

UNIVERSITE TAHRI MOHAMMED-BECHAR

FACULTE DES SCIENCES EXACTES

Département Sciences de la Matière

POLYCOPIE

CHIMIE ORGANIQUE 2

POUR LES ETUDIANTS DE CHIMIE - 2LSMC-SEMESTRE 4

Dr - BOUANINI Meriem

ANNEE UNIVERSITAIRE 2020-2021

PREFACE

Ce polycopie de cours de chimie organique 2 est destiné aux étudiants de la deuxième année licence de chimie analytique (semestre II). Son usage est évidemment possible pour les étudiants de génie des procédés.

J'espère que les étudiants y trouveront un bon support pédagogique qui soit à même de les initier aux fondements de la chimie organique.

Ce polycopié n'est qu'un complément de cours. Il ne pourra, en aucune façon, dispenser l'étudiant de sa présence en cours.

Sommaire

1	Les alcanes et cycloalcanes	
1.1	Les alcanes.....	01
1.1.1	Nom systématique (IUPAC).....	01
1.2	Les cyclo-alcanes.....	01
1.2.1	Nom systématique(IUPAC).....	01
1.3	Propriétés physiques des alcanes et cycloalcanes.....	01
1.4	Réactivité des alcanes et des cycloalcanes	02
1.4.1	Réactions de combustion	02
	A) Combustion complète	02
	B) Combustion partielle	02
1.4.2	Réaction d'halogénéation.....	02
1.5	Préparation des alcanes et cycloalcanes.....	02
1.5.1	Hydrogénéation catalytique des alcènes.....	02
1.5.2	Hydrogénéation catalytique complète des alcynes.....	02
1.5.3	Hydrogénéation catalytique de composés aromatiques.....	02
1.5.4	Hydrogénéation catalytique de composés halogénés.....	02
1.5.5	Déshalogénéation (couplage métallique avec le Zn).....	03
1.5.6	Réaction de Wurtz (couplage métallique avec le sodium).....	03
1.5.7	Formation d'un réactif de Grignard réagissant ensuite avec l'eau.....	03
2	Les alcènes (Oléfines)	
2.1	Les alcènes	04
2.2	Propriétés physiques des alcènes.....	04
2.3	Préparation des alcènes	04
2.3.1	Hydrogénéation catalytique partielle des alcynes (réduction contrôlée des alcynes et formation d'alcènes <i>cis</i>).....	04
2.3.2	Réduction contrôlée des alcynes avec le sodium métallique (formation d'alcènes <i>trans</i>)..	04
2.3.3	Réactions d'élimination d'ordre 2 ou d'ordre1.....	05
2.3.4	Déshalogénéation (couplage métallique avec leZn).....	05
2.4	Réactivité des alcènes.....	07
2.4.1	Addition d'halogénures d'hydrogène (H-X).....	07
2.4.2	Hydratation en milieu acide (ou addition d'eau en milieu acide).....	07
2.4.3	Hydroboration (oxydation).....	07
2.4.4	Addition de HBr de type anti-Markovnikov.....	08

2.4.5	Addition de X-OH (équivalent à l'addition de X ₂ dans l'eau).....	08
2.4.6	Hydrogénéation catalytique (Réduction ou addition d'hydrogène, H ₂).....	08
2.4.7	Halogénéation (ou addition d'halogènes, X ₂).....	09
2.4.8	Addition radicalaire et polymères ; polymérisation radicalaire de l'éthylène.....	09
2.4.9	Oxydation douce avec le permanganate de potassium dilué.....	10
2.4.10	Oxydation forte avec le KMnO ₄ ou le K ₂ Cr ₂ O ₇ concentré.....	10
2.4.11	Ozonolyses oxydante et réductrice.....	10
2.4.12	Formation d'époxydes (Oxydation par les peracides).....	11
3	Les alcynes (composés acétyléniques)	
3.1	Les alcynes.....	12
3.2	Propriétés physiques.....	12
3.3	Préparation des alcynes.....	12
3.3.1	Déshydrohalogénéation double (élimination double).....	12
3.3.2	Synthèse inorganique ; procédé industriel à partir du coke et de la chaux.....	12
3.4	Réactivité des alcynes.....	13
3.4.1	Addition double.....	13
	A) d'halogénures d'hydrogène (H-X) l'addition répond à la règle de Markovnikov.....	13
	B) De HBr de type anti-Markovnikov.....	13
	C) d'halogénures (X ₂) ; halogénéation.....	14
	D) d'hydrogènes (H ₂) ; hydrogénéation catalytique.....	14
3.4.2	Hydratation en milieu acide en présence d'un catalyseur de mercure.....	14
3.4.3	Hydroboration.....	14
3.4.4	Hydrogénéation catalytique partielle des alcynes (réduction contrôlée des alcynes et formation d'alcènes cis).....	14
3.4.5	Réduction contrôlée des alcyne avec	
	Le sodium métallique (formation d'alcènes trans)	15
3.4.6	Oxydation et ozonolyse.....	16
3.4.7	Élongation de la chaîne de carbones.....	16
	Formation de l'acetylure (ou sel d'alcyne).....	16
3.4.8	Réaction du sel d'alcyne avec :	
	Un composé halogéné.....	16
	Un époxyde.....	16
	Un aldéhyde ou une cétone	16

4	Les composés halogénés	
4.1	Les dérivés halogénés.....	17
4.2	Propriétés physiques.....	17
4.3	Préparation des composés halogénés.....	17
4.3.1	Halogénéation radicalaire des alcanes.....	17
4.3.2	Additions électrophiles sur un alcène.....	17
	A) d'halogénures d'hydrogène (H-X)	17
	B) de HBr de type anti-Markovnikov	18
	C) halogénéation	18
4.3.3	Additions électrophiles doubles sur un alcyne.....	18
4.3.4	Réactions de substitution nucléophile à partir des alcools.....	18
4.3.5	Substitution électrophile aromatique halogénéation.....	18
4.4	Réactivité des composés halogénés	18
4.4.1	Substitution nucléophile.....	18
4.4.2	Élimination (E1 et E2)	20
4.4.3	Hydrogénéation catalytique (substitution radicalaire).....	21
4.4.4	Réaction de Wurtz (substitution radicalaire).....	21
4.4.5	Formation de cycloalcanes à partir de composés dihalogénés et de zinc métallique.....	21
4.4.6	Formation d'organomagnésiens (réactifs de Grignard).....	21
5	Aldéhydes et Cétones Carbonyle	
5.1	Aldéhydes et Cétones.....	22
5.2	Nom systématique (IUPAC).....	22
5.3	Propriétés physiques.....	23
5.4	Forme tautomère : équilibre céto-énolique.....	23
5.5	Ordre de réactivité.....	23
5.6	Préparation des dérivés carbonylés.....	23
5.6.1	Par oxydation des alcools.....	24
5.6.2	Alcènes : ozonolyse en milieu réducteur.....	25
5.6.3	Par réduction des dérivés d'acides carboxyliques.....	25
5.6.4	Hydratation des alcynes.....	25
5.7	Réactivité des dérivés carbonylés.....	25
5.7.1	Addition nucleophile.....	25
5.7.2	Réaction avec les amines.....	26

5.7.3	Amines primaires I : formation d'une imine (C=N).....	26
5.7.4	Amines secondaires II : formation d'une énamine	26
5.7.5	Réaction de Strecker	27
5.7.6	Réaction de Wolff Kishner	28
5.7.7	Réaction de Wittig.....	28
5.7.8	Transposition de Beckmann.....	28
5.7.9	Réduction et Oxydation des carbonylés.....	28
5.7.8	Alkylation.....	29
5.7.9	Reaction de Cannizaro.....	31
6	Les composés aromatiques	
6.1	Propriétés physiques des composés aromatiques.....	32
6.2	Préparation des composés aromatique	32
6.2.1	Déshydrogénéation des cyclohexanes.....	32
6.2.2	Déshydrocyclisation de l'hexane.....	32
6.2.3	Déshydroisomérisation des cyclopentanes.....	32
6.3	Réactivité des composés aromatiques.....	32
6.3.1	Hydrogénéation catalytique.....	32
6.3.2	Substitution électrophile aromatique.....	34
	a Halogénéation	34
	b Nitration	34
	c Sulfonation.....	35
	d Alkylation de Friedel-Crafts :	35
	e Acylation de Friedel-Crafts	35
6.3.3	Oxydation des chaînes alkyles	35
7	LES ORGANOMETALLIQUES	
7.1	REACTIFS DE GRIGNARD (V.GRIGNARD 1871-1935, PRIX NOBEL 1912)	36
7.2	Préparation des composés organométalliques.....	36
7.2.1	Formation d'organomagnésiens (réactifs de Grignard).....	36
7.2.2	Formation d'organolithien	36
7.3	Réactivité des composés organométalliques (réactifs de Grignard).....	36
7.3.1	Réactions acido-basiques	36
7.3.2	Substitution nucléophile sur des composés halogénés R-X.....	36
7.3.3	Additions nucléophiles.....	36
	a Sur les époxydes:.....	36

8	Les alcools et les phénols	
8.1	Un alcool	38
8.2	Propriétés physiques.....	38
8.3	Préparation des alcools.....	38
8.3.1	Réactions d'addition et d'oxydation sur les alcènes.....	38
	a Hydratation	38
	b Hydroboration	39
	c Oxydation douce	39
8.3.2	Substitution nucléophile sur un composé halogéné.....	39
8.3.3	Additions nucléophiles des composés organométalliques sur les époxydes, les aldéhydes, les cétones et les dérivés d'acides carboxyliques.....	39
8.3.4	Réduction des aldéhydes et des cétones.....	39
8.3.5	Hydrolyse (en milieu acide) et saponification (en milieu basique) des esters	40
8.3.6	Réduction d'esters.....	40
8.4	Réactivité des alcools.....	40
8.4.1	Réaction rédox avec un métal, formation des ions alcoolate.....	40
8.4.2	Réactions acido-basiques avec un réactif de Grignard.....	41
8.4.3	Déshydratation (réaction d'élimination).....	41
8.4.4	Réactions de substitution nucléophile ; formation de composés halogénés.....	41
8.4.5	Oxydation.....	41
	des alcools primaires en acides et des alcools secondaires en cétones	42
	des alcools primaires en aldéhydes.....	42
8.4.6	Synthèse de Williamson ; formation d'éthers asymétriques.....	42
8.4.7	Estérification de Fischer ; formation d'esters.....	43
8.5	Les phénols.....	43
8.5.1	Préparation des phénols.....	43
	*1) Procédé industriel (hydroperoxyde de cumène).....	43
	*2) Diazotation et décomposition des sels de benzénediazonium.....	43
	*3) Substitution nucléophile.....	43
	Sur un halogénobenzène.....	43
	Sur un acide benzènesulfonique.....	44
8.6	Réactivité des phénols.....	44

8.6.1	Réactions acido-basiques, formation d'ions phénolate.....	44
8.6.2	Substitutions électrophiles aromatiques.....	44
	a Nitration.....	44
	b Bromation.....	44
	c Oxydation menant à la formation de quinones.....	
9	Les amines	
9.1	Les amines.....	46
9.2	Propriétés physiques.....	46
9.3	Réactivité des amines.....	46
9.3.1	Elimination de Hoffmann.....	46
9.3.2	Acylation.....	47
9.3.3	Sulfonation.....	47
9.3.4	Nitrosation.....	48
9.3.5	Élimination sur les aldéhydes et cétones.....	48
9.4	Préparation des amines	48
9.4.1	Synthèse de Gabriel	48
10	Les acides carboxyliques	
10.1	Généralités.....	49
10.2	Formation des acides carboxyliques.....	49
10.3	Ordre de réactivité.....	50
11	Résumés des mechanisms réactionnels.....	51
	Référence.....	58

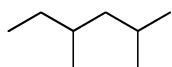
1. Les alcanes et cycloalcanes

1.1 Les alcanes

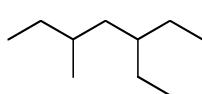
- Source principale : pétrole et gaz naturel
- Formule générale : C_nH_{2n+2}
- Exemples : méthane (CH_4), propane ($CH_3CH_2CH_3$),

1.1.1 Nom systématique (IUPAC)

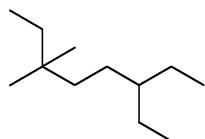
Parties : préfixe - racine – ane



2,4-dimethylhexane



3-ethyl-5-methylheptane

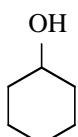


6-ethyl-3,3-dimethyloctane

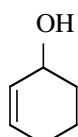
1.2 Les cyclo-alcanes

1.2.1 Nom systématique(IUPAC)

Préfixes + cyclo + racine + ane



cyclohexanol



cyclohex-2-enol

1.3 Propriétés physiques des alcanes et cycloalcanes

- * incolores
 - * inodores, excepté 5-10 C (odeur d'essence)
 - * hydrophobes, lipophiles non miscibles avec l'eau
- Soluble : une substance solide dans un liquide
- Miscible: pour un liquide avec un autre liquide

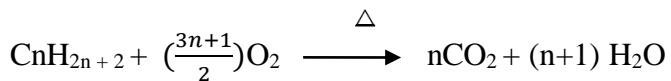
* chimiquement inertes (utilisés comme solvants de réaction, ne réagissent pas)

1.4 Réactivité des alcanes et des cycloalcanes

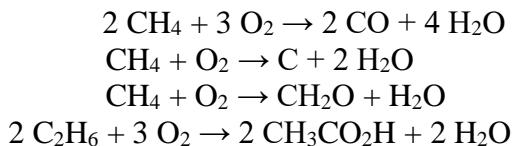
1.4.1 Réactions de combustion

La combustion s'autoentretient par l'effet thermique dégagé et, si elle est complète, amène le carbone à son degré d'oxydation le plus élevé.

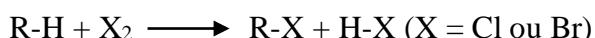
A) Combustion complète



B) Combustions partielle

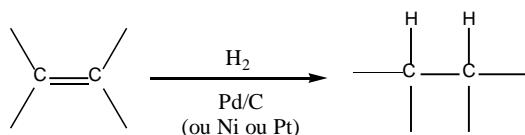


1.4.2 Réactions d'halogénéation



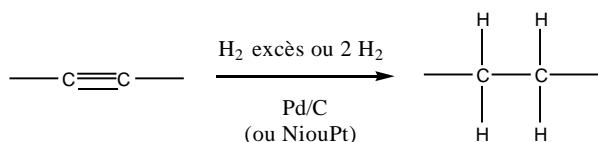
1.5 Préparation des alcanes et cycloalcanes

1.5.1 Hydrogénéation catalytique des alcènes

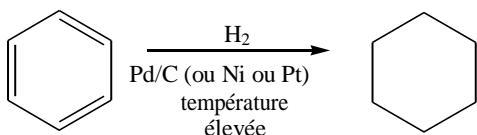


Ni de Raney : Ni finement divisé préparé à partir d'un alliage Ni-Al

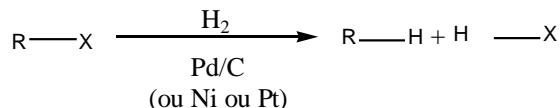
1.5.2 Hydrogénéation catalytique complète des alcynes



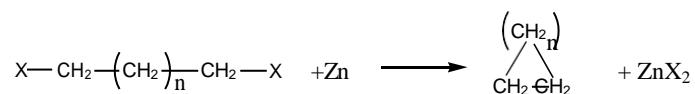
1.5.3 Hydrogénéation catalytique de composés aromatiques



1.5.4 Hydrogénéation catalytique de composés halogénés



1.5.5 Déshalogénéation (couplage métallique avec le Zn)

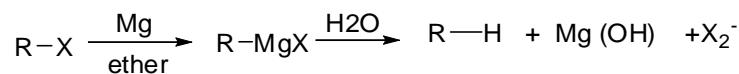


1.5.6 Réaction de Wurtz 1817-1884 (couplage métallique avec lesodium)



La réaction consiste en un échange métal-halogène impliquant les espèces radicalaires R[•] (de manière similaire à la formation d'un réactif de Grignard) avec formation de liaisons carbone-carbone se produisant dans une réaction de substitution nucléophile.

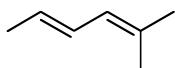
1.5.7 Formation d'un réactif de Grignard réagissant ensuite avec l'eau



2. Les alcènes (Oléfines)

2.1 Les alcènes

Sont des hydrocarbures de formule brute C_nH_{2n} dont la chaîne carbonée renferme une liaison double $C=C$. On dit que la molécule est insaturée.



(4E)-2-methylhexa-2,4-diene



(2Z)-but-2-ene

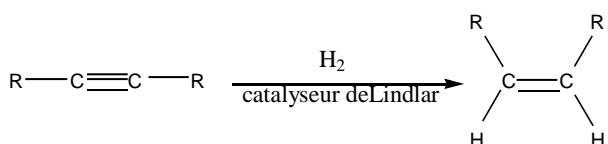
2.2 Propriétés physiques des alcènes

- ✓ Hydrophobe.
- ✓ Inflammable.
- ✓ A température ambiante, de C₂ à C₄ ce sont des gaz, de C₅ à C₁₉ ils sont liquides, puis au-delà ce sont des solides.

2.3 Préparation des alcènes

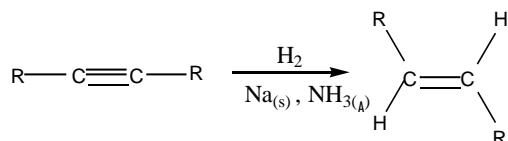
La préparation des alcènes se fait par des réactions de :

2.3.1 Hydrogénéation catalytique partielle des alcynes (réduction contrôlée des alcynes et formation d'alcènes cis)



Mécanisme : L'adsorption de H_2 sur le catalyseur métallique. L'addition des deux hydrogènes se fait en syn, ou cis, ce qui conduit à un alcène Z. Le catalyseur utilisé est le Palladium de LINDLAR qui est un catalyseur partiellement désactivé afin d'éviter l'obtention de l'alcane par réduction ultime.

2.3.2 Réduction contrôlée des alcynes avec le sodium métallique (formation d'alcènes trans)

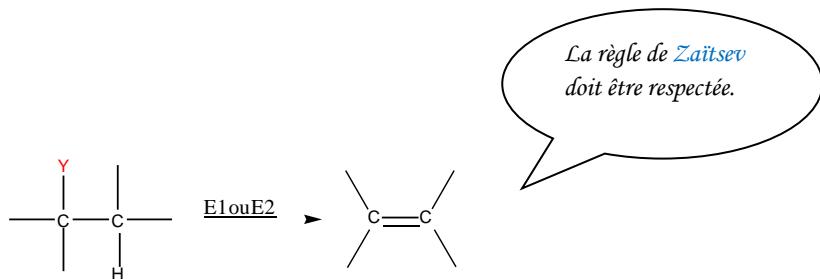


Cette réaction s'effectue dans l'ammoniac liquide à -33°C (à température ambiante, l'ammoniac est un gaz ; il est liquide à -33°C). Dans tous les cas, on obtient uniquement un alcène E.

Mécanisme : 2 transferts successifs de l'électron de valence du Na vers l'alcyne vont avoir lieu. Le premier conduit à un radical-anion. (contre-ion Na^+). Le deuxième transfert de l'électron de valence d'un autre atome de Na forme à partir de ce dernier une structure très instable (dianion). Les charges moins se repoussent fortement mutuellement et se placent de façon la plus éloignée possible l'une de l'autre, ce qui va conduire à l'alcène E par protonation du double anion.

2.3.3 Réactions d'élimination d'ordre 2 ou d'ordre 1

Remarque : En chimie organique, une élimination (ou β -élimination) est une réaction qui transforme un alcane substitué (halogénoalcane, alcool...) en alcène.



La réaction d'élimination de H est régiosélective et suit la règle de Zaïtsev.

Si Y est un **halogène** (Cl, Br et I) : **déshalogénéation** (base forte, KOH ou NaNH_2).

Si Y est un **alcool** (OH) : **déhydratation** (H_2SO_4 conc.)

* Si Y est une **amine** (NH_2) : **désamination (élimination de Hofmann)** (1) CH_3I (excès), et 2) $\text{Ag}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}/\triangle$.

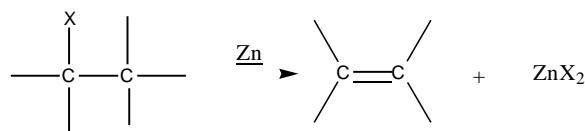
Règle de Zaïtsev: Lors d'une réaction d'élimination, le proton part préférentiellement du carbone le moins hydrogéné pour donner l'alcène le plus substitué (thermodynamiquement le plus stable) : Réaction régiosélective

2.3.4 Déshalogénéation (couplage métallique avec le Zn)

En chimie organique, une **réaction de couplage** est une transformation qui permet l'association de deux radicaux hydrocarbures, en général à l'aide

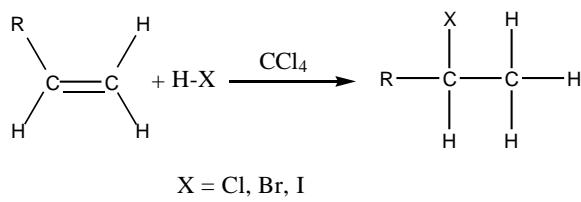
d'un catalyseur métallique. Deux classifications sont possibles en fonction de la nature du produit formé ou de celle des réactifs mis en jeu :

- dans le premier cas, si le produit est symétrique (formé par l'association de deux molécules identiques), on parle d'*homocouplage*. Il s'agit en général de la réaction d'un halogénure aromatique avec une deuxième molécule identique ou de celle d'un organométallique de la même manière. Si le produit n'est pas symétrique, on parle de *couplage croisé*, qui fait en général intervenir un composé organométallique et un halogénure (ou pseudo-halogénure) ;
- la seconde classification, d'origine mécanistique, s'applique principalement (mais pas seulement) aux homocouplages qui peuvent être soit *oxydants*, si les carbones associés voient leur nombre d'oxydation augmenter au cours de la réaction, soit *réducteurs* dans le cas où les nombres d'oxydation diminuent. Pour des raisons de contrôle des produits formés, il est difficile d'étendre ce mode de réaction aux couplages croisés, mais des études se fondant sur une cinétique bien maîtrisée des réactions concurrentes ont été mises au point récemment.



2.4 Réactivité des alcènes

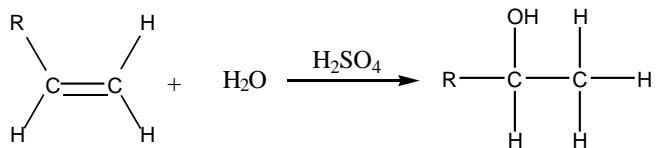
2.4.1 Addition d'halogénures d'hydrogène (H-X)



A partir d'un alcène, on obtient un halogénoalcane (Respect de la règle de Markovnikov)

Règle de Markovnikov: lors de l'addition électrophile ionique d'un composé $\text{A}\delta^+ - \text{B}\delta^-$ sur un alcène dissymétrique, B se fixe sur le carbone le plus substitué (le moins hydrogéné).

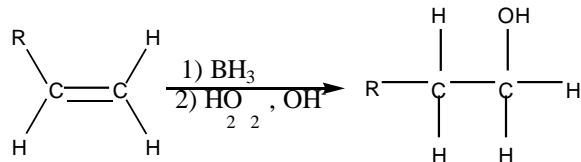
2.4.2 Hydratation en milieu acide (ou addition d'eau en milieu acide)



A partir d'un alcène on obtient un alcool (Respect de la règle de Markovnikov)

L'hydratation d'un alcène consiste à lui ajouter globalement une molécule d'eau (H d'un côté, OH de l'autre). Cette réaction ne se fait pas uniquement en présence d'eau, il faut qu'un catalyseur acide soit présent (H^+ , issu en général de la dissociation dans l'eau de l'acide sulfurique H_2SO_4 , mais aussi parfois de l'acide chlorhydrique). Un catalyseur est toujours utilisé en quantité catalytique (0,1 % en général).

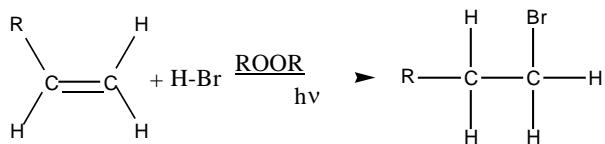
2.4.3 Hydroboration (oxydation)



Addition globale de type anti-Markovnikov

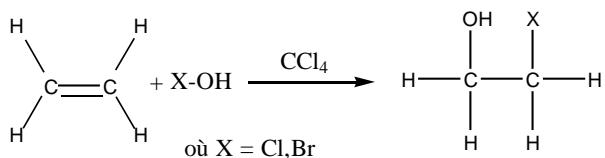
L'hydratation d'un alcène consiste à lui ajouter un H d'un côté, un OH de l'autre. Ceci peut être réalisé également à l'aide de l'addition du réactif borane BH_3 (H d'un côté, BH_2 de l'autre), suivie d'une oxydation coupant la liaison C-B et remplaçant le bore par OH.

2.4.4 Addition de HBr de type anti-Markovnikov

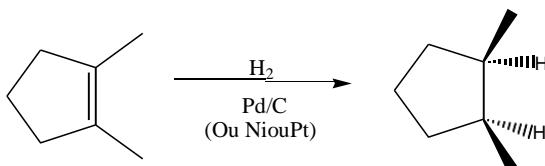
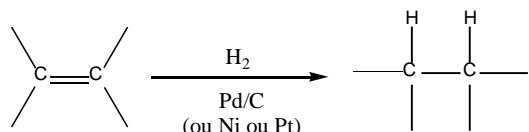


Addition globale de type anti-Markovnikov

2.4.5 Addition de X-OH (équivalent à l'addition de X₂ dans l'eau)



2.4.6 Hydrogénéation catalytique (Réduction ou addition d'hydrogène, H₂)

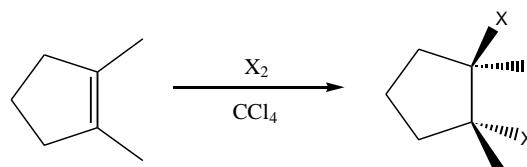
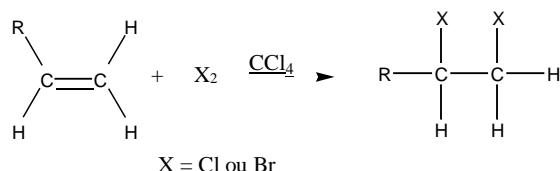


Addition *syn*

Le catalyseur est indispensable à la rupture de la liaison H-H : métal en poudre dispersé dans un solvant (catalyse hétérogène). Exemple de catalyseurs utilisés : Ni de Raney, Palladium adsorbé sur charbon (Pd/C).

Remarque : En chimie organique, le terme « réduction » s'applique aux réactions d'addition de H₂ sur une insaturation, ou à l'enlèvement d'un atome d'oxygène.

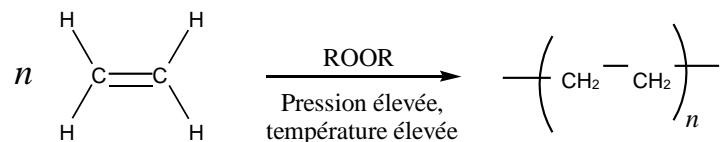
2.4.7 Halogénéation (ou addition d'halogènes, X₂)



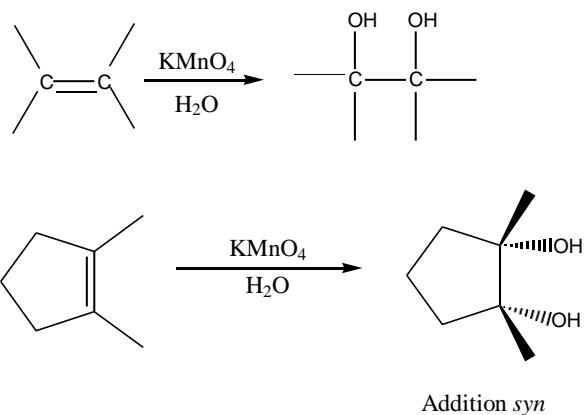
Addition anti

CCl₄ est ici utilisé en tant que solvant. Dans cette réaction, chacun des carbones sp² de l'alcène va fixer un atome de brome. A partir d'un alcène, on obtient un dérivé dibromé vicinal (vicinal = à côté).

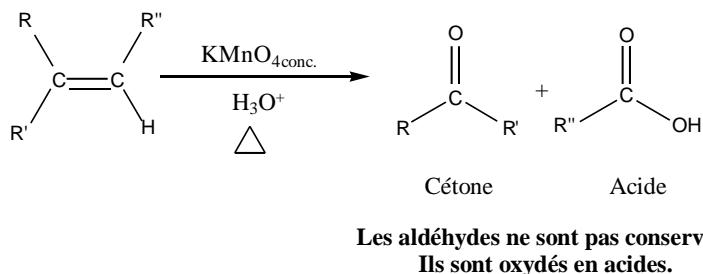
2.4.8 Addition radicalaire et polymères ; polymérisation radicalaire de l'éthylène



2.4.9 Oxydation douce avec le permanganate de potassium dilué



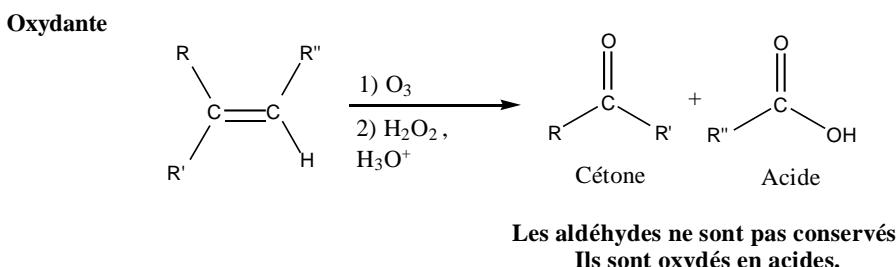
2.4.10 Oxydation forte avec le KMnO4 ou le K2Cr2O7 concentré

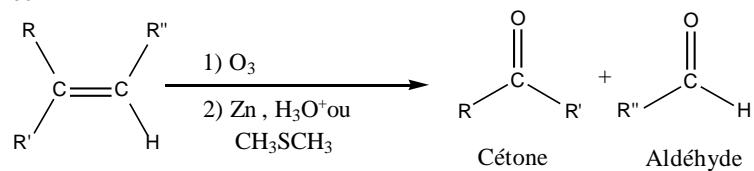


2.4.11 Ozonolyses oxydante et réductrice

L'ozone est un oxydant fort capable de couper les doubles liaisons et d'oxyder chaque « morceau » obtenu. A partir d'un alcène, on obtient selon le cas un (ou des) aldéhyde (s), une (ou des) cétone(s), ou un (ou des) acides carboxyliques.

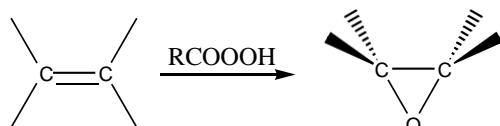
* Mécanisme Par action de l'ozone O_3 , un complexe, dont on ne verra pas la structure dans ce cours, se forme. Ce complexe est hydrolysé pour fournir les molécules oxydées et de l'eau oxygénée H_2O_2 .



Réductrice

Les aldéhydes sont conservés.

2.4.12 Formation d'époxydes (Oxydation par les peracides)



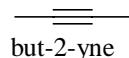
A partir d'un alcène, on obtient un époxyde (cycle à 3 sommets dont 2 carbones et un oxygène)

Remarque : En chimie organique, on parle généralement d'oxydation quand on ajoute un ou plusieurs atomes d'oxygène à un composé, ou quand on lui retranche des hydrogènes

3. Les alcynes (composés acétyléniques)

3.1 Les alcynes

Les alcynes sont des hydrocarbures insaturés de formule brute C_nH_{2n-2} comportant une liaison triple $C\equiv C$.



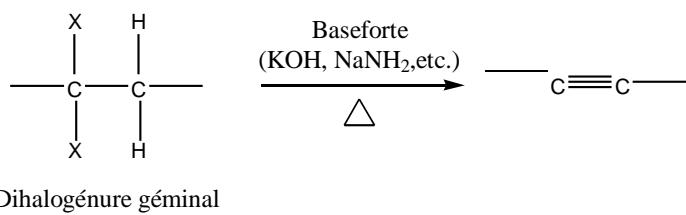
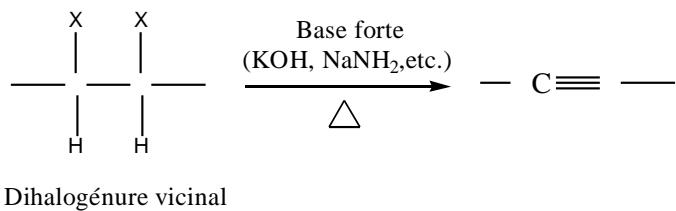
3.2 Propriétés physiques

Les interactions de Van der Waals sont plus importantes que chez les alcènes et les alcanes correspondants car les molécules sont plus compactes. L'éthyne, le propyne, le but-1-yne sont des gaz dans les conditions normales de température et de pression. Les autres sont liquides ou solides.

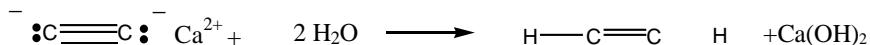
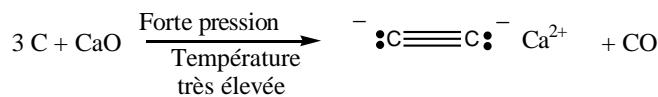
Composé	Ethane	Ethène	Ethyne
T (° C)	-88,6	-103,7	-84,0

3.3 Préparation des alcynes

3.3.1 Déshydrohalogénéation double (élimination double)



3.3.2 Synthèse inorganique ; procédé industriel à partir du coke et de la chaux



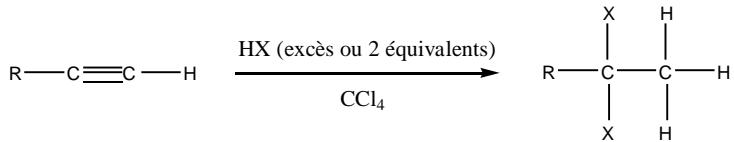
Mélange du coke avec la chaux (CaO) à 2 500 °C donne du CaC₂, composé impliqué

dans la préparation de l'acétylène: ($\Delta H = -130 \text{ kJ/mol}$)

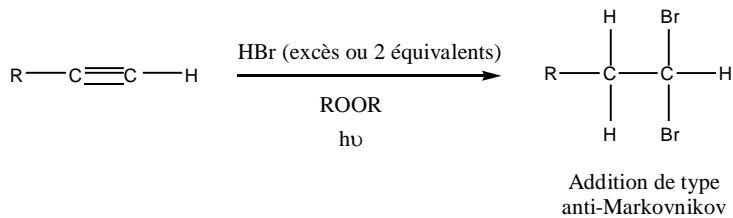
3.4 Réactivité des alcynes

3.4.1 Addition double

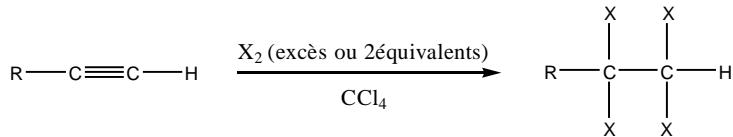
A) d'halogénures d'hydrogène (H-X) l'addition répond à la règle de Markovnikov



B) De HBr de type anti-Markovnikov

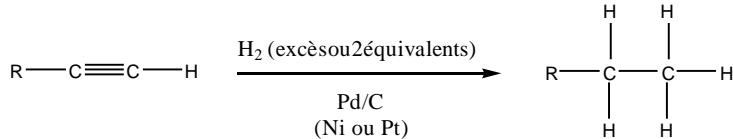


C) d'halogénures (X₂) ; halogénéation

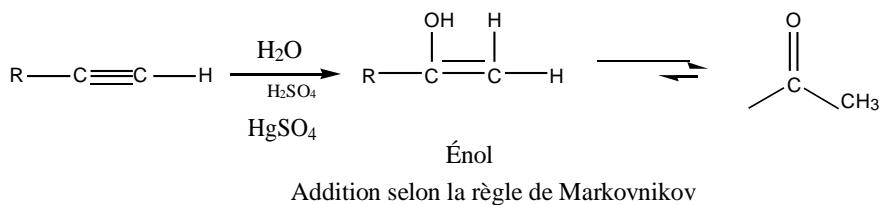


L'addition partielle (limitée à un seul équivalent) de HX, de HBr de type anti-Markovnikov et de X₂ est possible, mais plus difficile.

D) d'hydrogènes (H₂) ; hydrogénéation catalytique

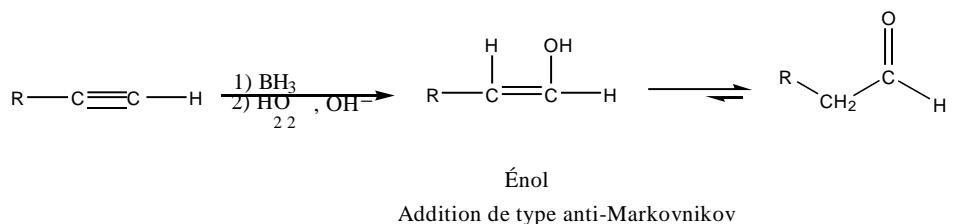


3.4.2 Hydratation en milieu acide en présence d'un catalyseur de mercure



Dans ce cas, des ions Hg_2^{+} (sels mercuriques $\text{Hg}^{2+}\text{SO}_4^{2-}$) sont nécessaires pour accélérer la réaction. Le mécanisme qui suit la règle de Markovnikov, donne lieu à un énol qui se tautomérise aussitôt en formant une cétone.

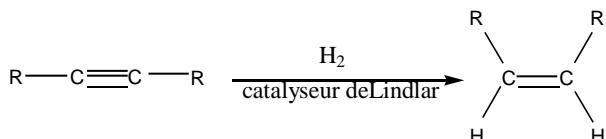
3.4.3 Hydroboration



Les boranes et leurs dérivés peuvent s'additionner sur les alcynes selon un mécanisme anti-Markownikov. Le produit obtenu est oxydé en deuxième étape par un mélange H_2O_2 dans un milieu basique, pour conduire à l'énol correspondant qui se tautomérise aussitôt en cétone.

Quand le substrat est un alcyne vrai, le bis(1,2-dimethylpropyl)borane désigné souvent par le disiamylborane peut s'ajouter successivement sur la triple liaison toujours selon une addition syn. L'énol obtenu sera primaire et se tautomérise aussitôt en aldéhyde.

3.4.4 Hydrogénéation catalytique partielle des alcynes (réduction contrôlée des alcynes et formation d'alcènes *cis*)

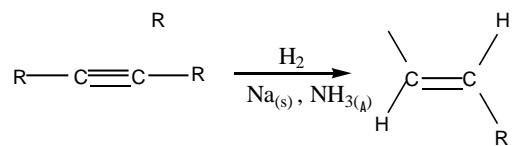


À l'instar des alcènes, les alcynes peuvent également subir des réactions d'hydrogénéation pour conduire aux alcènes ou aux alcanes correspondants. Selon le catalyseur utilisé les deux types d'hydrocarbures peuvent être obtenus.

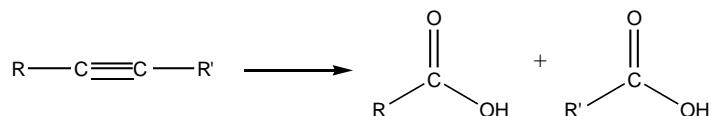
Le mécanisme est similaire à celui de l'hydrogénéation des alcènes. Il s'agit d'une addition syn.

Quand le catalyseur est à base de Ni de Raney ou de platine sur charbon (Pt/C) les hydrogénations successives conduisent à l'alcane correspondant à l'alcyne de départ.

3.4.5 Réduction contrôlée des alcynes avec le sodium métallique (formation d'alcènes *trans*)



3.4.6 Oxydation et ozonolyse

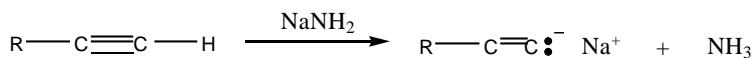


Réactifs possibles :

- A) Ozonolyse : 1) O_3 et 2) H_2O
- B) Oxydation au permanganate de potassium : 1) KMnO_4 conc. et 2) H_3O^+

3.4.7 Élongation de la chaîne decarbones

- Formation de l'acétylure (ou sel d'alcyne)



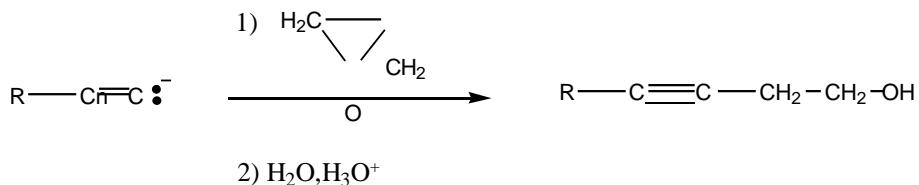
Les ions alcynures de sodium peuvent être préparés dans l'ammoniac liquide à partir d'alcynes vrais et l'amidure de sodium (Na^+NH_2^-), considéré comme étant une base forte.

3.4.8 Réaction du sel d'alcyne avec :

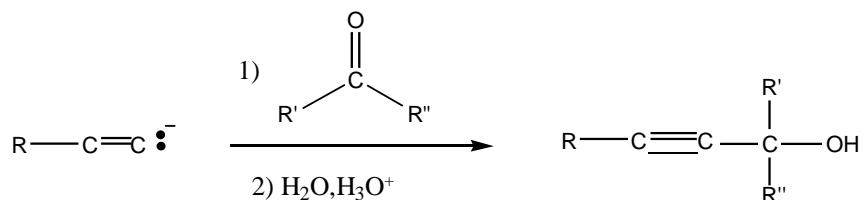
- Un composé halogéné



- Un époxyde



- Un aldéhyde ou une cétone



4. Les composés halogénés

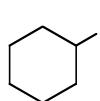
4.1 Les dérivés halogénés

Les dérivés halogénés sont des composés qui possèdent une liaison carbone-halogène. Forme générale : R-X (X=F, Cl, Br, I)

Nom systématique (IUPAC)

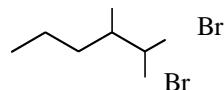
Un préfixe (substituant)

F=fluoro-, Cl=chloro-, Br=bromo-, I=iodo-



Cl

chlorocyclohexane



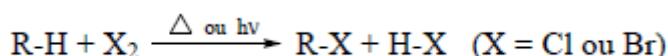
1,1-dibromo, 2-methylpentane

4.2 Propriétés physiques

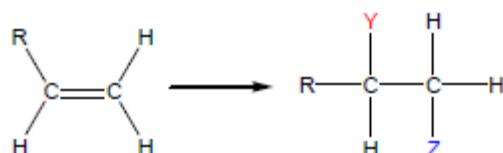
- ✓ Peu polaire : Non-miscible avec l'eau
- ✓ Densité élevée
 - 1mL H₂O = 1g (d=1)
 - 1mL CHCl₃ = 1.48g (d=1.48)
 - 1mL CHBr₃ = 2.82g (d=2.82) - Al (d=2.7)
- ✓ Ininflammable

4.3 Préparation des composés halogénés

4.3.1 Halogénéation radicalaire des alcanes



4.3.2 Additions électrophiles sur un alcène



L'addition d'un hydracide sur un alcène donne un dérivé halogéné.

A) d'halogénures d'hydrogène (H-X) : Y = halogène et Z = hydrogène

Réactifs : H-X (où X = Cl, Br et I), CCl₄ (respect de la règle de Markovnikov)

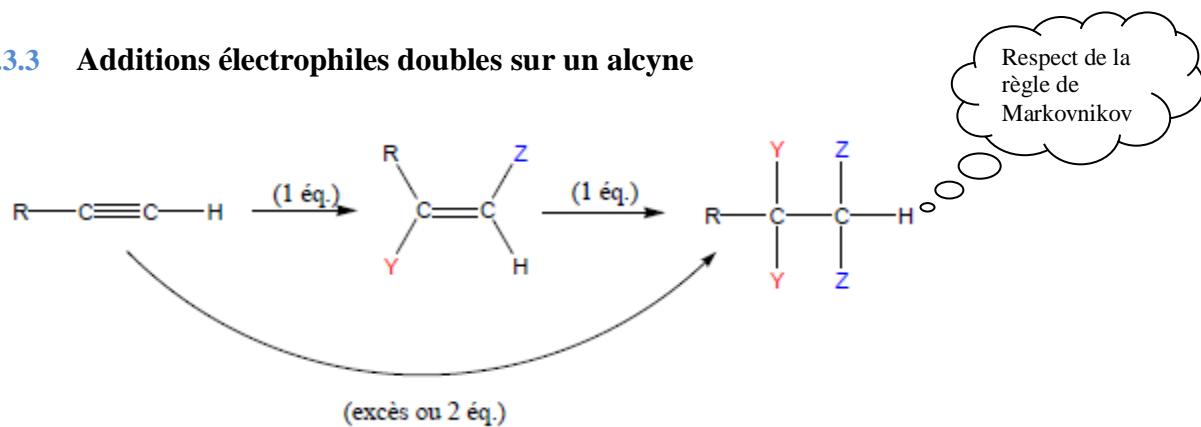
B) de HBr de type anti-Markovnikov : ; Y = hydrogène et Z = halogène

Réactifs : H-Br, ROOR,

C) halogénéation : Y et Z = halogènes

Réactifs : X₂ (où X = Cl, Br), CCl₄ (addition anti)

4.3.3 Additions électrophiles doubles sur un alcyne



A) d'halogénures d'hydrogène (H-X) ; Y = halogène et Z = hydrogène

Réactifs : H-X (où X = Cl, Br et I), CCl₄

B) de HBr de type anti-Markovnikov ; Y = hydrogène et Z = halogène

Réactifs : H-Br, ROOR, h_—

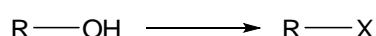
C) halogénéation ; Y et Z = halogènes

Réactifs : X₂ (où X = Cl, Br), CCl₄ (addition anti)

L'addition partielle (limitée à un seul équivalent) de HX, de HBr de type anti-Markovnikov et de X₂ est possible, mais plus difficile.

4.3.4 Réactions de substitution nucléophile à partir des alcools

Réactif



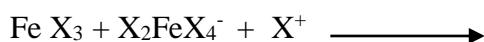
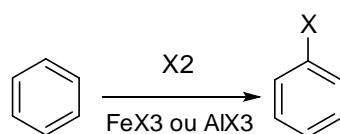
Réactifs possibles :

I) HX (où X = Cl, Br ou I) ; ajout de ZnCl₂ si alcool primaire (test de Lucas)

II) SOCl₂

III) PX₃ (où X = Cl ou Br)

4.3.5 Substitution électrophile aromatique ; halogénéation



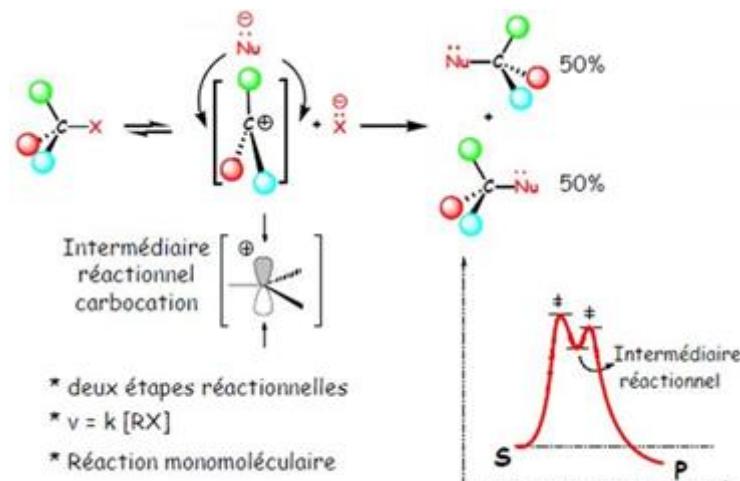
4.4 Réactivité des composés halogénés

4.4.1 Substitution nucléophile (SN1 et SN2)

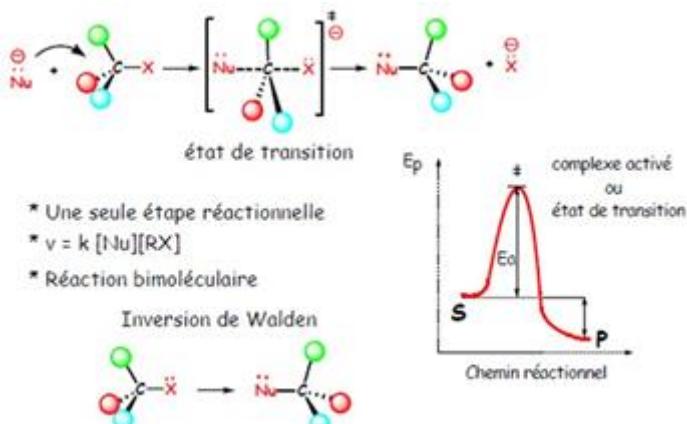


Mécanisme : La substitution nucléophile des halogénures (ou d'autres groupements partants) s'effectue selon deux mécanismes :

SN1 (substitution nucléophile unimoléculaire) $v = k [RX]$



SN2 (substitution nucléophile bimoléculaire) $v = k [RX] [Y]$



A) Formation d'alcools ; Y = OH

Réactifs : OH- ou H₂O

B) Formation d'éthers ; Y = OR

Réactifs : RO- ou ROH

C) Formation d'esters ; Y = OCOR

Réactifs : RCO₂-

D) Formation d'amines primaires ; Y = NH₂

Réactifs : NH₃

E) Formation d'amines secondaires ; Y = NHR'Réactifs : R'NH₂**F) Formation d'amines tertiaires ; Y = NR'R''**

Réactifs : R'NH R''

G) Formation de thiols ; Y = SH

Réactifs : SH-

H) Formation de thioéthers ; Y = SR'

Réactifs : R'SH

I) Formation de nitriles ; Y = CN

Réactifs : CN-

J) Formation d'alcynes; Y = C≡CR'

Réactifs : R'C≡C-

4.4.2 Élimination (E1 et E2)

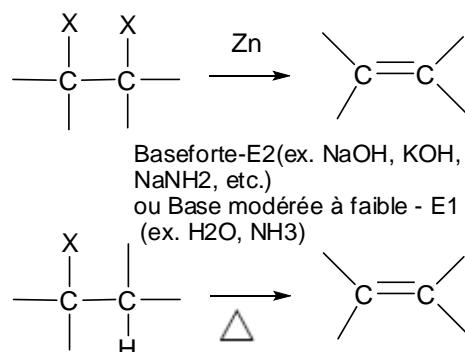
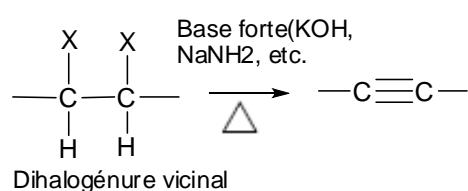
Une **élimination** (ou **β-élimination**) est une réaction organique qui transforme un alcane substitué (halogénoalcanes, alcools...) en dérivé éthylénique, voire en alcène, si la molécule de départ, outre le groupe partant, n'est qu'une chaîne carbonée de type alcane.

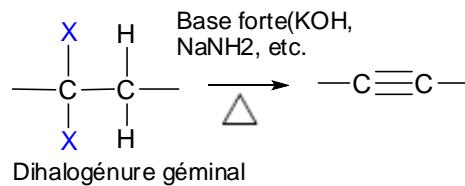
Les conditions sont, en plus dures, celles d'une substitution nucléophile, réaction proche par de nombreux aspects et concurrente : l'élimination se produit en présence d'une base forte et en chauffant le mélange réactionnel.

Les réactions d'élimination procèdent selon deux mécanismes :

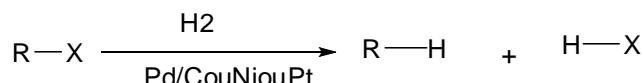
E1 (élimination unimoléculaire) $v = k [RX]$

E2 (élimination biomoléculaires) $v = k [RX] [Base]$

A) Formation d'alcènes**B) Formation d'alcynes (déshydrohalogénéation double)**



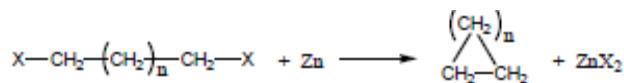
4.4.3 Hydrogénéation catalytique (substitution radicalaire)



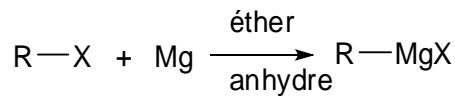
4.4.4 Réaction de Wurtz (substitution radicalaire)



4.4.5 Formation de cycloalcanes à partir de composés dihalogénés et de zinc métallique



4.4.6 Formation d'organomagnésiens (réactifs de Grignard)



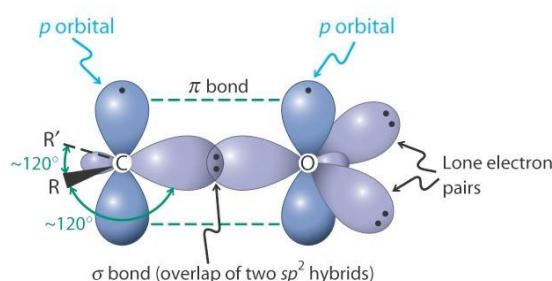
5. Aldéhydes et Cétones

5.1 Aldéhydes et cétones

Sous le nom de dérivés carbonylés sont regroupés les aldéhydes et les cétones.



- **Carbonyle :**



5.2 Nom systématique (IUPAC)

Aldéhyde : suffixe de fonction :-al

Cétone : suffixe de fonction :-one

5.3 Propriétés physiques

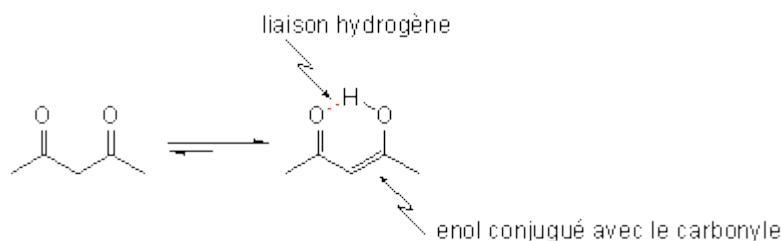
- miscibles avec les alcanes
 - miscibles avec l'eau si C<5
- PE plus bas que pour les alcools correspondants : butane (0,5°C), propanal (45°C), propanol (97°C).

5.4 Forme tautomère : équilibre céto-énolique

Les cétones existent sous deux formes : la forme cétone et la forme énol, on note un équilibre entre ces deux formes c'est l'équilibre céto-énolique. Celui-ci est fortement déplacé dans le sens de la formation de la cétone. On peut d'ailleurs vérifier l'absence de forme énol par étude IR (absence de bande O-H).

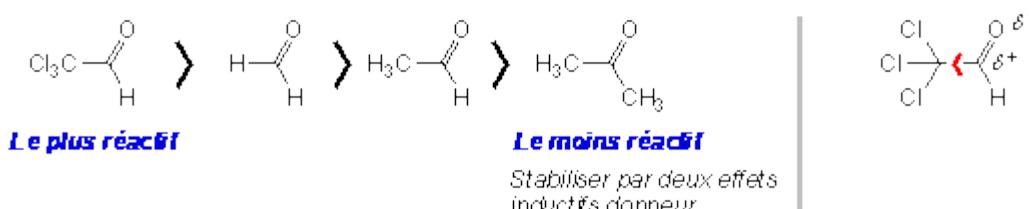


Pour les dérivés 1,3-dicarbonylés, un des deux carbonyles est sous forme énol et l'on observe une liaison hydrogène entre cette forme énol et l'autre carbonyle.



5.5 Ordre de réactivité

Etude de la réactivité des dérivés carbonylés vis-à-vis de l'attaque d'un nucléophile. Plus le carbone du carbonyle est électropositif et plus l'attaque d'un nucléophile, sur ce carbone, est facile. Ainsi tous les groupes attracteurs d'électrons (par effets mésomères, ou inductif attracteur) rendront le carbone encore plus électrophile et donc plus réactif. Alors que les groupements électro donneurs le rendront moins électropositif et donc moins réactif vis-à-vis d'un nucléophile.



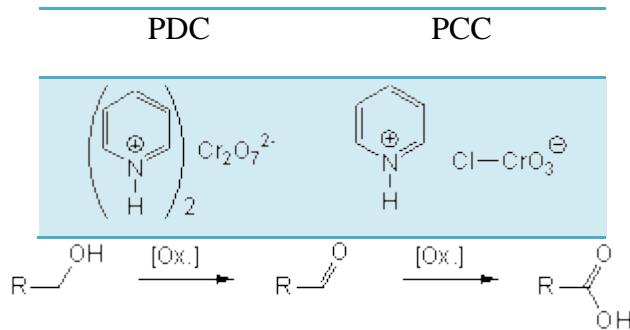
5.6 Préparation des dérivés carbonylés

5.6.1 Par oxydation des alcools

- Les alcools primaires sont oxydés en aldéhydes, qui peuvent ensuite être facilement oxydés en acide carboxylique. Il est alors nécessaire d'utiliser des méthodes d'oxydation qui permettent de s'arrêter à l'aldéhyde (Ne pas utiliser le réactif de Jones)

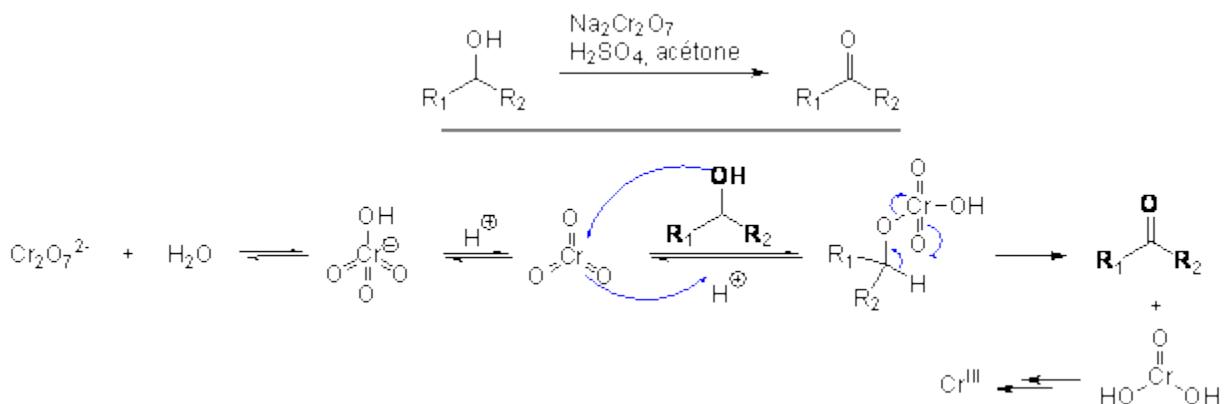
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{acétone}$, car sinon on va directement oxyder en acide carboxylique).

Pour éviter la suroxydation il faut éviter la présence d'eau. Le réactif de Collins (CrO_3 , pyridine) permet l'oxydation en aldéhyde, de même que le PCC (pyridinium chlorochromate) dans le DCM, et le PDC (pyridinium dichromate) dans le DCM.



- Les alcools secondaires sont oxydés en cétones, sans suroxydation possible.

Attention, l'utilisation du réactif de Jones, nécessite que le composé à oxyder ne contienne pas de fonction sensible en milieu acide. Pour oxyder on peut utiliser le PCC.



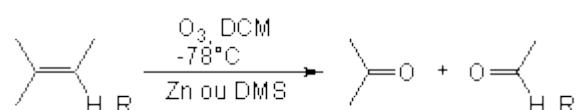
- Les alcools tertiaires ne sont pas oxydables.

Par coupure oxydante de la double liaison

Deux approches sont possibles :

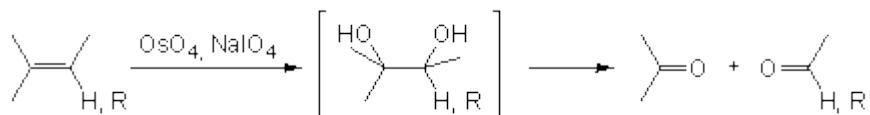
- Diols

Soit on fait une coupure oxydante à partir d'un alcène par action de l'ozone et à ce moment là il est nécessaire d'utiliser un réducteur dans le milieu (Zn° , DMS), pour éviter l'oxydation de l'aldéhyde en acide carboxylique.



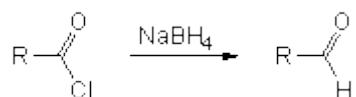
5.6.2 Alcènes : ozonolyse en milieu réducteur.

Soit on utilise une méthode qui permet de couper une double liaison *via* un diol par action de tétraoxyde d'osmium en quantité catalytique, et régénéré par NaIO_4 .

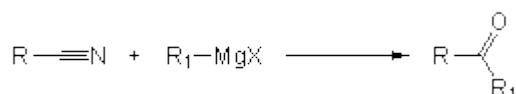


5.6.3 Par réduction des dérivés d'acides carboxyliques

- formation d'un aldéhyde à partir d'un chlorure d'acide :

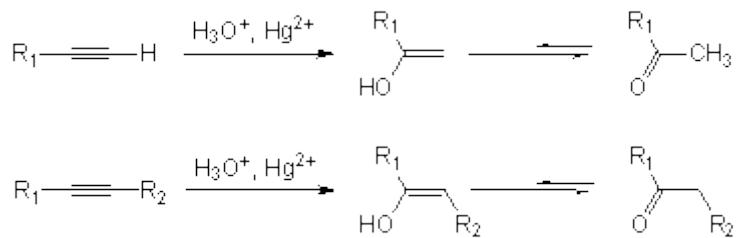


- Formation d'une cétone à partir d'un nitrile :



5.6.4 Par hydratation des alcynes

Donne toujours une cétone, sauf cas particulier de l'éthyne ou acétylène, qui donne l'éthanal.



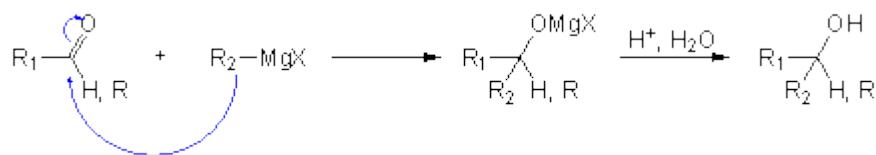
5.7 Réactivité des dérivés carbonylés

On ne discutera pas ici des résultats obtenus à l'aide d'un modèle chélaté. On va étudier l'attaque d'un nucléophile sur un dérivé carbonylé. Pour cela il existe deux modèles, les deux nécessitent de représenter le carbonyle suivant la méthodologie décrite par Newman.

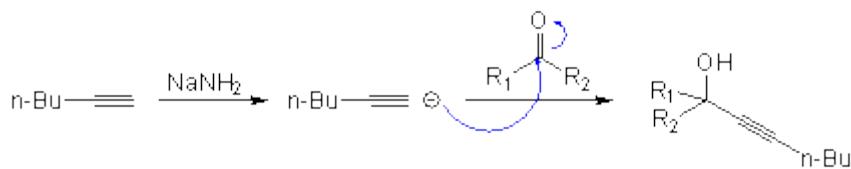
5.7.1 Addition nucléophile

- Addition du réactif de Grignard :

Une **réaction de Grignard** est une réaction d'addition entre un halogénure organomagnésien et un composé organique porteur d'un groupe carbonyle, typiquement un aldéhyde ou une cétone, pour donner respectivement un alcool secondaire ou un alcool tertiaire. Les halogénures organomagnésiens sont appelés réactifs de Grignard et ont pour formule générique R^3-MgX , où R^3 est typiquement un résidu d'alkyle, de vinyle ou d'aryle, et X représente un halogène, le plus souvent du brome Br ou du chlore Cl, parfois de l'iode I. Les réactifs de Grignard sont fortement basiques, et réduisent les aldéhydes R^2-CHO et les cétones R^2-CO-R^1 pour former les alcools R^3R^2CHOH et R^3R^2COH . Une réaction de Grignard type sur une cétone R^1-CO-R^2 avec un bromure R^3-MgBr a la forme suivante :

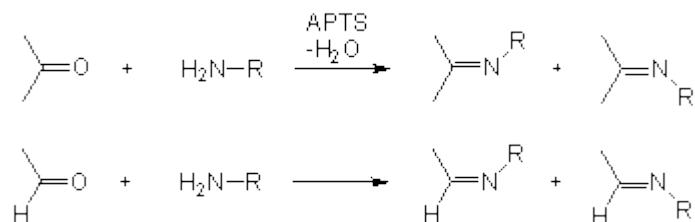


- Addition d'un alcynure : l'alcynure est formé par déprotonation d'un alcyne vrai par une base forte.

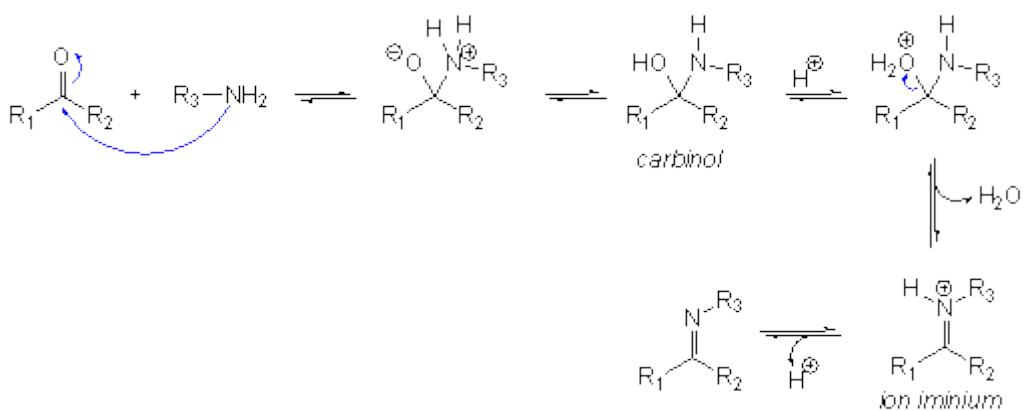


5.7.2 Réaction avec les amines

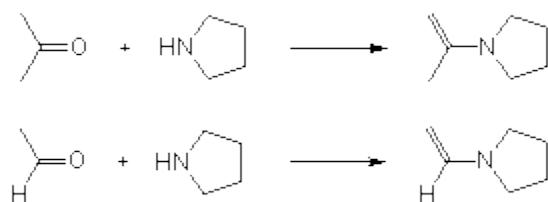
- Amines primaires I : formation d'une imine ($C=N$)



Mécanisme:



- Amines secondaires II : formation d'une énamine.



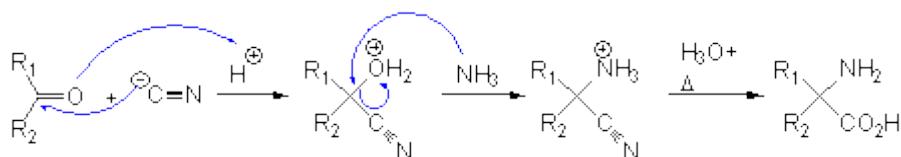
Même mécanisme que précédemment mais ici il y a un équilibre entre la forme iminium et l'énamine, cette dernière étant prédominante.



- Avec les amines tertiaires, il n'y a pas de réaction.

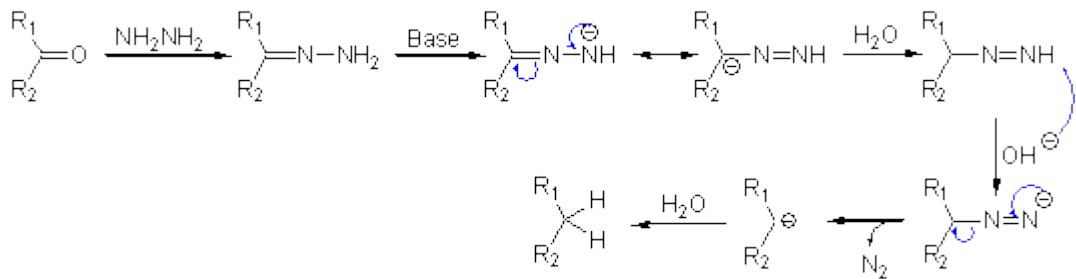
5.7.3 Réaction de Strecker

La **synthèse de Strecker**, nommée d'après Adolph Strecker qui l'a découverte et publiée pour la première fois en 1850, est une série de réactions chimiques permettant la synthèse d'un acide aminé à partir d'un aldéhyde (ou d'une cétone). L'aldéhyde est condensé avec du chlorure d'ammonium en présence de cyanure de potassium pour former un α -aminonitrile, qui est ensuite hydrolysé pour donner l'acide aminé désiré.



5.7.4 Réaction de Wolff Kishner

Permet la réduction totale du carbonyle.



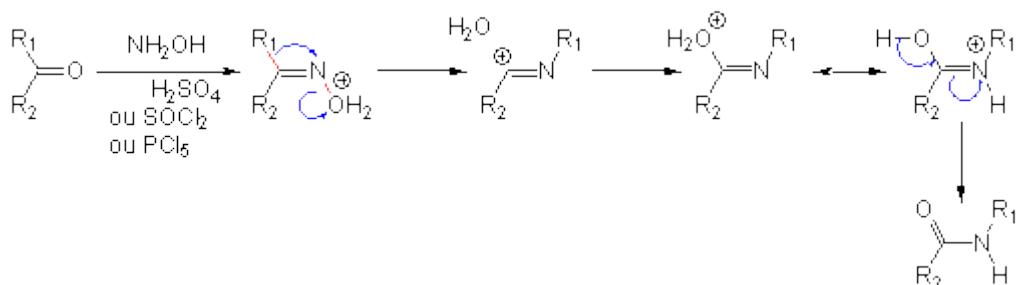
5.7.5 Réaction de Wittig

Cette réaction permet de transformer un dérivé carbonylé en un alcène.



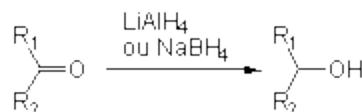
5.7.6 Transposition de Beckmann

Cette réaction se fait avec rétention de stéréochimie et migration du groupe en trans.

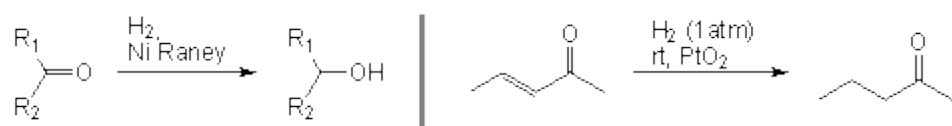


5.7.7 Réduction et Oxydation des carbonylés

- Hydrure double : Dans un premier temps, on utilise un hydrure que l'on peut noter H^- , puis ensuite quelque soit l'hydrure, on utilise de l'eau de façon à faire une hydrolyse et donc à récupérer un substrat neutre.



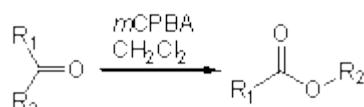
- Réduction catalytique : Réduction au Ni Raney sous atmosphère d'hydrogène. Selon la pression on hydrogéné partiellement ou pas des cétones *a,b*-instaurées. Il est plus facile de réduire la double liaison $\text{C}=\text{C}$ que la C=O par H_2 catalytique. Il faudra alors des conditions poussées.



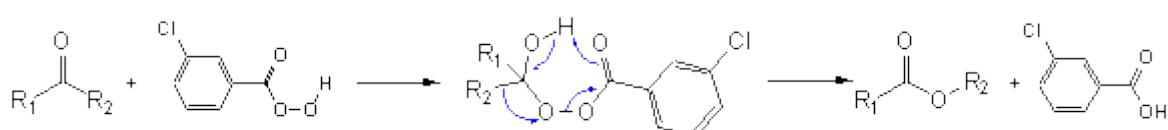
- Oxydation : les aldéhydes sont oxydables en milieu acide (réactif de Jones : $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$ ou KMnO_4)



- Oxydation de Baeyer Villiger : Cette réaction permet de transformer les cétones en esters, par action d'un peracide. Il y a migration du groupement R_2 qui est le plus riche en électrons.

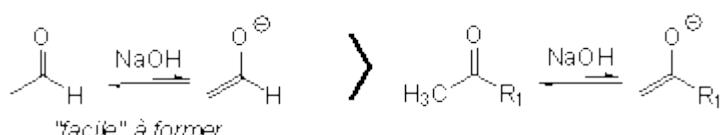


Mécanisme de la réaction :

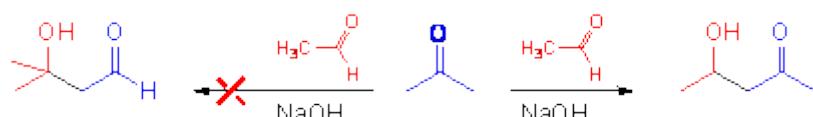


5.7.8 Alkylation

La réaction d'aldolisation - crotonisation est une réaction d'autocondensation qui permet la formation d'une liaison carbone-carbone. Les aldéhydes sont plus réactifs que les cétones et la forme énol de l'aldéhyde (énolate) est donc plus facile à faire que celle de la cétone.



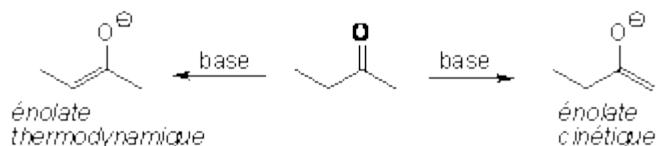
Cependant, l'énolate de la cétone est plus réactif (il est plus nucléophile) que l'énolate de l'aldéhyde. Il y aura donc attaque de l'énolate de la cétone sur le carbone électrophile de l'aldéhyde (Wittig *et al. Angew. Chim. Int. Ed. Eng. 1968, 7, 7*).



Une base faible telle que NaOH est suffisante pour former l'aldol (Ba(OH)_2 est aussi suffisant). En revanche, si on utilise une base plus forte (EtONa) l'aldol est alors déshydraté pour donner le carbonyle insaturé correspondant.

On note cependant qu'en milieu acide les aldolisations sont plus facile avec les cétones, alors que l'aldolisation est plus facile en milieu basique sur les aldéhydes. Sur les

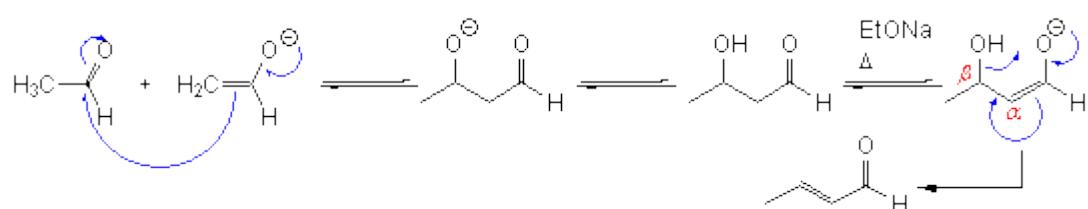
cétones, en milieu basique, il y a formation possible de deux énolates, un énolate cinétique, et un énolate thermodynamique :



Lorsque l'on travaille avec une base comme le LDA ou le LiHMDS à basse température, on forme toujours l'énonate cinétique. C'est celui qui se forme le plus rapidement. Ensuite, la réaction d'alkylation a lieu sur l'énonate cinétique. En revanche, avec d'autres bases on va former et dans d'autres conditions opératoires, on former l'énonate thermodynamique (c'est-à-dire le plus stable).

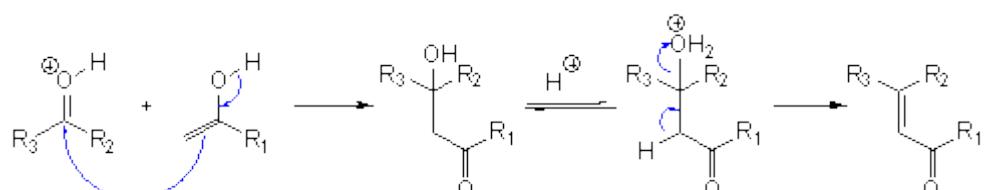
a. Milieu basique

Au cours de la réaction, on observe une *b*-élimination, si on utilise une base forte



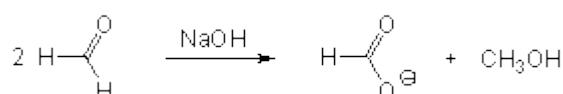
b. Milieu acide

Le premier composé formé est un aldol (fonctions alcool et aldéhyde, si $R_1 = H$), le composé final est le produit de crotonisation.

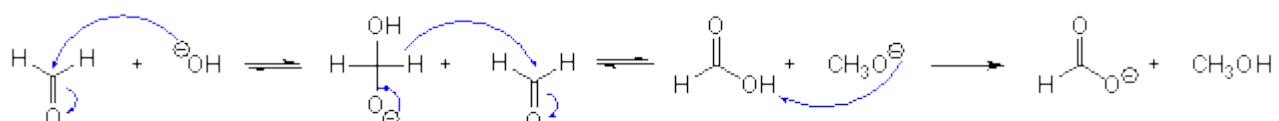


5.7.9 Réaction de Cannizzaro

Seulement avec les aldéhydes qui ne possèdent pas de protons sur le carbone en α .



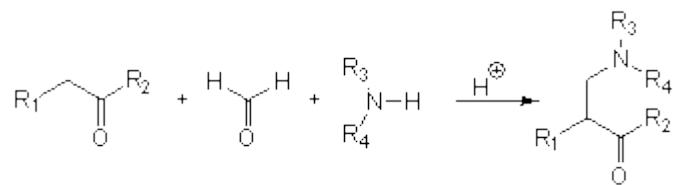
Mécanisme :



5.7.10 Réaction de Mannich

- La réaction de Mannich est une méthode classique pour la préparation de bêta-aminocétones et aldéhyde (base de Mannich). C'est une étape clé dans la synthèse de nombreux produits pharmaceutiques et naturels.
- La réaction de Mannich fait intervenir un aldéhyde ou une cétone énolisable, une amine secondaire, du formaldéhyde, en solution aqueuse d'acide chlorhydrique comme catalyseur. Le produit obtenu est une aminocétone formée par addition sur la cétone d'une molécule de formaldéhyde et d'une molécule d'amine.

Le mécanisme de la réaction de Mannich est détaillé ci-dessous :



On utilise un solvant protique tel que l'éthanol, le formaldéhyde, ou le paraformaldéhyde car cela favorise l'équilibre de la réaction. La base obtenue est un solide blanc.

6 Les composés aromatiques

On parle de composés aromatiques lorsqu'une molécule répond à certaines caractéristiques.

Quatre critères d'aromaticité

Lorsque vous décidez si un composé est aromatique, passez par la liste de contrôle suivante. Si le composé ne répond pas à tous les critères suivants, il n'est probablement pas aromatique.

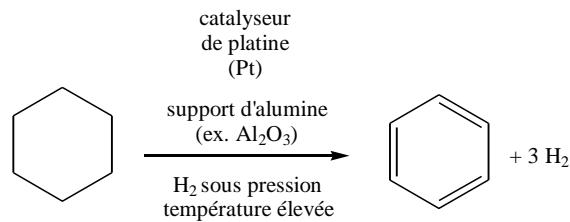
1. La molécule est cyclique (un anneau d'atomes)
2. La molécule est plane (tous les atomes de la molécule se trouvent dans le même plan).
3. La molécule est entièrement conjuguée (p orbites à chaque atome du cycle)
4. La molécule a $4n+2 \pi$ électrons ($n=0$ ou tout entier positif)

6.1 Propriétés physiques des composés aromatiques

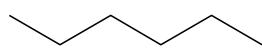
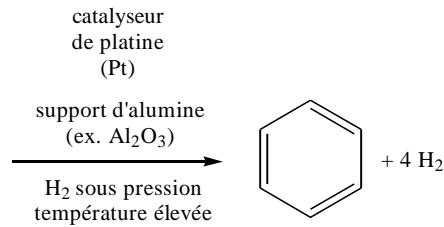
Les arènes peuvent être liquides (benzène, toluène, ...) ou solides (naphtalène, anthracène, ...).

6.2 Préparation des composés aromatiques

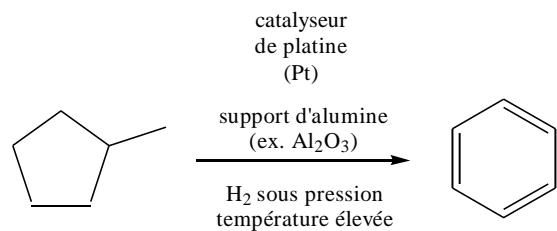
6.2.1 Déshydrogénération des cyclohexanes



6.2.2 Déshydrocyclisation de l'hexane

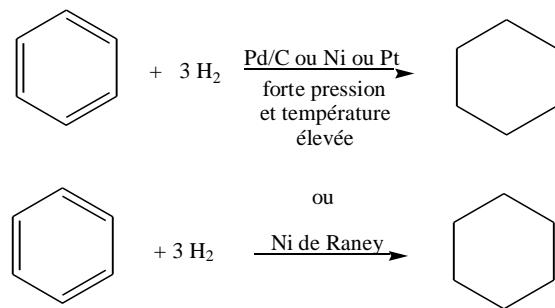


6.2.3 Déshydroisomérisation des cyclopentanes

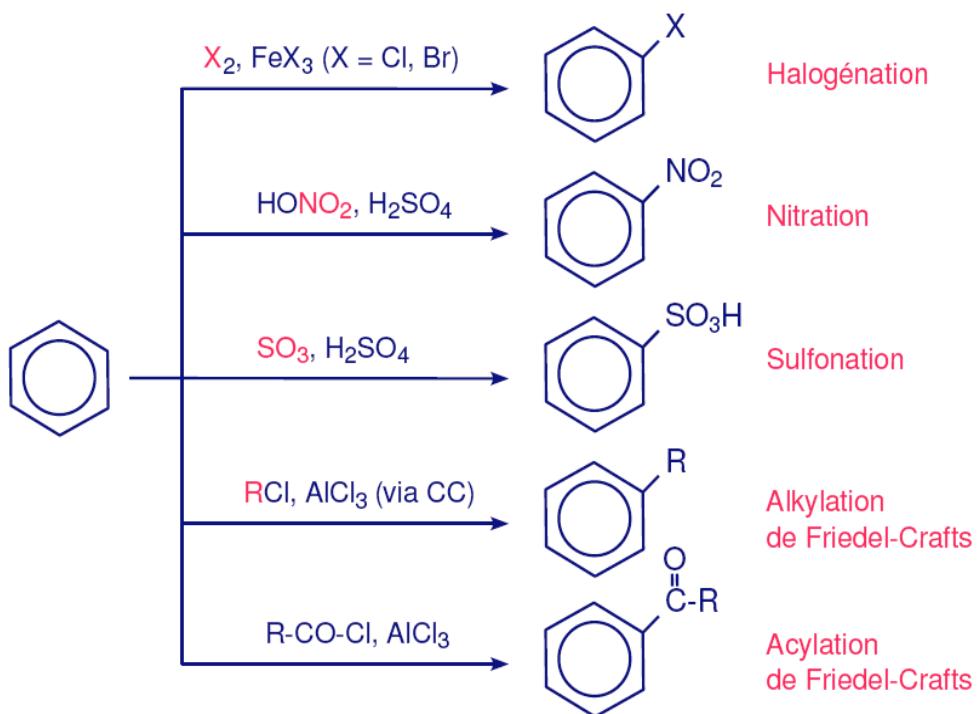


6.3 Réactivité des composés aromatiques

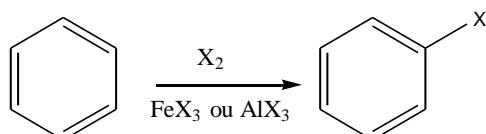
6.3.1 Hydrogénéation catalytique



6.3.2 Substitution électrophile aromatique



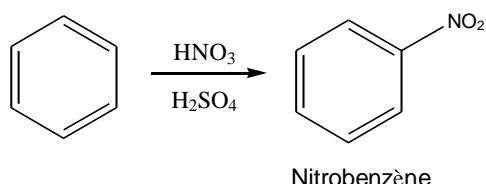
a. Halogénéation : nécessité d'introduire un acide de Lewis pour former l'électrophile.



Les halogènes sont Cl^+ , Br^+ et I^+ et les produits obtenus sont respectivement le chlorobenzène, le bromobenzène, l'iodobenzène.

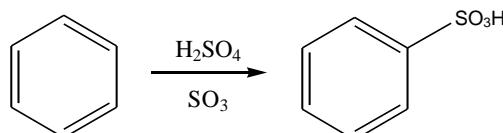
- Pour les réactions de chloration et de bromation, un catalyseur (acide de Lewis) est nécessaire pour polariser la liaison $X-X$ et activer l'halogène en augmentant son électrophilie.
- Dans le cas de l'iodation, l'ion iodonium est formé à partir d'un agent oxydant tel : H_2O_2 , $CuCl_2$...

b. Nitration



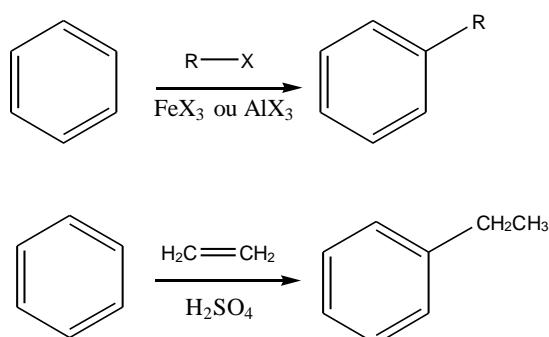
Ici l'électrophile est NO_2^+

c. Sulfonation

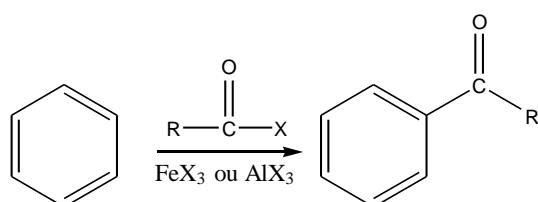


Ici l'électrophile est HSO_3^+ , la source d'ions H^+ est de l'acide sulfurique concentré.

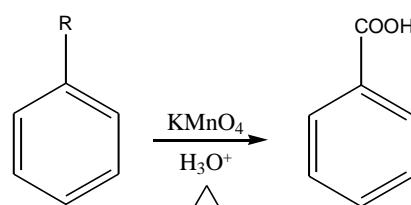
d. Alkylation de Friedel-Crafts : passage par un carbocation = réarrangement possible du carbocation. Nécessité d'introduire un acide de Lewis pour former l'électrophile.



e. Acylation de Friedel-Crafts : Nécessite d'introduire un acide de Lewis pour former l'électrophile. Attention ici, l'acide de Lewis est introduit en quantité stœchiométrique car il se complexe avec le produit formé.



6.3.3 Oxydation des chaînes alkyles L'oxydation d'un alkylbenzène avec du permanganate de potassium et de la chaleur (ou $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ avec de l'acide sulfurique) va former l'acide benzoïque.



7 Les organométalliques

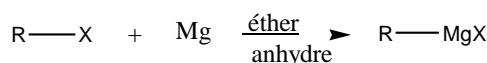
7.1 Reactifs de grignard (V.GRIGNARD 1871-1935, PRIX NOBEL 1912)

La préparation d'un magnésien se fait par réaction de magnésium dans l'éther avec un halogénure aliphatique, sachant que les iodures réagissent le plus vite ($RI > RBr > RCl$)

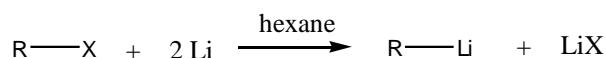
7.2 Préparation des composés organométalliques

Les organomagnésiens sont formés par réaction entre un dérivé halogéné (chloré, bromé, iodé) et du magnésium solide.

7.2.1 Formation d'organomagnésiens (réactifs de Grignard)



7.2.2 Formation d'organolithiens



7.3 Réactivité des composés organométalliques (réactifs de Grignard)

7.3.1 Réactions acido-basiques sur des composés ayant un protonacide ou légèrement acide H-B (soit H-OH ; H-OR ; H-NH₂ ; H-NHR ; H-NR₂ ; H-C≡C-R ; H-C≡N ; H-X et H-OCOR)

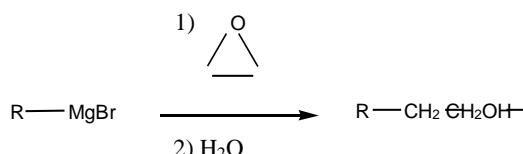


7.3.2 Substitution nucléophile sur des composés halogénés R-X



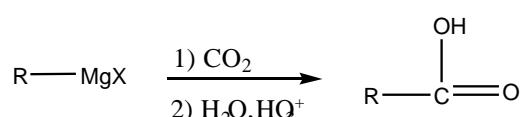
7.3.3 Additions nucléophiles

a. Sur les époxydes:



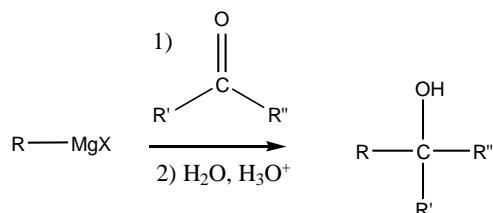
b. Sur des groupements carbonyles

- **Le dioxyde de carbone CO_2** : après hydrolyse, il y a formation d'un acide carboxylique.

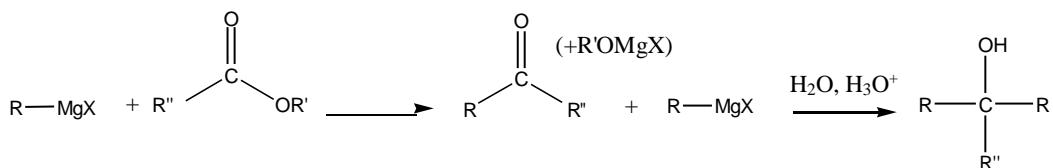


- Aldéhydes etcétones

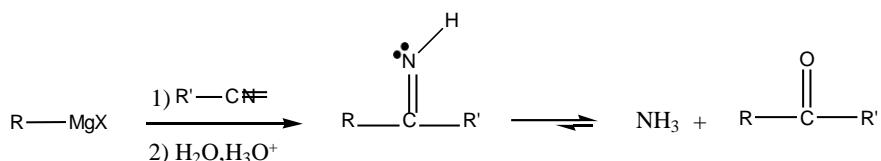
- Sur les aldéhydes il y a formation d'un alcool secondaire (dans le cas du méthanal il y a formation d'un alcool primaire)
 - Sur les cétones il y a formation d'un alcool tertiaire.



- **Dérivés d'acides carboxyliques (halogénures d'acide, esters et anhydrides):**



c. Sur des nitriles : après hydrolyse, il y a formation d'une cétone.

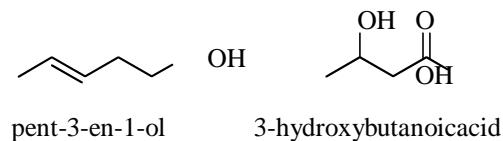


On obtient un sel d'imine comme intermédiaire. Ce sel peut être isolé par protonation avec un alcool pour former l'imine correspondante. Dans le cas où la réaction est hydrolysée (= addition d'eau), l'imine s'hydrolyse (= réagit avec l'eau) et conduit à la cétone correspondante.

8 Les alcools et les phénols

8.1 Un alcool

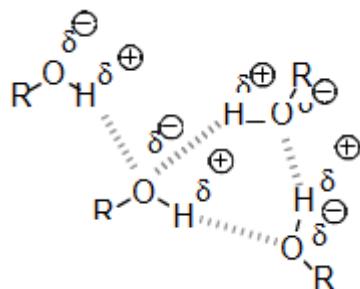
Est caractérisé par la présence d'un groupement hydroxyle (-OH) lié à un atome de carbone tétravalent (R-OH).



8.2 Propriétés physiques

	Masse Molaire	PE
C ₂ H ₆	30	-80°C
CH ₃ Cl	50	-24°C
CH ₃ OH	32	+64°C
H ₂ O	18	+100°C

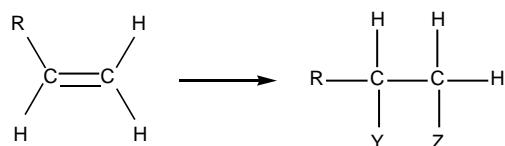
Explication : les liaisons hydrogènes (ponts H) : formation d'un réseau. L'eau possède 2 hydrogènes pour faire des liaisons hydrogènes : PE encore plus élevé.



Alcool : une partie hydrophile et une partie hydrophobe. C <= 3 : miscible avec l'eau, C > 3 : non miscible densité < 1

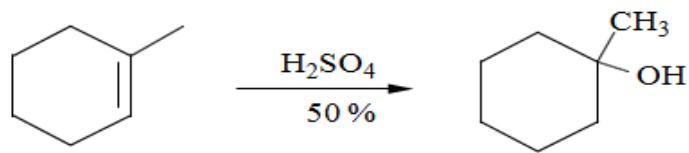
8.3 Préparation des alcools

8.3.1 Réactions d'addition et d'oxydation sur les alcènes



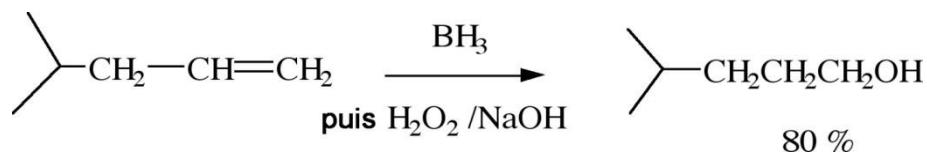
a. **Hydratation** ; Y = OH et Z = H (respect de la règle de Markovnikov)

Réactifs : H₂O, H₂SO₄



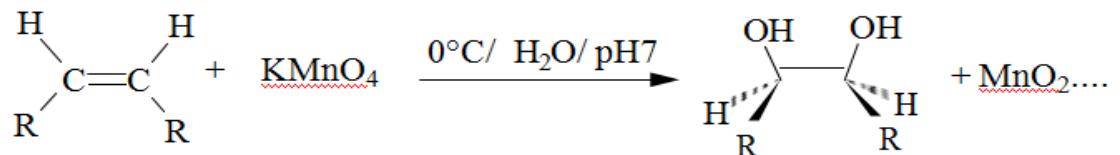
b. **Hydroboration** ; Y = H et Z = OH (addition globale de type anti-Markovnikov)

Réactifs : 1) BH_3 et 2) H_2O_2 , OH^-

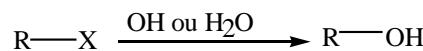


c. **Oxydation douce** ; Y et Z = OH (formation d'un diol)

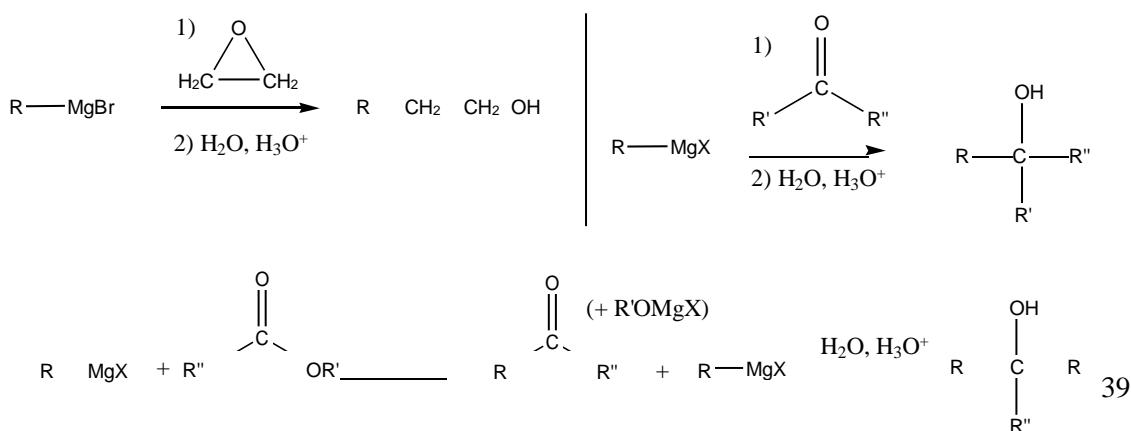
Réactifs : KMnO_4 dilué à froid (addition *syn*)



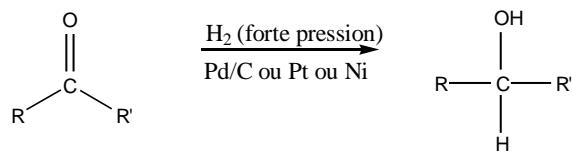
8.3.2 Substitution nucléophile sur un composé halogéné



8.3.3 Additions nucléophiles des composés organométalliques sur les époxydes, les aldéhydes, les cétones et les dérivés d'acides carboxyliques

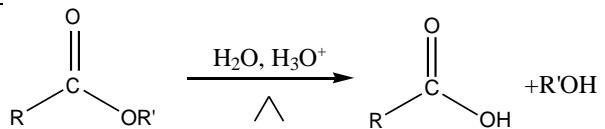


8.3.4 Réduction des aldéhydes et des cétones avec les hydrures (LiAlH₄ ou NaBH₄)

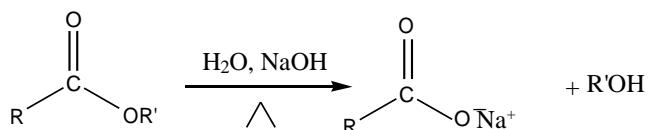


8.3.5 Hydrolyse (en milieu acide) et saponification (en milieu basique) des esters

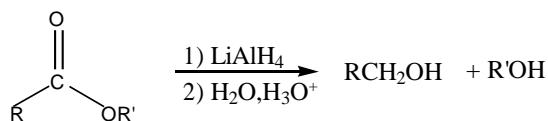
Hydrolyse:



Saponification:



8.3.6 Réduction d'esters

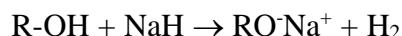


8.4 Réactivité des alcools

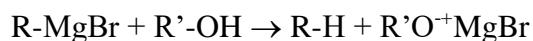
8.4.1 Réaction rédox avec un métal, formation des ions alcoolate



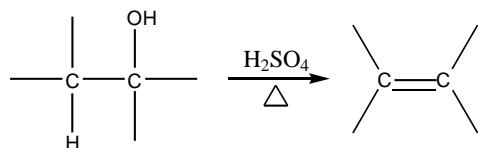
ou



8.4.2 Réactions acido-basiques avec un réactif de Grignard



8.4.3 Déshydratation (réaction d'élimination)



Si l'alcool est primaire et l'acide sulfurique est concentré et la réaction s'effectue selon un mécanisme E2.

Si les alcools sont secondaires ou tertiaires, l'acide sulfurique est dilué et la réaction s'effectue selon un mécanisme E1.

8.4.4 Réactions de substitution nucléophile ; formation de composés halogénés

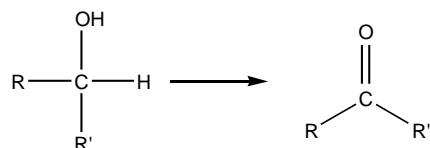
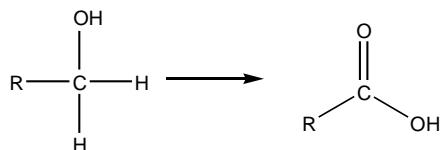


Réactifs possibles :

- I) HX (où $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ou I) ; ajout de ZnCl_2 si alcool primaire (test de Lucas)
- II) SOCl_2
- III) PX_3 (où $\text{X} = \text{Cl}$ ou Br)

8.4.5 Oxydation

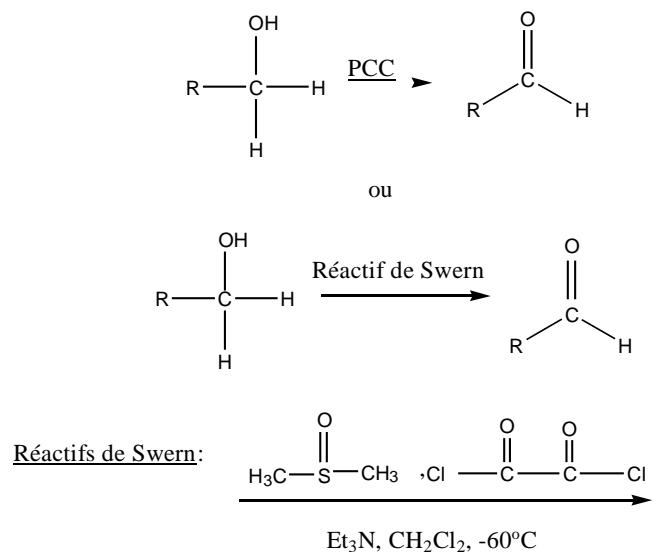
a. Des alcools primaires en acides et des alcools secondaires en cétones



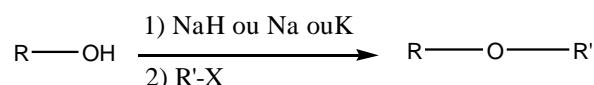
Réactifs possibles :

- I) KMnO_4 conc. en présence de chaleur
- II) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (ou $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) / $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}$
- III) CrO_3 / H_2SO_4 , acétone (réactif de Jones)

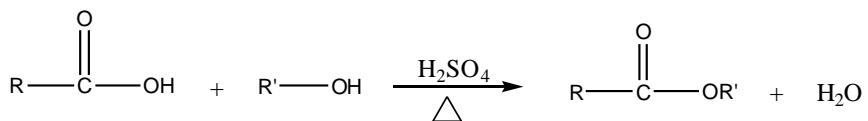
b. Des alcools primaires en aldéhydes



8.4.6 Synthèse de Williamson ; formation d'éthers asymétriques



8.4.7 Estérification de Fischer ; formation d'esters

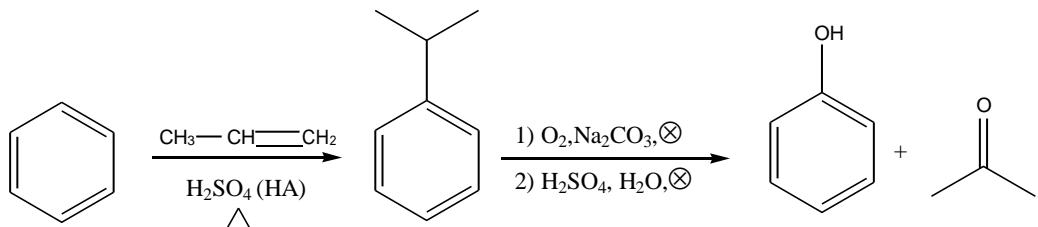


8.5 Les phénols

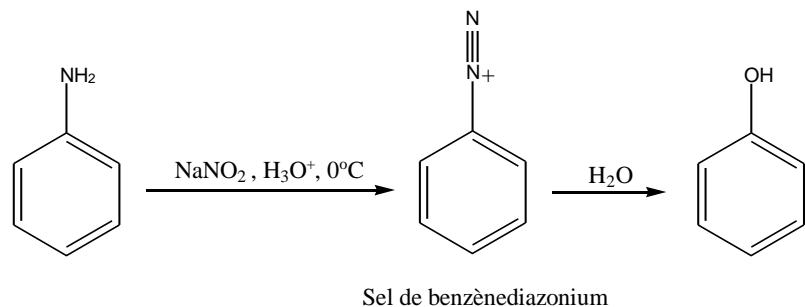
Les dérivés du phénol sont nommés à partir des sommets de substituant

8.5.1 Préparation des phénols

1) Procédé industriel (hydroperoxyde de cumène)

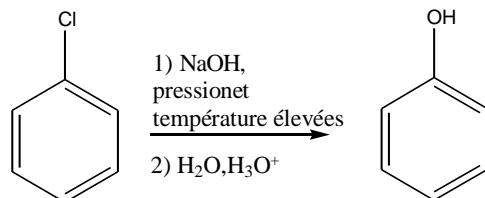


2) Diazotation et décomposition des sels de benzènediazonium

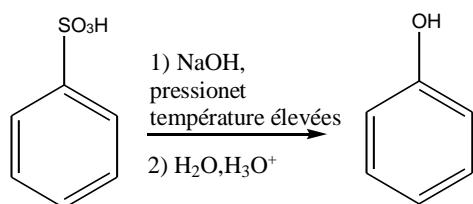


*3) Substitution nucléophile

A) sur un halogénobenzène

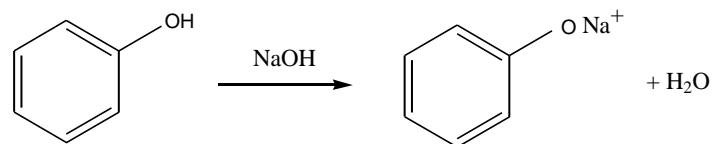


B) sur un acide benzènesulfonique



8.6 Réactivité des phénols

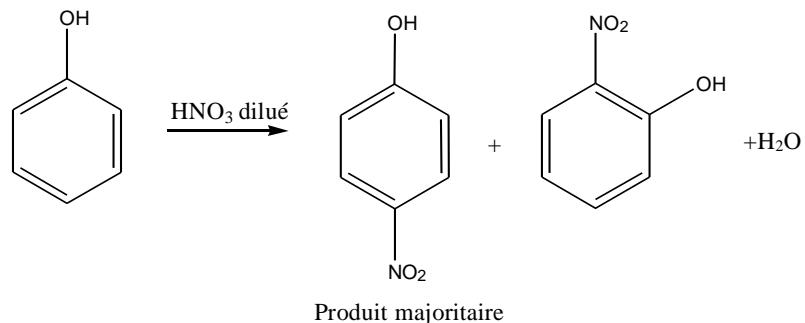
8.6.1 Réactions acido-basiques, formation d'ions phénolate



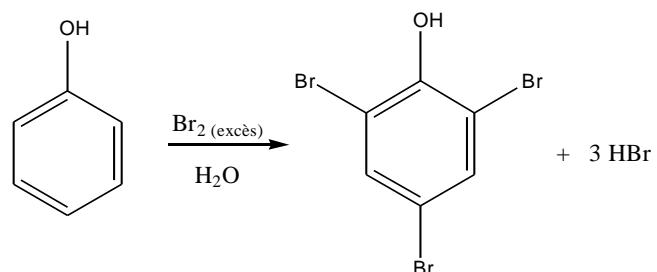
N.B. : Avec cet ion phénolate, il est possible de synthétiser des éthers en les faisant réagir avec un composé halogéné (R-X).

8.6.2 Substitutions électrophiles aromatiques

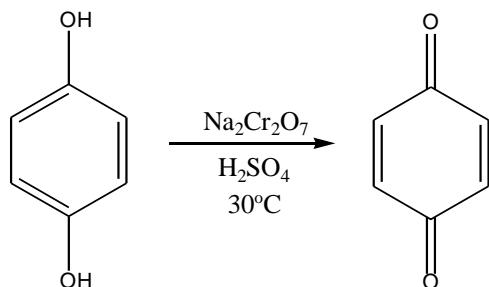
a. Nitration

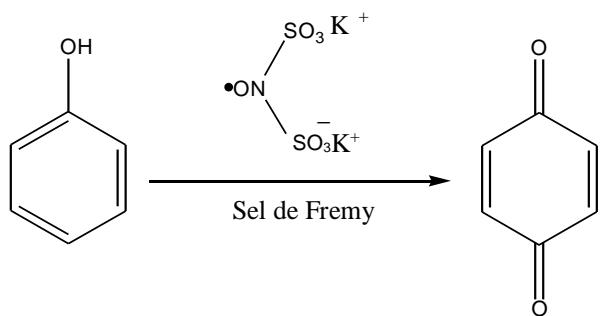


b. Bromation



c. Oxydation menant à la formation de quinones





Mécanisme général de la réaction

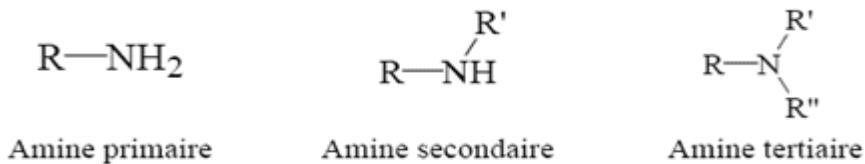
La première étape du mécanisme est une addition au cours de laquelle le composé électrophile E^+ réagit avec un doublet électronique du cycle aromatique. Cette étape nécessite généralement une catalyse par un acide de Lewis. Cette addition conduit à la formation d'un carbocation cyclohexadiénil connu sous le nom d'*intermédiaire de Wheland*¹ (ou *complexe σ* , ou encore *cation arénium*). Ce carbocation est instable, puisqu'il correspond à la fois à la présence d'une charge sur la molécule et à une perte d'aromaticité. Il est néanmoins stabilisé par mésomérie : la charge est en réalité délocalisée sur plusieurs atomes du cycle aromatique.

Au cours de la seconde étape, un atome d'hydrogène lié au cycle ayant subi l'addition électrophile part en tant qu'ion H^+ . Le doublet électronique qui était utilisé pour la liaison C-H permet alors au système de retrouver son aromaticité.

9 Les amines

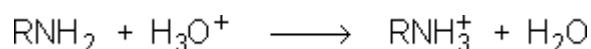
9.1 Les amines : Les amines dérivent de l'ammoniac NH_3 .

Il existe trois classes d'amines :



9.2 Propriétés physiques.

- Les amines I et II ne donnent pas de liaisons hydrogène aussi fortes que celles des alcools. Leurs températures d'ébullition sont donc intermédiaires à celles des alcools et des hydrocarbures correspondants.
- Elles possèdent une odeur forte, une odeur de poisson.
- Elles ne sont solubles dans l'eau que si leur chaîne carbonée comporte moins de 5 atomes.
- Leurs solutions sont basiques.
- Donc, presque toutes les amines sont solubles dans les acides dilués :

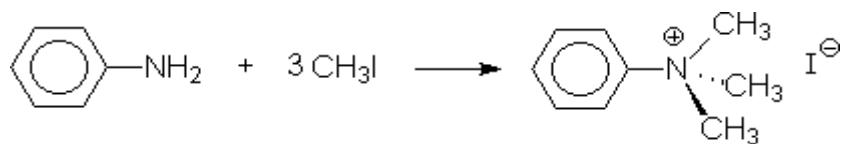


9.3 Réactivité des amines

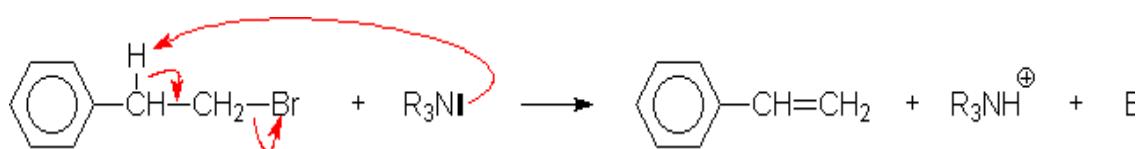
Elle est centrée essentiellement sur le doublet libre de l'azote.

9.3.1 Elimination de Hoffmann

C'est une élimination de type anti-Zaitsev, c'est-à-dire formation de l'alcène le moins substitué.

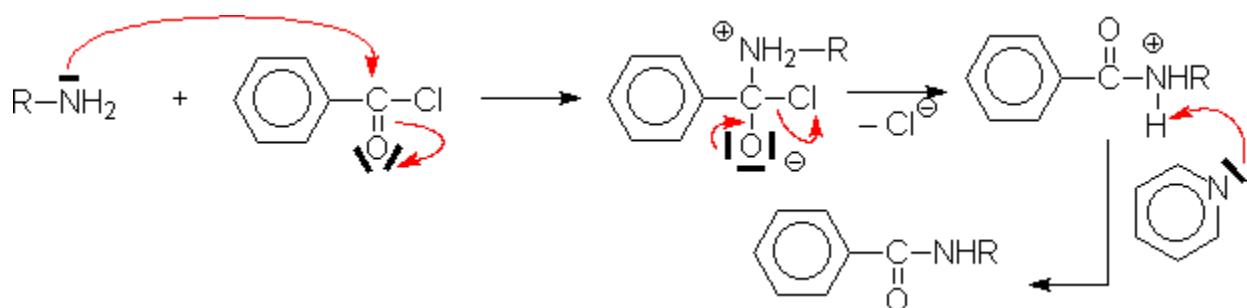


Si on se place en excès d'ammoniac, on se limite à la formation des amines I. Les halogénures peuvent parfois être déshydrohalogénés par les amines III



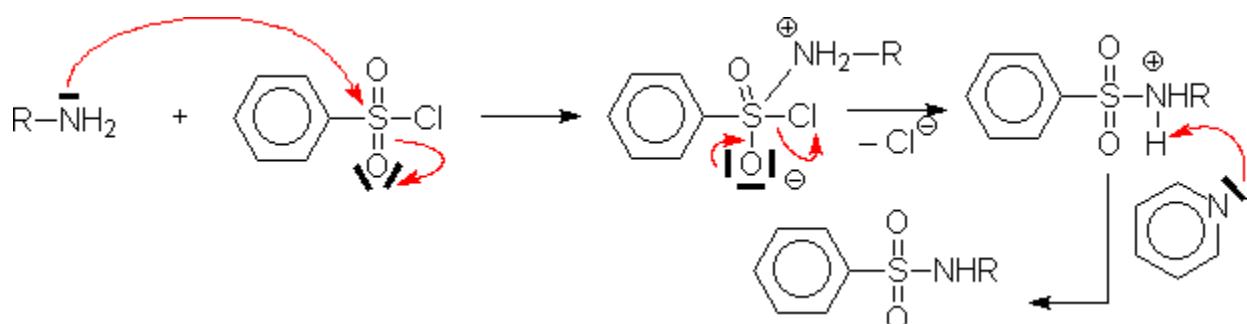
9.3.2 Acylation

Il est possible d'acyler les amines primaires et secondaires par des chlorures d'acyles ou même des anhydrides d'acides. En revanche ce n'est pas possible pour les amines tertiaires et cela se comprend bien au vu du mécanisme :



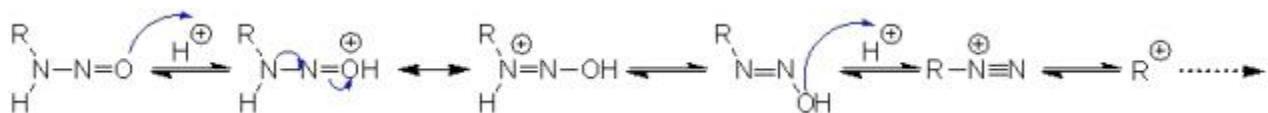
9.3.3 Sulfonation

La sulfonation est une méthode (chimique) qui permet d'identifier le type d'amine auquel on a à faire. Une méthode spectroscopique, comme les infrarouges, nous permettrait aussi de savoir si l'on a à faire à une amine primaire ou secondaire.

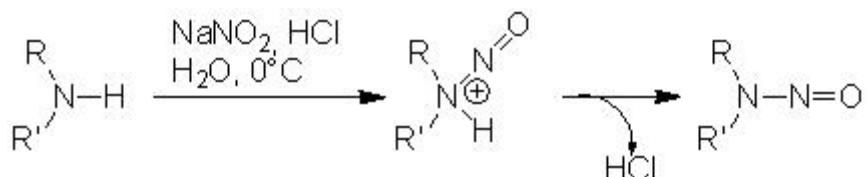


9.3.4 Nitrosation

- **Amines I :** On forme un carbocation, qui va pouvoir se réarranger de façon à être le plus stable possible. Puis il réagira avec un anion.



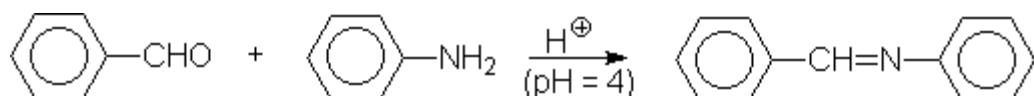
- **Amines II :**



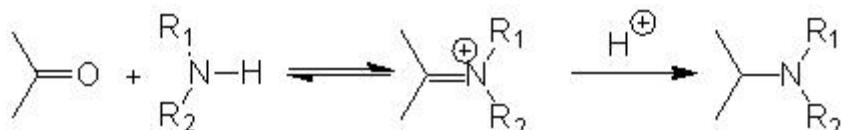
- **Amines III :** pas de réaction à froid, décomposition à température ambiante.

9.3.5 Élimination sur les aldéhydes et cétones

- **Amines I :** Formation d'une imine intermédiaire, qui peut être réduit en amine secondaire.



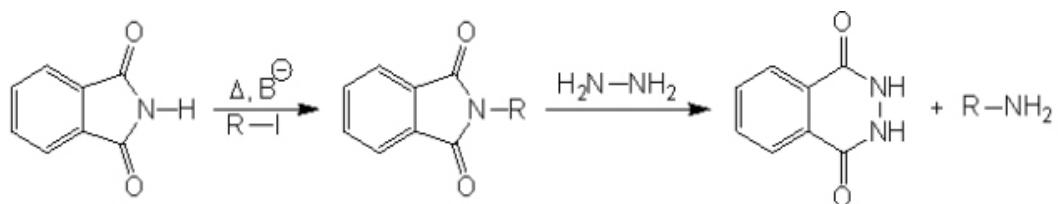
- **Amines II :** Formation d'un ion iminium, qui conduit à une amine tertiaire.



9.4 Préparation des amines

9.4.1 Synthèse de Gabriel

C'est la synthèse à connaître, car elle est la base de la préparation des amines, des amino acides, et d'autres réactions importantes comme la réaction de Mitsunobu et bien d'autres.

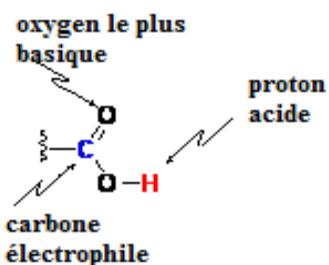


Une des meilleures méthodes de préparation consiste à utiliser une méthode indirecte : Dans un premier temps on fait une substitution nucléophile avec une fonction amine masquée, puis on libère l'amine.

10 . Les acides carboxyliques

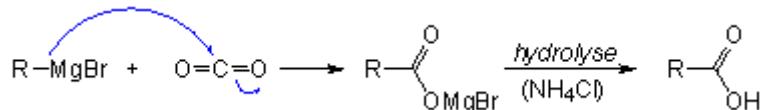
10.1 Généralités

Un acide carboxylique porte un groupement carboxyle (COOH) situé à l'extrême tête de la chaîne carbonée. Les acides carboxyliques sont des composés comprenant un hydrogène mobile (c'est-à-dire un proton acide) et un carbone électrophile susceptible de recevoir des attaques de nucléophiles.

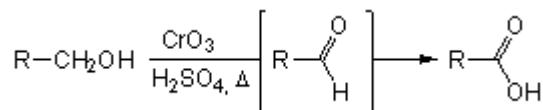


10.2 Formation des acides carboxyliques

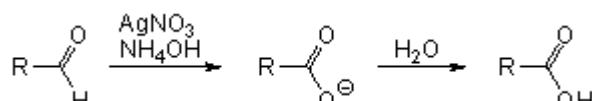
- Attaque d'un magnésien sur le dioxyde de carbone (gazeux ou carboglace), et hydrolyse en milieu acide ($\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$, ou HCl_{aq} , ou H_2O), ce qui donne un acide homologué d'un carbone.



- Oxydation des alcools primaires : oxydation au réactif de Jones. On a vu au chapitre sur les dérivés carbonylés que les aldéhydes pouvaient eux aussi être oxydés en acide carboxylique à l'aide du réactif de Jones. Cependant, que ce soient les alcools ou les aldéhydes dans les deux cas il faut que les substrats soient insensibles aux conditions acides.

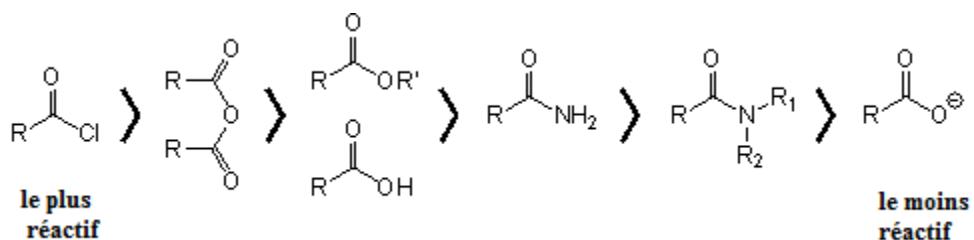


- Oxydation des aldéhydes :



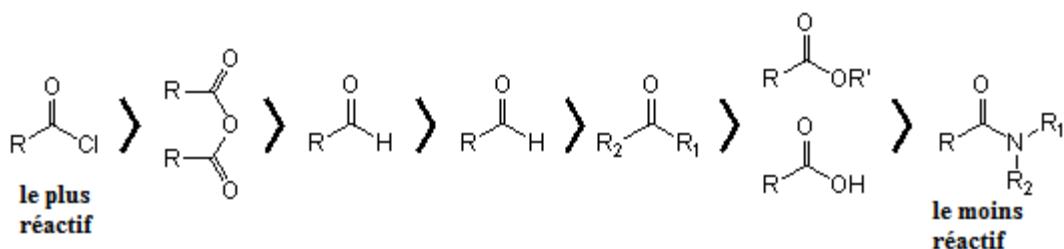
10.3 Ordre de réactivité

Etude de la réactivité vis-à-vis d'un nucléophile. Plus le carbone du carbonyle est électropositif et plus l'espèce est réactive vis-à-vis d'un nucléophile.



L'ester et l'acide carboxylique ont à peu près la même réactivité vis-à-vis d'un nucléophile.

Finalement, que se soit les carbonyles ou les carboxyles, dans les deux cas on a une liaison C=O sur laquelle il est possible de faire une attaque nucléophile. Il est alors possible d'établir un ordre de réactivité de la fonction C=O vis-à-vis d'un nucléophile, cet ordre tenant compte à la fois des carbonyles et des carboxyles :

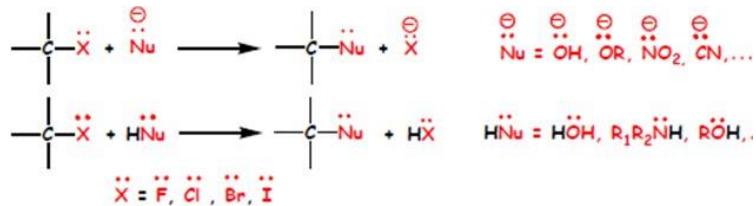


11. Résumés des mécanismes réactionnels

11.1 Réaction de substitution nucléophile SN (mécanisme ionique)

Introduction

une liaison σ est remplacée par une autre liaison σ .

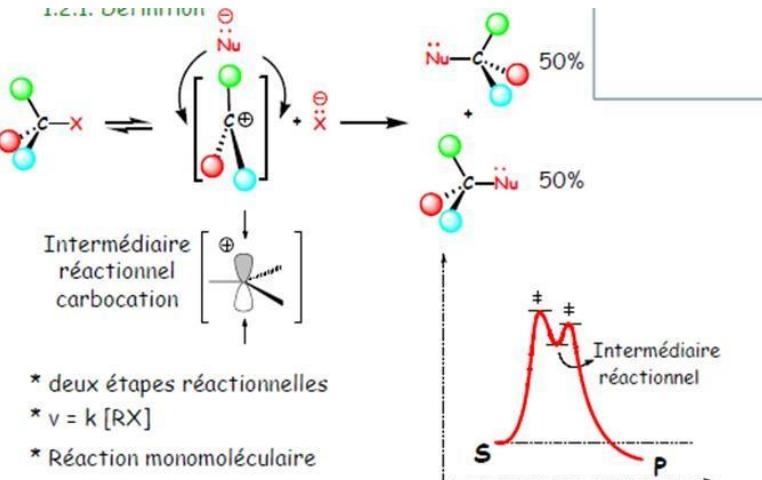


On distingue deux types :

- Substitutions nucléophiles d'ordre 1 (SN₁)
- Substitutions nucléophiles d'ordre 2 (SN₂)

Mécanisme SN1

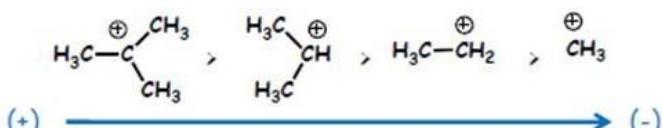
a. Définition



b. Paramètres influençant la réaction :

Favorisée par :

- Nucléophile faible : H_2O ; RCO_2^-
- Bon nucléofuge : $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$
- RX tertiaire, secondaire encombré
- Stabilité des carbones (+Is)



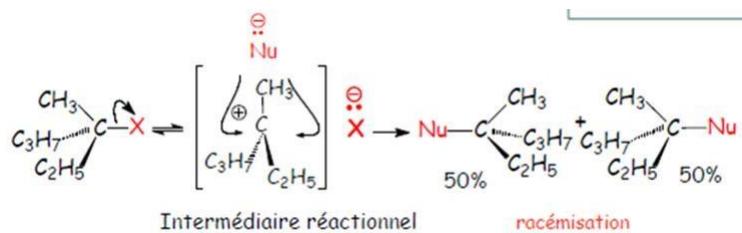
* Décompression et encombrement stérique



- Solvants protiques polaires : H_2O , ROH , ...

c. Conséquences sur la stéréochimie

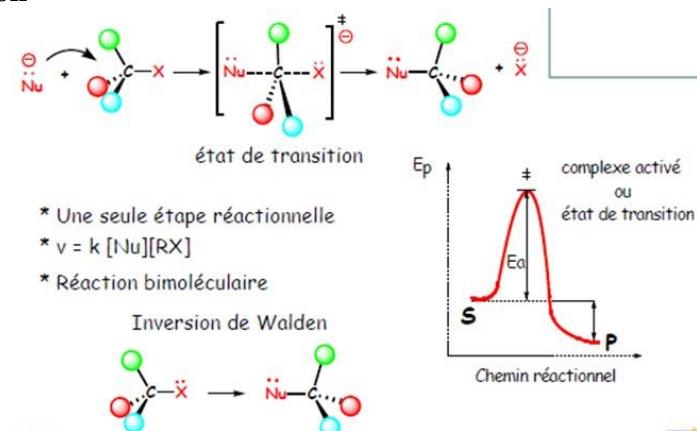
Stéréochimie



La réaction n'est pas stéréospécifique (énantiospécifique)

Mécanisme SN_2

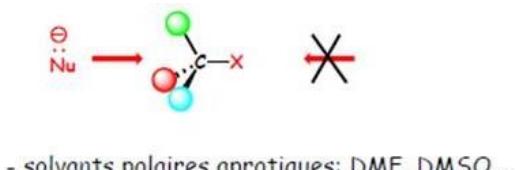
a. Définition



b. Paramètres influençant la réaction :

Favorisée par :

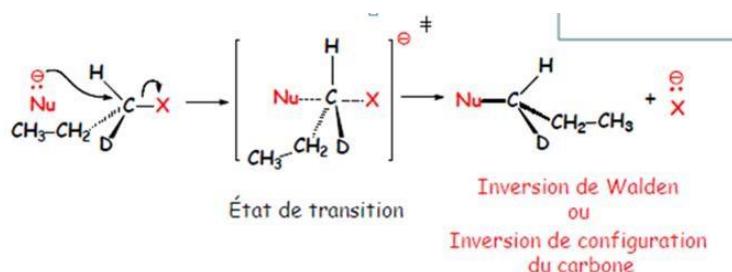
- Bonn nucléophile : CN^- ; OH^- ; RO^- ...
- Bon nucléofuge : $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$
- RX primaire, secondaire encombré



- solvants polaires aprotiques: DMF, DMSO,...

c. Conséquences sur la stéréochimie

Stéréochimie

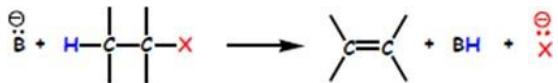


La réaction est stéréospécifique (énantiospécifique)

11.2 Réaction d'élimination

Introduction

Formation d'une liaison π

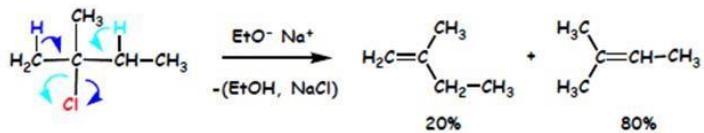


On envisage deux mécanismes :

- Elimination d'ordre 1 (E_1)
- Elimination d'ordre 2 (E_2)

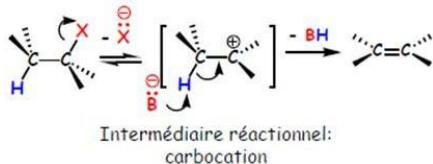
Régiochimie de la réaction

* Réaction régiosélective (règle de Zaytzev)

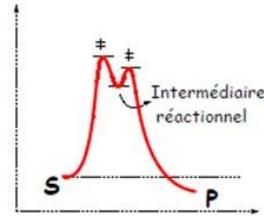


Mécanisme E_1

Définition



- * deux étapes réactionnelles
- * $v = k [RX]$
- * Réaction monomoléculaire



Paramètres influençant la réaction :

Favorisée par :

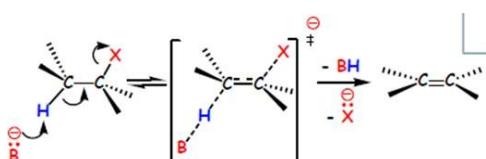
- Base faible : H_2O ; RCO_2^- ...
- Bon nucléofuge : $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$
- Carbocation stable (RX tertiaire, secondaire)
- Solvant polaires portiques : H_2O , ROH

Conséquence sur la stéréochimie

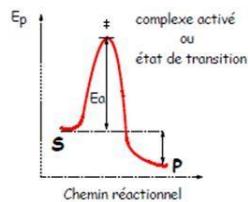
Stéréochimie : mélange d'alcanes Z et E

Mécanisme E_2

Définition



- État de transition
- * Une seule étape réactionnelle
- * $v = k [B][RX]$
- * Réaction bimoléculaire
- * trans élimination (anti), H et X anti.



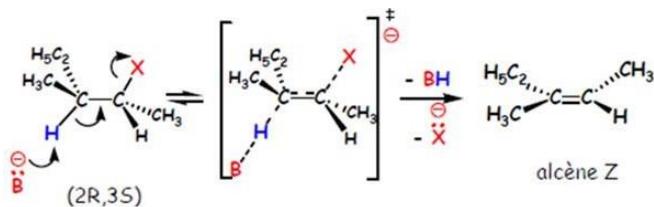
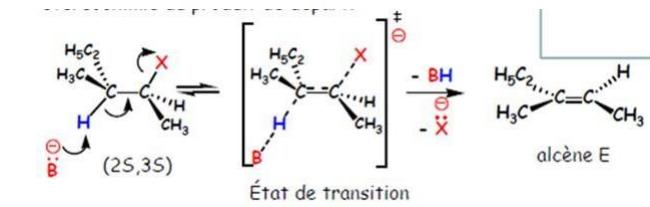
Paramètres influençant la réaction :

Favorisée par :

- Base faible : OH^- ; RO^- ; NH_2^- ...
- Bon nucléofuge : $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$
- Encombrement stérique (RX tertiaire, secondaire)
- Solvant polaires aprotiques : DMF, DMSO

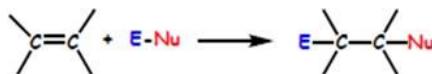
Conséquence de la stéréochimie

Réaction stéréospécifique, alcène Z ou E Selon la stéréochimie de départ.



11.3 Réaction d'addition

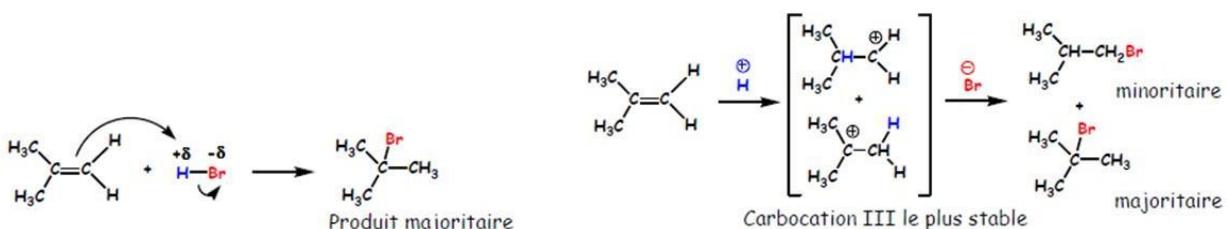
Réaction d'addition électrophile sur C=C (AdE)



2 étapes

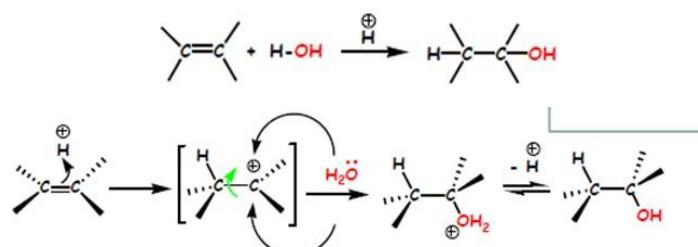
- Addition de l'électrophile E^+
L'électrophile se forme par addition de (H-Br)
L'électrophile se forme par polarisation de (Br-Br)
- Addition du nucléophile Nu^-

Exemple 1 :



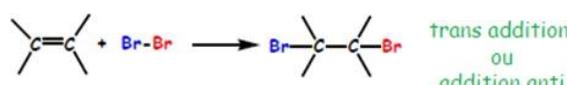
Réaction régiosélective, règle empirique de Markovnikov : Réaction non stéréospécifique

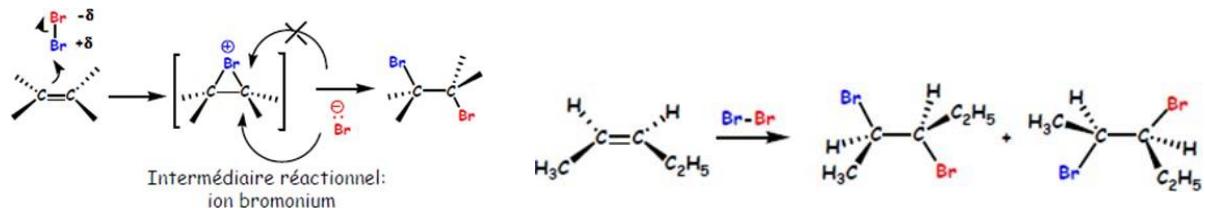
Exemple 2 :



Réaction régiosélective, règle empirique de Markovnikov : Réaction non stéréospécifique

Exemple 3 :

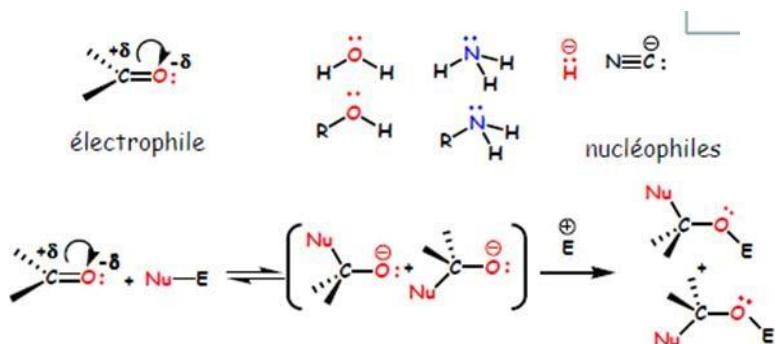




Réaction stéréospécifique (mélange racémique d'un seul diastéréoisomère)

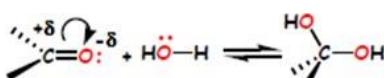
11.4 Réaction d'addition nucléophile (AdN)

11.4.1 **Introduction** 1 liaison π est rompue, 2 liaisons σ formées

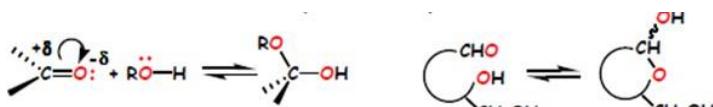


11.4.2 Réaction d'addition nucléophile sur C=O

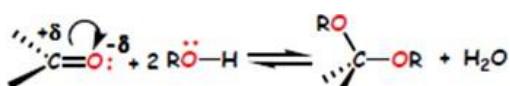
- Réaction avec H_2O (hydratation)



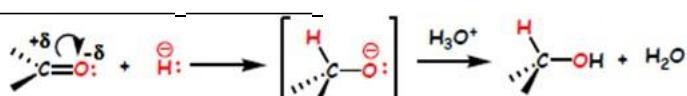
- Réaction avec ROH (hémi-acétal)



- Réaction avec 2ROH (acétal)

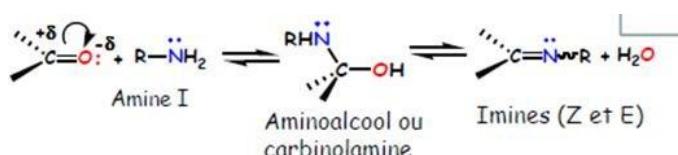


- Réaction avec H^- (réduction) ; NaBH_4 : $\text{Na}^+ \text{BH}_4^-$

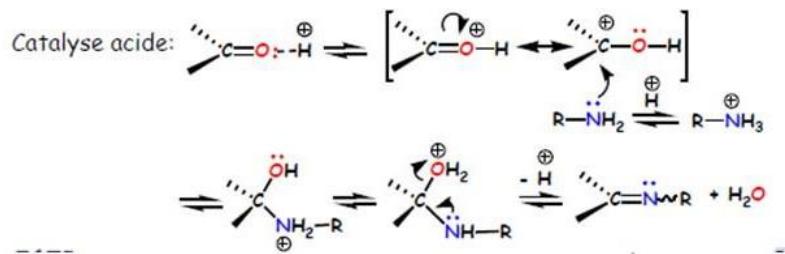


Remarque : $H^- = H^+ + 2e^-$

- Réaction avec les amines primaires (NH_3 ; RNH_2) : formation des imines



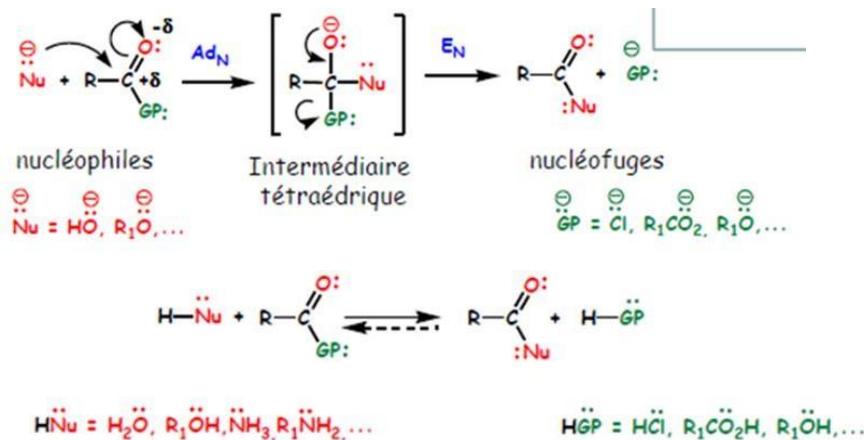
Mécanisme :



Réaction d'addition nucléophile sur C=O (AdN) suivie d'une élimination (EN) :

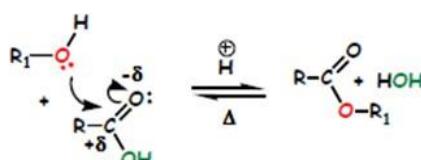
Réaction de condensation

Introduction



Exemple :

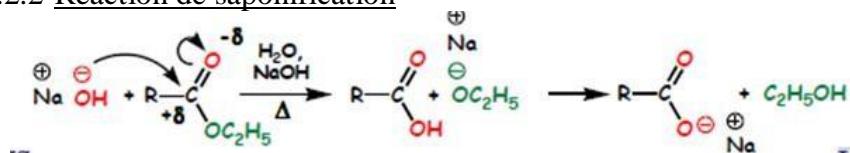
Réaction d'estérification



11.4.2.1 Réaction d'amidification



11.4.2.2 Réaction de saponification



12 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1) C. Ouahes, chimie organique, Sciences Biomédicales et Sciences de la Nature,OPU Alger, réimpression, 1996.
- 2) P. Lazlo, cours de chimie organique , élément de chimie organique biologique, édition Hermann, 1984.
- 3) N. Allinger et al, chimie organique, Vol I: structure, édition Mc Graw-Hill, 6 èmetirage, 1983.
- 4) N. Allinger et al, chimie organique, Vol II: Réactions, édition Mc Graw-Hill 6 èmetirage, 1983.
- 5) N. Allinger et al, chimie organique, Vol III : Réactions, édition Mc Graw-Hill, 6 èmetirage, 1983.
- 6) R. Ouahes, B. Devallez, chimie générale, OPU Alger et Publisud Paris, 4ème édition corrigée, 1984.
- 7) R. Ouahes, B. Devallez, Exercices et Problèmes de chimie physique, chimie minérale et chimie organique, OPU Algert, 2ème édition, 1984
- 8) R. Barlet, J-L. Pierre, problèmes résolus de chimie organique, Dunod 2ème Edition, 1986
- 9) G. Dupont, M. Duteil, C. Legueut, Exercices de chimie organique, édition Ellipses, 1990.
- 10) P. Kraus, R. benhaddou, R. granel, mini manuel de chimie organique cours+exos, édition DUNOD-PARIS, 2008.
- 11) E. Flamand, J. Bilodeau, Chimie Organique- structure, nomenclature, réaction, 2ème édition, MODULO GRIFFON, 2003.
- 12) R. Milcent, Chimie Organique Stéréochimie, entités réactives et réactions, EDPSCIENCES, 2007.

