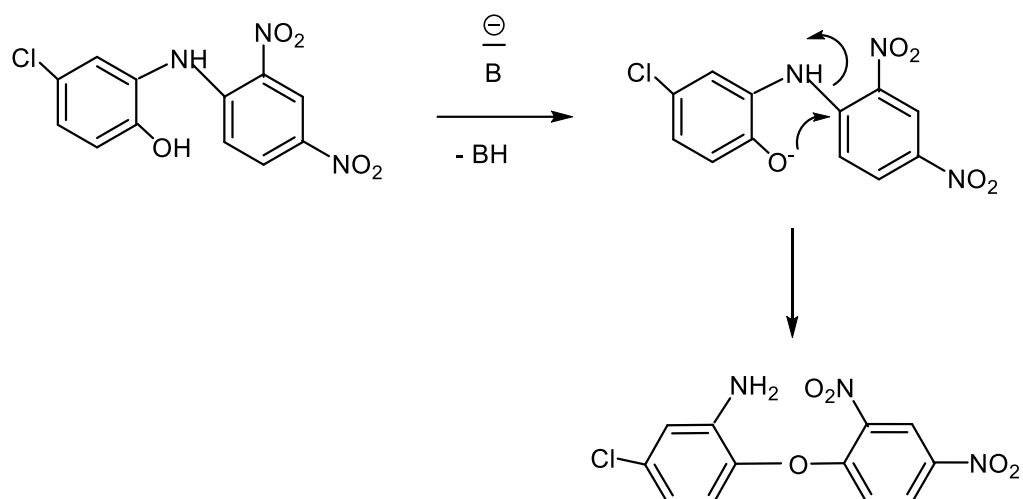
VI.1 Migration d'un reste carboné d'un hétéroatome vers un autre

Hétéroatome : Réarrangement de SMILES

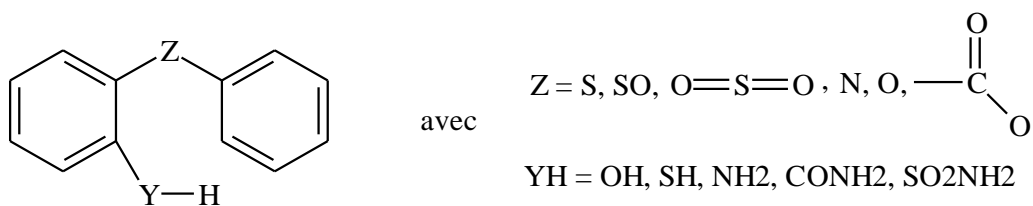
VI.1.1 Migration d'aryles

Elle s'effectue en milieu alcalin et résulte d'une substitution nucléophile aromatique intramoléculaire. Elle est facilitée par la présence de groupements attracteurs d'électron sur l'aryle migrateur.

Mécanisme :



Ce type de réactions est très général, il intervient dans le cas des structures :



Le groupe fixé sur Z est d'autant plus facile à déplacer qu'il est plus attracteur d'électrons.