

Université Mohamed Seddik Ben Yahia - Jijel
Faculté Des Sciences Exactes Et Informatique
Département de chimie



Cours Chimie Organique 02 (Chimie Organique descriptive)

Destiné aux étudiants de 2^{ème} année Licence
Domaine : Sciences de la Matière « SM »
Filière : Chimie

Par
Dr. Kamel HARROUCHE

Avant-propos

Ce fascicule pédagogique est destiné en premier lieu aux étudiants de deuxième année licence du domaine sciences de la matière, filière chimie. Il correspond au programme du module chimie organique 2 (chimie organique descriptive). Cependant il peut être utile pour les étudiants dans d'autres spécialités en particulier, Biologie et Pharmacie.

Ce manuel est structuré en 8 chapitres qui traitent les propriétés physico-chimiques et les méthodes de préparation des différentes classes des composés organiques avec des exercices et des solutions en fin de chaque chapitre. Ce cours est structuré comme suit :

Chapitre 1 : Les hydrocarbures aliphatiques et alicycliques

- I- Les alcanes et cycloalcanes
- II- Les alcènes
- III- les alcynes.

Chapitre 2 : Les dérivés halogénés

Chapitre 3 : Les organométalliques

Chapitre 4 : Les composés benzéniques

Chapitre 5 : Les alcools

Chapitre 6 : Les carbonyles : aldéhydes et cétones

Chapitre 7 : Les amines

Chapitre 8 : Les acides carboxyliques

Dr. Kamel HARROUCHE

Sommaire

Chapitre I. Les hydrocarbures aliphatiques et alicycliques.....	01
I. Les alcanes et cycloalcanes.....	01
I.1. Propriétés physiques des alcanes et cycloalcanes	01
I.2. Réactivité des alcanes et des cycloalcanes	02
I.3. Préparation des alcanes et cycloalcanes	04
II. Les alcènes.....	05
II.1. Propriétés physiques des alcènes	06
II.2. Réactivité des alcènes	06
II.3. Préparation des alcènes.....	11
III. Les alcynes.....	15
III.1. Propriétés physiques des alcynes	15
III.2. Réactivité des alcynes	15
III.3. Préparation des alcynes	18
Exercices	19
Chapitre 2 : Les dérivés halogénés.....	21
I. Propriétés physiques des dérivés halogénés	21
II. Préparation des composés halogénés	21
III. Réactivité des composés halogénés	23
Chapitre 3 : Les organométalliques.....	26
I. Nomenclature :	26
II. Propriétés physiques :	26
III. Préparation des composés organométalliques	26
IV. Réactivité des composés organométalliques	27
Chapitre 4 : Les composés benzéniques.....	30
I. Nomenclature.....	30
II. Propriétés physiques.....	30
III. Préparation des composés aromatiques.....	30
IV. Réactivité des composés aromatiques.....	31

Exercices.....	35
Chapitre 5 : Les alcools et phénols.....	37
I. Propriétés physiques.....	38
II. Préparation des alcools.....	38
III-Réactivité des alcools.....	41
IV. Réactivité des phénols.....	45
Exercices.....	46
Chapitre 6 : Les dérivés carbonylés.....	50
I. Structure. Propriétés physiques.....	50
II. Méthodes de préparation.....	51
III. Réactivité des dérivés carbonylés.....	53
Exercices.....	63
Chapitre 7 : Les amines.....	65
I. Nomenclature.....	65
II. Propriétés physiques.....	65
III. Méthodes de préparation	65
IV. Propriétés chimiques.....	67
Exercices.....	73
Chapitre 8 : Les acides carboxyliques.....	75
1. Nomenclature.....	75
2. Propriétés physiques.....	76
3. Méthodes de préparation des acides carboxyliques et dérivés.....	77
4. Propriétés chimiques.....	80
Exercices.....	84
Correction des exercices.....	86
Bibliographie.....	99

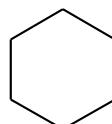
Chapitre 1 : Les hydrocarbures aliphatiques et alicycliques

I. Les alcanes et cycloalcanes

- Les alcanes sont des hydrocarbures non cycliques saturés, ayant la formule brute C_nH_{2n+2} , terminaison -ane, avec un symbole RH : Méthane ; Ethane

- Un groupe alkyle résulte de l'enlèvement d'un hydrogène à partir d'un alcane. Il est nommé en remplaçant la terminaison -ane par -yle. La numérotation commence là où se trouve le radical : CH_3 – méthyle ; CH_3CH_2 – éthyle.

- Les cycloalcanes sont des hydrocarbures cycliques de formule générale C_nH_{2n} . On construit un cycloalcane en enlevant deux atomes d'hydrogènes terminaux du modèle d'un alcane linéaire et en réalisant une liaison des carbones extrêmes. Le système d'appellation des membres de cette classe de composé est tout simplement : le nom de l'alcane précédé du préfixe – **cyclo** :



Cyclohexane

I.1. Propriétés physiques des alcanes et cycloalcanes

Du méthane au butane les alcanes se présentent à l'état gazeux.

Le gaz naturel est essentiellement constitué de méthane. Les pétroles contiennent un mélange d'hydrocarbures (dont des alcanes allant de CH_4 à $C_{40}H_{82}$).

À partir de C_5 , on rencontre des liquides et à partir de C_{17} des solides.

Les alcanes liquides ou solides ont une densité assez faible (environ 0,7). Ils sont insolubles dans l'eau ; par contre, ils sont miscibles avec la plupart des liquides organiques et sont eux-mêmes des solvants pour de nombreux composés organiques.

La température d'ébullition augmente avec le poids moléculaire. Pour les alcanes ramifiés, les températures d'ébullition et de fusion sont inférieures à celle de l'alcane normal à même nombre d'atomes de carbone.

	Composé	Température d'ébullition (°C)
C_5H_{12}	Pentane	36
	Méthylbutane	25
	Diméthylpropane	9

Les alcanes cycliques ont en général des températures d'ébullition et de fusion supérieures à celles des alcanes linéaires de même nombre d'atomes de carbone, par exemple :

Alcanes linéaires			Alcanes cycliques		
	T _{fus} °C	T _{éb} °C		T _{fus} °C	T _{éb} °C
Butane	- 140	0	Cyclobutane	- 91	12
Pentane	- 130	36	Cyclopentane	- 94	49

Comme les alcanes linéaires, les cycloalcanes sont insolubles dans l'eau.

I.2. Réactivité des alcanes et des cycloalcanes

D'une façon générale, les alcanes sont assez peu réactifs, autrement dit stables. Ceci s'explique par le fait que les liaisons C-C et C-H sont assez fortes :

$$E_{C-C} = 82,6 \text{ kcal/mol}$$

$$E_{C-H} = 100 \text{ kcal/mol}$$

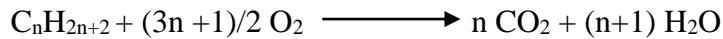
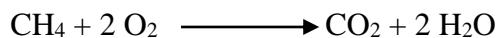
Les alcanes peuvent réagir dans plusieurs réactions :

I.2.1. Réactions de combustion (complète et partielle)

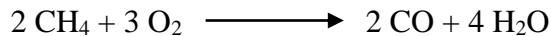
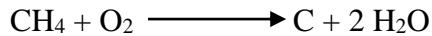
La combustion des alcanes est une réaction exothermique, elle se fait par brise de la liaison C-C (le squelette de la molécule). Ces types de réaction sont utilisés comme source d'énergie calorifique (carburants, chauffage...)

Il en existe deux types (Exemple avec du méthane) :

La combustion **complète** qui produit du dioxyde de carbone et de l'eau.



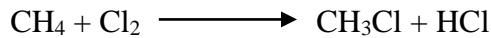
Quand il n'y a pas assez de dioxygène ou il y a trop de méthane, la combustion est dite **incomplète**. Elle risque de former du monoxyde de carbone, du carbone ou les deux à la fois.



I.2.2. Réactions d'halogénéation

Lorsque l'alcane est utilisé en excès par rapport à l'halogène, on observe seulement la mono-halogénéation.

Exemple : La chloration du méthane

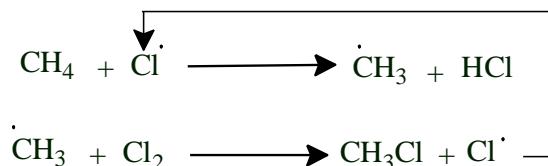


A chaud, entre 350 et 600°C, ou en présence de lumière ($\lambda < 490$ nm), on obtient un mélange de CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 et CCl_4 . Les proportions des divers produits dépendent du rapport Cl_2/CH_4 initial.

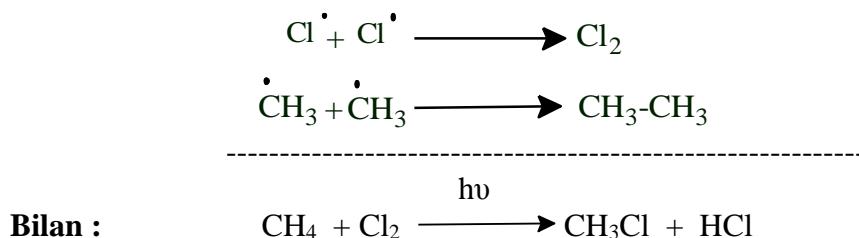
Le mécanisme de la monochloration du méthane comme pour tous les processus radicalaires, comprend trois étapes : **amorçage, propagation et terminaison**



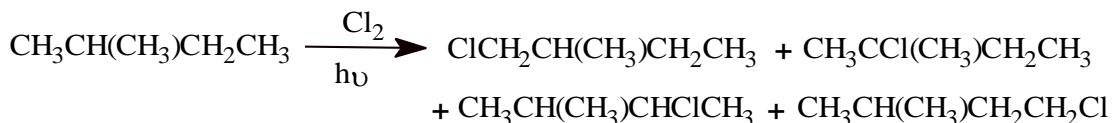
Propagation :



Terminaison :

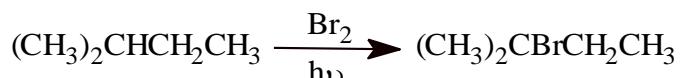


Pour les autres alcanes lors de la réaction de chloration tous les produits mono-chlorés peuvent se former



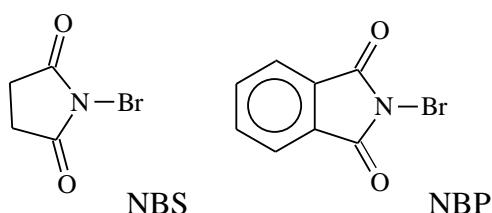
Le pourcentage de chacun des isomères dépend de la vitesse de formation de radical alkyl correspondant et le nombre de H pouvant intervenir. Le radical 1^{aire} est moins stable que le 2^{aire} et moins stable que le 3^{aire}. Donc la formation du radical 3^{aire} nécessite moins d'énergie.

Le Br_2 est moins réactif que le Cl_2 , la réaction sera plus sélective et nécessitera des conditions plus fortes. Le Br_2 n'attaque que les carbone 3^{aire} et lentement.



Au laboratoire : deux réactifs sont particulièrement utilisés, ce sont

N.B.S : N-Bromosuccinamide ; N.B.P : N-Bromophtalamide



Les dérivés iodés ne peuvent être préparés par la méthode directe, ils seront préparés principalement de deux façons :

1) action de KI en excès sur un dérivé chloré ou bromé :



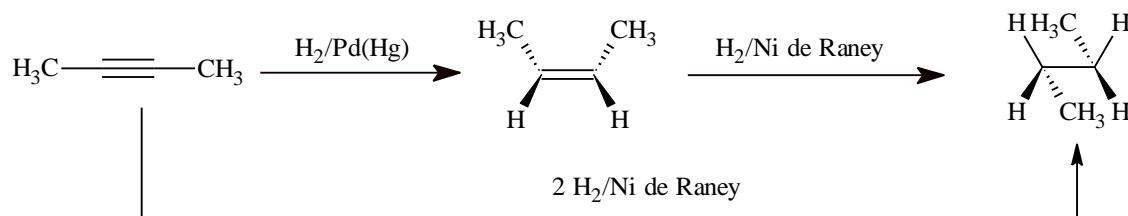
2) action d'iode sur un organo-magnésien :



I.3. Préparation des alcanes et cycloalcanes

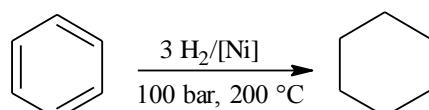
I.3.1. Hydrogénéation catalytique des alcènes et des alcynes

C'est l'addition d'hydrogène sur une insaturation ($\text{C}=\text{C}$, ou $\text{C}\equiv\text{C}$). Ces réactions se font à des basses températures et en présence d'un catalyseur (Pd, Pt, Ni de Raney). Plus la liaison est encombrée plus la réaction est lente.



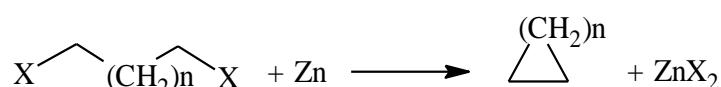
I.3.2. Hydrogénéation catalytique de composés aromatiques

L'hydrogénéation du benzène et ses dérivés s'effectue en bloc et conduit au cyclohexane. Ces réactions sont généralement plus lentes et nécessitent des hautes températures et des pressions importantes en hydrogène.



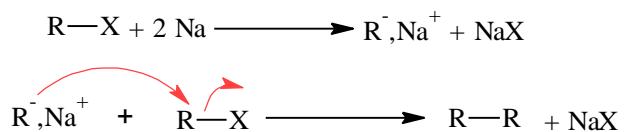
I.3.3. Déshalogénéation (couplage métallique avec le Zn)

La réaction entre un dérivé halogéné et le zinc conduit à un organozincique. Ce dernier est ensuite traité par un donneur de proton comme l'acide chlorhydrique.



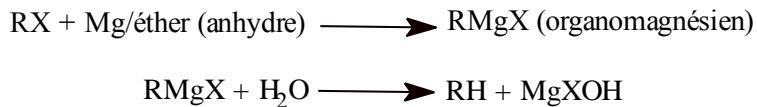
I.3.4. Réaction de Wurtz (couplage métallique avec le sodium)

La réaction permet la formation d'un organosodique et le carbanion formé provoque une substitution nucléophile sur le dérivé halogéné



I.3.5. Réaction d'un réactif de Grignard avec l'eau

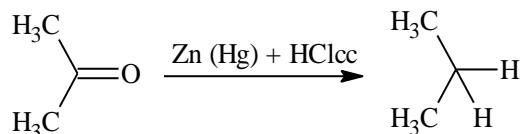
La réaction passe par l'étape de formation d'un organomagnésien (réactif de Grignard) dans l'éther anhydre, puis ce dernier se transforme en alcane en présence de l'eau.



I.3.6. Réduction des carbonyles

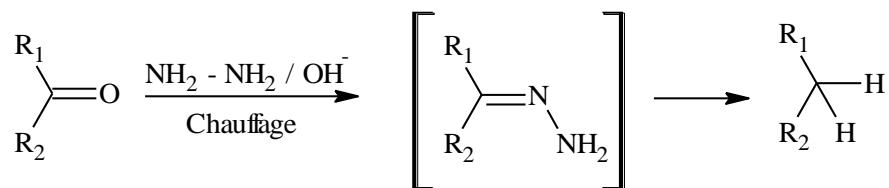
I.3.6.1. Réduction de Clemmensen (milieu acide)

La réduction de Clemmensen est une réaction de réduction de la fonction carbonyle (cétone et aldéhyde) aliphatiques ou aromatiques en hydrocarbures saturés en présence de Zinc amalgamé à du Mercure dans HCl concentré.



I.3.6.2. Réduction de Wolff-Kishner (milieu basique)

La réduction de Wolff-Kishner est une réaction de réduction de la fonction carbonyle en hydrocarbure saturé. Elle se fait en deux étapes : la condensation du carbonyle avec l'hydrazine qui donne de l'hydrazone, qui se transforme en hydrocarbure saturé sous l'action d'une base forte (NaOH, KOH...).



II. Les alcènes

Les alcènes sont des hydrocarbures insaturés non cycliques de formule C_nH_{2n} . On appelle également composés éthyléniques toute espèce chimique contenant au moins une double liaison $\text{C}=\text{C}$. Par exemple les hydrocarbures cycliques ayant une double liaison (*cyclènes*) sont des composés éthyléniques. La chaîne principale est celle qui comporte le plus grand nombre de liaisons. Le nom du composé dérive de celui de l'alcane en remplaçant la terminaison **-ane** par **-ène**. Propène ; but-1-ène.

II.1. Propriétés physiques des alcènes

Les propriétés physiques des alcènes se ressemblent à celles des alcanes :

- Les points d'ébullition sont légèrement inférieurs à ceux des alcanes.
- Ils sont insolubles dans l'eau, soluble dans les solvants non polaires tel que : benzène, éther, chloroforme ; moins dense que l'eau.
- Ils sont des molécules essentiellement apolaires interagissant faiblement entre elles.
- Les alcènes contenant moins de quatre atomes de carbone sont gazeux.

Les températures d'ébullition augmentent avec le poids moléculaire ; la ramifications diminuent la température d'ébullition.

Alcanes		Alcènes	
Composé	Téb (°C)	Composé	Téb (°C)
Butane	- 0,5	But-2-ène	- 6,5
Isobutane	- 11,7	Isobutène	- 7
		But-2-ène (cis)	4
		But-2-ène (trans)	1

II.2. Réactivité des alcènes

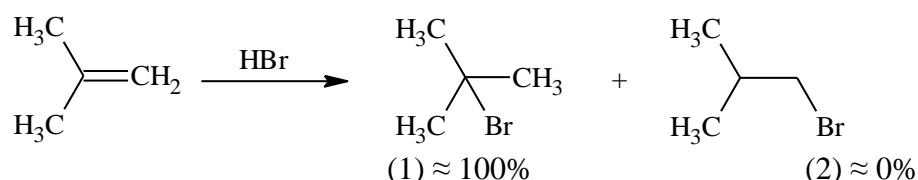
Les alcènes sont caractérisés par : les réactions d'addition et d'oxydo-réduction suite à la présence d'une liaison π de la double liaison C=C (plus faible qu'une liaison σ simple C-C), et les réactions qui font intervenir les propriétés nucléophiles des alcènes résultant de la richesse en électrons polarisables au niveau de la double liaison C=C.

II.2.1. Addition d'halogénures d'hydrogène (HX) :

II.2.1.1. Addition de HX de type Markovnikov

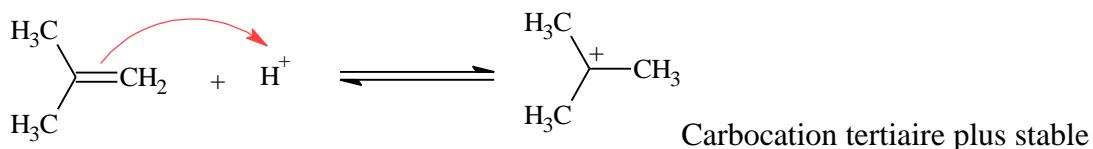
Il s'agit d'une réaction d'addition électrophile. L'addition de HX sur un alcène montre que l'atome d'halogène (X = Cl, Br, I) se retrouve généralement sur l'atome de carbone le plus substitué et l'atome d'hydrogène se fixe sur l'atome de carbone donnant lieu à la formation du carbocation le plus stable : tertiaire > secondaire > primaire (**règle de Markownikov**).

La réaction entre HBr dissous dans l'acide éthanoïque et le méthylpropène à 20 °C donne essentiellement du 2-bromo-2-méthypropane (1) et seulement des traces de 1-bromo-2-méthylpropane (2). Elle est **régiosélective**.

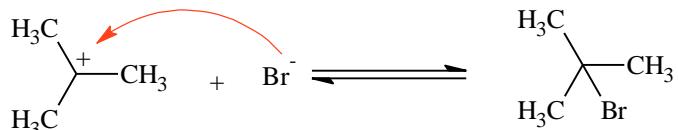


Mécanisme

Première étape : L'alcène réagit avec le proton pour former le carbocation le plus stable.



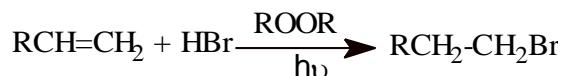
Seconde étape : L'anion halogénure nucléophile attaque le carbocation formé lors de la première étape.



La réaction est donc une addition fortement régiosélective.

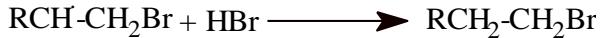
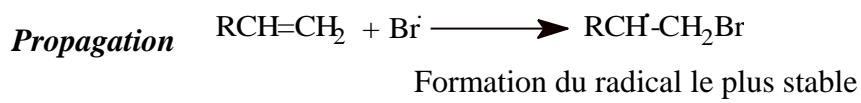
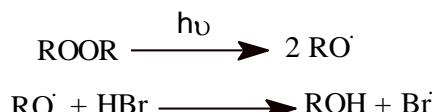
II.2.1.2. Addition de HBr de type anti- Markovnikov

La réaction de HBr sur un alcène en présence de peroxyde, On obtient une addition dont l'orientation est anti-Markownikow : c'est une réaction d'addition radicalaire sur les alcènes :



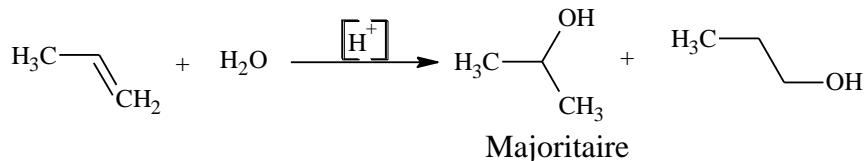
Mécanisme

Initiation



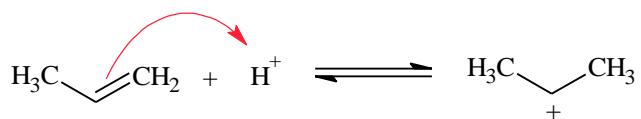
II.2.2. Hydratation en milieu acide (ou addition d'eau en milieu acide)

L'addition d'eau sur les alcènes donne accès à des alcools selon la règle de Markovnikov.

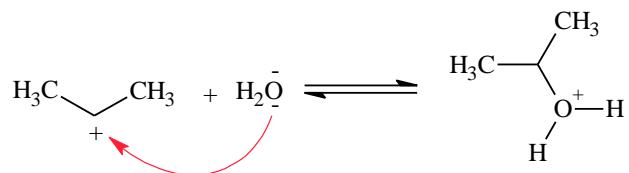


Mécanisme

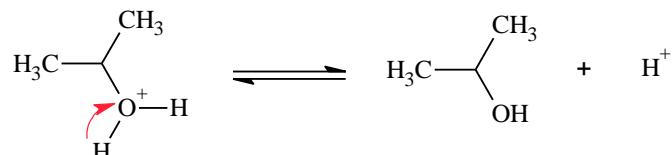
Première étape : L'alcène réagit avec le proton catalyseur ajouté au milieu (addition d'acide sulfurique par exemple) pour former un carbocation.



Deuxième étape : L'eau, nucléophile, attaque le carbocation formé lors de la première étape.

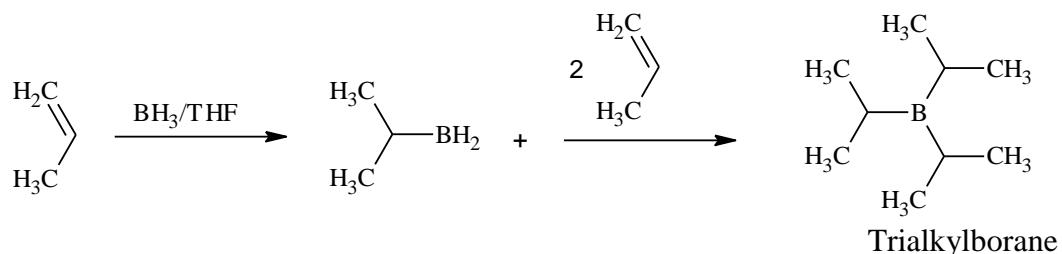


Troisième étape : déprotonation et régénération du proton catalyseur.



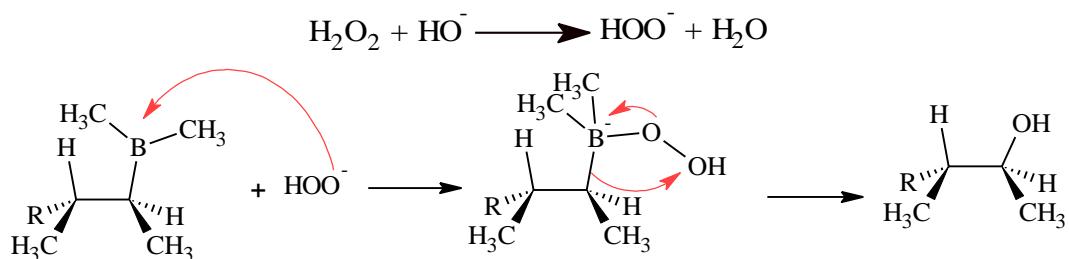
II.2.3. Hydratation par hydroboration

La réaction conduit au remplacement des trois atomes d'hydrogène de BH_3 et l'on obtient un trialkylborane.



- Le bore s'additionne sur le carbone le moins encombré (effets électroniques et stériques)
- Addition syn : H et B s'additionnent sur la même face de l'alcène

L'hydrolyse oxydante par le peroxyde d'hydrogène en milieu basique.

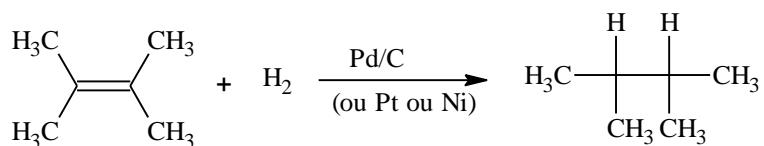


L'hydroboration suivie de l'action du peroxyde d'hydrogène en milieu basique conduit à une addition d' H_2O sur un alcène de type anti-Markownikow.

II.2.4. Hydrogénéation catalytique (ou addition d'hydrogène, H_2)

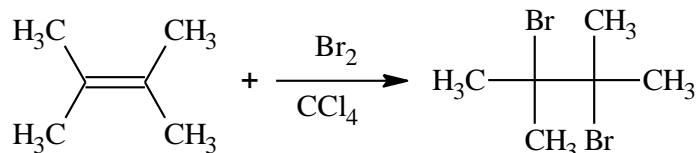
L'hydrogénéation d'un alcène nécessite l'emploi d'un catalyseur, le plus souvent métallique parmi lesquels on peut citer le nickel de Raney (préparé par action de la soude sur l'alliage de Raney Ni-Al), le platine ou son oxyde (catalyseur d'Adams), le palladium et l'oxyde de Zinc.

L'addition catalytique d'hydrogène est **syn**.



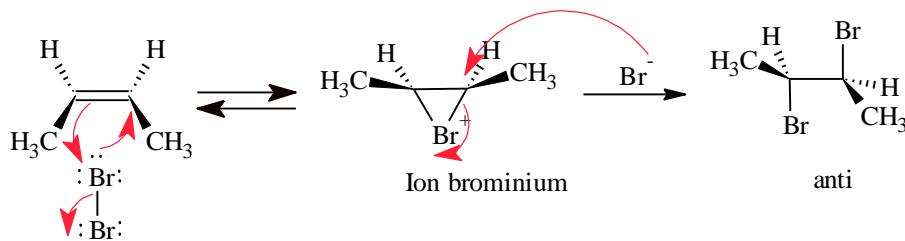
II.2.5. Halogénéation (ou addition d'halogènes, X2)

Les alcènes réagissent rapidement avec Br_2 ou Cl_2 dans les solvants non polaires (comme CCl_4). L'addition du dihalogène s'effectue en **anti**, c'est-à-dire que les deux atomes d'halogène rentrent de part et d'autre du plan de la double liaison (trans-addition).



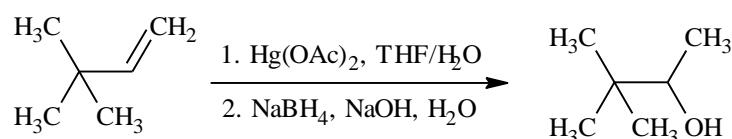
Mécanisme de l'addition d'halogène

Entraîne la formation d'un ion halonium intermédiaire.



II.2.6. Oxymercuration -démercuration

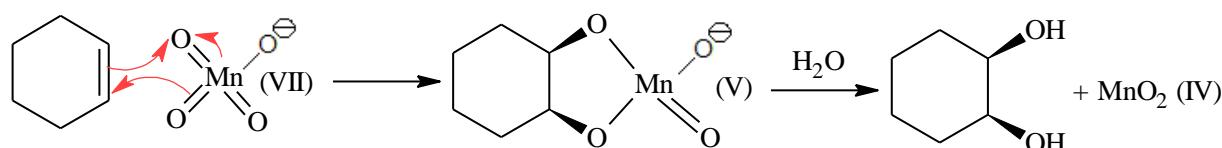
L'addition sur un composé éthylénique de l'acétate de mercure dans un mélange eau-THF suivie par une réduction par le borohydrure de sodium, le produit formé est un alcool.



L'alcool majoritaire obtenu est celui d'une hydratation en milieu acide suivant la règle de Markovnikov.

II.2.7. Oxydation douce avec le permanganate de potassium dilué

L'oxydation des alcènes par une solution KMnO_4 dilué et neutre à 0°C conduit principalement à une *syn*-dihydroxylation.



C'est une réaction d'oxydo-réduction. Les demi-équations redox sont :

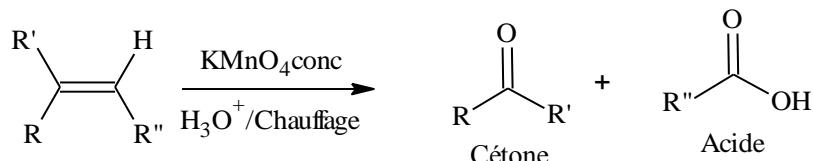


L'équation de la réaction :



II.2.8. Oxydation forte avec le KMnO_4 ou le $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ concentré

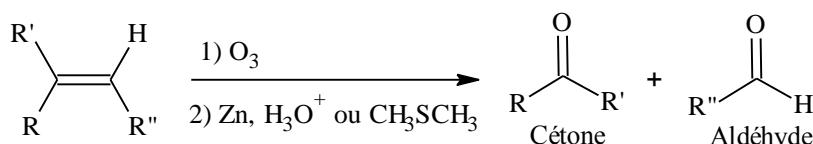
Les oxydants forts (KMnO_4 concentré à chaud en milieu acide, K_2CrO_7 , CrO_3) peuvent couper la double liaison et oxyder immédiatement les aldéhydes en acides.



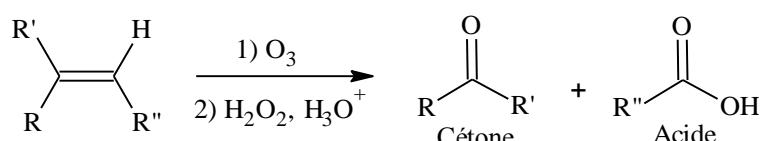
II.2.9. Ozonolyse

C'est une méthode de coupure de la double liaison qui a été employée pour localiser les doubles liaisons dans les molécules et peut servir comme méthode préparative des composés carbonylés.

L'action de l'ozone sur un alcène dans un **milieu réducteur** (ozonolyse réductrice) conduit à des aldéhydes ou cétones :

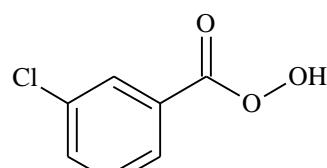


Dans un **milieu oxydant** (ozonolyse oxydante) les aldéhydes sont oxydés en acides carboxyliques :



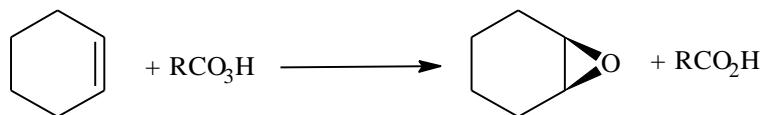
II.2.10. Formation d'époxydes (époxydation)

Le peroxyde d'hydrogène et les acides peroxybenzoïques, plus particulièrement l'acide m-chloroperbenzoïque (MCPBA), permettent le passage des alcènes aux oxiranes (ou époxydes) correspondants.



Ex. MCPBA (acide m-chloroperbenzoïque) :

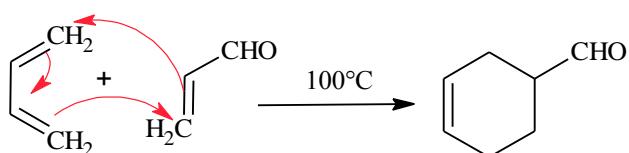
Les époxydes sont des éther-oxydes cycliques (cycle à trois centres). Du fait de leur forte réactivité ils sont considérés comme importants intermédiaires de synthèse.



L'époxydation est une réaction d'oxydo-réduction. Les époxydes obtenus peuvent être ouverts en diol-1,2 trans soit en milieu acide, soit en milieu basique.

II.2.11. Cycloadditions. Réaction de Diels-Alder :

C'est une réaction d'addition d'un alcène à un diène conjugué qui donne un composé cyclique. Pour réagir, le diène doit être de conformation s-cis. La réaction est d'autant plus rapide que l'alcène (ou philodiène) est pauvre en électron (substitué par des groupes attracteurs d'électrons) et que le diène en est riche.

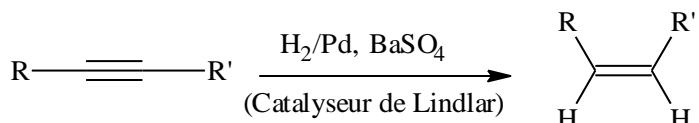


II.3. Préparation des alcènes

II.3.1. Hydrogénéation catalytique partielle des alcynes

II.3.1.1. Réduction contrôlée des alcynes (formation d'alcènes cis)

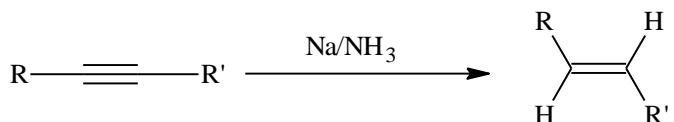
L'hydrogénéation des alcynes en alcènes utilise le catalyseur de Lindlar (palladium déposé sur du carbonate de calcium ou sulfate de baryum). L'addition conduit à l'alcène cis.



Le BaSO_4 ou CaCO_3 sert à désactiver le catalyseur, en l'absence de BaSO_4 et CaCO_3 , la réduction sera totale et conduit à un alcane.

II.3.1.2. Réduction contrôlée des alcynes (formation d'alcènes trans)

En présence de Na/NH_3 où Li/NH_3 , on obtient l'alcène trans.



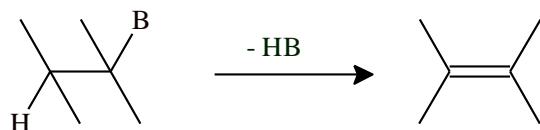
II.3.2. Réactions d'élimination d'ordre 2 ou d'ordre 1

Les réactions d'élimination correspondent au retrait intramoléculaire de deux groupes ou atomes A et B portés par un ou deux éléments. A est le plus souvent un atome d'hydrogène et B un groupe électroattracteur ($-\text{I}$). Lorsque les deux groupes (ou atomes) sont adjacents, il s'agit alors d'une β -élimination (ou élimination 1,2) ; elle conduit à la formation d'une double ou triple liaison.

Si B est un halogène (Cl, Br ou I) c'est une réaction de déshalogénéation, elle se déroule en présence d'une base forte (KOH ou NaNH₂).

Si B est un (OH) c'est une réaction de déshydratation dans un milieu acide (H₂SO₄ conc.).

Si B est un (NH₂) c'est une réaction de désamination (élimination d'Hofmann).



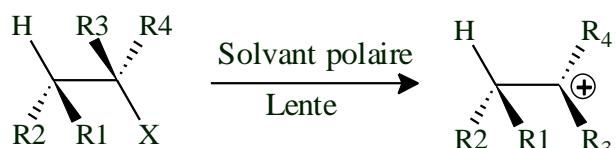
Mécanismes des réactions d'élimination : Ils existent deux types de mécanisme pour les réactions d'élimination (nommés E1 et E2) qui ont beaucoup de ressemblance avec les mécanismes de réactions de substitution SN1 et SN2 respectivement.

Mécanisme d'élimination E1

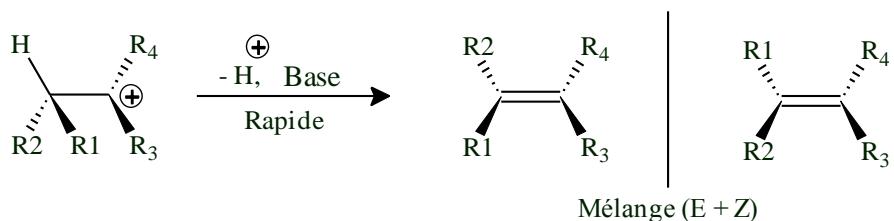
Les réactions d'élimination de type E1 ont un mécanisme proche de celui de SN1. Il se déroule en deux étapes :

- La première étape est lente, et donne la vitesse de la réaction totale. Elle permet l'ionisation de la liaison C-X (X est un groupe électroattracteur) sous l'action d'un solvant polaire, avec formation d'un carbocation et de l'anion X⁻. Cette étape est identique à la première étape de SN1.
- La seconde étape, très rapide, correspond au retrait d'un proton sous l'action d'une base pour former une double liaison. La vitesse d'élimination E1 est d'ordre 1.

Première étape

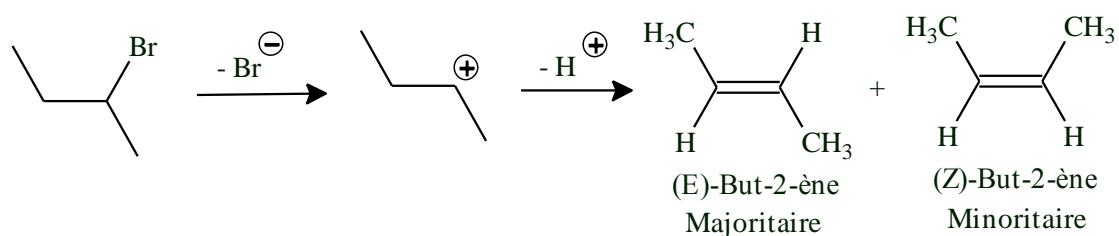


Deuxième étape



L'élimination E1 donne un mélange de deux alcènes (Z + E) dans lequel la forme (E) est majoritaire en raison de sa plus grande stabilité, donc elle est **non stéréospécifique**.

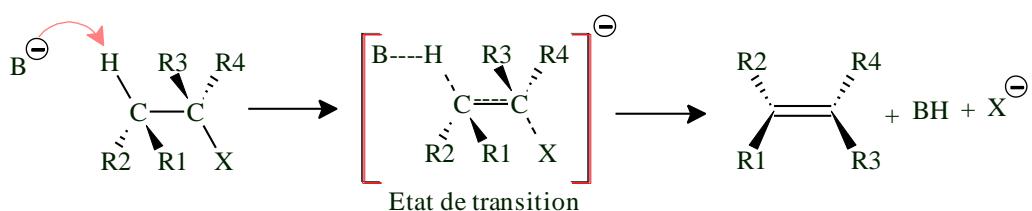
Exemple : Elimination de HBr du 2-bromobutane.



Du fait de la formation d'un carbocation dans la première étape (SN1 ou E1), la base peut arracher un proton (E1) mais dans certains cas elle peut entrer dans la réaction en tant que nucléophile (SN1). Donc, il existe une compétition entre le mécanisme SN1 et E1. L'augmentation de la température favorise l'élimination E1 par rapport à SN1, comme E2 par rapport à SN2.

Mécanisme d'élimination E2

Dans le mécanisme E2, l'action d'une base conduit à l'élimination d'un hydrogène à caractère acide (résulte de l'effet électroattracteur $-I$ de X), et se poursuivra par le retrait de X avec formation d'un alcène. La réaction passe par un état de transition qui représente le plus haut niveau d'énergie d'activation. Toutes les liaisons se forment et se rompent simultanément. On dit que E2 est une trans élimination concertée.

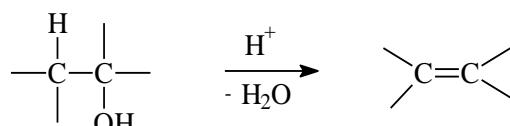


Dans l'état de transition, l'atome d'hydrogène subissant l'élimination et l'halogène sont en trans l'un de l'autre. La réaction d'élimination E2 est **stéréospécifique**.

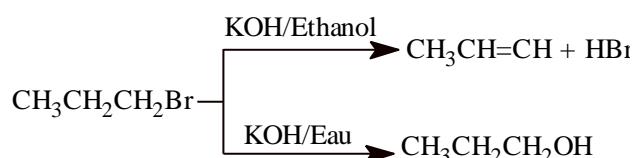
La vitesse de la réaction dépend de la concentration du substrat et de la base, elle est d'ordre deux. $V = k \cdot [\text{substrat}] \cdot [\text{base}]$.

Exemples de réactions d'éliminations :

1- Déshydratation des alcools en milieu acide : En présence d'acides, comme H_2SO_4 ou H_3PO_4 , les alcools sont déshydratés pour former des alcènes.

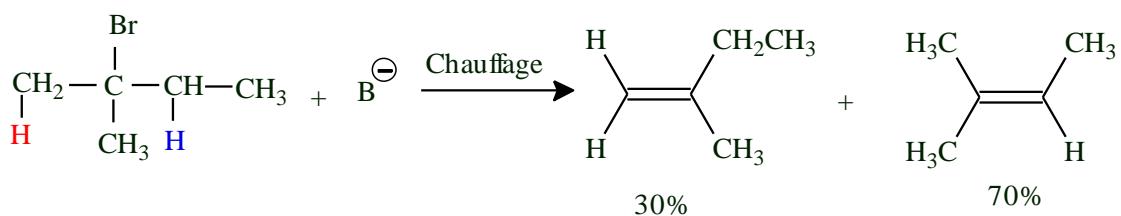


2- Déhydrohalogénéation : la déshydrogénération des halogénures d'alkyles est une réaction très classique pour la préparation des alcènes. En présence d'une base comme la potasse alcoolique, tertio butylate de potassium, NaNH_2 . Par contre le KOH en solution aqueuse se montre comme Nu, et mène à une substitution nucléophile.



Règle de Zaitsev :

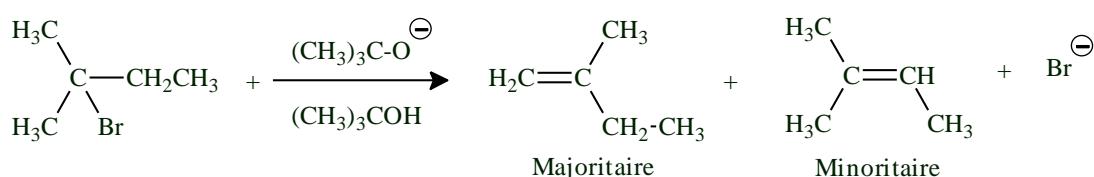
Lorsque plusieurs possibilités se présentent pour former des alcènes par élimination, l'alcène majoritaire formé sera le plus substitué. C'est la règle établie empiriquement par Zaitsev.



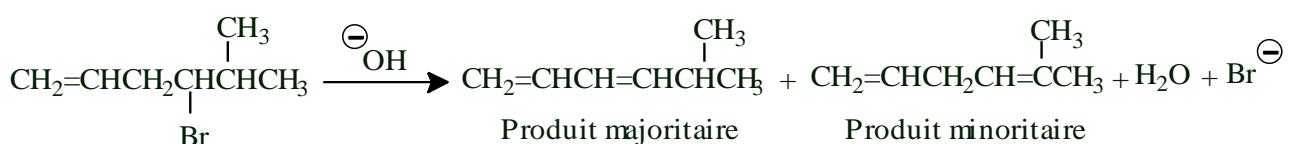
Cas particulier de la règle de Zaitsev :

La règle de Zaitsev n'est pas suivie pour les réactions d'élimination E2 dans certains cas :

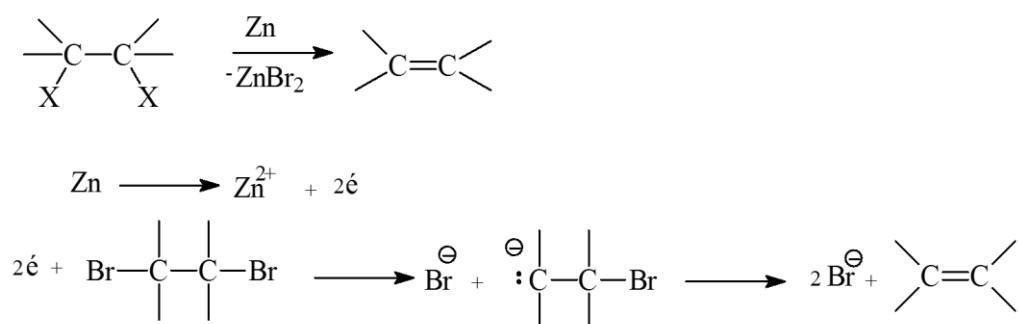
- Si la réaction s'effectue avec une base forte et encombrée ($t\text{-Bu-O}^-$), l'alcène majoritaire sera l'alcène le moins substitué.



- S'il y a possibilité d'obtention d'un alcène conjugué, il sera préférentiellement formé par rapport au plus substitué.



II.3.3. Déshalogénéation (couplage métallique avec le Zn)

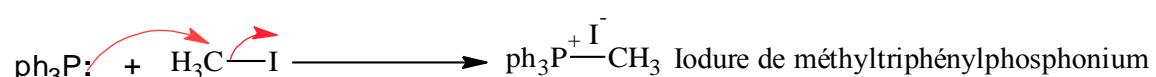


II.3.4. Réaction de WITTIG

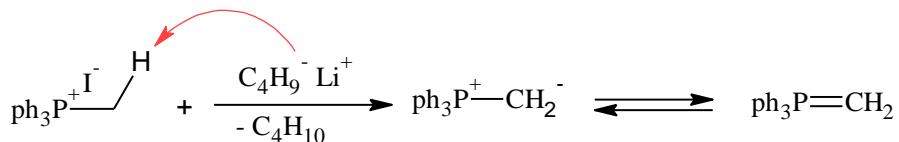
Cette réaction permet le passage d'un composé carbonylé (cétone ou aldéhyde) à un alcène. Les ylures de phosphore et de soufre préparés à partir de phosphonium ou de sulfonium se condensent rapidement avec les composés carbonylés pour conduire aux alcènes.

La réaction se fait en trois étapes :

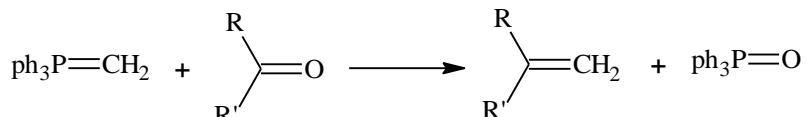
- 1) Formation des sels de phosphonium



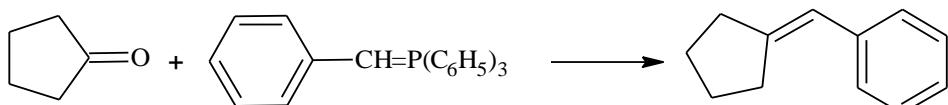
- 2) Action d'une base forte sur l'iodure de méthyltriphénylephosphonium pour donner l'ylure



3) Action de l'ylure sur un carbonyle



Exemple



III. Les alcynes.

Les alcynes sont des hydrocarbures linéaires de formule $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Un monoalcyne est dénommé en remplaçant le suffixe **-ane** par **-yne** : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$: but-1-yne.

III.1. Propriétés physiques des alcynes

Les interactions de Van der Waals sont plus importantes que chez les alcènes et les alcanes correspondants ce qui montre que les températures d'ébullitions sont plus élevées que celles des alcanes et alcènes homologues :

$T_{\text{éb}}(\text{C}_2\text{H}_6) = -88,6^\circ\text{C}$; $T_{\text{éb}}(\text{C}_2\text{H}_4) = -102^\circ\text{C}$; $T_{\text{éb}}(\text{C}_2\text{H}_2) = -83^\circ\text{C}$.

L'enthalpie de combustion de C_2H_2 est très élevée, la flamme oxyacétylénique pouvant atteindre une température de 3000°C .

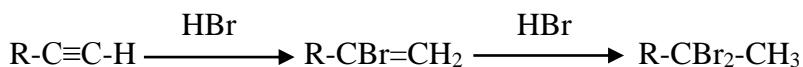
La forte électronégativité du C_{sp} stabilise les charges négatives sur le carbone. Le proton acétylénique a un caractère acide et réagit avec les bases fortes comme l'amidure de sodium (NaNH_2) donnant des alcynures. Le pK_a du couple acide/base $\text{RC}\equiv\text{C}-\text{H}/\text{RC}\equiv\text{C}^-$ vaut 25.

III.2. Réactivité des alcynes

III.2.1. Addition double : HX ; X_2 et H_2

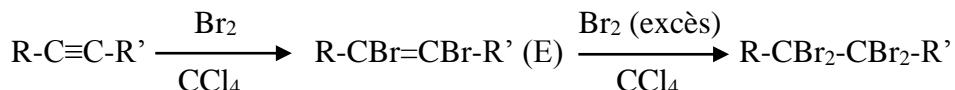
III.2.1.1. Addition de HX

Deux équivalents de HX peuvent être additionnés sur l'alcyne. Un équivalent s'additionne de tel façon que le X se trouve sur l'atome de carbone le plus substitué (**règle de Markownikov**). Dans la deuxième addition l'orientation dépend des effets mésomères du premier halogène.



III.2.1.2. Addition de \mathbf{X}_2

Les règles d'orientation et de stéréochimie appliquées aux alcènes s'appliquent également aux alcynes :



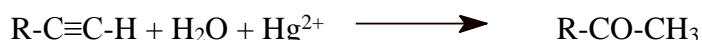
III.2.1.3. Addition de \mathbf{H}_2 (Hydrogénéation catalytique)

L'addition de \mathbf{H}_2 pour donner des alcènes se réalise facilement en présence d'un catalyseur métallique pour donner des isomères E ou Z. En présence de Nickel Raney, Pt ou Pd les deux insaturations sont hydrogénées pour donner un alcane.

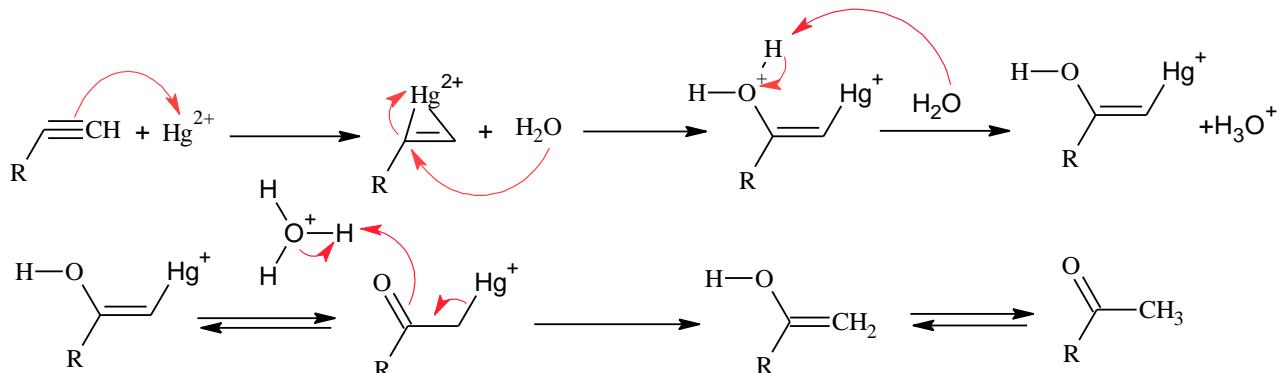
Pour s'arrêter aux alcènes, il faut utiliser un catalyseur désactivé. Pour cela on utilise de Pd/BaSO_4 pour produire des isomères Z et du sodium dans du NH_3 liquide comme agent de réduction, pour les isomères E (voir préparation des alcènes).

III.2.2. Hydratation en milieu acide en présence d'un catalyseur de mercure

L'hydratation des alcynes en milieu acide catalysée par les ions Hg^{2+} conduit à des composés carbonylés : l'éthanal pour l'hydratation de l'acétylène, par contre les alcynes mono- et di-substitués fournissent des cétones.



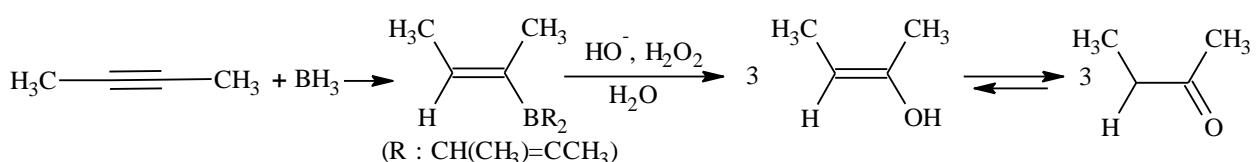
Mécanisme



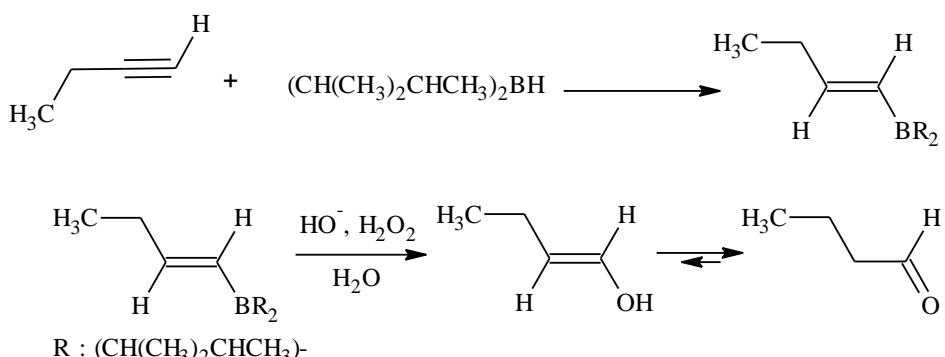
III.2.3. Hydratation par hydroboration

L'addition de B_2H_6 suit les mêmes règles d'orientation et de stéréochimie que pour les alcènes (addition d'eau antimarkownikow).

Pour les alcynes disubstitués l'hydroboration dans un mélange H_2O_2 en milieu basique, conduire à l'énol correspondant qui se tautomérise en cétone.

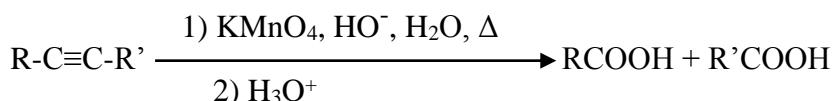


Lorsque l'alcyne est monosubstitué, l'addition par exemple du bis(1,2-diméthylpropyl) borane ou disiamylborane conduit à l'énol qui se tautomérise en aldéhyde.



III.2.4. Oxydation et ozonolyse

L'oxydation des alcynes par $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ou KMnO_4 donne des acides carboxyliques.



Du même l'ozonolyse suivie d'une hydrolyse réductrice (CH_3COOH , Zn) donne deux acides



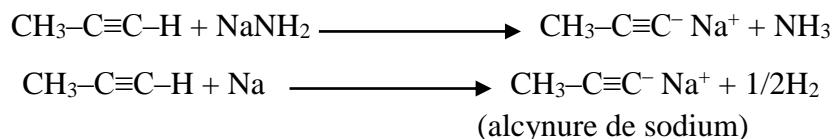
III.2.5. Acidité et réactions spécifiques d'alcynes vrais ($\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$)

La liaison C-H d'un alcyne est plus polaire que dans un alcène, qui est elle-même plus polaire que dans un alcane. Le H des alcynes ($\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$) a un caractère acide (mobile) plus que celui de l'éthylène ou l'éthane. Avec des valeurs de pK_a :

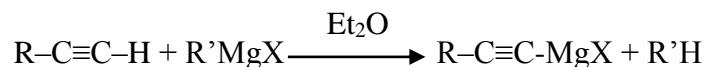
C_2H_6 ($\text{pK}_a = 50$) ; C_2H_4 ($\text{pK}_a = 44$) ; C_2H_2 ($\text{pK}_a = 25$).

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

Les alcynes terminaux réagissent avec l'amidure de potassium (sodium) ou le sodium métallique pour donner des sels d'alcynes ou acétylures.



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



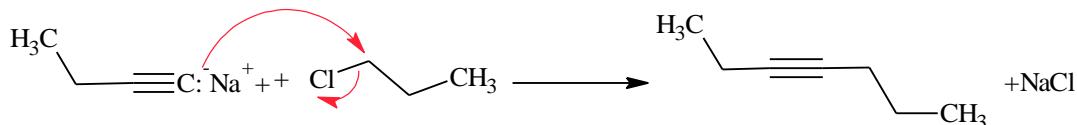
Élongation de la chaîne carbonée :

Les magnésiens dérivant des alcynes et les alcynures métalliques sont des réactifs utiles qui permettent l'allongement des chaînes carbonées tout en préservant la possibilité de réactions d'addition sur la liaison triple.

En effet les alcynures sont des intermédiaires intéressants pouvant être utilisés comme nucléophiles dans plusieurs réactions.

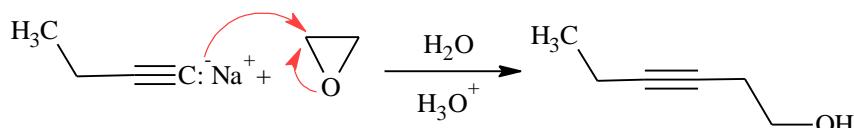
Réaction du sel d'alcyne avec un composé halogéné

Cette stratégie peut être utilisée pour augmenter la longueur d'une chaîne carbonée.



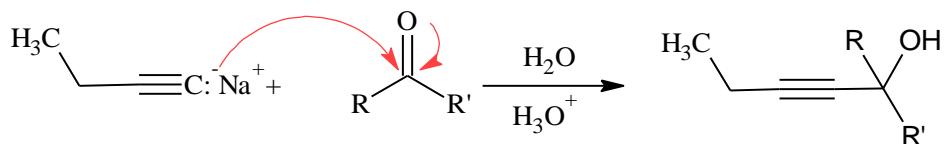
Réaction du sel d'alcyne avec un époxyde

Cette réaction conduit à des alcools primaires avec une chaîne carbonée insaturée



Réaction du sel d'alcyne avec un aldéhyde ou une cétone.

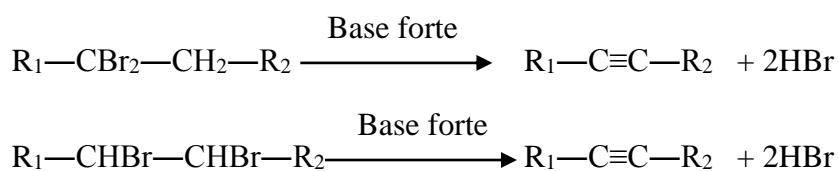
La réaction des alcynures avec les aldéhydes ou cétones conduit à des alcools secondaires ou tertiaires avec une chaîne carbonée insaturée.



III.3. Préparation des alcynes

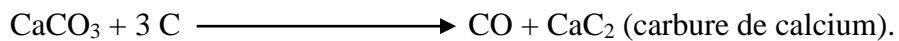
III.3.1. Déshydrohalogénéation double (élimination double)

Une triple liaison peut être obtenue par élimination de deux molécules de HX sur un dihalogénure géminal ou dihalogénure vicinal en présence d'une base forte (potasse alcoolique, NaNH_2 etc.) à chaud.

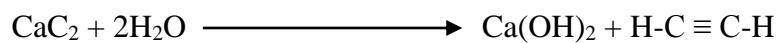


III.3.2. Synthèse inorganique : procédé industriel à partir du coke et de la chaux

L'éthyne (ou acétylène) est obtenu industriellement par réduction du carbonate de calcium par le coke à haute température (vers 1500°C) et de forte pression



Le carbure de calcium s'hydrolyse très facilement en acétylène :



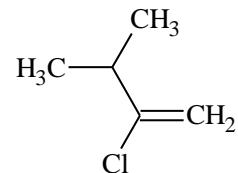
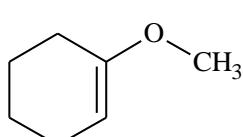
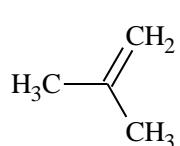
Exercices

I-1. Ecrire toutes les formules développées possible pour C_5H_{12} , C_5H_{10} et C_4H_6 , Donner le nom de chaque formule selon la nomenclature IUPAC.

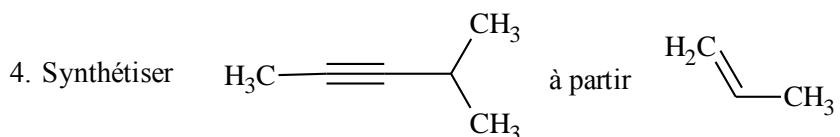
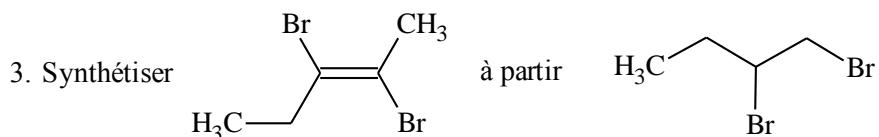
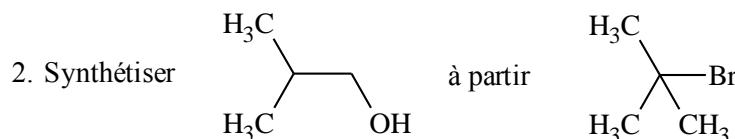
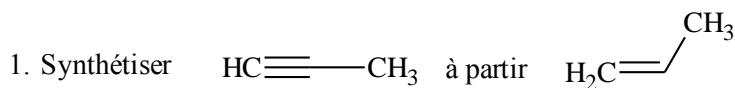
I-2. Ecrire les étapes pour la préparation de n-butane à partir de :

a- Bromure de n-butyle ; b- Bromure de sec-butyle ; c- Chlorure d'éthyle

I-3. Indiquer l'orientation de l'addition de HBr sur les composés suivants :



I-4. Vous pouvez utiliser toutes les réactions, solvants et produits contenant un carbone que vous voulez.



I-5.

On dispose de 2.7 g d'un hydrocarbure acétylénique **A**.

A est traité par un excès de bromure de méthylmagnésium dans l'éther. Il se dégage 1.12 l de méthane. Quelle est la formule développée de **A**.

L'hydratation mercurique de **A** conduit à un composé **B**. quelle est la formule de **B**.

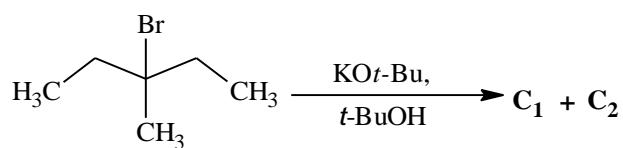
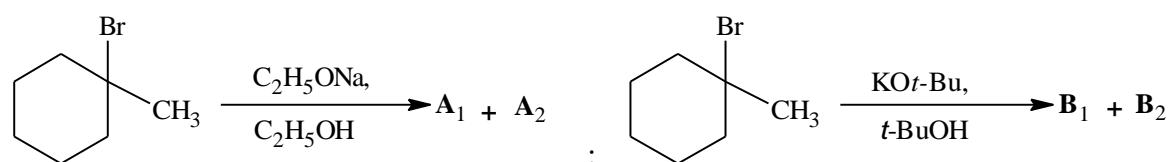
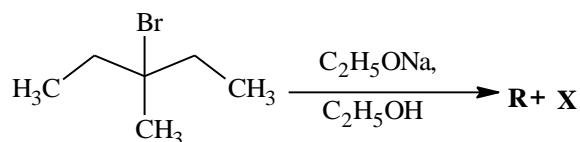
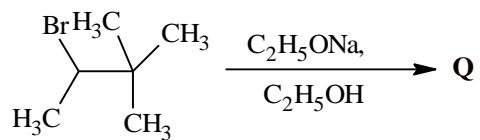
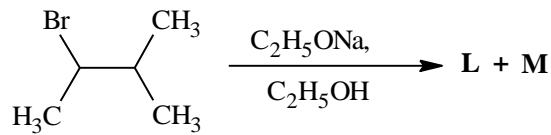
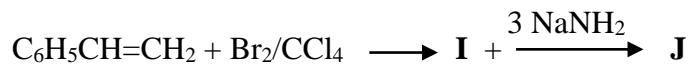
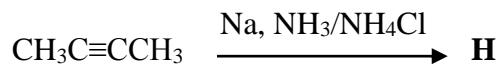
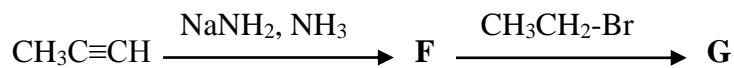
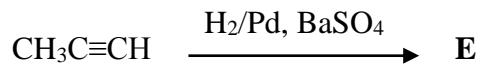
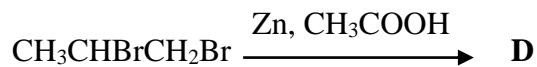
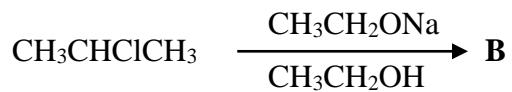
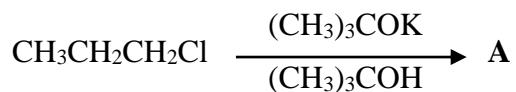
B peut-il être obtenu à partir de **C** isomère de **A** ?

Comment peut-on effectuer la transformation : **A** → **C** ?

C Soumis à l'action du sodium dans l'ammoniac liquide conduit à **D**.

Quelle est la structure de **D**.

I-6. Compléter les réactions suivantes



Chapitre 2 : Les dérivés halogénés

Les dérivés halogénés sont des composés qui possèdent une liaison carbone-halogène. La formule générale d'un hydrocarbure monohalogéné est R-X où X = I, Br, Cl, F.

Ils sont utilisés en chimie organique comme réactifs et comme solvants, chloroforme (CHCl₃), dichlorométhane (CH₂Cl₂), tétrachlorure de carbone (CCl₄).

Les dérivés halogénés sont classés en dérivés primaires (RCH₂X), secondaires (R₁R₂CHX), et tertiaires (R₁R₂R₃CX).

I. Propriétés physiques des dérivés halogénés

Les halogénoalcanes ont des températures d'ébullition supérieures à celles des alcanes correspondants et augmentent également avec la taille de l'halogène X.

La polarisation de la liaison C-X est due à la différence d'électronégativité entre les atomes d'halogène et l'atome du carbone.

Elément	C	F	Cl	Br	I
Electronégativité (Pauling)	2.55	3.98	3.16	2.96	2.66

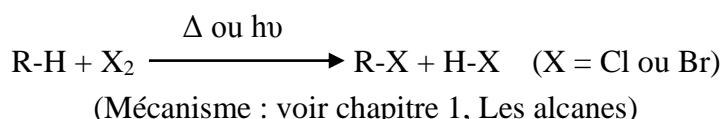
Plus l'électronégativité augmente plus la liaison C-X est polarisée (en raison d'un effet inductif attracteur de l'halogène).

Donc la polarisation de : C-F > C-Cl > C-Br > C-I.

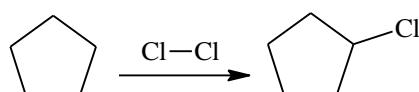
II. Préparation des composés halogénés

II. 1. Halogénéation radicalaire des alcanes

Il est possible d'accéder aux dérivés chlorés et bromés par une réaction d'halogénéation radicalaire des alcanes.



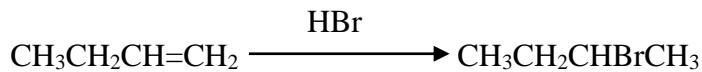
Cette réaction est difficile à contrôler car elle conduit à un mélange d'isomères. Mais elle peut être contrôlée lorsque l'alcane possède un seul type d'hydrogène.



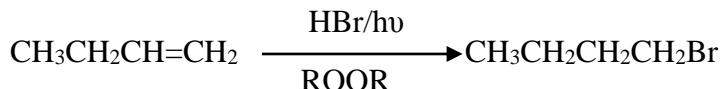
II. 2. Additions électrophiles sur un alcène : H-X ; X₂

A) Addition d'hydracides (H-X)

L'addition se fait suivant un mécanisme ionique, conduit au produit d'addition selon la règle de MARKOVNIKOV.

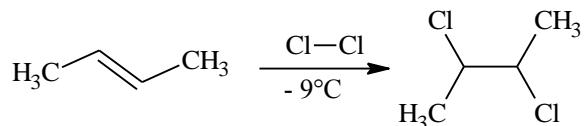


Par contre l'addition selon un processus radicalaire, conduit au produit selon un mécanisme d'addition anti-MARKOVNIKOV.



B) Addition d'halogènes (X₂)

C'est une réaction d'addition *anti* avec X (Cl, Br) dans un solvant comme CCl₄



II. 3. Additions électrophiles doubles sur un alcyne : H-X, X₂

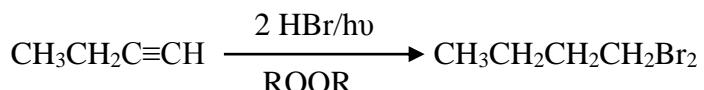
A) Addition d'hydracides (H-X)

L'addition se fait suivant un mécanisme ionique, conduit au produit d'addition selon la règle de MARKOVNIKOV.

Réactifs : H-X où X = Cl, Br, I. solvant CCl₄.

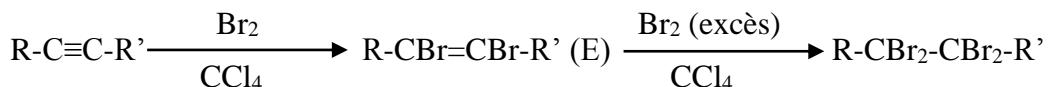


L'addition selon un processus radicalaire, conduit au produit selon un mécanisme d'addition anti-MARKOVNIKOV.



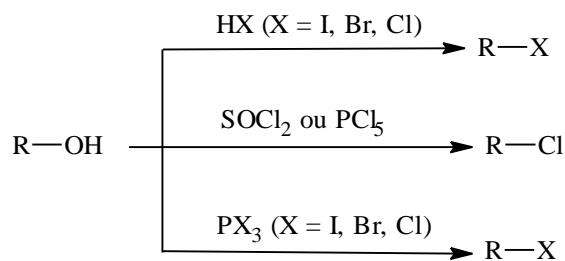
B) Addition d'halogènes (X₂)

Réactifs : X₂ (X = Cl, Br et I) dans CCl₄



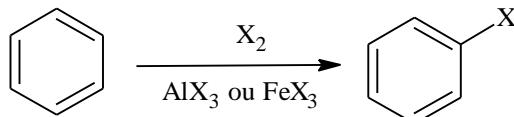
II. 4. Réactions de substitution nucléophile à partir des alcools

La préparation des dérivés halogénés à partir des alcools est une réaction courante et facile à mettre en œuvre : elle est réalisée par l'emploi d'hydracides HX ou d'agents d'halogénéation tels que le chlorure de thionyle (SOCl₂), le trihalogénure de phosphore (PX₃), le pentachlorure de phosphore (PCl₅).



II.5. Substitution électrophile des aromatiques ; halogénéation

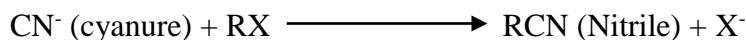
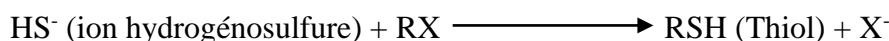
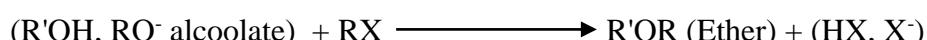
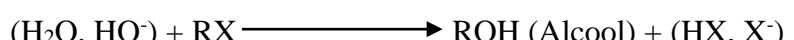
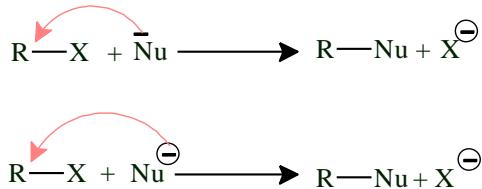
(Mécanisme : voir chapitre composés benzéniques)



III. Réactivité des composés halogénés

III.1. Substitution nucléophile (SN1 et SN2)

Dans les réactions de substitutions nucléophiles aliphatiques, un réactif nucléophile ayant au moins un doublet d'électrons libre, neutre, Nu , ou portant une charge négative, Nu^- , attaque un carbone lié à un groupe partant ou sortant (nucléofuge).



Mécanisme de la substitution nucléophile aliphatique

La cinétique de la réaction dépend essentiellement de la stabilité de l'intermédiaire formé. Il existe deux types de substitution nucléophile : SN1 et SN2.

A – Substitution nucléophile1 (SN1) : la réaction est caractérisée par un mécanisme constitué de deux étapes distinctes.

La première étape, lente, est correspond à l'ionisation de la liaison C-X (de la molécule RX) sous l'effet solvatant d'un solvant polaire.

Les carbocations tertiaires sont plus stables que les carbocations secondaires et primaires, leur formation est plus favorable et nécessitant moins d'énergie.

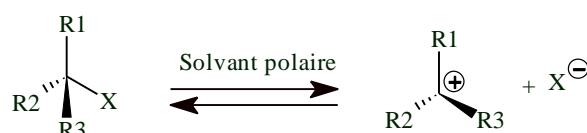
La deuxième étape, s'effectue par l'attaque du carbocation formé par un nucléophile d'un côté ou d'un autre. La vitesse dépend de substrat (réactif RX). C'est une vitesse de premier ordre ou monomoléculaire.

$$\text{Vitesse} = k.[\text{RX}]$$

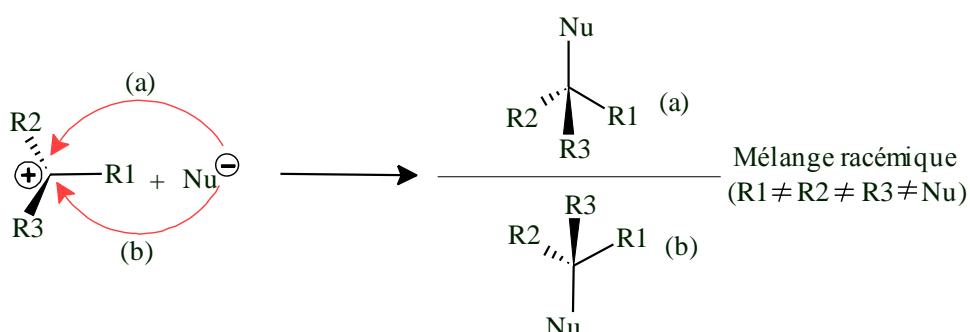
L'attaque du Nucléophile, Nu, des deux côtés du plan du carbocation dans le cas d'un carbone asymétrique conduit à un couple d'énanthiomères en quantités égales, c'est-à-dire un mélange racémique. Cela veut dire que les réactions de type SN1 sont **non stéréospécifique**.

Mécanisme

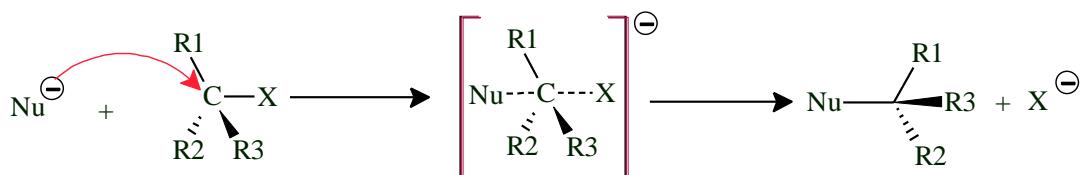
1^{ère} étape



2^{ème} étape



B- Substitution nucléophile 2 (SN2) : Dans le mécanisme de cette substitution, le réactif nucléophile Nu^- , attaque le carbone lié à X de la molécule (RX) du côté opposé à X avec le départ de X^- .



La réaction se fait en une seule étape, la vitesse dépend de substrat (réactif RX) et de nucléophile (Nu). C'est une vitesse d'ordre deux et s'exprime par la relation

$$\text{Vitesse} = k.[\text{RX}].[\text{Nu}].$$

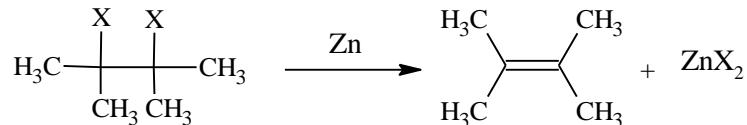
Le produit obtenu subit une inversion de configuration s'il est chiral (inversion de Walden). La substitution SN2 est donc **stéréospécifique**.

III. 2. Élimination (E1 et E2)

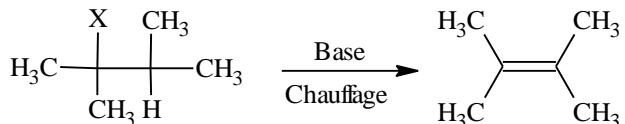
Réactions d'élimination E1, E2, élimination β , (voir chapitre 1).

A) Formation d'alcènes

A partir d'un dihalogénure



A partir d'un halogénoalcane

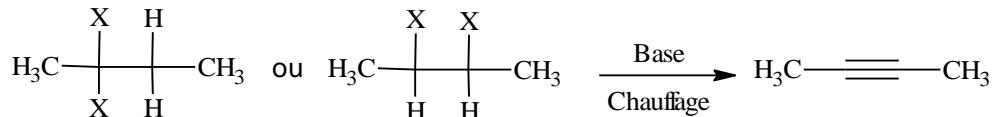


Elimination E2 en présence d'une base forte (ex. NaOH, KOH, NaNH₂).

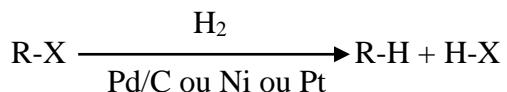
Elimination E1 en présence d'une base modérée à faible (ex. NH₃, H₂O).

B) Formation d'alcynes

A partir de dihalogénure vicinal ou géminal en présence d'une base forte (KOH, NaNH₂)



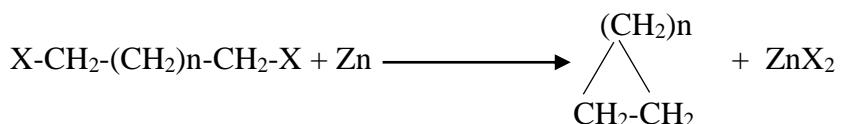
III.3. Hydrogénéation catalytique (substitution radicalaire)



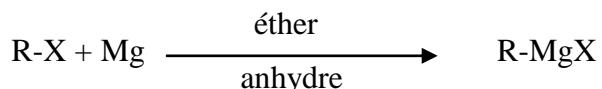
III.4. Réaction de Wurtz



III.5. Formation de cycloalcanes à partir de composés dihalogénés et de zinc métallique



III.6. Formation d'organomagnésiens (réactifs de Grignard)



III.7. Formation d'organolithiens

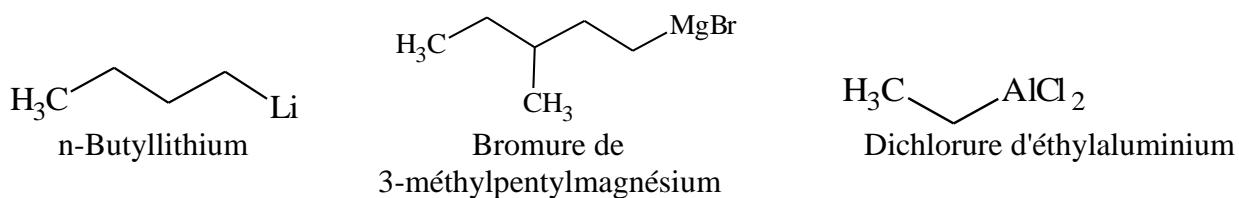


Chapitre 3 : Les organométalliques

Les composés organométalliques sont les hydrocarbures qui possèdent des liaisons carbone-métal. Leur formule générale est **R-M** où R = alkyle, alcényle, alcynyle, aryle et M (Métal) = Na, K, Li, Mg, Ca, Al, B, Sn, Pb, Zn, Cd, Ni, Cr, Hg.

I. Nomenclature :

Les organométalliques sont nommés par le nom du radical R suivi par celui du métal. Lorsque la molécule possède des halogènes, ils précèdent le nom du composé.



II. Propriétés physiques :

Les propriétés physiques varient d'un organométallique à un autre. Elles dépendent du caractère plus au moins ionique de la liaison carbone – métal.

Pourcentage (%) du caractère ionique des liaisons carbone-métal selon Pauling :

C-K = 51% ; C-Na = 47% ; C-Li = 43% ; C-Ca = 43% ; C-Mg = 35% ; C-Al = 22% ; C-Zn = 18% ; C-Cd = 15% ; C-Sn = 12% ; C-Pb = 12% ; C-Hg = 9%.

Plus le caractère ionique est prononcé, plus les composés sont peu volatils et peu solubles dans les solvants apolaires. Ils seront plus volatiles et solubles dans les hydrocarbures lorsque le caractère covalent est élevé.

Les dérivés du potassium et du sodium sont extrêmement réactifs. Ils s'enflamment spontanément à l'air, ils sont peu utilisés. De même, les organomercuriques et les organoplombiques sont très stables pour être utilisés en synthèse organique. Les organométalliques les plus couramment utilisés comme intermédiaires de synthèse organique sont les dérivés de Mg, Li, Zn, Cd.

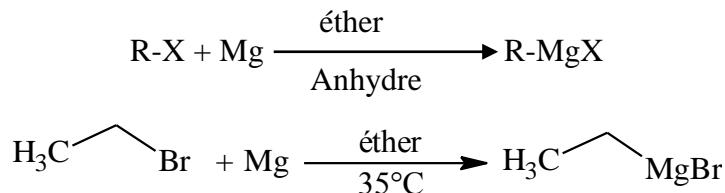
III. Préparation des composés organométalliques

Les organométalliques sont préparés en réduisant l'halogénure organique (R-X) par un métal. Les liaisons carbone-métal formées sont souvent très polaires, voire ioniques, la charge partielle négative est portée sur le carbone C^{δ-} – M^{δ+}.

La réactivité des halogénures croît lorsque on passe de F à I (voir chapitre dérivés halogénés). Mais la réactivité de l'organométallique varie selon la nature du métal.

III. 1. Formation d'organomagnésiens (réactifs de Grignard)

Les réactifs de GRIGNARD sont obtenus par réaction directe de RX sur Mg dans un solvant basique non oxydant, tels que l'éther diéthylique (EtOEt) et le tétrahydrofurane (THF).

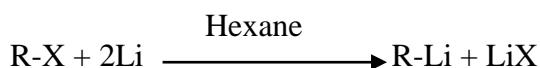


Pour synthétiser les magnésiens aromatiques et vinyliques chlorés, on utilise le THF comme solvant.



III. 2. Formation d'organolithiens

Les organolithiens sont faciles à préparer, ils sont cependant plus stables et donnent moins facilement une SN2 sur l'halogénure de départ comparativement avec les organosodiques).



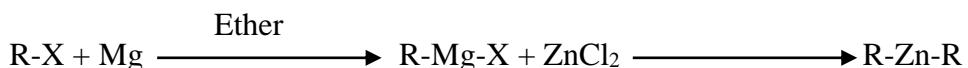
III. 3. Formation d'organozinciques

Deux méthodes permettent l'obtention des dérivés de zinc.

- la première consiste à traiter un halogénure organique par le zinc.

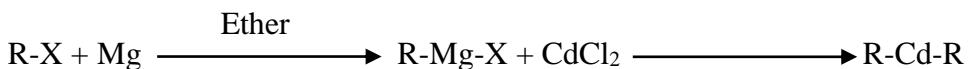


- La deuxième méthode consiste à préparer d'abord un organomagnésien qui est ensuite mis en réaction avec le chlorure de zinc.



III. 4. Formation d'organocadmiens

Ils sont essentiellement préparés par réaction des organomagnésiens avec le chlorure de cadmium.



IV. Réactivité des composés organométalliques (réactifs de Grignard)

Les organomagnésiens se comportent comme des carbanions : ils peuvent être considérés comme des bases et des nucléophiles.

En tant que bases. Ils réagissent avec des composés à hydrogènes mobile et en tant que nucléophiles, ils se prêtent aux réactions de substitutions et d'additions nucléophiles.

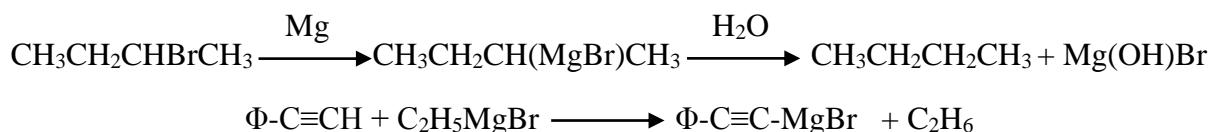
IV. 1. Réactions acido-basiques sur des composés ayant un proton acide

Les organomagnésiens, en tant que bases, réagissent sur les composés qui possèdent un proton mobile ou acide.



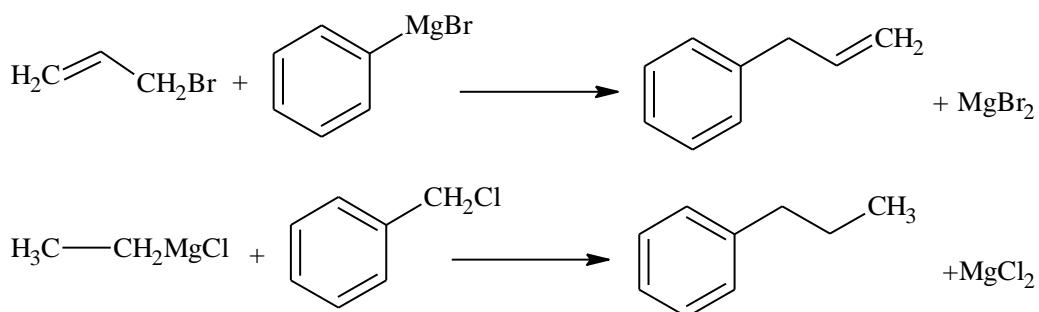
(H-Y) = HOH, R-OH, R-CO₂H, HX, HNH₂, H-NHR, H-NR₂, H-CN, RC≡CH.

Ces réactions montrent simplement les réactifs qu'il faut éviter pour mettre en contact avec l'organomagnésien pour ne pas le détruire. Néanmoins, elles peuvent être utilisées pour la réduction indirecte des halogénures en alcanes et pour la préparation des magnésiens acétyléniques.



IV. 2. Substitution nucléophile sur des composés halogénés R-X

Les organomagnésiens réagissent difficilement avec les halogénures ordinaires. La réaction devient intéressante avec les halogénures benzéniques et allyliques.



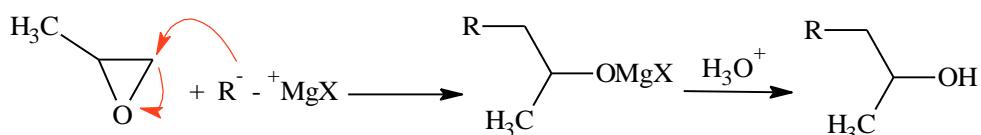
IV. 3. Additions nucléophiles

A) Sur les époxydes

Cette réaction permet l'allongement des chaînes hydrocarbonées et l'obtention d'alcools primaires.



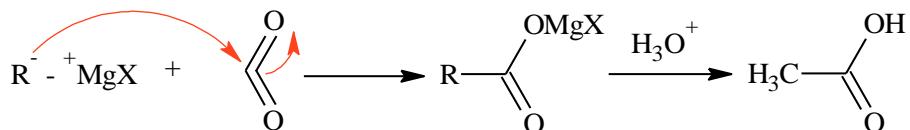
Lorsque le cycle est substitué, le radical de l'organomagnésien se fixe sur le carbone le moins encombré.



B) Sur les groupements carbonyles

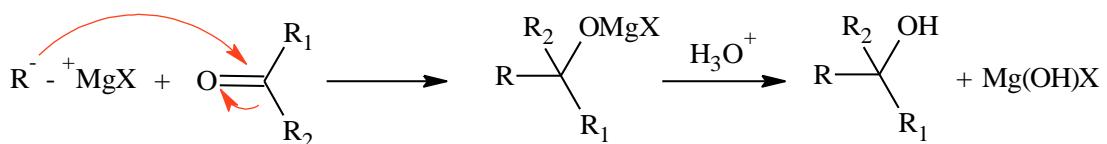
a) Réaction avec le dioxyde de carbone (réaction de carbonatation)

Les organomagnésiens réagissent sur le dioxyde de carbone pour donner des sels d'acides qui sont protonés en acides carboxyliques.



b) Addition aux aldéhydes et cétones

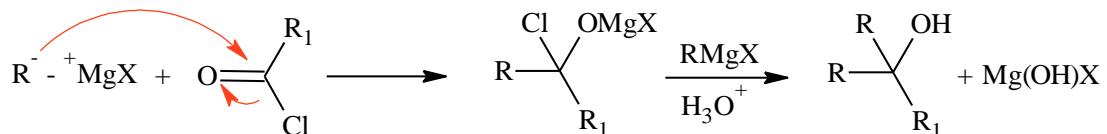
Les organomagnésiens réagissent facilement sur les aldéhydes et les cétones. L'hydrolyse acide des alcoolates intermédiaires donne accès aux alcools.



Suivant la structure du dérivé carbonylé, on obtient les différentes classes d'alcools.

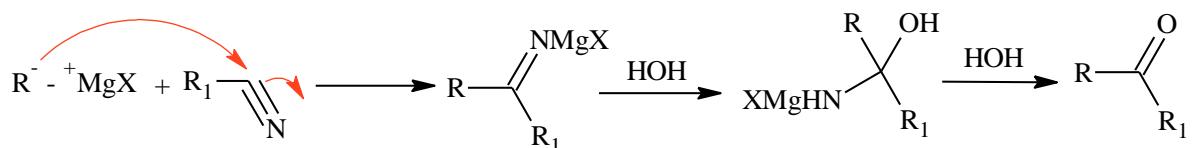
c) Addition aux dérivés d'acides carboxyliques (halogénures d'acides, esters, anhydrides)

Ces réactions conduisent, au préalable, à une cétone qui est attaquée par une deuxième molécule d'organomagnésien. On aboutit finalement à un alcool tertiaire.



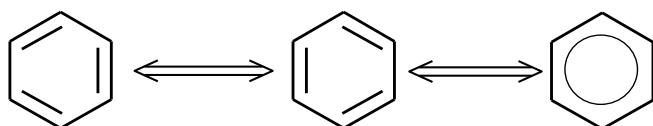
C) Sur les nitriles

Les nitriles réagissent de la même façon que les dérivés carbonylés. En effet on observe des réactions d'addition dont l'hydrolyse acide des intermédiaires permet de préparer des cétones.

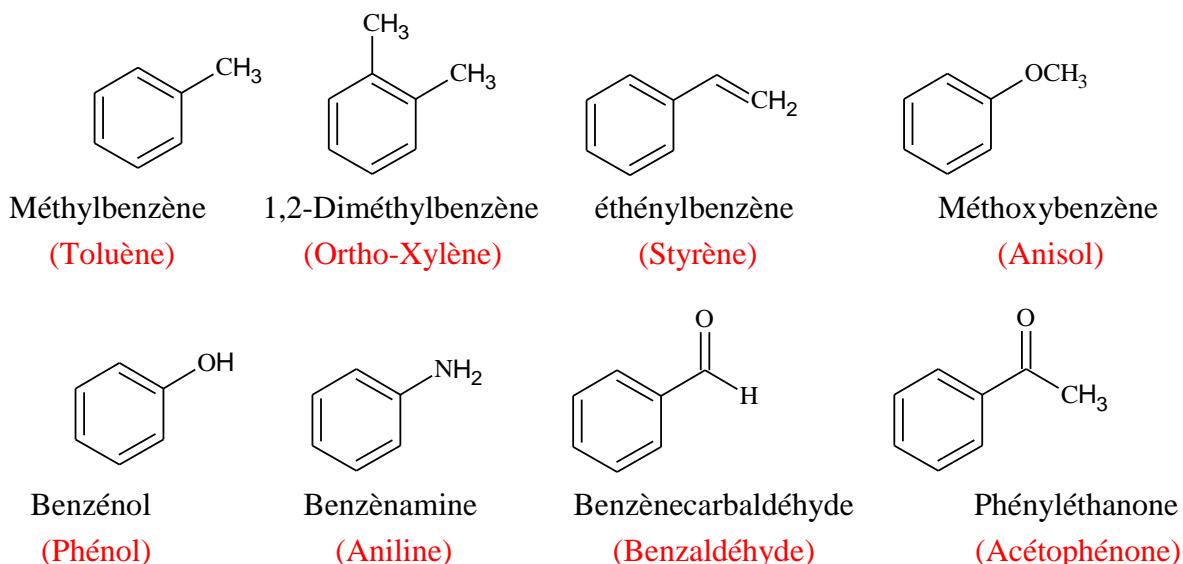


Chapitre 4 : Les composés benzéniques

Un composé aromatique (benzénique) est un hydrocarbure cyclique présentant $4n + 2$ électrons π en conjugaison (n entier). Dans un cycle benzénique, toutes les liaisons sont identiques en raison de la délocalisation des six électrons π .



I. Nomenclature



II. Propriétés physiques

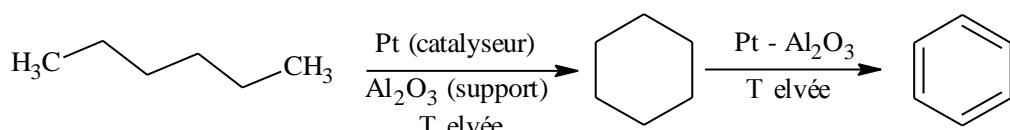
Les aromatiques tirent leur nom de leur odeur caractéristique. Le benzène est un liquide incolore volatil, comme de nombreux aromatiques, le benzène est un excellent solvant apolaire aprotique. Tous les composés aromatiques présentent des caractéristiques communes : ils ont une structure cyclique plane, non saturée et conjuguée. De plus, le nombre d'électrons délocalisés est égal à $4n+2$ ($n = 1, 2 \dots$).

III. Préparation des composés aromatiques

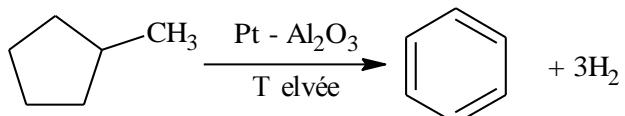
III. 1. Préparation du benzène

Cyclisation et déshydrogénéation des alcanes

Industriellement, le benzène est préparé par des réactions de cyclisation et de déshydrogénéation des alcanes.

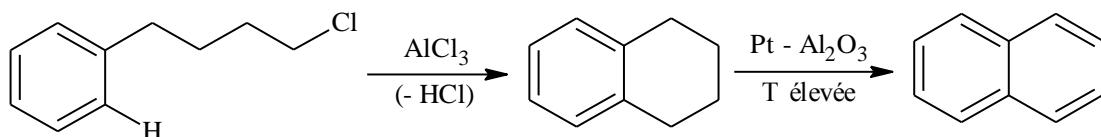


Déshdroisomérisation des cyclopentanes



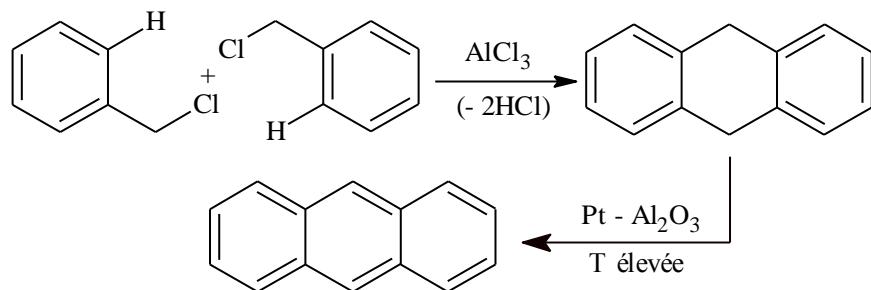
III. 2. Préparation du naphtalène

La réaction de Friedel - Craft du chlorobutylbenzène conduit à la téraline qui peut être déshydrogénée en naphtalène.



III. 3. Préparation de l'anthracène

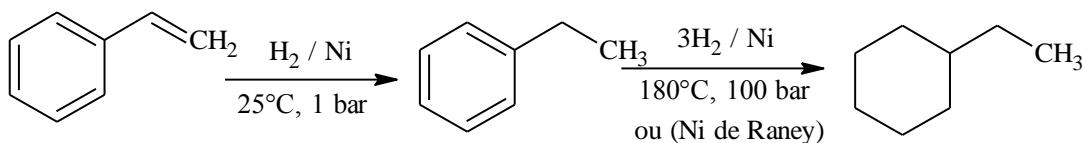
La synthèse de Friedel - Craft appliquée au chlorure de benzyle conduit au 9,10-dihydro-anthracène qui, par oxydation ménagée, fournit l'anthracène.



IV. Réactivité des composés aromatiques

IV. 1. Hydrogénéation catalytique :

Br₂, H₂O, HCl ne donnent pas de réaction d'addition sur le benzène. Les réactions d'addition de H₂ sont plus rares et plus difficiles qu'avec les alcènes.



IV. 2. Substitution électrophile aromatique

Les aromatiques possèdent un caractère nucléophile grâce aux électrons appartenant au système électronique π ; ils réagissent vis-à-vis des électrophiles.

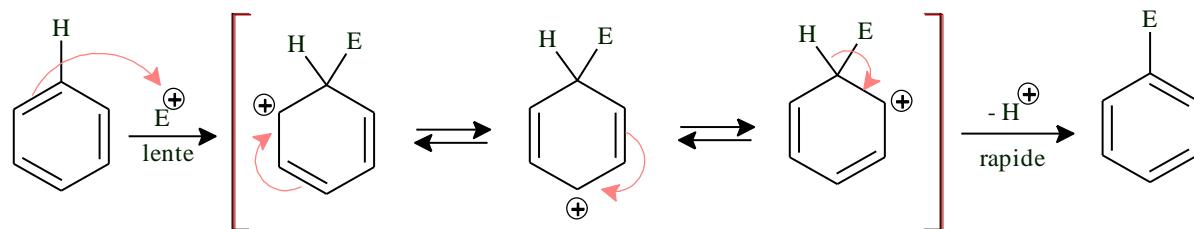
Les réactions de substitutions électrophiles représentent la majorité des réactions effectuées sur les composés aromatiques benzéniques, polycycliques ou hétérocycliques. Il existe un mécanisme général :

- Formation de l'électrophile (E⁺).
- Addition de cet électrophile sur la liaison π isolée.

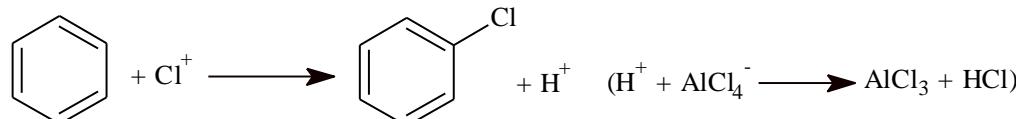
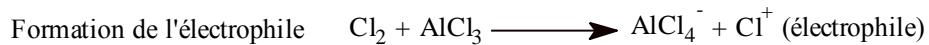
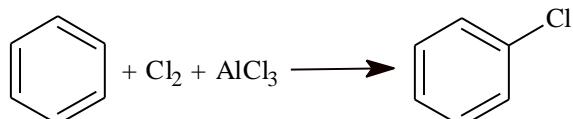
- Elimination du proton.

En utilisant des acides de Lewis (AlCl_3 , FeBr_3 ...) ou des acides de Bronsted H^+ (H_2SO_4 , H_3PO_4 ...).

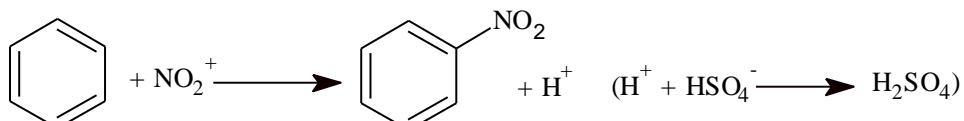
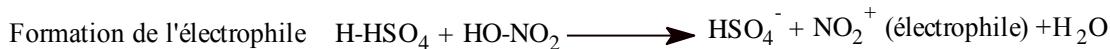
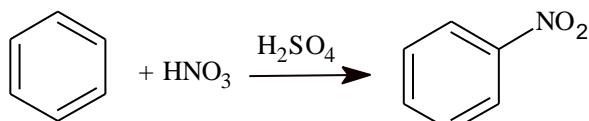
Mécanisme de l'addition de l'électrophile sur la liaison π et élimination du proton



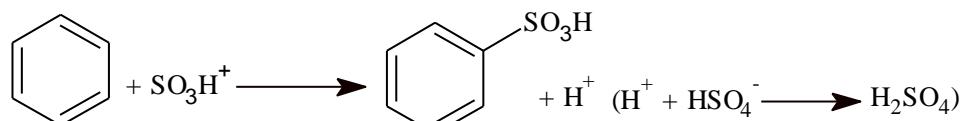
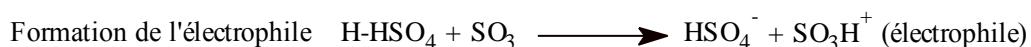
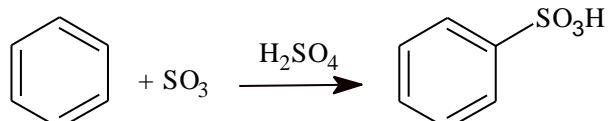
a) Halogénéation :



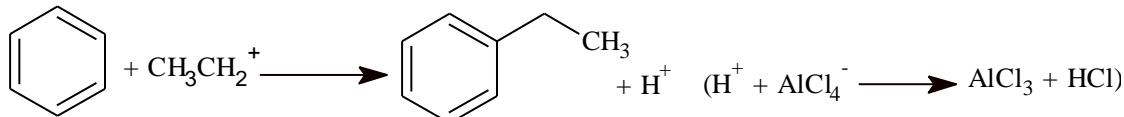
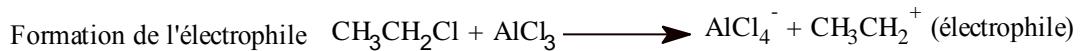
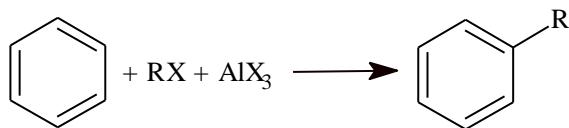
b) Nitration :



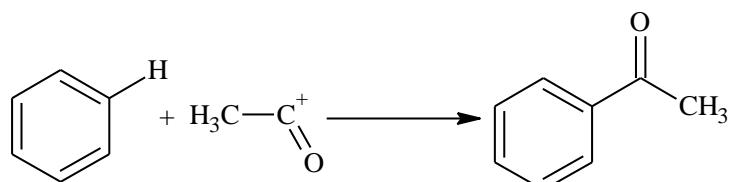
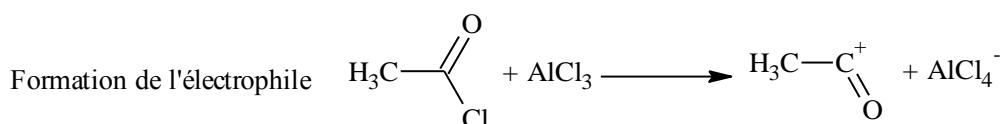
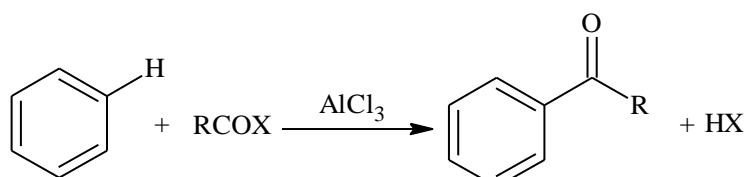
c) Sulfonation :



d) Réactions d'alkylation de Friedel – Crafts



e) Réactions d'acylation de Friedel – Crafts



Influence des substituants sur la réactivité et l'orientation de la Substitution électrophile aromatique

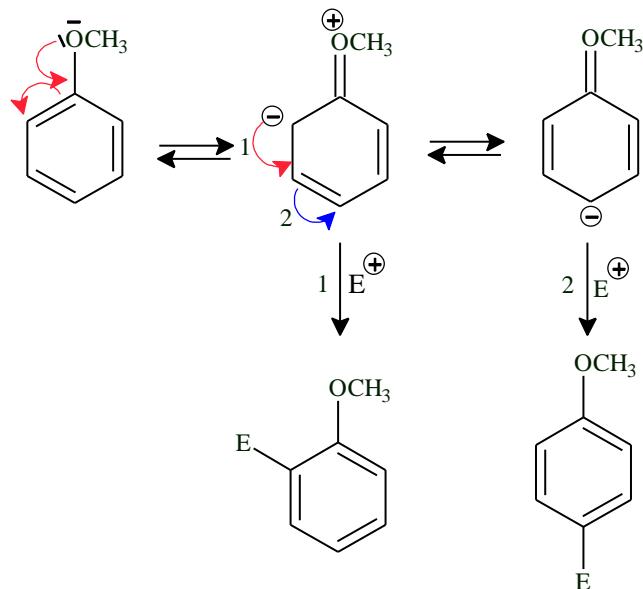
Pour les cycles aromatiques substitués, l'influence du substituant (groupe Z) se manifeste de deux façons :

1) Sur la vitesse de la réaction du composé substitué par rapport à celle du benzène

2) Sur la position de la substitution en fonction du premier groupe

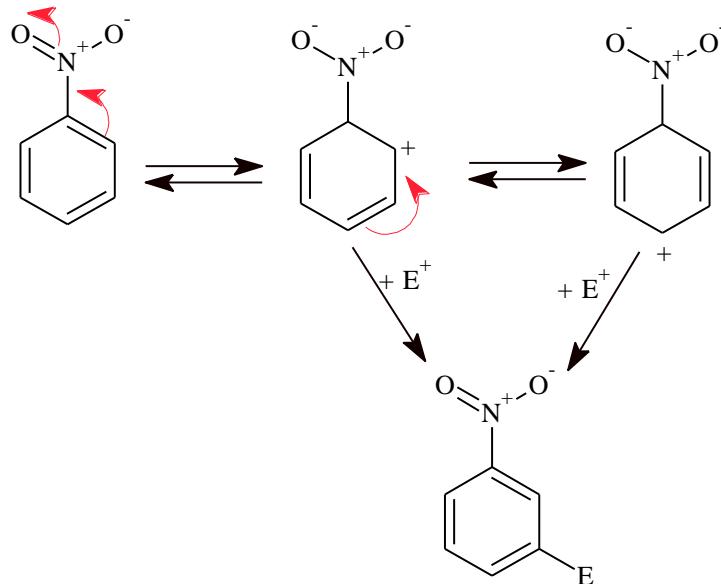
- Si le groupe Z est électrodonneur, il activera le cycle en augmentant la densité électronique du cycle et la vitesse de la réaction sera plus grande qu'avec le benzène. L'orientation se dirigera vers les positions ortho et para.

Exemple



Groupements électrodonneurs : $-\text{OCH}_3$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$...

- Si le groupe Z est électroattracteur, il attirera vers lui les électrons du cycle et désactive le cycle (effet désactivant), la vitesse sera lente et la réaction sera aussi difficile. L'orientation se dirige vers la position méta.



Groupements électroattracteurs : $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COR}$...

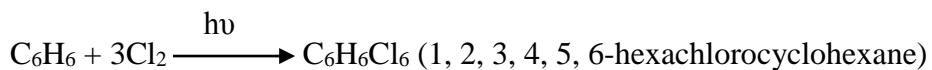
IV. 3. Réactions sur la chaîne latérale

A) Halogénéation radicalaire

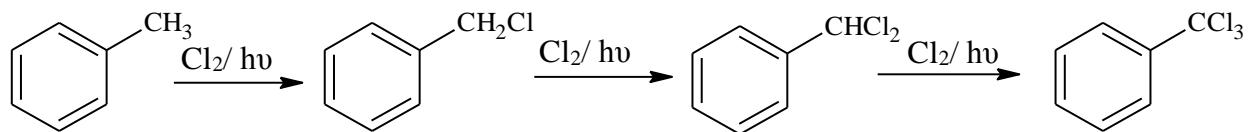
Le benzène ne subit pas le même type de chloration radicalaire que les alcanes. L'énergie de dissociation de la liaison phényl-hydrogène est élevée. En conséquence, la réaction de transfert d'hydrogène est endothermique :



L'addition du chlore conduit au produit hexasubstitué.

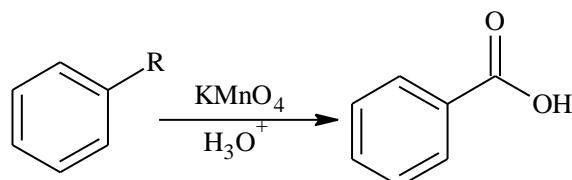


Au contraire, le toluène subit une chloration radicalaire sur le groupe méthyle.



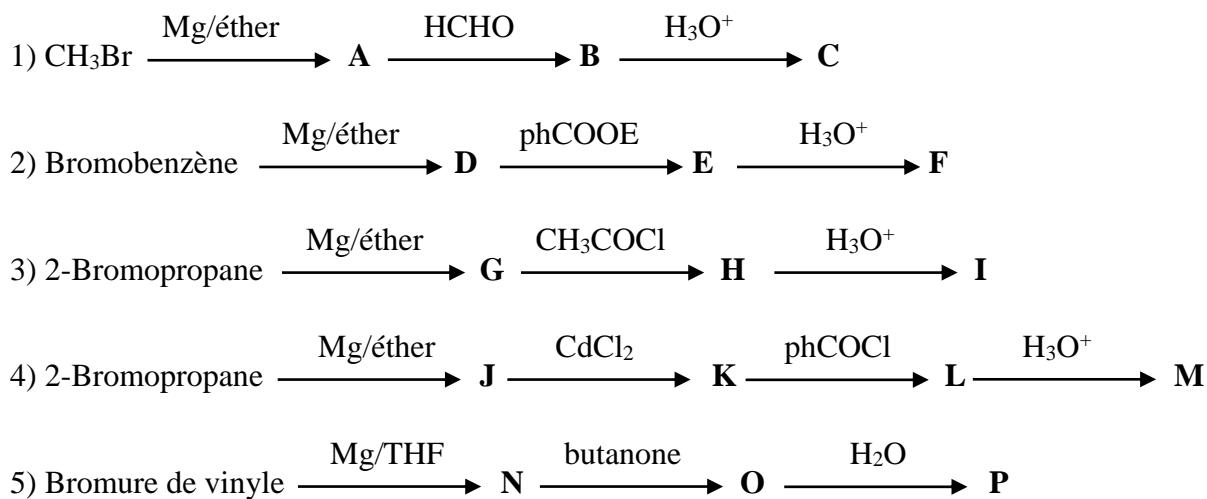
B) Oxydation

Le noyau benzénique est stable vis-à-vis des agents oxydants, et sous des conditions appropriées, les substituants alkyles peuvent être oxydés. Si la chaîne latérale comporte plus d'un carbone, le clivage implique toujours la formation de l'acide benzoïque.

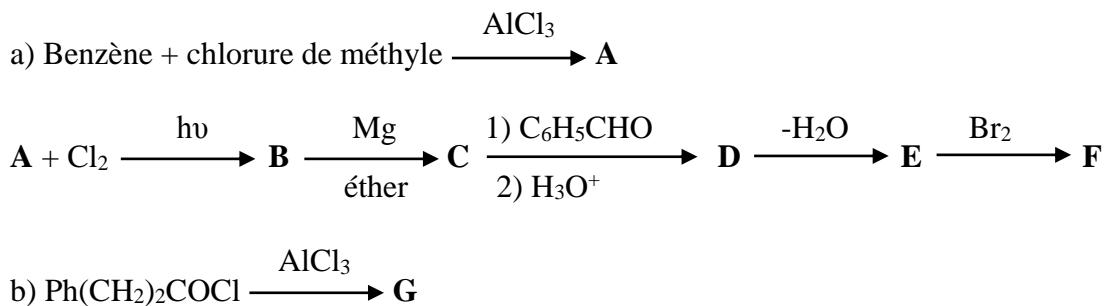


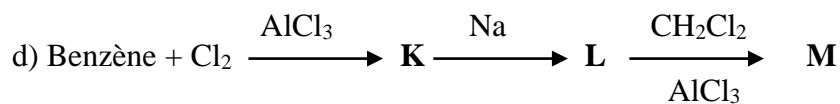
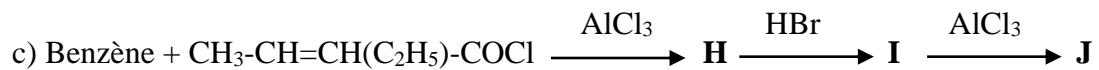
Exercices

II-1. Compléter les suites de réactions ci-dessous.

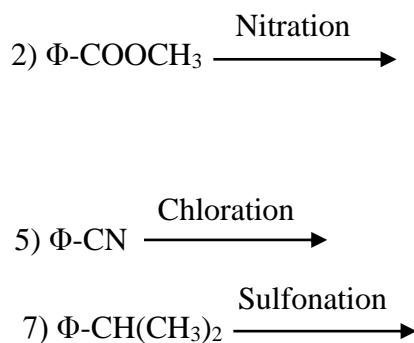
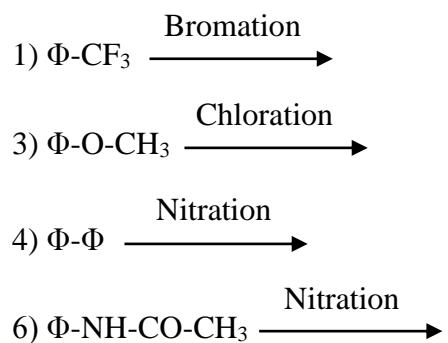


II-2. Compléter la suite de réactions suivante :





II-3. Donner les produits des réactions suivantes. Indiquer dans chaque cas si la réaction est plus lente ou plus rapide qu'avec le benzène.



II-4. Comment peut-on réaliser la synthèse en une ou plusieurs étapes :

- du 1-chloro-1-phényléthane à partir de $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$
- de l'acide benzoïque à partir du benzène
- du phénylacétylène à partir du phényléthylène
- de l'alcool benzylique à partir du toluène

II-5.

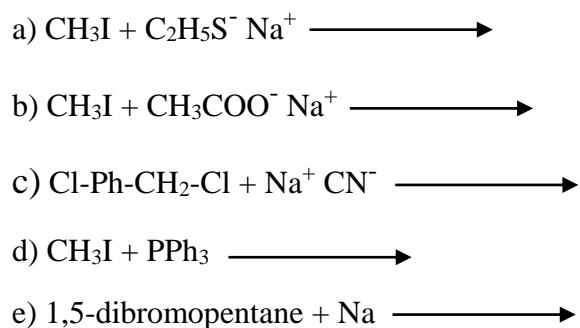
Le 2-bromopentane traité par le magnésium dans l'éther anhydre conduit à un réactif de Grignard que l'on oppose au propanal. Le composé obtenu est hydrolysé. On obtient un produit, présentant une bande d'absorption large vers 3300 cm^{-1} en IR.

Expliciter cette suite de réactions ci-dessus.

II-6.

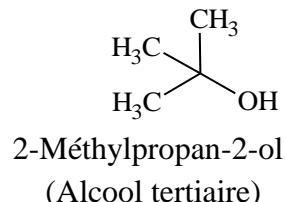
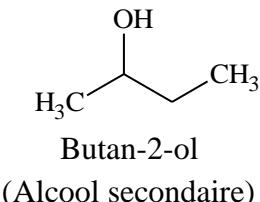
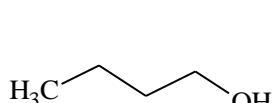
On fait réagir le magnésien du 1-bromobut-2-ène sur la 2,4-diméthylpentan-3-one. On obtient un composé présentant une large bande d'adsorption vers 3500 cm^{-1} en IR et dont la formule brute est $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$. Donner la structure de ce composé.

II-7. Compléter les réactions suivantes :



Chapitre 5 : Les alcools et phénols

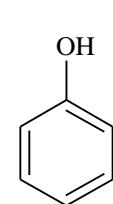
Les alcools sont des composés dans lequel un groupe caractéristique hydroxyle -OH est lié à un atome de carbone saturé. Pour la nomenclature des alcools, la chaîne principale est choisie de façon que le groupe -OH ait le numéro le plus petit. Le nom de l'alcool est formé en ajoutant le suffixe -ol- au nom de l'hydrocarbure correspondant. On distingue trois classes d'alcools : les **alcools primaires, secondaires et tertiaires**.



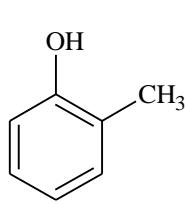
Si le groupe -OH est lié à un atome de carbone insaturé le composé porte le nom **énol**

(R-CH=CHOH). Lorsque le substituant porté par le groupement hydroxyle est un aryle, le composé est du type **ArOH** et porte le nom de **phénol**.

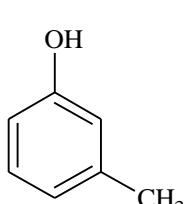
Remarque : Les énols et les phénols ne sont pas des alcools.



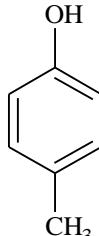
Phénol



o-Méthylphénol
(*o*-Crésol)



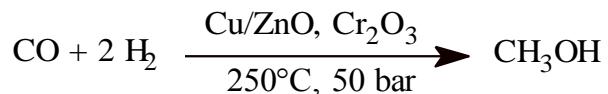
m-Méthylphénol
(*m*-Crésol)



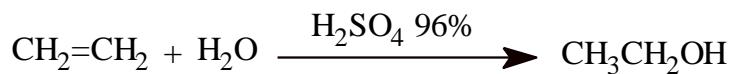
p-Méthylphénol
(*p*-Crésol)

Quelques alcools importants :

Méthanol CH₃OH : C'est l'alcool dont le tonnage mondial produit est le plus grand. Le méthanol est produit par addition entre H₂ et CO.

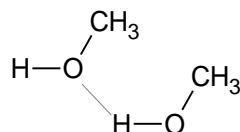


Ethanol C₂H₅OH : L'éthanol peut être obtenu par fermentation de sucres. Une autre voie d'accès est la synthèse à partir de l'éthène.



I. Propriétés physiques

La présence du groupe -OH confère une certaine polarité et permet l'établissement de liaisons hydrogène intermoléculaire ce qui explique qu'aucun alcool n'est gazeux à température ambiante.



Les températures d'ébullition des alcools sont beaucoup plus élevées que celle des hydrocarbures de même masse molaire.

Composé	Propane ($M = 44$ g/mol)	Ethanol ($M = 46$ g/mol)
Température d'ébullition	- 42 °C	78.5 °C

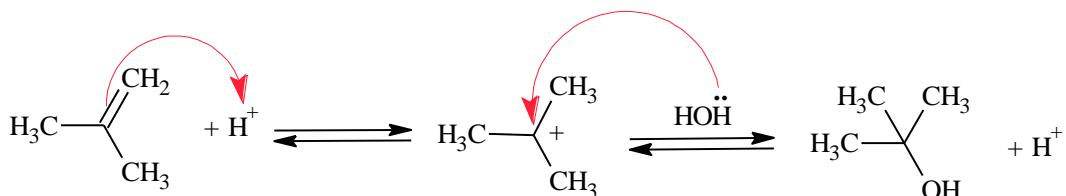
Les alcools jusqu'à 5 atomes de carbone sont très solubles dans l'eau avec laquelle ils s'associent par liaisons hydrogène. L'éthanol est miscible à l'eau en toutes proportions.

II. Préparation des alcools

II.1. Réactions d'addition et d'oxydation sur les alcènes

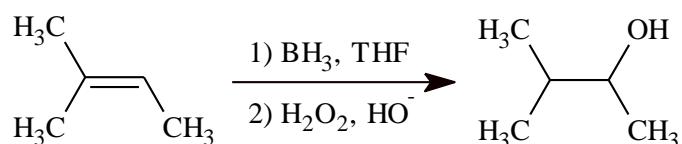
II.1.1. Hydratation

L'addition de H_2O à une double liaison suit la règle de MARKOVNIKOV. Les acides sulfuriques, phosphorique et paratoluènesulfonique sont les catalyseurs couramment utilisés.



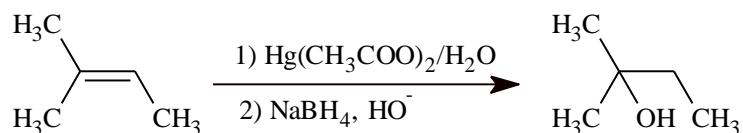
II.1.2. Hydratation par hydroboration

L'addition du diborane sur une double liaison donne un trialkylborane, décomposé dans l'eau oxygénée en milieu basique, conduit à un alcool. La réaction globale est une hydratation qui aboutit à une addition anti-MARKOVNIKOV.



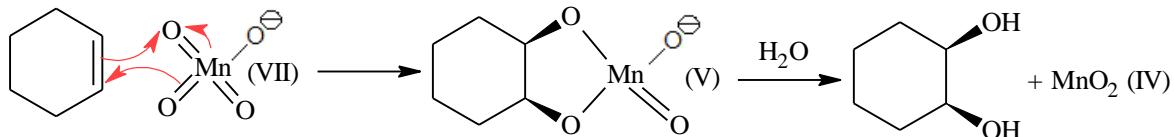
II.1.3. Réaction d'oxymercuration-démercuration

L'action de l'acétate mercurique sur un alcène en présence de H_2O , suivie d'une réduction à l'aide de borhydrure de sodium en milieu basique conduit à un alcool. La réaction globale est une hydratation qui suit la règle de MARKOVNIKOV.



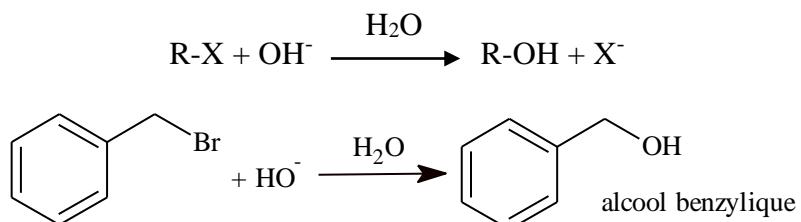
II.1.4. Oxydation douce

L'oxydation des alcènes par KMnO_4 dilué à froid conduit à des diols, (l'addition est *syn*)



II.2. Substitution nucléophile sur un composé halogéné

L'ion hydroxyle en solution aqueuse est capable de déplacer un halogène : c'est une réaction de substitution nucléophile $\text{SN}1$ ou $\text{SN}2$, suivant la structure du dérivé halogéné et les conditions opératoires.



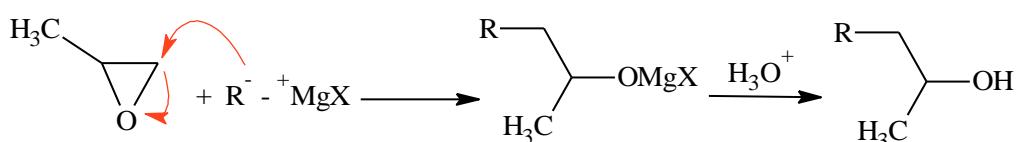
II.3. Additions nucléophiles des composés organométalliques

II.3.1. sur les époxydes

Cette réaction permet l'obtention d'alcools primaires.

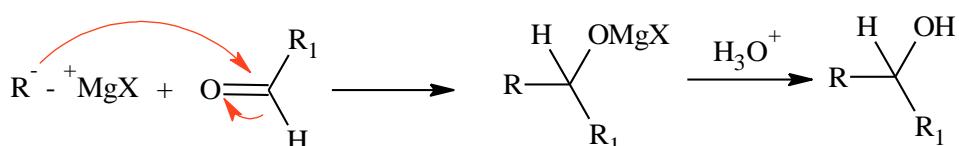


Lorsque le cycle est substitué, le radical de l'organomagnésien se fixe sur le carbone le moins encombré.



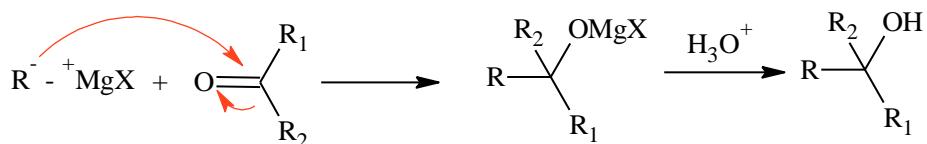
II.3.2. Les aldéhydes

Les organomagnésiens réagissent facilement sur les aldéhydes. L'hydrolyse acide des alcoolates intermédiaires donne accès aux alcools secondaires.



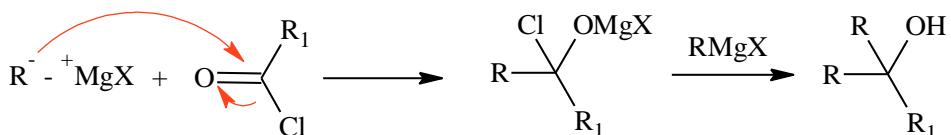
II.3.3. les cétones

Les organomagnésiens réagissent facilement sur les cétones. L'hydrolyse acide des alcoolates intermédiaires donne accès aux alcools tertiaires.



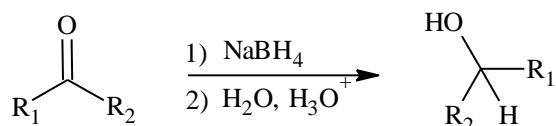
II.3.4. les dérivés d'acides carboxyliques

Ces réactions conduisent, au préalable, à une cétone qui est attaquée par une deuxième molécule d'organomagnésien. On aboutit finalement à un alcool tertiaire.

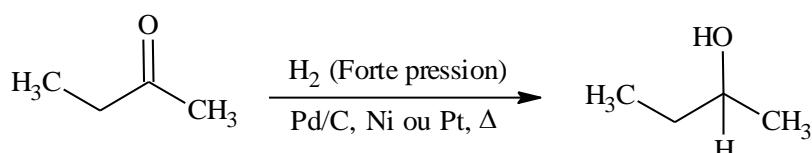


II.4. Réduction des aldéhydes et des cétones

Les hydrures métalliques sont capables de transformer les aldéhydes et cétones en alcools correspondants. LiAlH_4 est un réducteur puissant. Utilisé dans l'éther anhydre comme solvant, il réduit les cétones, aldéhydes, acides, esters, époxydes en alcools. Le NaBH_4 est un réducteur plus doux, donc plus sélectif : il ne réagit que sur les aldéhydes et cétones.

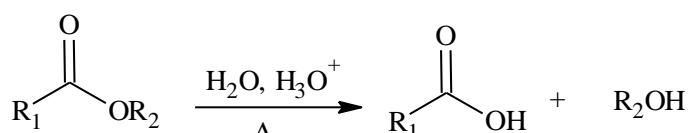


L'hydrogénéation catalytique est la méthode la plus pratique à grande échelle pour la préparation des alcools à partir des aldéhydes et cétones. La réaction nécessite des conditions opératoires énergétiques et se fait en présence de nickel de RANEY, de platine, ou de palladium.

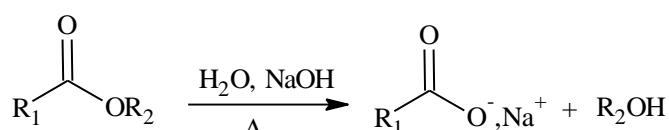


II.5. Hydrolyse (en milieu acide) et saponification (en milieu basique) des esters

L'hydrolyse des esters en milieu acide conduit à des acides carboxyliques et alcools

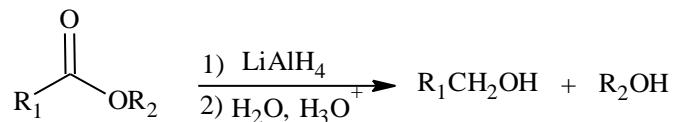


La saponification conduit aux sels d'acides et aux alcools



II.6. Réduction d'esters

LiAlH₄ est un réducteur puissant. Utilisé dans l'éther anhydre comme solvant, il réduit les cétones, aldéhydes, acides, esters, époxydes en alcools.



III-Réactivité des alcools

La structure des alcools permet de prévoir deux types de réactions :

- Celles qui se font avec la coupure de la liaison C-O
- Celles qui se font avec la coupure de la liaison O-H

III.1. Réactions avec coupure de la liaison O-H

La différence d'électronégativité entre les atomes d'hydrogène et d'oxygène dans la fonction OH fait que les alcools peuvent céder des protons : ceci leur confère un caractère acide.

La présence de doublets électroniques libres sur l'atome d'oxygène permet la protonation des alcools et leur donne ainsi un caractère basique. Les alcools, comme l'eau donc sont des composés amphotères.

Phénol + Alcools	C ₆ H ₅ OH	CH ₃ OH	CH ₃ CH ₂ OH	(CH ₃) ₃ COH
pKa	10.0	15.5	15.9	17.2

III.1.1. Réaction rédox avec un métal, formation des ions alcoolate

Le caractère acide des alcools s'observe par leurs réactions avec certains métaux tels que Na, K. des bases très fortes telles que NaNH₂, NaH.



III.1.2. Réactions acido-basiques avec un réactif de Grignard

Le caractère acide des alcools s'observe aussi avec les organométalliques tels que les organomagnésiens et les organolithiens.

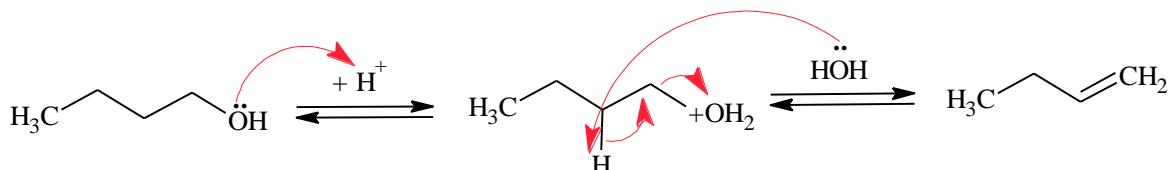


III.2. Réactions avec coupure de la liaison C-O

III.2.1. Déshydratation (réaction d'élimination)

Les alcools primaires, secondaires et tertiaires qui possèdent un proton en position α peuvent perdre une molécule d'eau pour conduire à des alcènes. La réaction est catalysée par les acides sulfurique, phosphorique et paratoluènesulfurique.

Les alcools primaires en présence de l'acide sulfurique concentré réagissent selon un mécanisme bimoléculaire E2.

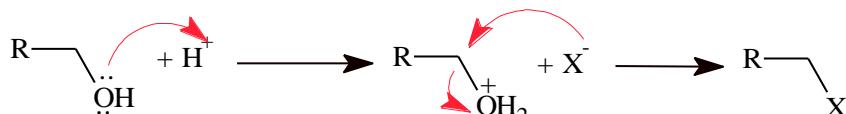


Les alcools secondaires et tertiaires en présence de l'acide sulfurique dilué réagissent suivant un mécanisme E1.

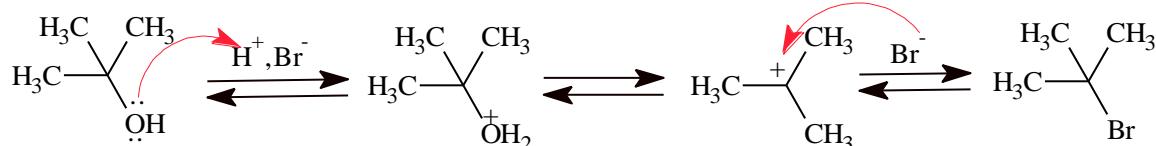
III.2.2. Réactions de substitution nucléophile

III.2.2.1. Formation de composés halogénés

Les alcools primaires simples réagissent avec les acides HI, HBr, HCl parfois en présence de $ZnCl_2$ comme catalyseur selon un mécanisme SN2.



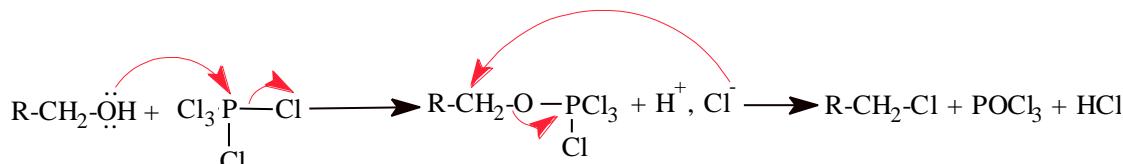
Les alcools secondaires et tertiaires réagissent également avec les hydracides pour conduire à des dérivés halogénés. La réaction se déroule selon un mécanisme SN1.



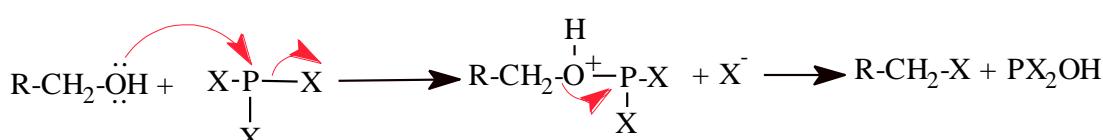
III.2.2.2. Réactions avec PCl_5 , PX_3 , $SOCl_2$

Les réactions des alcools avec PCl_5 , PX_3 , $SOCl_2$ construiront un ensemble de moyens d'accéder aux dérivés halogénés.

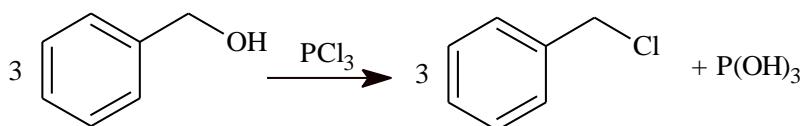
Avec PCl_5 : le pentachlorure de phosphore permet de préparer des dérivés chlorés à partir d'alcools primaires et secondaires.



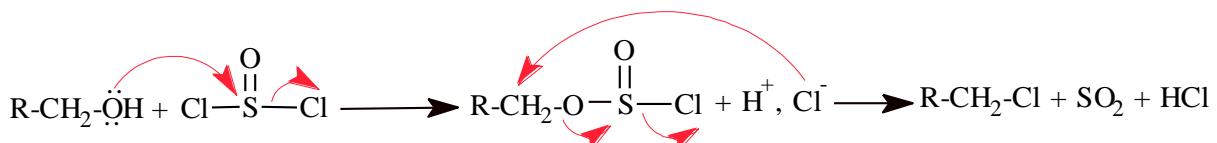
Avec PX_3 : le trihalogénure de phosphore, transforme les alcools primaires et secondaires en haloalcanes. Cette méthode a l'avantage de ne pas donner de produits de réarrangement.



Exemple



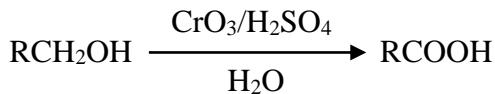
Avec SOCl_2 : le chlorure de thionyle, transforme aisément les alcools primaires et secondaires en chloroalcanes, sans produit de réarrangement. La réaction se déroule par simple chauffage d'un mélange d'alcool et de chlorure de thionyle et elle est plus efficace lorsqu'on ajoute une amine tertiaire telle que la triéthylamine qui va piéger l'acide chlorhydrique généré.



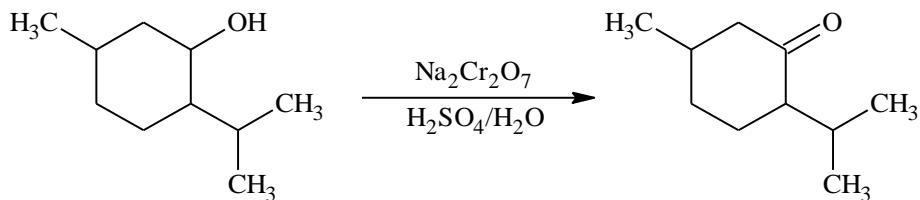
III.3. Réactions d'oxydation

III.3.1. Des alcools primaires en acides et des alcools secondaires en cétones

Les alcools primaires sont facilement oxydables en acides carboxyliques par les oxydants usuels tels que HNO_3 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ et l'acide chromique ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$) obtenu à partir de CrO_3 en solution aqueuse d'acide sulfurique (réactif de JONES).



Les alcools secondaires s'oxydent aisément en cétones. La méthode courante est l'oxydation chromique en milieu acide, en présence d'acétone (réactif de JONES) ou de pyridine (réactif de SARETT). Le KMnO_4 est également efficace pour ce type de réaction.

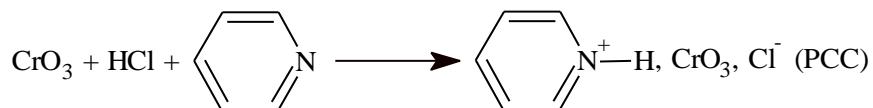


III.3.2. Des alcools primaires en aldéhydes

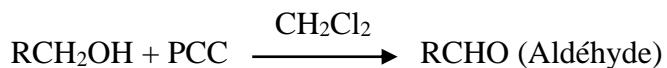
Les aldéhydes peuvent facilement être oxydés en acides carboxyliques. C'est pourquoi l'oxydation des alcools primaires en aldéhydes reste difficile à maîtriser avec les oxydants usuels. Cependant elle reste possible avec certains oxydants tels que le chlorochromate de pyridinium (PCC) et le tertiobutoxyde d'aluminium dans l'isopropanol.

Le PCC appelé également réactif de SARETT, obtenu en mélangeant l'anhydride chromique (CrO_3), l'acide chlorhydrique et la pyridine.

Préparation de l'oxydant



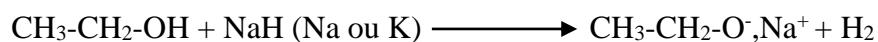
Réaction



III.4. Synthèse de Williamson ; formation d'éthers asymétriques

La réaction consiste à traiter un dérivé halogéné primaire par un alcoolat. Il s'agit d'une réaction de substitution nucléophile, en général, du type SN2. Elle est connue sous le nom de synthèse de WILLIAMSON.

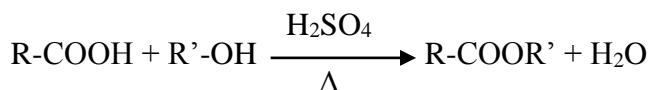
L'alcoolat est préparé par réaction d'un alcool en présence de Na, K ou NaH.



III.5. Estérfication de Fischer ; formation d'esters

La réaction d'estérfication est une suite d'équilibres. Elle sera déplacée vers la formation de l'ester :

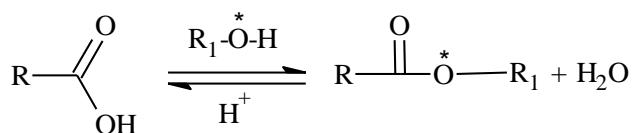
- En distillant au fur et à mesure l'eau formée
- En utilisant un excès d'alcool.



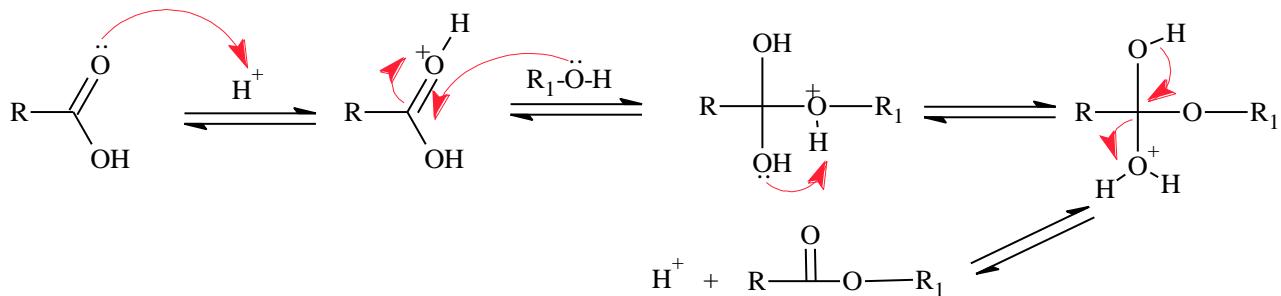
Mécanisme de l'estérfication des alcools primaires et secondaires :

Le marquage isotopique (^{18}O) de l'oxygène de l'alcool, suivi de l'analyse par spectrométrie de masse des produits, montre que cet atome se retrouve dans l'ester.

Réaction globale



Mécanisme



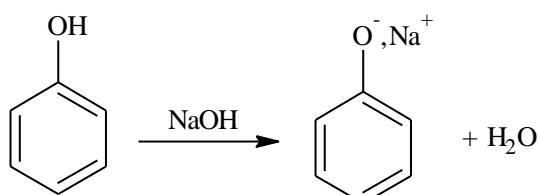
IV. Réactivité des phénols

IV.1. Réactions acido-basiques, formation d'ions phénolate

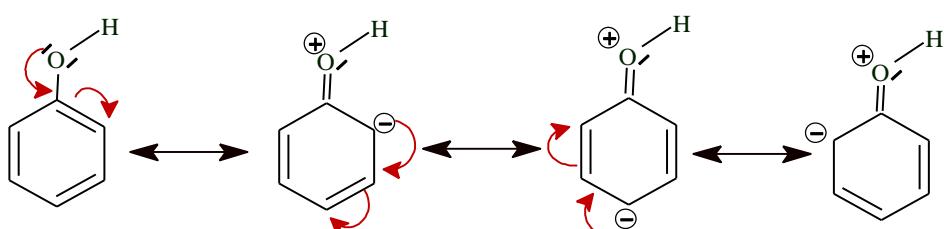
Les phénols sont des acides plus forts. Comparons les pK_a des couples phénol/phénolate et cyclohexanol/cyclohexanolate :

Couple	PhOH/PhO ⁻	C ₆ H ₁₁ OH/C ₆ H ₁₁ O ⁻
pKa	10	18

Le phénol est donc environ cent million de fois plus acide que le cyclohexanol. Il est déprotoné de façon quantitative par la soude ($pK\text{ OH}^-/\text{H}_2\text{O} = 14$) pour donner une solution de phénolate de sodium.



Les phénols sont beaucoup plus acides que les alcools. La charge négative dispersée dans le cycle, est mieux supportée par la structure et la stabilisation qui en résulte est à l'origine de la diminution de la basicité. Les formes mésomères du phénol sont les suivantes :



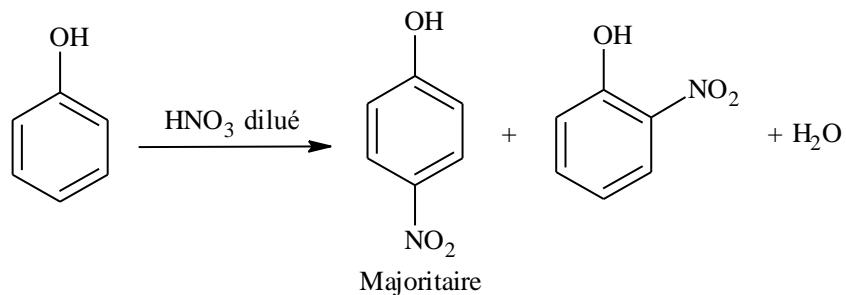
Les charges négatives apparaissent sur les atomes de carbone en position ortho et para. L'acidité est accrue par la présence de groupes attracteurs sur le cycle.

Par exemple l'acide picrique (2, 4, 6-trinitrophénol) est un acide quasiment fort pour lequel le pK_a du couple vaut 0,8.

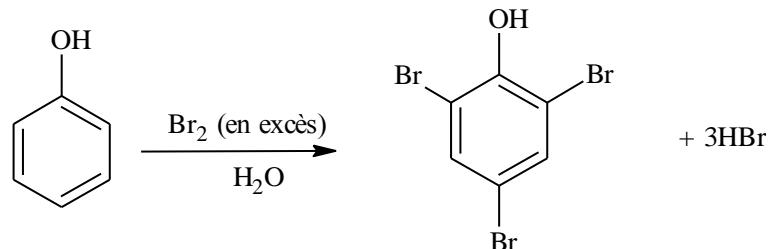
IV.2. Substitutions électrophiles aromatiques

Les formes mésomères de l'ion phénolates montrent que la substitution nucléophile se fait en positions ortho et para.

Nitration

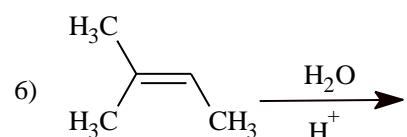
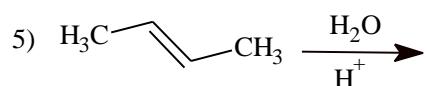
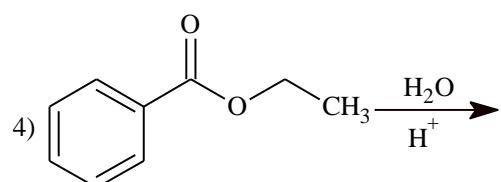
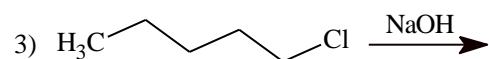
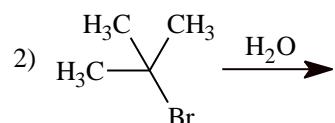
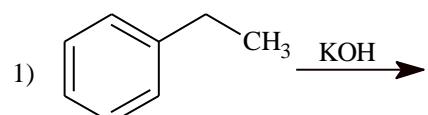


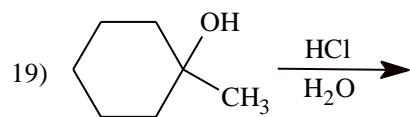
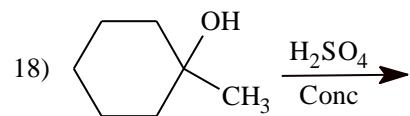
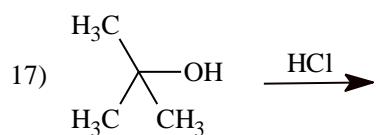
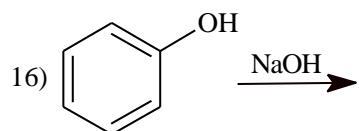
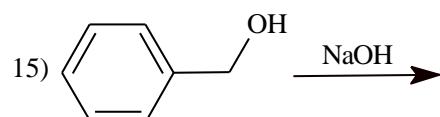
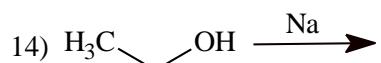
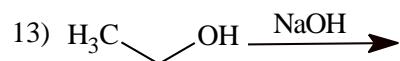
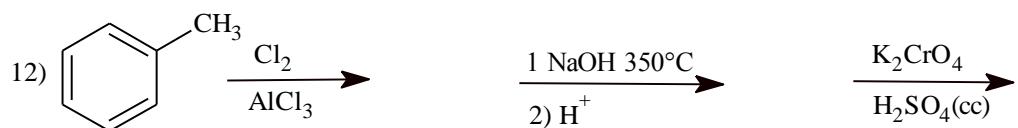
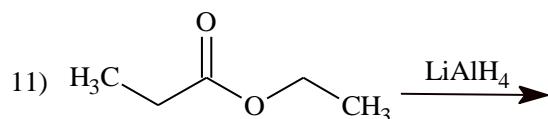
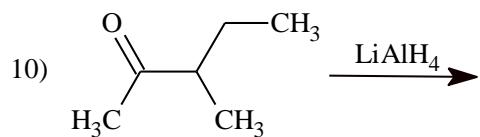
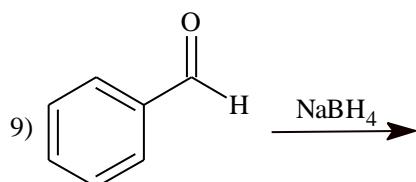
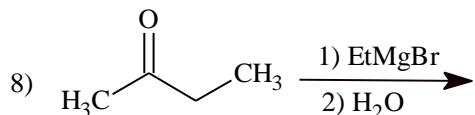
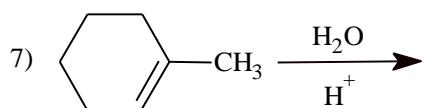
Bromation

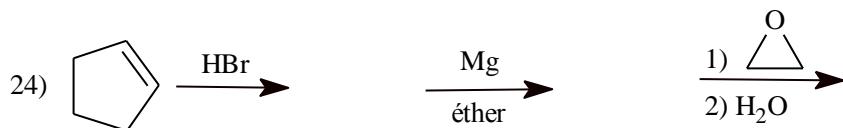
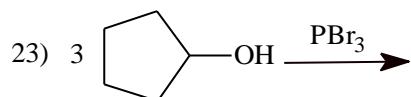
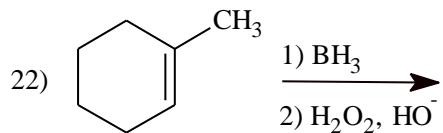
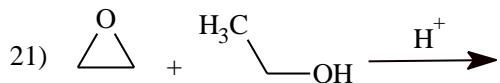
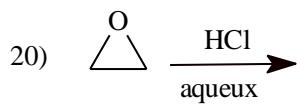


Exercices

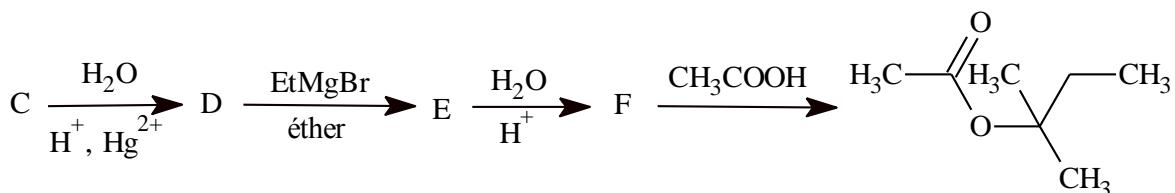
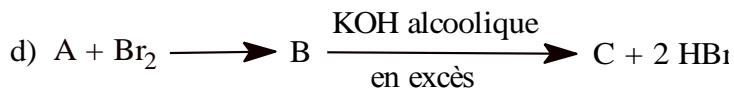
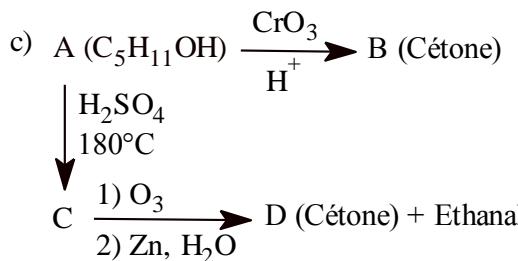
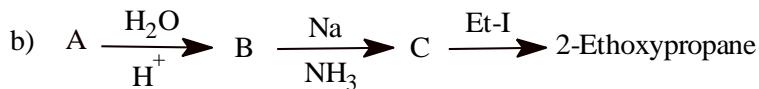
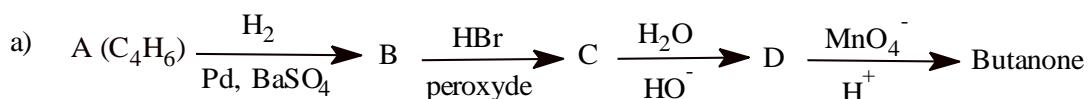
III-1. Compléter les réactions suivantes



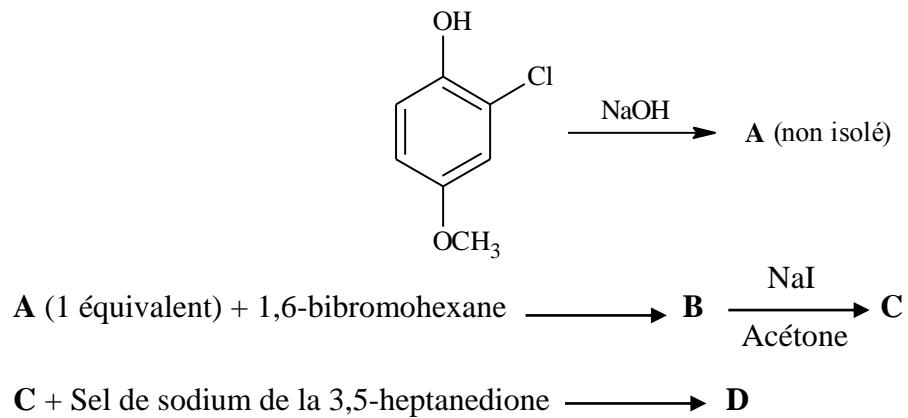




III-2. Compléter les séquences réactionnelles



III-3. Le composé (**D**) est obtenu par la suite de réactions suivantes.



Donner la structure de **A**, **B**, **C** et de l'Arildone (**D**).

Chapitre 6 : Les dérivés carbonylés

I. Structure. Propriétés physiques

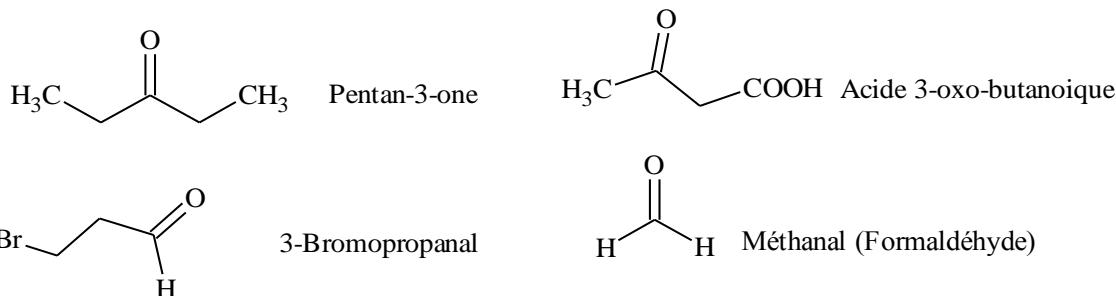
Les composés carbonylés ont le même groupe fonctionnel $C=O$, appelé groupe carbonyle,



Ces composés sont de la forme : $R'—C=O—R$; ou R et R' représentent des groupements alkyles, alkènyles ($R-CH=CH-$) ou alkynyles ($R-C\equiv C-$), ou un atome d'hydrogène.

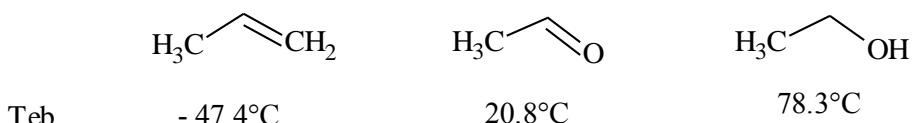
Lorsque R et/ou R' est un H, ce dérivé carbonylé est un aldéhyde. Lorsque R et R' sont tous deux des groupements alkyles, alkènyles ou alkynyles, le dérivé carbonylé est une cétone.

I.1. Nomenclature



I.2. Propriétés physiques

Les dérivés carbonylés sont des composés polaires, mais ne présentent pas de liaisons intermoléculaires fortes comme les liaisons hydrogène. Les températures d'ébullition sont plus élevées que celles des hydrocarbures correspondants ou des éthers et faibles par rapport aux alcools de même poids moléculaire.



Les aldéhydes et cétones de bas poids moléculaires sont solubles dans l'eau. Les autres le sont dans les solvants organiques usuels.

Composé	Point de fusion °C	Point d'ébullition °C	densité
Formaldéhyde	-	-21	0.815
Acétaldéhyde	-125	21	0.795
Propionaldéhyde	-81	49	0.796
Butyraldéhyde	-96	75	0.817
Benzaldéhyde	-26	179	1.044
Acétone	-94	56	0.789
Méthyléthylcétone	-87	80	0.805
Cyclopentanone	-51	130	0.948
Cyclohexanone	-47	155	0.947
Acétophénone	20	202	1.03

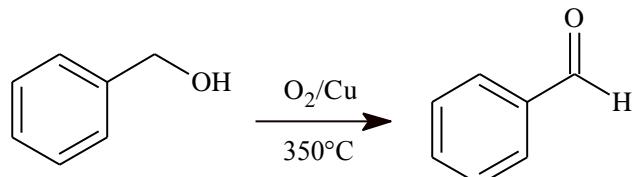
2. Méthodes de préparation

2.1. Préparation des aldéhydes

2.1.1. Oxydation des alcools primaires : (Voir chapitre 5)

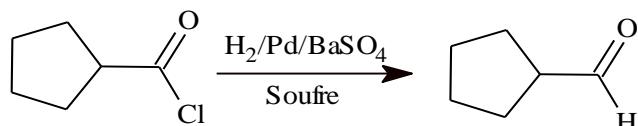


La transformation d'un alcool primaire en aldéhyde peut être réalisée également en faisant passer les vapeurs d'alcools sur du cuivre.



2.1.2. Réduction des dérivés d'acides carboxyliques

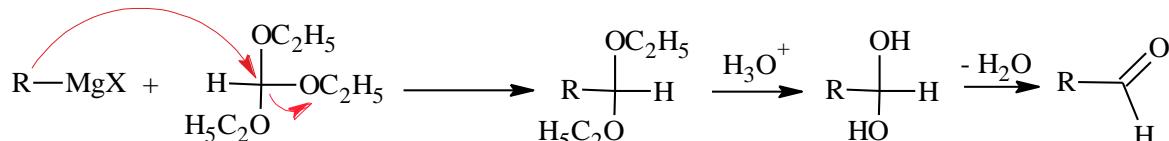
La réduction des chlorures d'acides en aldéhydes se fait par hydrogénéation catalytique (réduction de ROSEN MUND). Le catalyseur est généralement le palladium (Pd) porté sur du sulfate de baryum et partiellement désactivé par le soufre, pour éviter la réduction ultérieure de l'aldéhyde.



2.1.3. Réactions des organométalliques

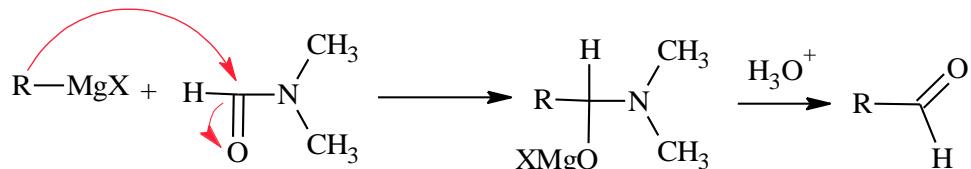
2.1.3.1. Avec l'orthoformiate d'éthyle

Les organomagnésiens réagissent sur l'orthoformiate d'éthyle selon une réaction de substitution nucléophile. L'hydrolyse des intermédiaires obtenus conduit à des aldéhydes.

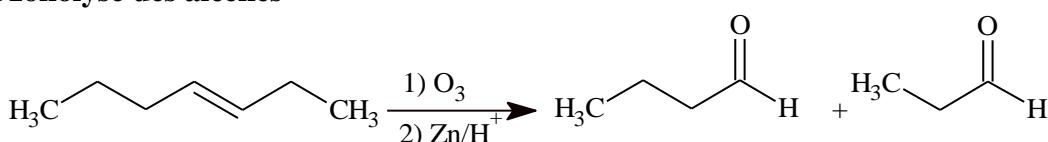


2.1.3.2. Avec le N,N-Diméthylformamide

L'addition d'un organomagnésien ou d'un organolithien à la N,N-diméthylformamide conduit à un intermédiaire stable. L'hydrolyse acide ultérieure conduit à l'aldéhyde.



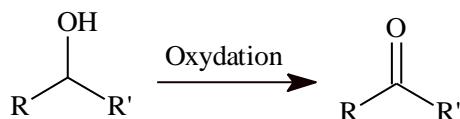
2.1.4. Ozonolyse des alcènes



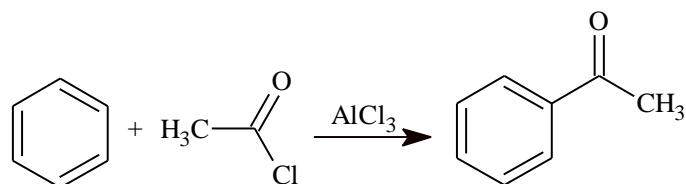
2.2. Préparation des cétones

2.2.1. Oxydation des alcools secondaires

Les alcools secondaires sont facilement oxydés en cétones avec une variété d'oxydants. Les cétones résultantes sont résistantes à une oxydation ultérieure. Par conséquent, il n'y a pas de précautions particulières à prendre.

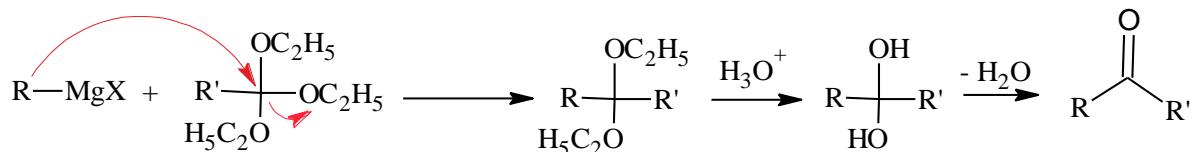


2.2.2. Acylation de FRIEDEL-GRAFTS



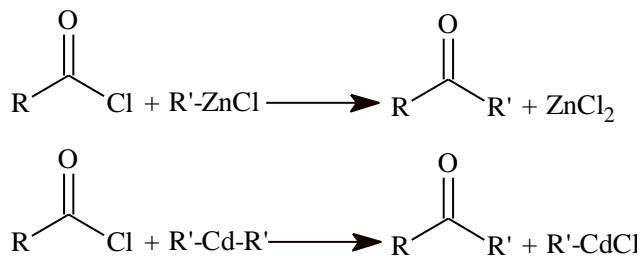
2.2.3. Réactions des organométalliques

2.2.3.1. Avec les dérivés de l'orthoformiate d'éthyle

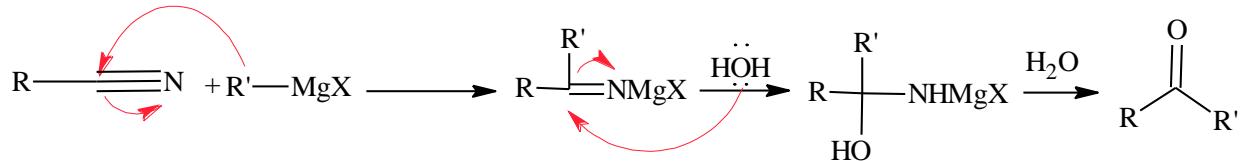


2.2.3.2. Avec les chlorures d'acides

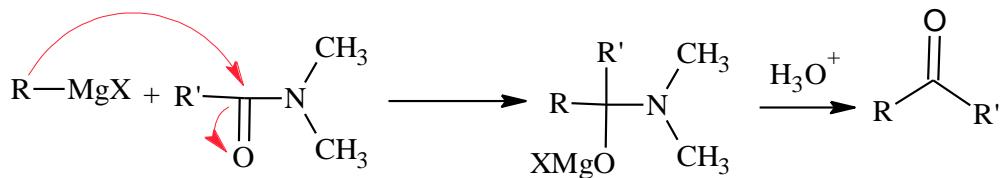
Les organocadmiens ou les organozinciques s'additionnent aux chlorures d'acides et conduisent à des cétones. Inertes vis-à-vis de ces dérivés organométalliques.



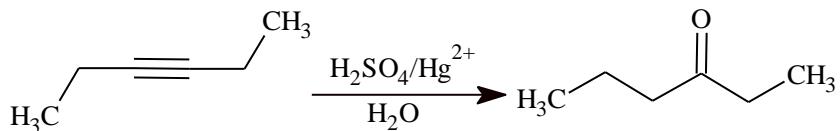
2.2.3.3. Avec les nitriles



2.2.3.4. Avec un amide tertiaire

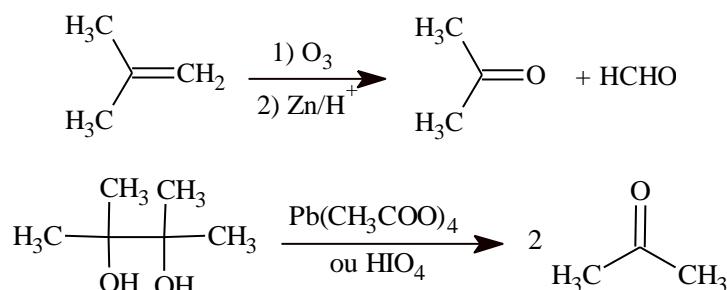


2.2.4. Hydratation des alcynes



2.2.5. Coupe oxydante des alcènes et des 1,2-diols

Les alcènes convenablement substitués sont transformés en cétones par l'ozone en milieu réducteur alors que les 1,2-diols le sont par action du tetracétate de plomb ou de l'acide périodique.

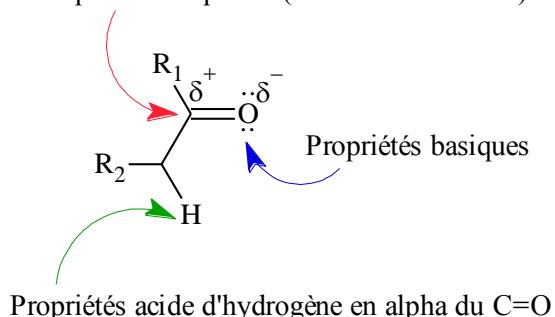


3. Réactivité des dérivés carbonylés

Trois sites particuliers :

- Le carbone du carbonyle présente une charge partielle positive, il sera donc sensible aux **attaques des nucléophiles**.
- Les doublets de l'oxygène sont basiques et pourront donc être facilement **protonés**.
- L'hydrogène en α du carbonyle est **acide**.

Attaques nucléophiles (réactions d'addition)

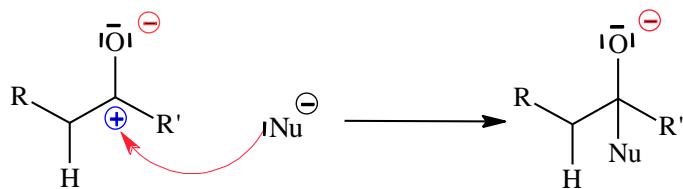


3.1. Additions nucléophiles

Il s'agit de la fixation d'une structure nucléophile sur le carbone, avec fixation de l'électrophile associé (souvent H^+) sur l'oxygène. Deux mécanismes essentiels :

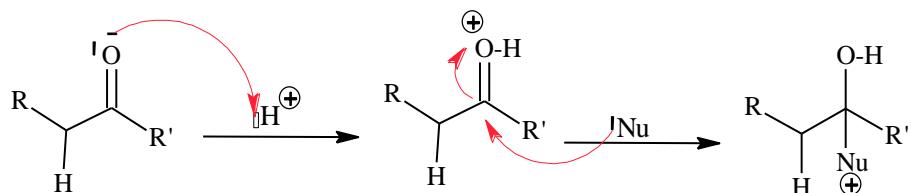
- **Catalyse basique**

Cette réaction se fait dans un milieu basique. Le nucléophile attaque le premier, puis la protonation se fait généralement lors de l'hydrolyse du composé d'addition obtenu :



- **Catalyse acide**

La réaction se fait en présence d'acides forts ou d'acides faibles pouvant créer des liaisons hydrogène, tels que les acides carboxyliques (il s'agit donc de la catalyse acide généralisée)



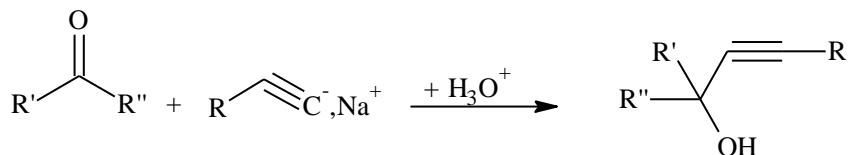
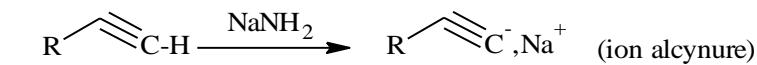
Nu^{\oplus} est stabilisé généralement en perdant un de ses protons.

Exemples des additions nucléophiles sur les dérivés carbonylés

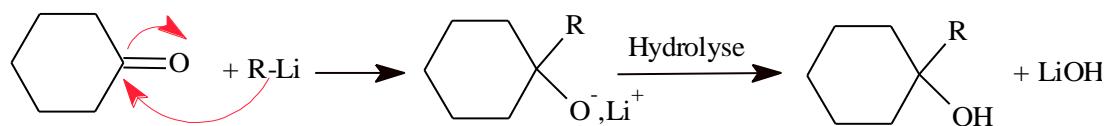
a) Addition de carbanions

Les carbanions les plus faciles à obtenir sont les organométalliques, dont font également partie les ions alcynures.

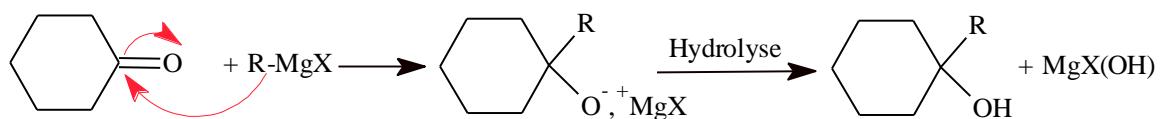
- **Alcynures**



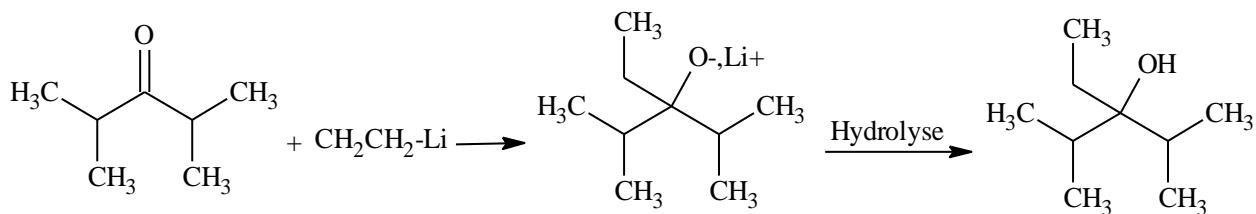
- **Les organolithiens**



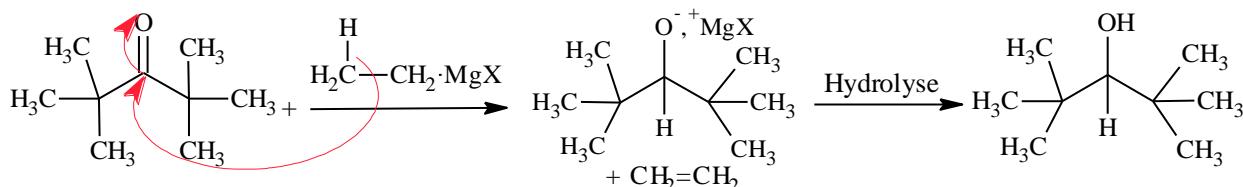
- **Les organomagnésiens**



Lorsque les molécules sont encombrées, le comportement des divers organométalliques diffèrent : les organolithiens réagissent selon la norme indiquée plus haut, alors que les organomagnésiens donneront généralement une réduction des dérivés carbonylés encombrés :

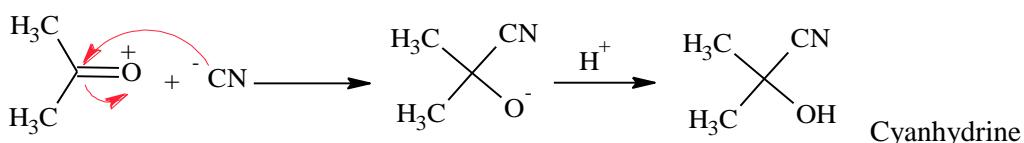


Mais :



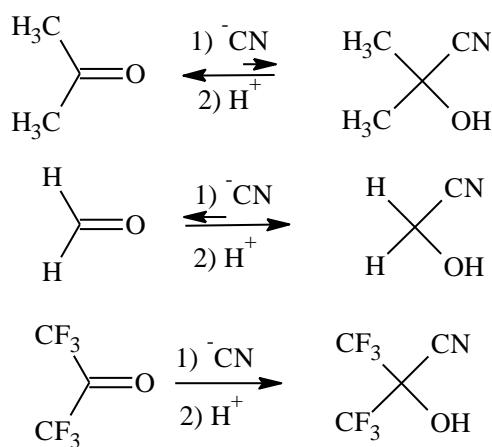
- **L'ion cyanure**

Le cyanure d'hydrogène (ou acide cyanhydrique) $\text{H} - \text{C} \equiv \text{N}$ s'additionne sur le groupe carbonyle en donnant une cyanhydrine.

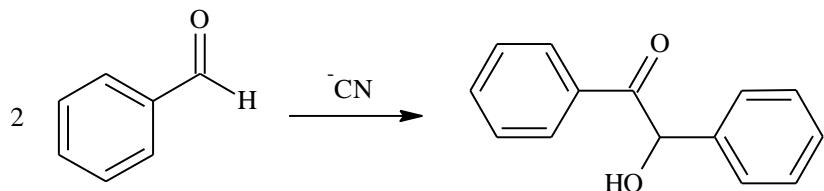


L'étude de l'addition nucléophile de cette réaction peut nous permettre de constater quelques remarques générales :

- Le dérivé carbonylé sera plus sensible à l'addition nucléophile lorsque le carbone fonctionnel est en déficit d'électrons (règle générale) : donc les aldéhydes, qui subissent moins d'effets donneurs que les cétones, seront plus réactifs qu'elles. Le méthanal est le plus sensible de tous. Si le carbonyle est substitué par des groupements à effet attracteur, ils seront encore plus réactifs.
- d'autre part, la diminution de l'angle de liaison lors de la réaction d'addition (de 120° à 109°) va augmenter la contrainte d'autant plus que les groupements fixés sur le carbonyle sont gros. Cela donne une plus grande stabilité aux produits d'addition obtenus à partir des aldéhydes :

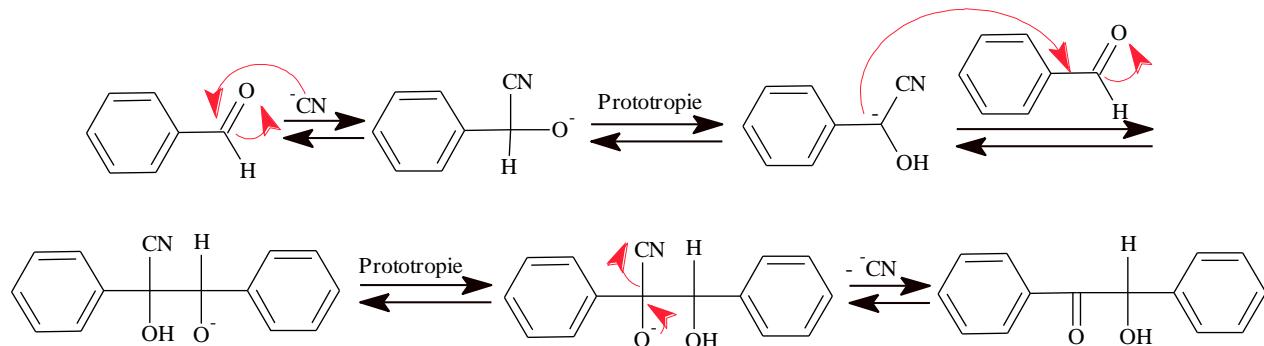


Exemple : Condensation benzoïne



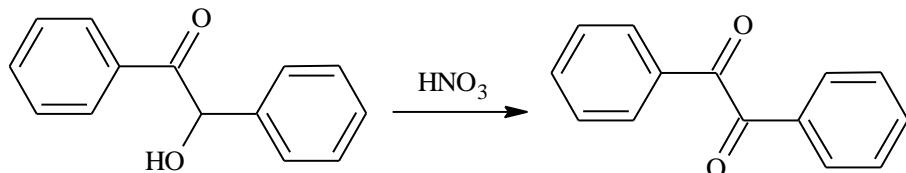
Cette réaction ne s'effectue qu'avec les aldéhydes aromatiques, car le substituant du carbonyle (cycle aromatique), est capable de stabiliser les anions

Mécanisme

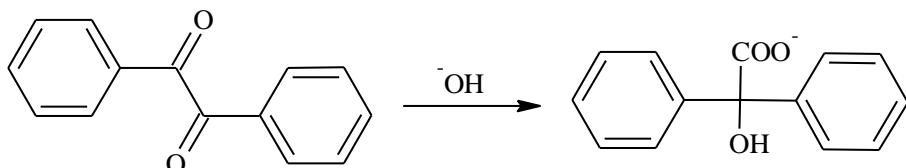


Cette réaction est à contrôle thermodynamique. Il s'agit d'un équilibre qui est déplacé vers la formation du composé le plus stable qui est la benzoïne.

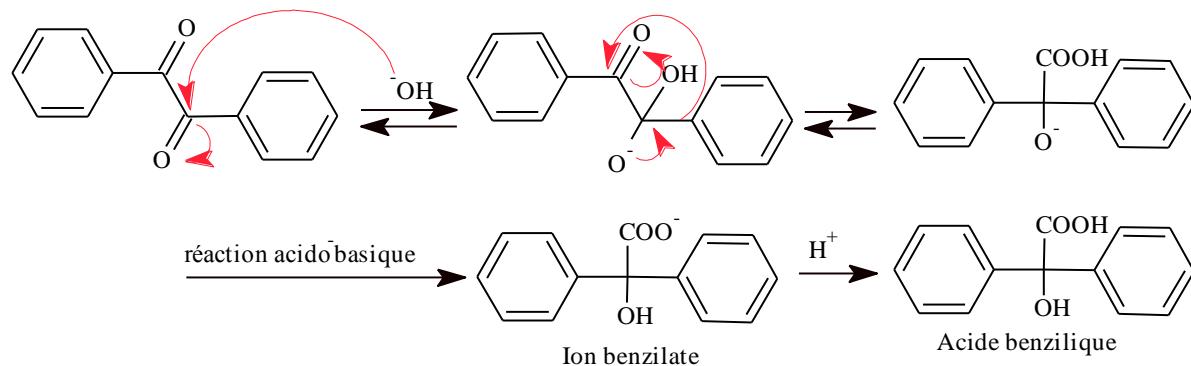
La benzoïne est facilement oxydée par l'acide nitrique concentré en benzile :



Le benzile subit en milieu basique la transposition "benzilique", qui est une transposition anionique.

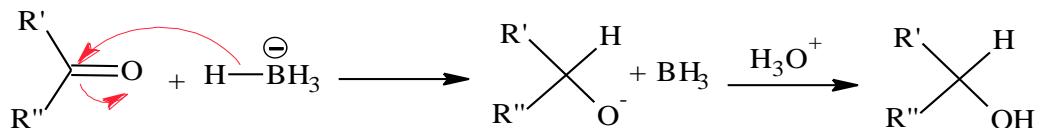


Mécanisme



b) Addition d'ions hydrure : réactions de réduction

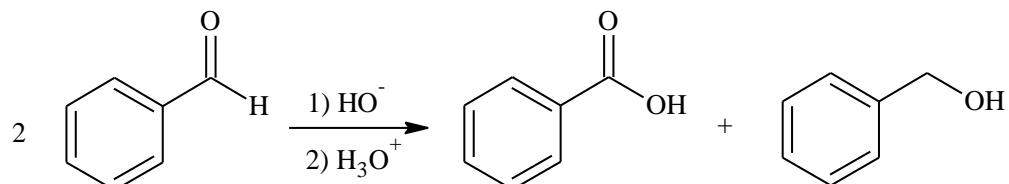
L'hydrure de sodium NaH est un composé ionique de la forme Na^+, H^- . Il est considéré comme nucléophile moyen, mais c'est aussi une base très forte (anion petit et très chargé). Sa basicité va le rendre inefficace pour qu'il puisse s'additionner au groupement carbonyle (en effet, il arrachera plus facilement les H en α de CO). Son caractère basique diminue et son caractère nucléophile augmente quand il sert de ligand dans certains complexes de l'aluminium ou du bore, qui sont beaucoup plus volumineux : la charge négative n'est plus concentrée en un seul endroit de l'espace. Ce sont le tétrahydruroborate de sodium (NaBH_4) et le tétrahydruroaluminat de lithium (LiAlH_4) bien plus réactif :



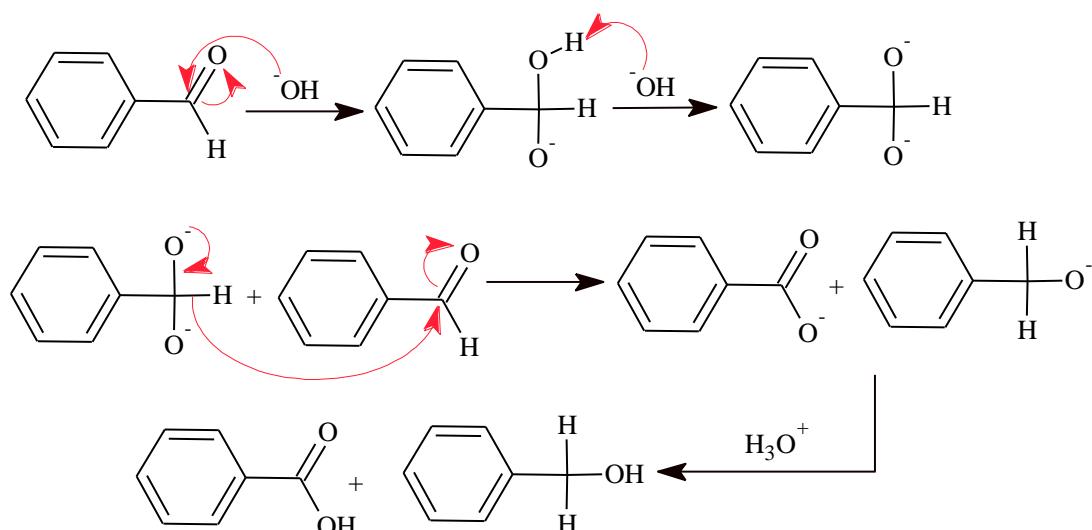
Les acides et dérivés d'acide ne sont pas réduits par NaBH_4 , mais le sont par LiAlH_4 . Le premier est donc le réactif de choix pour la réduction exclusive des fonctions carbonyles.

Cas particulier : Réaction de Cannizzaro

Cette réaction se produit en milieu OH^- lorsque le carbone en α du carbonyle ne porte pas d'hydrogène : le benzaldéhyde

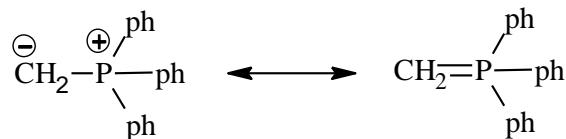


OH^- ne peut jouer son rôle de base (arrache normalement un H en α du CO pour donner un énolate) et se comporte comme nucléophile :

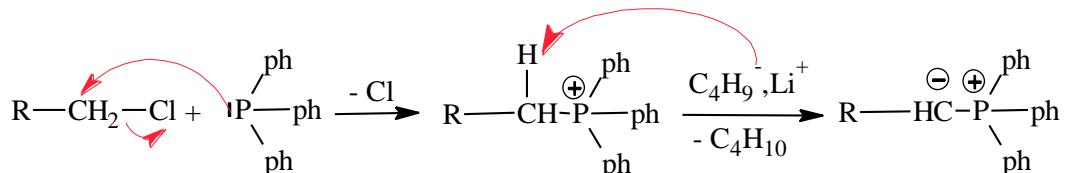


c) Réaction de Wittig :

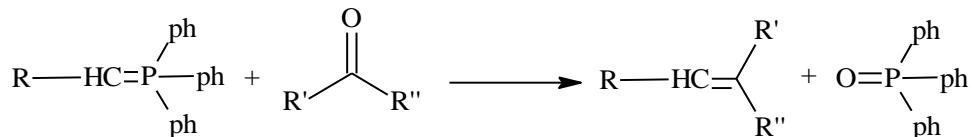
Il s'agit de la réaction d'un ylure de phosphore sur un dérivé carbonylé (exemple : le méthylure de triphénylphosphonium) :



Synthèse de L'ylure :



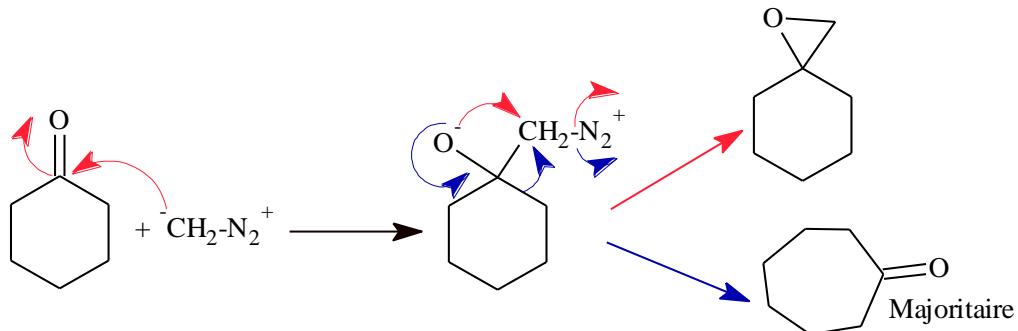
La triphénylphosphine, nucléophile, substitue l'halogène d'un dérivé halogéné, puis une base très forte arrache un H en α de P pour donner L'ylure :



Les alcènes obtenus sont "généralement E" (les moins encombrés)

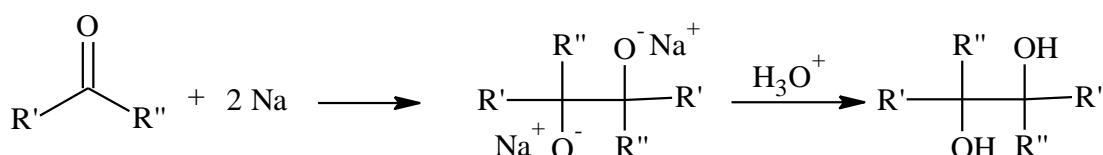
d) Réaction avec d'autres ylures

Le diazométhane donne généralement des "augmentations" de taille de cycle. Il y a insertion de CH_2 à côté du $\text{C}=\text{O}$.



e) Réduction par les métaux

Les métaux fortement réducteurs peuvent, en milieu aprotique, dupliquer simultanément la cétone pour donner des diols :



Le zinc en milieu acide réduit les dérivés carbonylés en alcane (voir CLEMMENSEN).

f) Condensation des composés carbonylés avec les composés du type R-NH₂

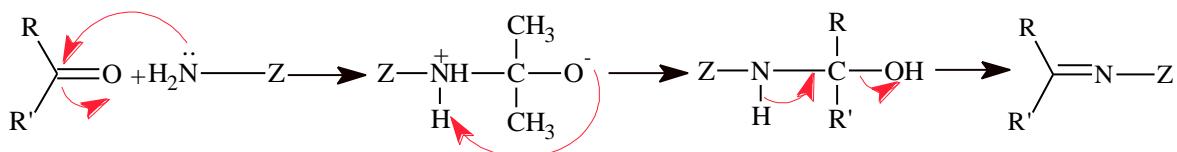
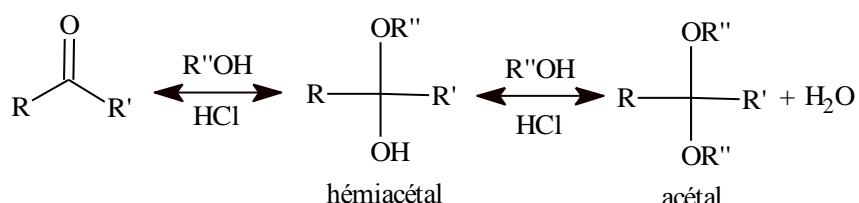


Tableau des dérivés azotés des composés carbonylés

Formule du dérivé de l'ammoniac	Nom	Formule du dérivé carbonylé	Nom
NH ₂ OH	hydroxylamine		Oxime
NH ₂ -NH ₂	hydrazine		hydrazone
NH ₂ -NH-Φ	phénylhydrazine		phénylhydrazone
	2,4-dinitrophényl Hydrazine (DNPH)		DNP hydrazone
R-NH ₂	Amine primaire		imine

g) addition d'alcools – formation d'acétals

Par chauffage avec un alcool, en présence de HCl anhydre, les aldéhydes et les cétones se transforment en **hemiacétals** puis en **acétals**.

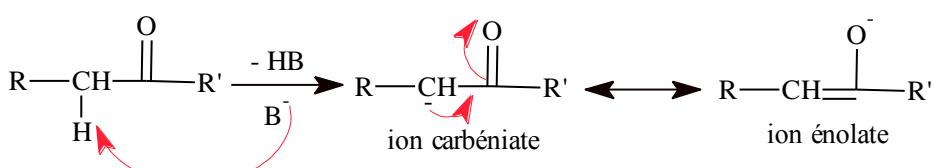


La réaction est réversible et les acétals s'hydrolysent facilement en aldéhyde ou cétone, et alcool, et sont de ce fait utilisés pour la protection de la fonction carbonyle.

3.2. Mobilité des protons en α du carbonyle :

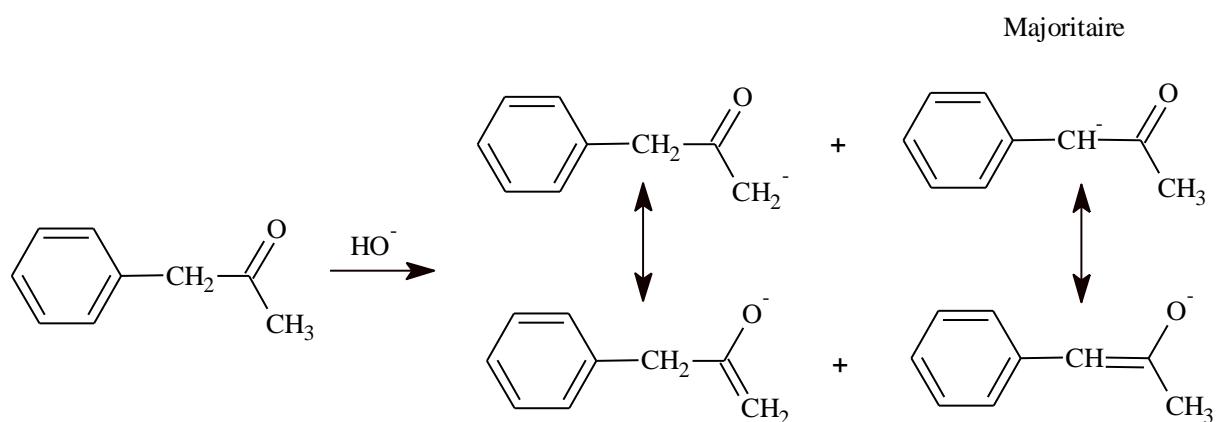
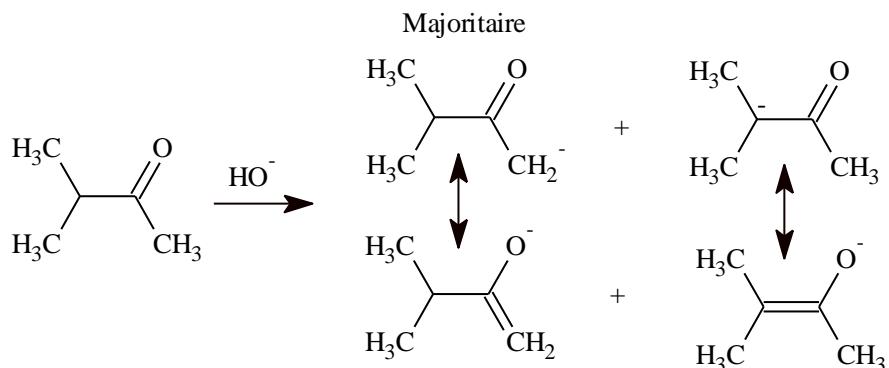
- *Catalyse basique*

Il s'agit ici d'étudier l'action de la base sur le dérivé carbonylé :

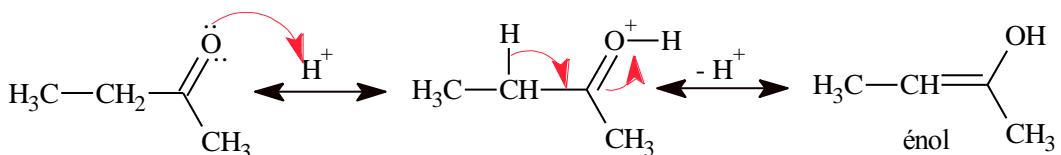


Régiosélectivité de la formation de L'énolate

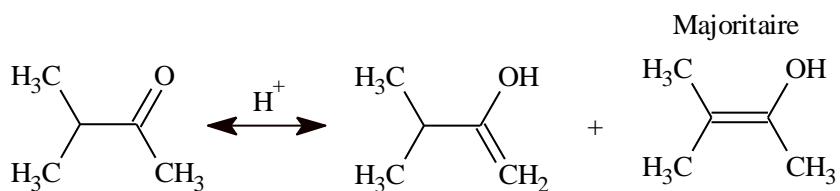
Dans le cas des cétones dissymétriques en présence de bases telles que OH^- ou EtO^- , on obtient majoritairement le carbéniate le plus stable, c.à.d. le moins substitué par des groupements donneurs :



- **Catalyse acide**

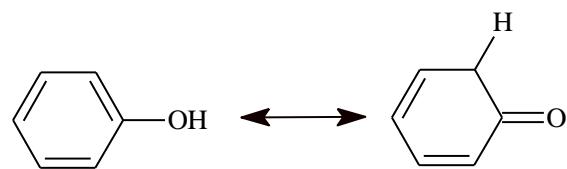


L'énol qui se forme est celui qui possède la double liaison $\text{C} = \text{C}$ la plus stable. Ainsi, dans L'exemple précédent, le composé majoritaire est :



Les énols les plus stables sont donc ceux qui dérivent des cétones.

Les phénols sont des énols très stables (rôle de L'aromaticité) :



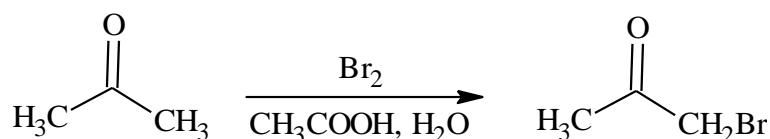
Cet équilibre s'appelle l'équilibre (ou tautomérie) cétoénolique. On le nomme plus généralement prototropie (déplacement équilibré d'un proton).

Exemple de réaction au voisinage de carbonyle

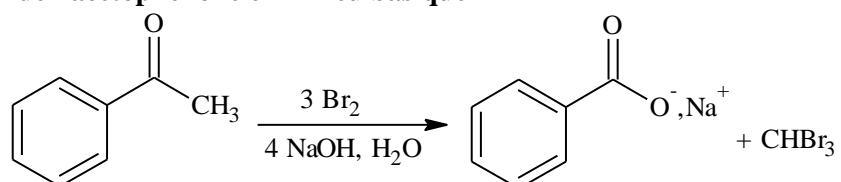
a) Halogénéation

Les aldéhydes et cétones subissent une halogénéation en position α de la fonction carbonyle. La réaction est catalysée par les acides et les bases. Le degré d'halogénéation dépend de la nature du catalyseur : sous catalyse acide la réaction s'arrête au stade de la monohalogénéation, alors que la catalyse basique à la polyhalogénéation.

- Halogénéation en milieu acide

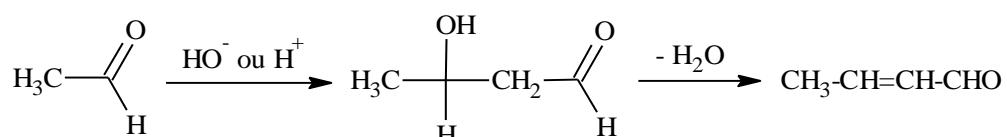


- Halogénéation de l'acétophénone en milieu basique



b) Condensation aldolique (cétolique)

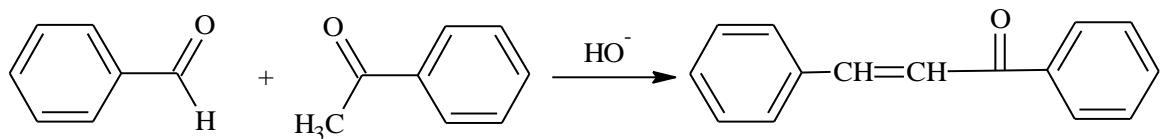
Les aldéhydes se transforment facilement en β -hydroxy-aldéhydes ou aldols, par condensation sur eux même, en milieu acide ou basique : c'est la réaction d'aldolisation ou condensation aldolique. Les aldols subissent facilement une déshydratation, appelée crotonisation, pour conduire à des aldéhydes α,β -insaturés.



Les cétones subissent, aussi bien en milieu acide qu'en milieu basique, bien que plus difficilement, la réaction de cétolisation.

L'aldolisation mixte est largement réalisée entre un aldéhyde aromatique et une cétone. Elle est appelée condensation de SCHMIDT-CLAISEN.

Réaction croisée entre le benzaldéhyde et l'acétophénone

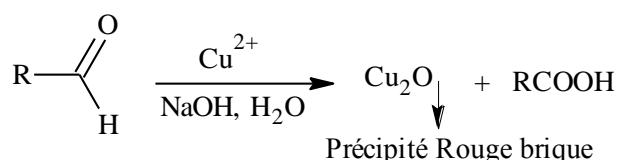


Réactions d'oxydation des carbonyles

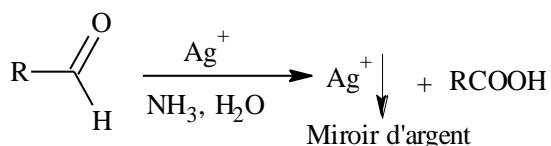
Les aldéhydes sont facilement oxydés en acides carboxyliques correspondants. Les agents oxydants couramment utilisés au laboratoire sont KMnO_4 et $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

L'oxydation facile des aldéhydes est mise à profit pour la détection de cette fonction essentiellement par les tests de FEHLING et de TOLLENS.

En effet le test de FEHLING dans lequel l'oxydant est l'ion cuivrique qui, en milieu basique, donne un précipité rouge, en présence d'une fonction aldéhyde.



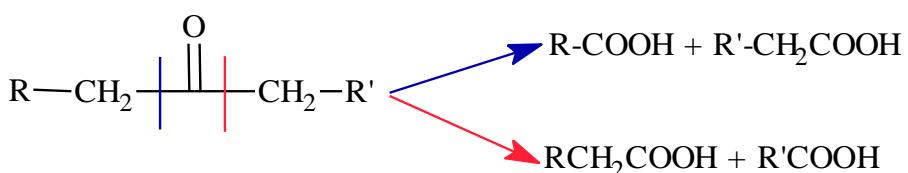
Le test de TOLLENS est une solution ammoniacale d'ions argentiques qui provoquent l'apparition d'un miroir d'argent en présence d'un aldéhyde.



L'oxydation des cétones est beaucoup plus difficile. Elle se déroule dans des conditions assez rigoureuses, en milieu acide ou basique (KMnO_4 concentré, à chaud et en milieu acide, anhydride chromique CrO_3 , acide nitrique...).

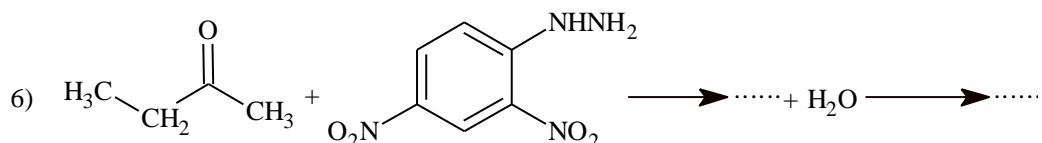
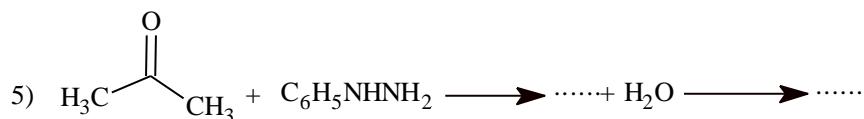
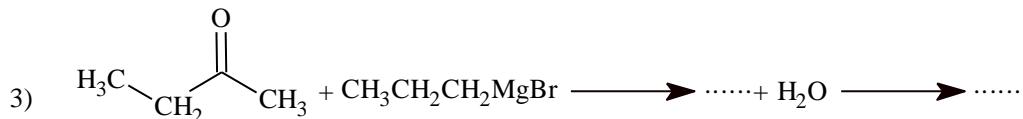
Cette oxydation entraîne la coupure de la chaîne carbonée entre le groupement carbonyle et l'un des 2 carbones en α , avec formation de **2 acides**. La coupure peut en général se produire d'un côté ou de l'autre du carbonyle, de sorte que l'on obtient le plus souvent un mélange d'acides (4 au maximum, si la cétone est dissymétrique).

Exemple



Exercices

IV-1. Compléter les réactions suivantes :



IV-2. Le traitement de la 6-méthylhept-5-én-2-one, par l'acide chlorhydrique conduit à un composé A.

- Quelle est la formule développée de A

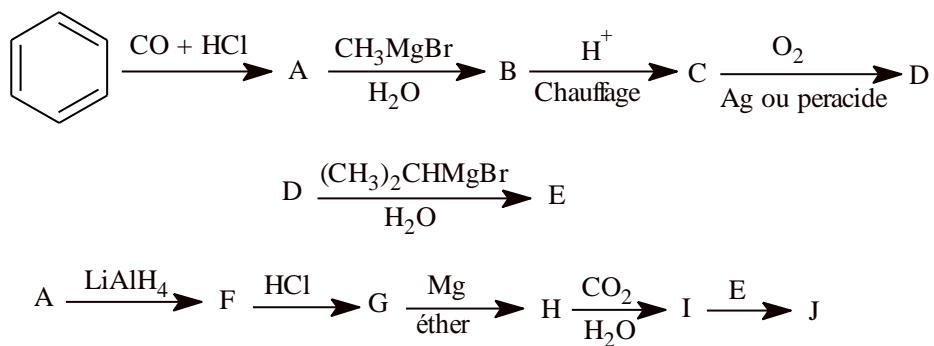
On transforme totalement A en composé organomagnésien. Par chauffage à reflux du produit, on provoque diverses réactions intramoléculaires ou intermoléculaires. Après hydrolyse et extraction, on isole, par distillation, trois composée, B, C et D.

- B présente une bande d'absorption intense en IR, à 1715 cm^{-1} ; sa masse molaire est égale à 128 g/mol. Indiquer sa structure et son mode de formation.

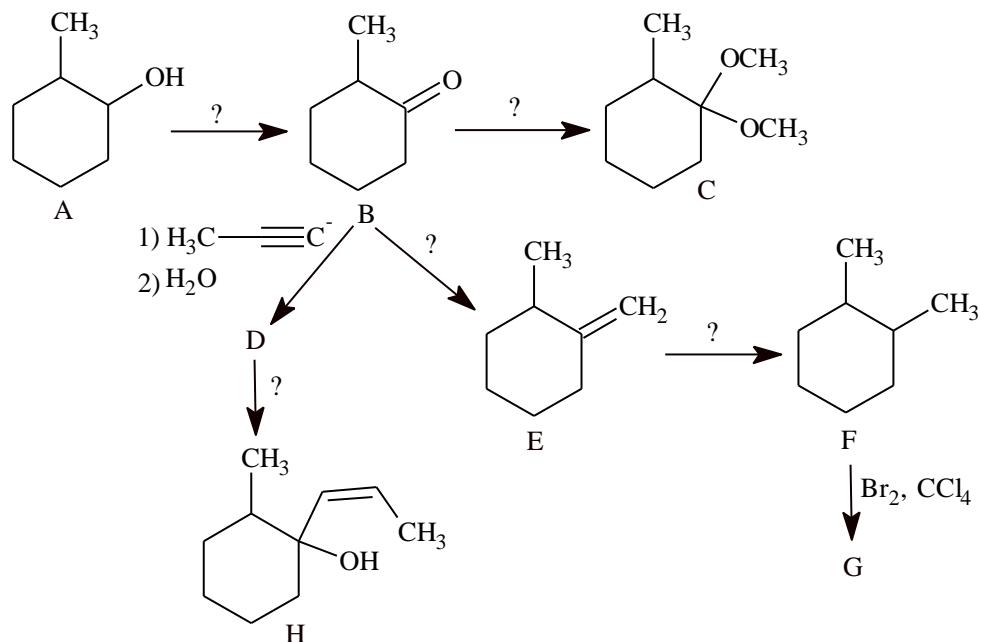
- C chauffé en milieu acide conduit au triméthyl-1,5,5-cyclopentène. Quelle est la structure de C ? justifier sa formation.

- D chauffé en milieu acide, forme E dont l'ozonolyse conduit à la 3,3-diméthyl octane-2,7-dione et au 2-méthylpentanal. Expliquer ces réactions et la structure de D.

IV-3. Remplacer les lettres par la formule des composés qu'elles représentent



IV-4. Compléter le schéma suivant



IV-5.

Afin de synthétiser le fénofibrate, on traite le toluène par le chlore en présence de chlorure d'aluminium anhydre pour obtenir A (majoritaire). L'oxydation de A (KMnO_4/H^+) suivie par un traitement avec le chlorure de thionyle donne B.

B, mis en présence avec du phénol en utilisant le chlorure d'aluminium anhydre donne C (composé majoritaire).

Le 2 - méthylpropanoate d'éthyle traité par le chlore donne D.

On condense C et D en présence de potasse pour obtenir E.

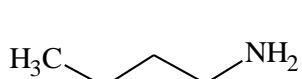
E, traité par la potasse à chaud et après hydrolyse donne F.

F est traité par l'isopropanol en milieu acide pour donner le fénofibrate.

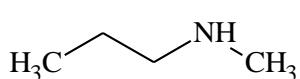
Chapitre 7 : Les amines

1. Nomenclature

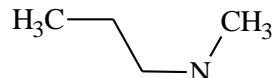
Les amines sont des hydrocarbures qui résultent de la substitution d'un, deux ou trois atomes d'hydrogène de l'ammoniac par un, deux ou trois radicaux aliphatiques, alicycliques ou aromatiques. Suivant le nombre de radicaux, on distingue des amines primaires, secondaires et tertiaires.



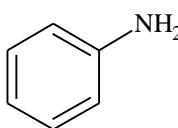
Butanamine
(Amine 1^{aire})



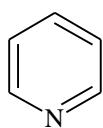
N-méthylpropanamine
(Amine 2^{aire})



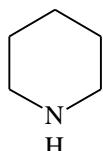
N,N-diméthylpropanamine
(Amine 3^{aire})



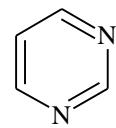
Aniline



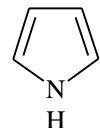
Pyridine



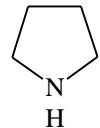
Piperidine



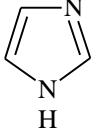
Pyrimidine



Pyrrole



Pyrrolidine



Imidazole

2. Propriétés physiques

Point d'ébullition et solubilité dans l'eau

La liaison N-H étant polarisée, les amines primaires et secondaires peuvent établir des liaisons hydrogène. Ces liaisons sont moins fortes que dans les alcools. Les points d'ébullition sont alors plus élevés que ceux des hydrocarbures de même masse moléculaire mais moins élevée que ceux des alcools correspondants.

Des liaisons hydrogène se forment également entre les amines et l'eau et facilitent leur solubilité et surtout celles ayant moins de 6 carbones.

Toutes les amines sont caractérisées par une odeur désagréable.

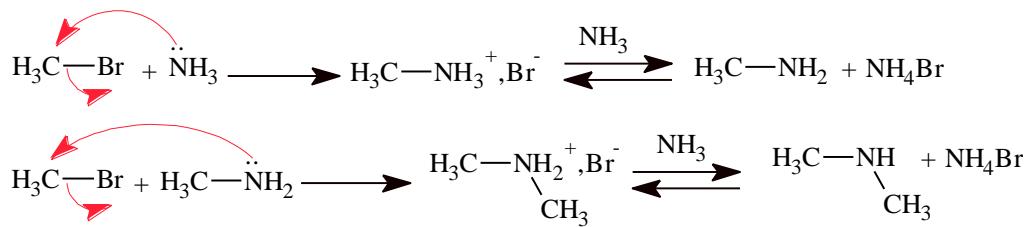
Composé	CH ₃ CH ₃	CH ₃ OH	CH ₃ NH ₂	CH ₃ CH ₂ CH ₃	CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ CH ₂ NH ₂
MM (g)	30	32	31	44	46	45
Teb (°C)	-88.6	65	-6.0	-42	78.5	16.6

2. Méthodes de préparation :

2.1. Alkylation de l'ammoniac

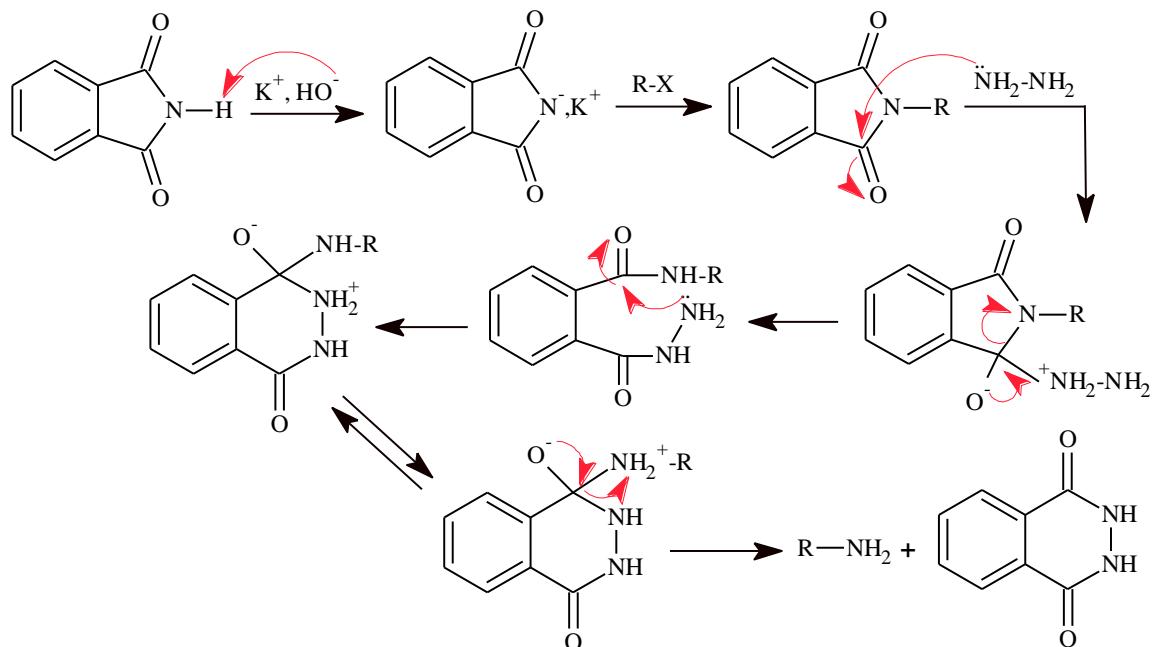
L'atome d'azote de l'ammoniac est nucléophile. Il réagit par conséquent sur un halogénoalcane pour conduire à une amine primaire qui à son tour peut réagir pour donner une amine secondaire et ainsi de suite.

Cette réaction est peu utilisée car elle est difficile à contrôler et elle conduit, en fait, à un mélange d'amines primaires, secondaires, tertiaires et des sels d'ammonium quaternaires.



2.2. Synthèse de GABRIEL

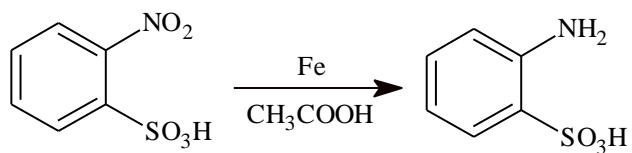
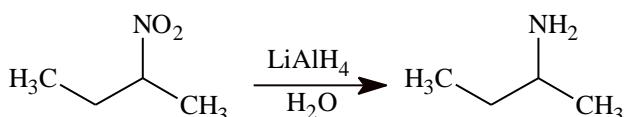
Le phthalimide de potassium obtenu par réaction de KOH sur le phthalimide est un bon nucléophile capable de réagir sur un dérivé halogéné. Le produit résultant se décompose par l'action de l'hydrazine pour libérer une amine primaire.



2.3. Réactions de réduction :

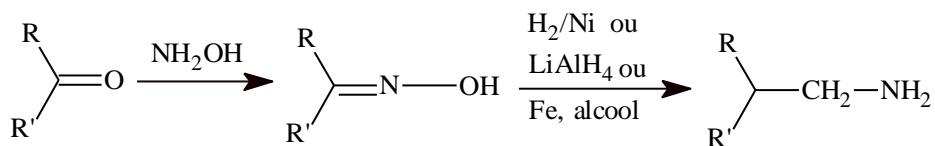
2.3.1. Réduction des dérivés nitrés

Les dérivés nitrés sont réduits en amines primaires à l'aide de l'hydrogène en présence de nickel ou de palladium, d'un métal (fer, étain, zinc) en milieu acide acétique ou acide chlorhydrique ou à l'aide de l'hydrure de lithium aluminium LiAlH₄.

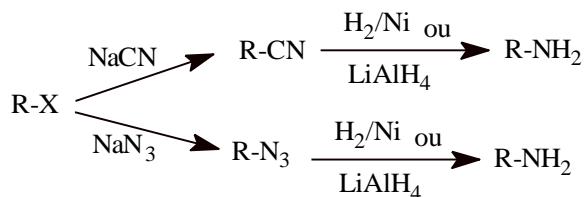


2.3.2. Réduction des oximes

Les oximes, facilement accessibles par la réaction de l'hydroxylamine sur un dérivé carbonylé, sont réduites à l'aide d'hydrogène en présence de Nickel, LiAlH_4 ou de sodium en solution dans l'alcool.

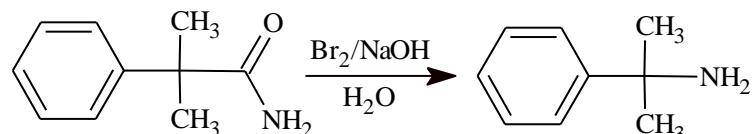


2.3.3. Réduction des nitriles et azotures d'alkyle :

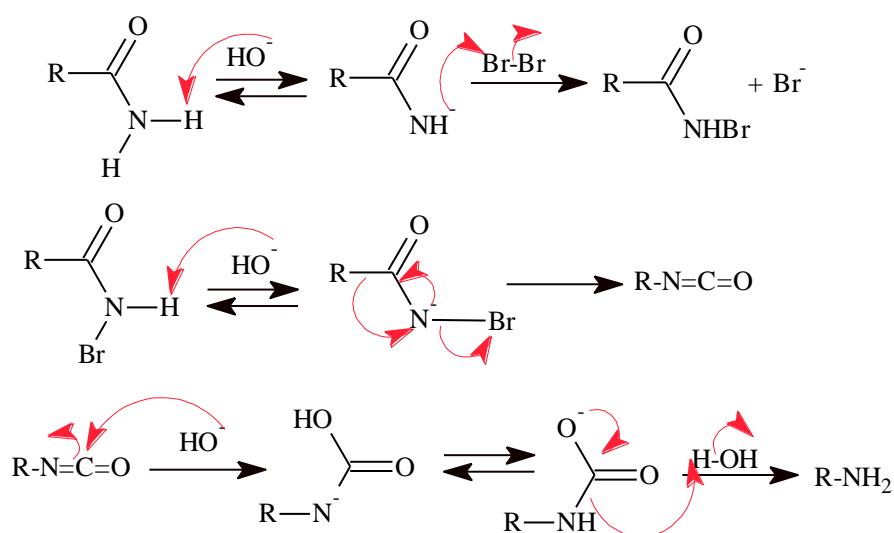


2.4. Dégradation d'HOFMANN

La dégradation d'HOFMANN est une méthode de conversion des amides non substitués en amines primaires en passant par des intermédiaires N-halogénés. La réaction consiste à traiter l'amide par le brome en milieu basique.



Mécanisme de la dégradation d'Hofmann

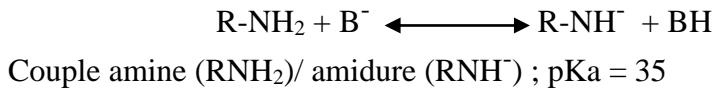


3. Propriétés chimiques

3.1. Caractère acido-basique

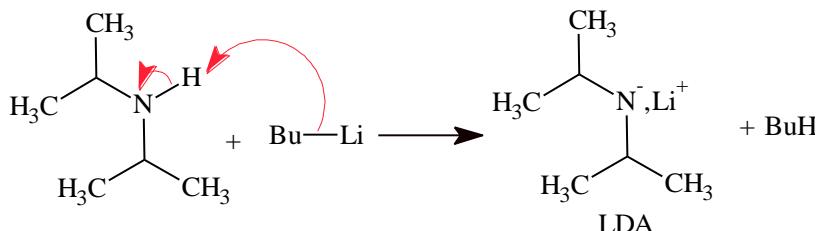
La polarité de la liaison N-H confère un caractère acide aux amines : Ce sont des acides faibles. La présence d'un doublet électronique sur l'azote permet la protonation des amines : Ce sont des bases faibles. Comme l'eau et les alcools, les amines sont des composés amphotères.

L'acidité des amines est observée par la réaction avec des métaux alcalins tels que le sodium ou le lithium ou les organométalliques fortement basiques tels que les organolithiens. On obtient des amidures métalliques qui sont des bases fortes.



Les bases susceptibles de déprotonner une amine en sa base conjuguée (ion amidure) sont des bases fortes de $\text{pK}_a > 35$.

Le **diisopropylamidure de lithium** (LDA) est une base très utilisée en synthèse organique, elle est formée à partir de la diisopropylamine.

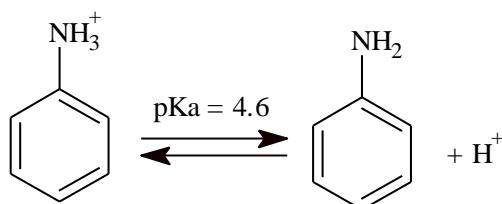


La basicité des amines se retrouve dans leur réaction avec les acides minéraux pour produire des sels d'ammonium.



La basicité augmente avec la classe de l'amine à cause de l'effet inductif donneur des groupes alkyle. Dans le cas des amines tertiaires, l'encombrement stérique autour du doublet de l'atome d'azote et la solvatation difficile de l'ammonium quaternaire diminuent leur pouvoir basique.

L'aniline a un pK_a de 4,6 qui montre plutôt un caractère acide de l'ion anilinium : le doublet de la fonction amine est conjugué (engagé dans une résonance) avec le noyau aromatique :



3.2. Alkylation par les dérivés halogénés

Une amine, par son doublet libre, est un nucléophile. Elle réagit sur un dérivé halogéné et peut donc être alkylée.

Pour éviter la polyalkylation, on utilise un excès d'amine par rapport à l'halogénoalcane.



Lorsque le dérivé halogéné est en excès on obtient un ammonium quaternaire

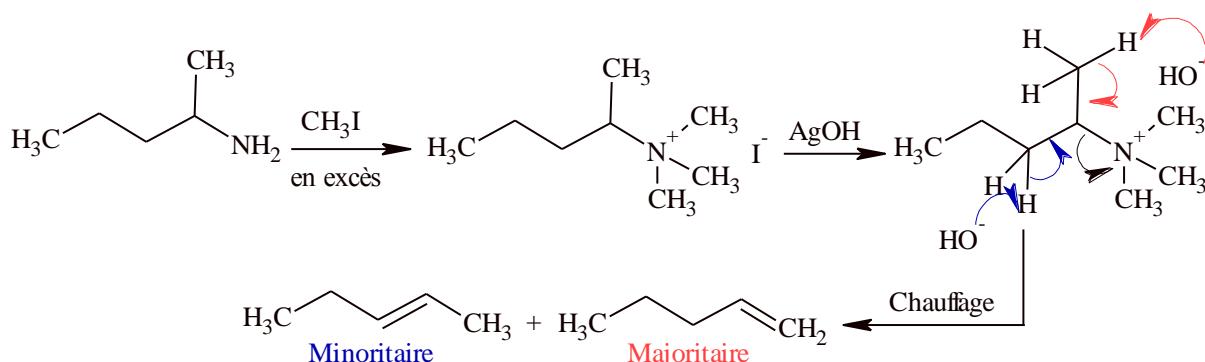
Exemple d'une réaction d'alkylation : élimination d'Hofmann

Le bromure de triméthyléthylammonium se transforme en hydroxyde de triméthyléthylammonium en présence d' AgOH avec précipitation de bromure d'argent.

En chauffant l'hydroxyde d'ammonium, il s'effectue une réaction de β -élimination avec la triéthylamine comme groupe partant et la formation d'alcène : c'est l'élimination de Hofmann.

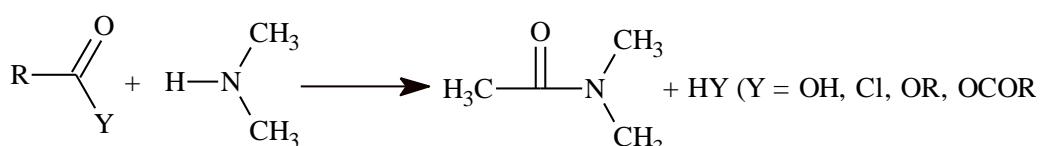
L'élimination de Hofmann, contrairement aux autres éliminations E2, conduit majoritairement à l'alcène le moins substitué : anti-Saytsev. Le nucléofuge est une amine tertiaire très encombrée, et le plus facile pour l'ion hydroxyle est d'arracher un proton sur le carbone le moins substitué :

Mécanisme



3.3. Réaction d'acylation

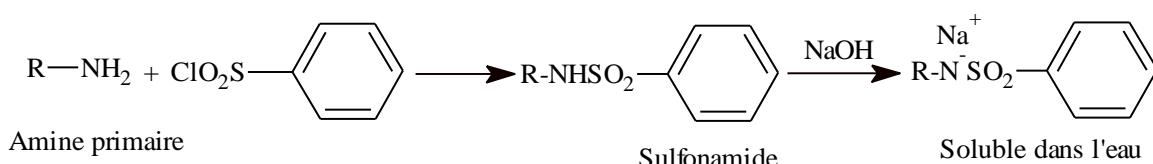
Les amines primaires et secondaires réagissent avec les acides carboxyliques, les esters, les chlorures d'acides et les anhydrides d'acides et conduisent aux amides secondaires ou tertiaires. L'acylation est plus facile avec les chlorures d'acides ou les anhydrides d'acides.

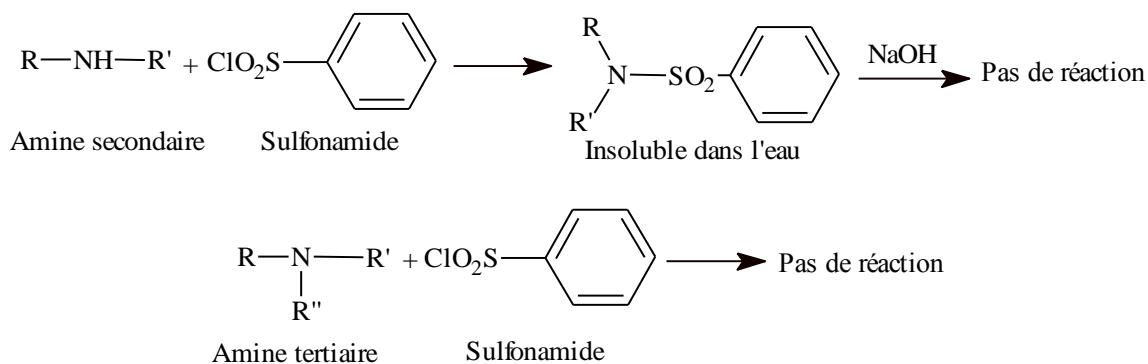


3.4. Réaction de sulfonylation – Test de HINSBERG

Les amines primaires et secondaires réagissent avec le chlorure de benzènesulfonyle pour donner les sulfonamides.

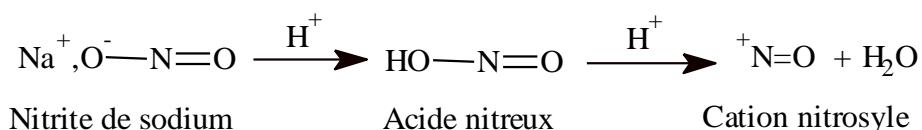
Les sulfonamides obtenus à partir d'amines primaires, possédant un hydrogène acide et ils sont solubles en milieu alcalin (KOH ou NaOH). Par contre les sulfonamides obtenus à partir d'amines secondaires précipitent et les amines tertiaires ne réagissent pas avec le chlorure de benzènesulfonyle. Ces réactions sont à la base du test de HINSBERG qui permet de distinguer les trois classes d'amines.





3.5. Action de l'acide nitreux

L'acide nitreux, généré in-situ à partir du nitrite de sodium (NaNO_2) et d'un acide fort (HCl), par protonation et déshydratation forme l'ion nitrosonium (ou nitrosyle) NO^+ qui est attaqué par une amine.

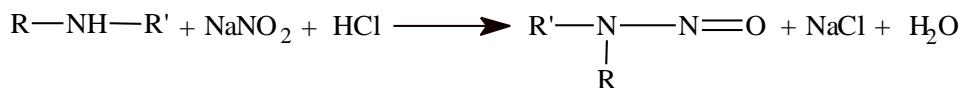


L'action des amines sur l'acide nitreux est spécifique de la classe d'amine.

Les amines primaires réagissent pour donner un cation diazonium.

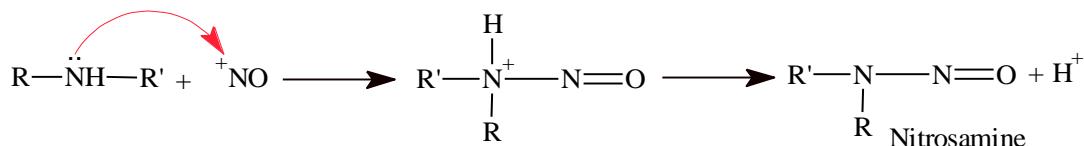
Les amines secondaires réagissent pour donner des nitrosamines.

Les amines tertiaires ne réagissent pas.

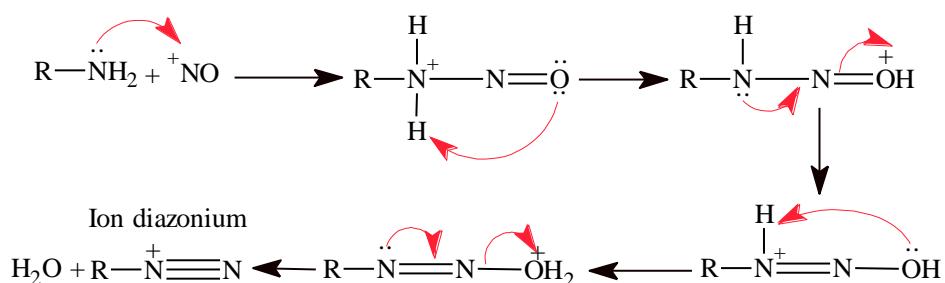


Mécanisme

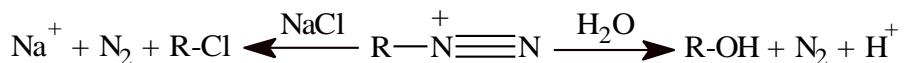
Passage d'une amine secondaire à une nitrosamine :



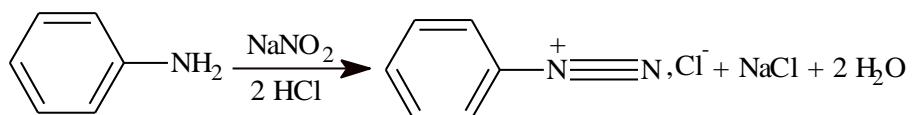
Passage d'une amine primaire à un cation diazonium :



L'ion alkyldiazonium, très instable, réagit sur tout nucléophile présent dans la solution en éliminant du gaz diazote (N_2) Par exemple, avec l'eau il se forme un alcool primaire tandis qu'un sel d'halogénure donne un halogénoalcane primaire.



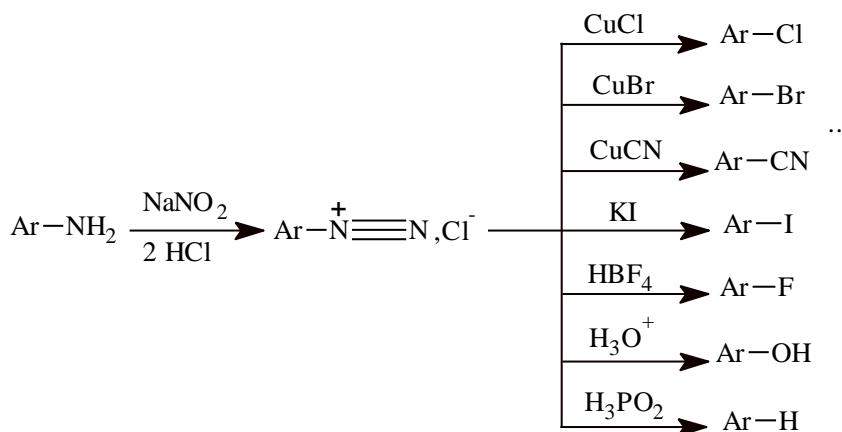
Les amines aromatiques réagissent comme les amines primaires et se transforment en sels de diazonium aromatiques stables et isolables.



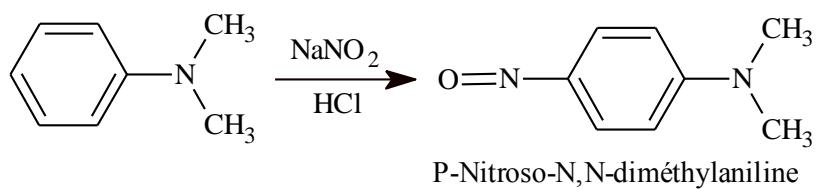
Le sel de diazonium se produit à des températures comprises entre 0°C et 5°C et peut subir une multitude de réactions.

Il peut être transformé en dérivés chloré par $CuCl$, bromé par $CuBr$ ou en cyanure par $CuCN$ (ce sont les réactions de SANDMEYER).

Réaction d'un sel de diazonium aromatique



Avec les amines tertiaires, la réaction n'est intéressante que si l'amine est aromatique. On observe alors une réaction de nitrosation en position para si celle-ci est libre ; si non en position ortho.



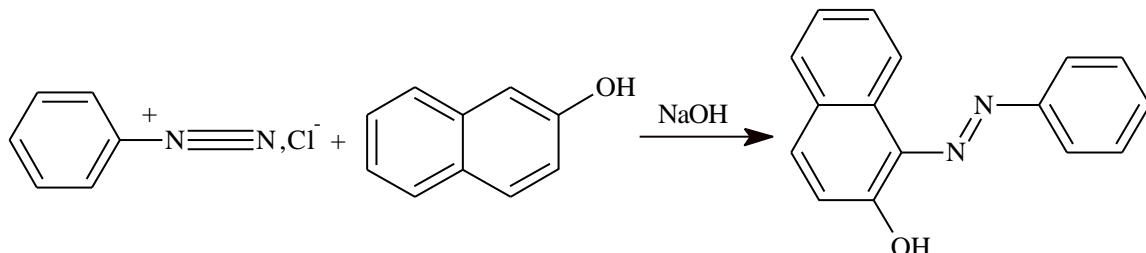
Réaction de couplage azoïque :

Les azoïques sont des composés organiques caractérisés par la présence du groupe fonctionnel *azo*- ($-N=N-$) unissant deux radicaux alkyle ou aryle identiques ou non (azoïques symétriques et dissymétriques). Le groupe *azo*- peut être répété dans une même molécule : on a affaire à des disazoïques, des trisazoïques et plus généralement à des polysazoïques.

Exemple de réaction de couplage azoïque : préparation de phényl-azo- β -naphtol

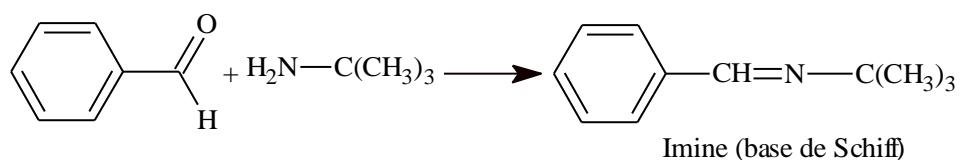
Dans un premier temps, on fabrique à partir d'aniline l'ion diazonium correspondant par réaction avec le nitrite de sodium (voir ci-dessus).

Dans une deuxième étape, on fait réagir l'ion diazonium sur le beta-naphtol : c'est la réaction de couplage (ou copulation).

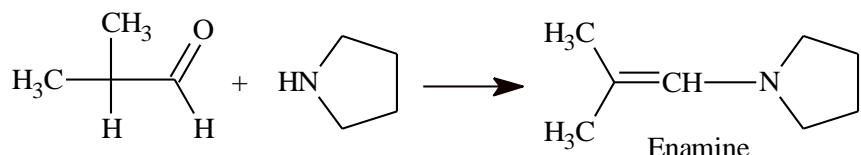


3.6. Réactions avec les aldéhydes et cétones

Les amines primaires s'additionnent au carbonyle des aldéhydes et cétones pour donner, dans une première étape, des α -hydroxylamines ou carbinolamines qui se déshydratent spontanément, et surtout en milieu acide, pour fournir finalement des imines appelées bases de SCHIFF.



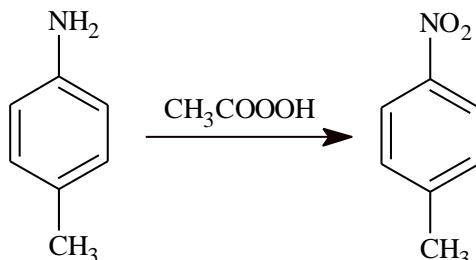
Les dérivés carbonylés qui possèdent au moins un hydrogène en position α - réagissent avec les amines secondaires et conduisent, après déshydratation aux énamines.



3.7. Réaction d'oxydation

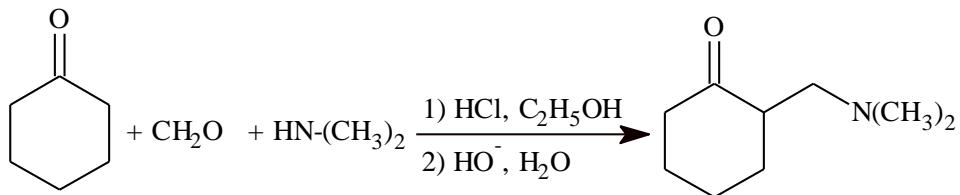
Les oxydants les plus utilisés pour oxyder les amines sont les peracides et l'eau oxygénée.

L'oxydation des amines primaires aliphatiques conduit à un mélange complexe et présent donc peu d'intérêt synthétique. Par contre les amines primaires aromatiques sont oxydées en dérivés nitrés par l'acide peracétique.



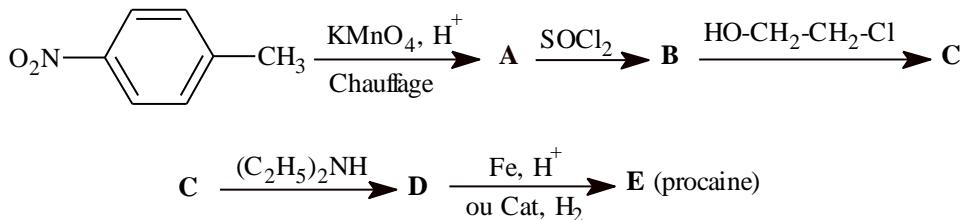
3.8. Réaction de MANNICH

La réaction de MANNICH est une aminoalkylation de composé à hydrogène acide. Le formaldéhyde et la diméthylamine sont parmi les réactifs les plus utilisés comme agent d'aminooalkylation, en milieu acide. Le troisième réactif est en général une cétone ou un aldéhyde énolisables ou un phénol.



Exercices

V-1. La procaïne (E) peut être synthétisée par la suite de réaction, donner les structures de **A**, **B**, **C**, **D** et de la procaine (E).



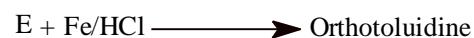
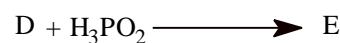
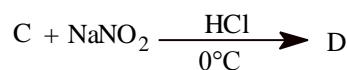
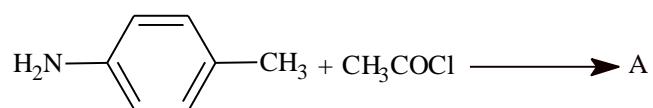
V-2.

Le benzène, soumis à l'action du chlorure d'éthanoyle en présence de chlorure d'aluminium, conduit au composé **1**.

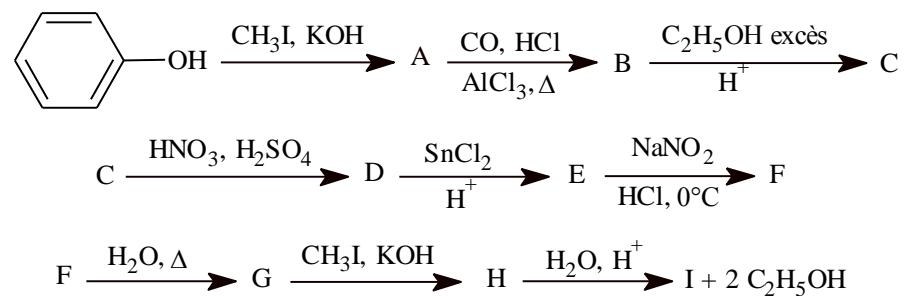
On prépare l'organozincique du bromoéthanoate d'éthyle et on le fait réagir sur **1**. Après hydrolyse on obtient **2**. On chauffe **2** en milieu acide on obtient le composé **3**, qui, soumis à l'action de l'hydrogène en présence de palladium sur charbon, donne **4**. Ce dernier, en présence de soude et à chaud conduit à **5**, qui, mis en milieu acide à froid se transforme en **6**. Après, traitement par le chlorure de thionyle, **6** donne **7**, qui, soumis à l'action de l'ammoniac, donne l'amide **8**. **8**, en présence de dibrome et de soude, engendre **9** ainsi que des ions carbonates. **9**, soumis à l'iode de méthyle dans des conditions convenables conduit composé **10** de formule moléculaire $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}$.

Donner la structure des composés de **1** à **10**. Quel est le nom en nomenclature systématique du composé **10** ?

V-3. Donner les structures des composés de A à E obtenus lors de la préparation de l'ortho toluidine à partir de l'isomère para.



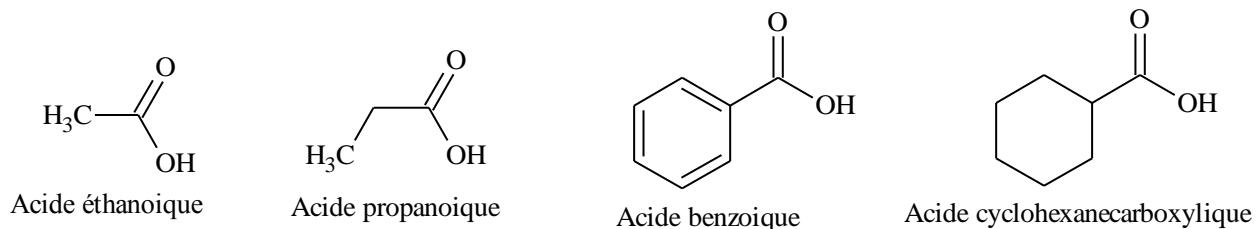
V-4. Identifier les composés intervenant dans la synthèse ci-dessous ; nommer le produit final.



Chapitre 8 : Les acides carboxyliques

1. Nomenclature

Les acides carboxyliques sont des composés organiques de formule générale RCOOH , ils sont nommés en tant qu'acides alcanoïques c'est-à-dire on remplace la terminaison - **e** - de l'hydrocarbure parental par le suffixe - **oïque** - et on fait précéder le nom par le mot - **acide**. Étant donné qu'un acide carboxylique est toujours en bout de chaîne, il ne nécessite pas d'indice de position.

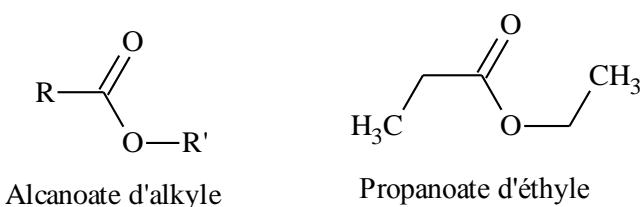


Plusieurs acides carboxyliques ont été isolés de sources naturelles et ont des noms courants qui sont encore souvent utilisé.

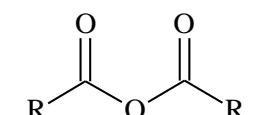
Acide	Nom courant	Nom (IUPAC)
HCOOH	Acide formique	Acide méthanoïque
CH_3COOH	Acide acétique	Acide éthanoïque
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	Acide propionique	Acide propanoïque
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	Acide laurique	Acide dodécanoïque
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	Acide palmitique	Acide tetradécanoïque
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	Acide stéarique	Acide octadécanoïque
HCOO-COOH	Acide oxalique	Acide éthandioïque
$\text{HCOO-CH}_2\text{-COOH}$	Acide malonique	Acide propandioïque
$\text{HCOO-(CH}_2)_2\text{-COOH}$	Acide succinique	Acide butandioïque
$\text{HCOO-(CH}_2)_3\text{-COOH}$	Acide glutarique	Acide pentandioïque
$\text{HCOO-(CH}_2)_4\text{-COOH}$	Acide adipique	Acide hexandioïque

Un dérivé d'acide est un composé conduisant à un acide carboxylique lorsqu'il est hydrolysé. Il existe cinq familles de dérivés d'acide carboxylique qui sont les suivants :

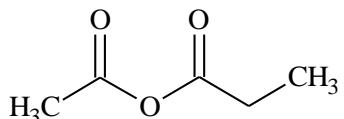
Les esters



Les anhydrides d'acide

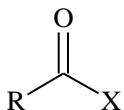


Anhydride alcanoïque

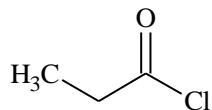


Anhydride éthanoïque propanoïque

Les halogénures d'acyles

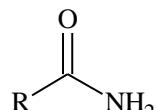


Halogénure d'acyle

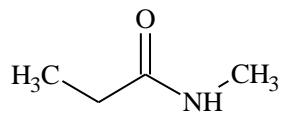


Chlorure de propanoyle

Les amides

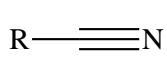


Alcanamide

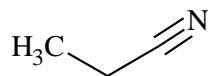


N-Méthylpropanamide

Les nitriles



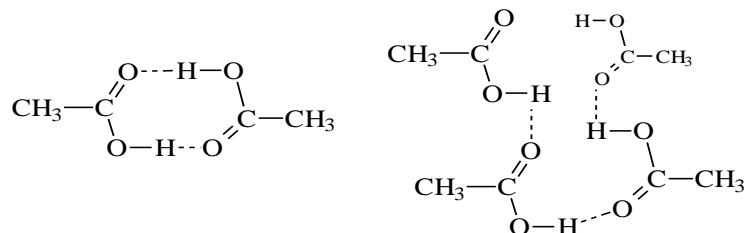
Alcanenitrile



Propanenitrile

2. Propriétés physiques

Les acides carboxyliques existent sous forme de dimère en phase gazeuse et sous forme de réseaux de ponts hydrogène en phase condensée. Ils sont capables d'agir à la fois comme donneur et accepteur de ponts hydrogène.



La capacité des acides carboxyliques à former des ponts hydrogène se reflète dans leurs points de fusion et d'ébullition.

Les acides carboxyliques aliphatiques moins de 10 carbones sont liquides à température ambiante.

Les diacides ou les acides carboxyliques aromatiques sont tous des solides. L'acide acétique a un point de fusion de 16.5°C ce qui est très élevé pour une molécule si petite.

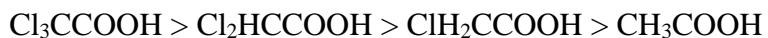
Les acides carboxyliques de C₁₂ à C₁₈ forment des sels de sodium (les savons).

Exemple des températures d'ébullition en °C des alcools, des aldéhydes et des acides des molécules linéaires, sous pression normale.

Nombre d'atomes de C	Aldéhyde Teb (°C)	Alcool Teb (°C)	Acide Teb (°C)
1	- 21	65.2	100.7
2	20.8	78.5	117.9
3	48.8	97.4	141
4	75.7	117.2	165.5

Les acides carboxyliques de faibles masses moléculaires et les diacides sont solubles dans l'eau avec laquelle ils forment des réseaux de ponts hydrogène. Plus la portion hydrocarbure hydrophobe devient volumineuse, plus la solubilité dans l'eau diminue.

La présence de groupement électroattracteurs accroît l'acidité des acides carboxyliques. Les acides chloroacétiques ont l'ordre d'acidité suivant :



La capacité de former des ponts hydrogène influencera les propriétés physiques (les points d'ébullition, de fusion et la solubilité) des dérivés d'acides carboxyliques. Ainsi les esters qui ne peuvent former des ponts hydrogène entre eux auront des points d'ébullition moins élevé que les acides carboxyliques correspondants et ils sont aussi moins soluble dans l'eau.

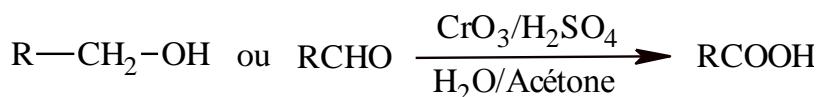
A l'inverse les amides, forment des ponts hydrogène puissants, l'acétamide est un solide très soluble dans l'eau.

3. Méthodes de préparation des acides carboxyliques et dérivés

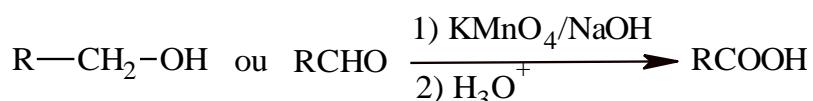
3.1. Préparation des acides carboxyliques

3.1.1. Réactions d'oxydation

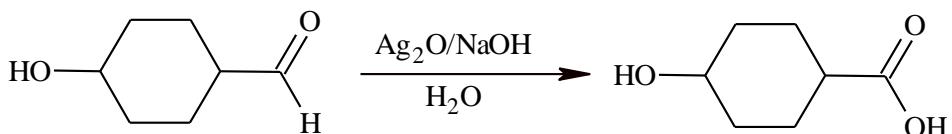
Les alcools primaires et les aldéhydes peuvent être oxydés en acides carboxyliques par le réactif de Jones.



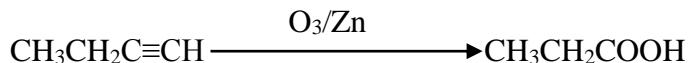
Cette oxydation peut aussi être effectuée en milieu basique avec KMnO_4 .



Un réactif plus doux permettant l'oxydation sélective d'un aldéhyde en acide carboxylique en présence de fonctions facilement oxydables ; Il s'agit du test de détection des aldéhydes avec le réactif de Tollens (test du miroir d'argent).

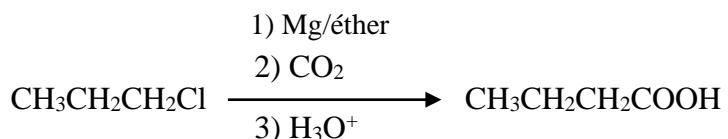


Les acides carboxyliques peuvent être obtenus par ozonolyse de certains alcynes.



3.1.2. Réactions des réactifs organométalliques avec CO_2

Les organométalliques réagissent avec les composés carbonylés pour donner les alcools. Le même genre de réaction se produit entre les organométalliques nucléophiles et le CO_2 , électrophile, pour donner les acides carboxyliques.



3.2. Méthodes de préparation des chlorures d'acyles

Les chlorures d'acyles peuvent être préparés en utilisant les mêmes réactifs que ceux utilisés pour transformer les alcools en chlorures. Les mécanismes de ces transformations sont d'ailleurs apparentés.

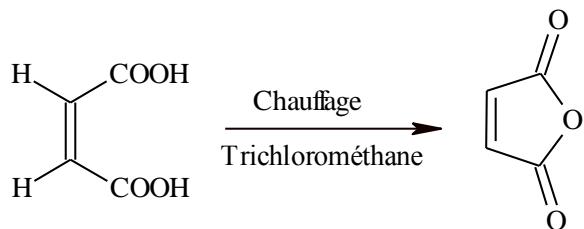


Les chlorures d'acyles sont des produits sensibles à l'eau et aux autres nucléophiles. Ils sont donc généralement préparés immédiatement avant usage et purifiés par distillation ou recristallisation.

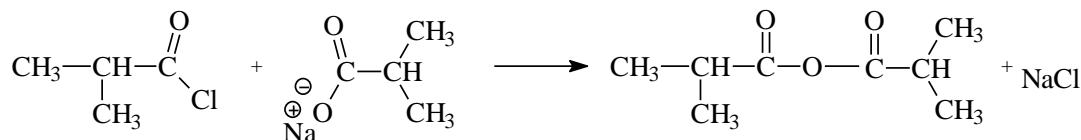
Le chlorure de thionyle est un réactif de choix car il est volatil et ses sous-produits de réaction sont des gaz.

3.3. Méthodes de préparation des anhydrides

Les anhydrides d'acides peuvent être préparés à partir des acides carboxyliques par retrait d'eau. Plusieurs anhydrides, particulièrement les anhydrides cycliques des diacides, peuvent être préparés en chauffant l'acide tout en retirant l'eau formée. L'eau peut être aussi retirée par distillation azéotropique.

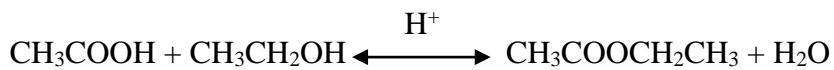


Une autre méthode, plus générale, pour préparer les anhydrides sans avoir à retirer l'eau consiste à faire réagir les halogénoalcanes avec les sels carboxylates.



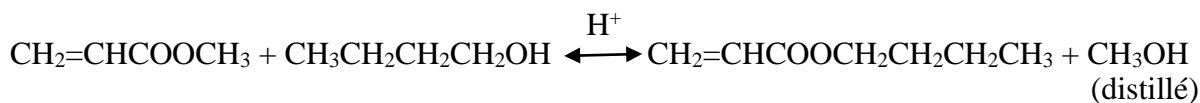
3.4. Méthodes de préparation des esters

Il est possible d'estérifier directement un acide carboxylique en le faisant réagir avec un alcool en présence d'une quantité catalytique d'un acide concentré et anhydre, HCl gazeux ou H₂SO₄ concentré. Il s'agit d'une réaction réversible.



L'utilisation d'un excès d'alcool ou l'élimination de l'eau formée rendre la réaction irréversible.

Une réaction apparentée à la réaction d'estérification des acides carboxyliques est la réaction de transestérification des esters. Un ester est transformé en un autre par traitement avec un alcool, généralement en excès, en présence d'un acide.



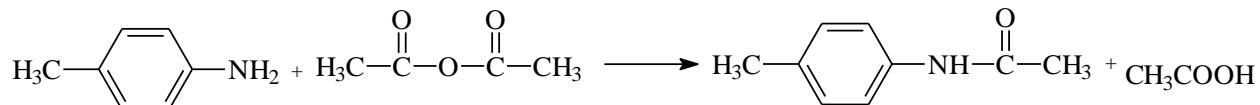
Les esters sont souvent préparés à partir de chlorures d'acyles et d'anhydrides par réaction avec des alcools. Une base est généralement utilisée pour neutraliser l'acide formé.

Les bases couramment utilisées sont Na₂CO₃aq (10%) et la pyridine.

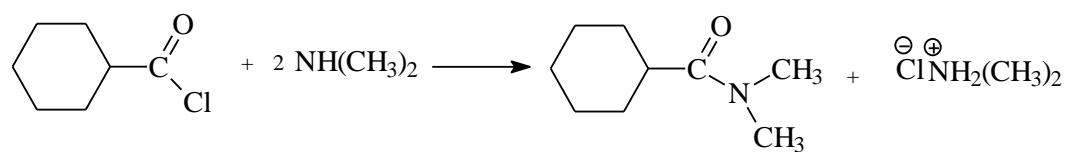


3.5. Méthodes de préparation des amides

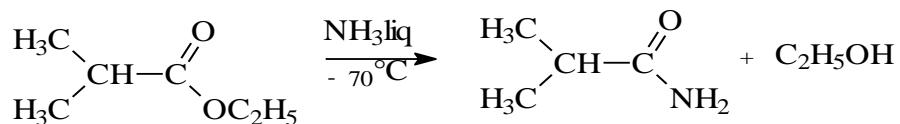
Les amides peuvent être préparés par réaction des anhydrides, qui sont de bons agents acyclant, avec les amines, qui sont de bons nucléophiles.



Ils peuvent aussi être préparés à partir de chlorures d'acyles.



Les amines réagissent aussi avec les esters pour former les amides et alcools correspondants.

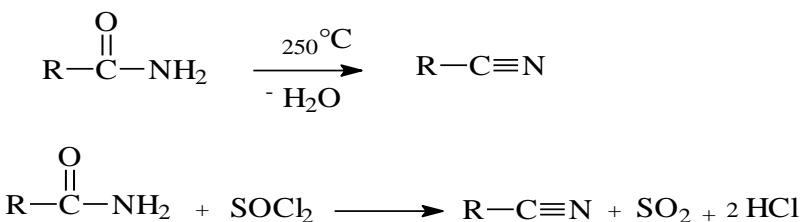


3.6. Méthodes de préparation des nitriles

Les nitriles sont préparés par une réaction de substitution nucléophile entre un halogénoalcane et un ion nitrile CN^- (KCN , NaCN).

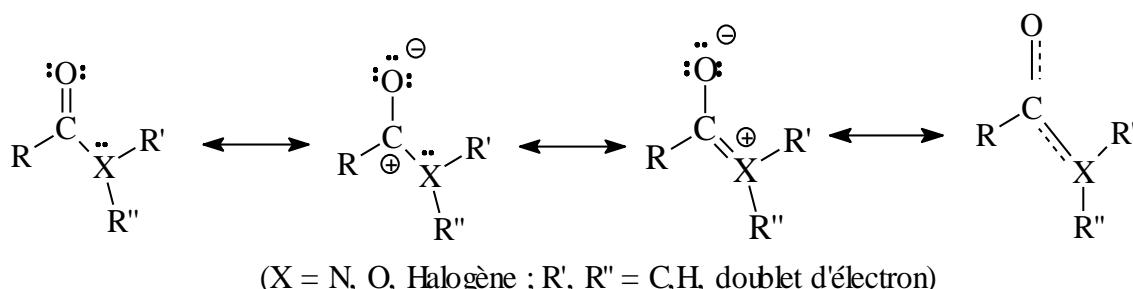


Les nitriles peuvent aussi être préparés à partir des amides soit par une déshydratation ou par réaction avec le chlorure de thionyle.

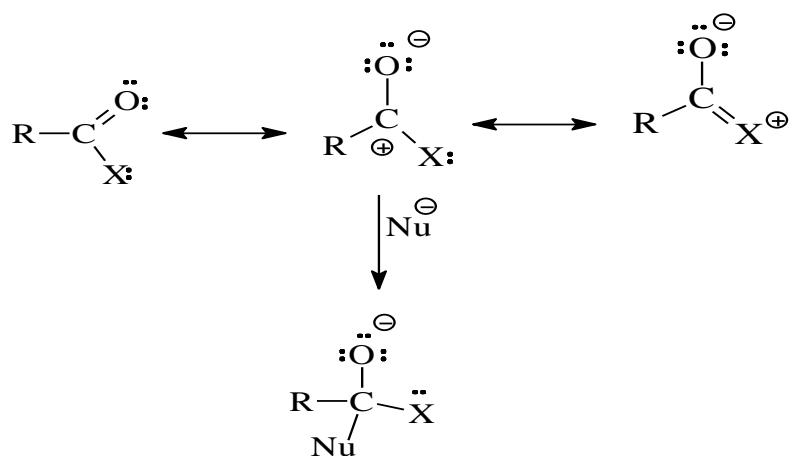


4. Propriétés chimiques

La différence principale entre les composés carbonylés (aldéhydes et cétones) et les composés carboxyles (acide carboxyliques et leurs dérivés) est que le carbone d'un groupe carboxyle est lié à un atome possédant au moins un doublet d'électrons pouvant être délocalisé à travers le groupement. Il existe donc une forme limite de résonance additionnelle où le lien CO est simple et le lien CX est double.



La capacité de l'hétéroatome à délocaliser un doublet d'électron à travers le groupe carboxyle influence la réactivité de ce dernier. En effet cette stabilisation par résonance est perdue suite à l'attaque d'un nucléophile sur le carbone électrophile.



Par conséquent, plus la stabilisation par résonance est importante, moins le groupement carboxyle sera réactif en vers les nucléophiles.

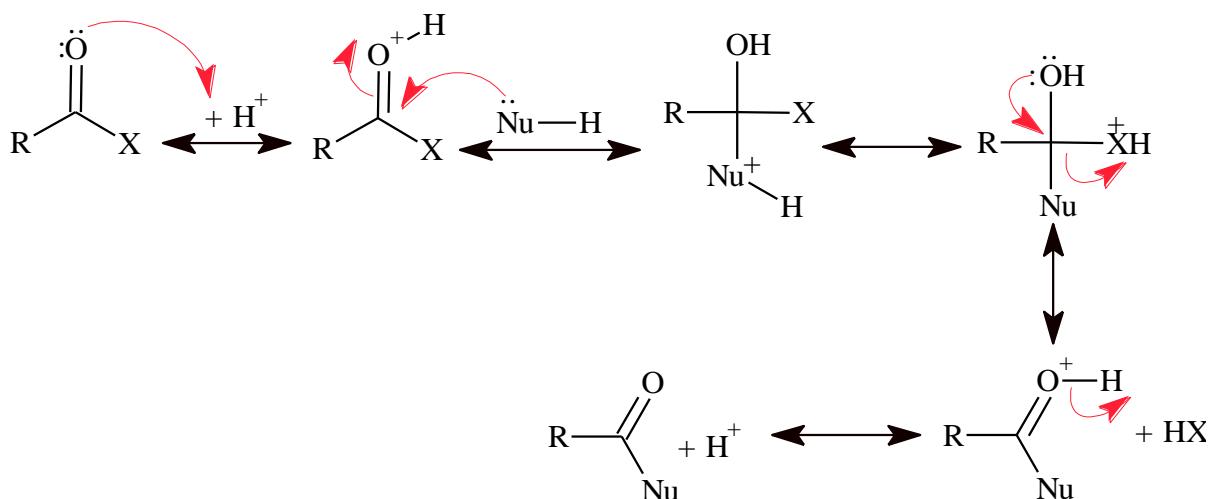
Dans l'ion carboxylate la stabilité de résonance est maximale. Le groupement sera moins réactif vis-à-vis des nucléophiles. Par contre dans le cas des chlorures d'acyle, l'atome de chlore est électronégatif et volumineux, cela va empêcher l'atome de chlore de partager ses électrons avec un carbone moins électronégatif que lui. De ce fait la fonction CO subit des réactions plus importantes avec des nucléophiles.

L'ordre de réactivité des dérivés d'acides carboxyliques envers les nucléophiles sera donc :

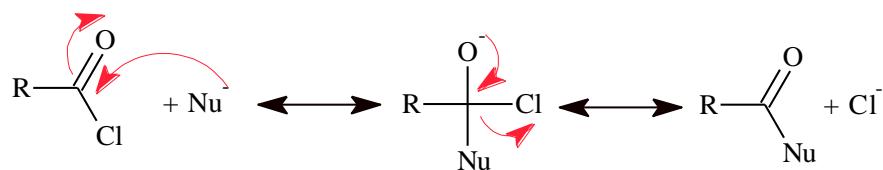


Mécanismes d'addition-élimination sur les acides carboxyliques et leurs dérivés

Mécanisme en milieu acide



Mécanisme en milieu basique



4.1. Réactions des acides carboxyliques

Les acides carboxyliques peuvent servir de substrats dans les réactions d'addition-élimination, cependant leur utilisation est limitée aux réactions effectuée en milieu acide. En milieu basique l'ion carboxylate formé est très stable par résonance. Les réactions les plus importantes des acides carboxyliques sont les suivantes :

- Chloration par PCl_5 , PCl_3 , SOCl_2
- Réactions acido-basiques
- Réactions d'estérification
- Réactions de déshydratation (préparation des anhydrides)

4.2. Réactions des chlorures d'acyles

- Réactions d'addition-élimination
- Réactions de réduction



4.3. Réactions des anhydrides

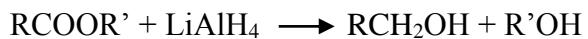
Ils ont les mêmes propriétés chimiques que les chlorures d'acyles

- Réactions d'addition-élimination
- Réactions d'hydrolyse

4.4. Réactions des esters

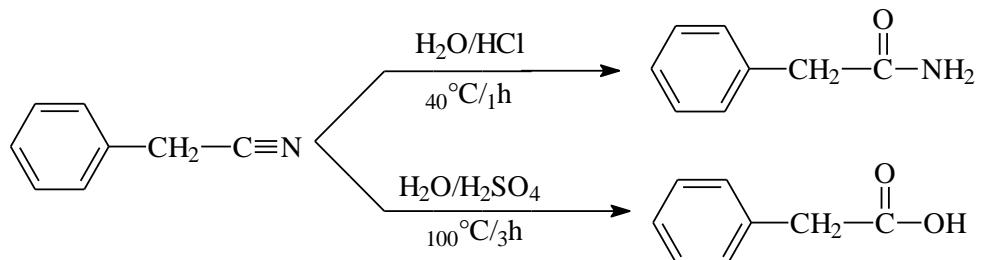
Leur réactivité est moindre par rapport aux chlorures d'acyles et anhydrides.

- Réactions d'hydrolyse
- Réactions de saponification
- Réactions avec RMgX (addition élimination)
- Réactions de réduction



4.5. Réactions des amides et nitriles

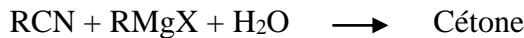
- Réactions d'hydrolyse



- Réactions de réduction



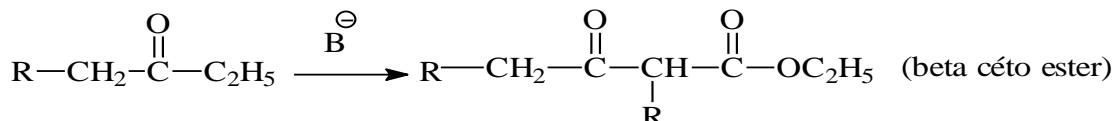
➤ Réactions avec les RMgX



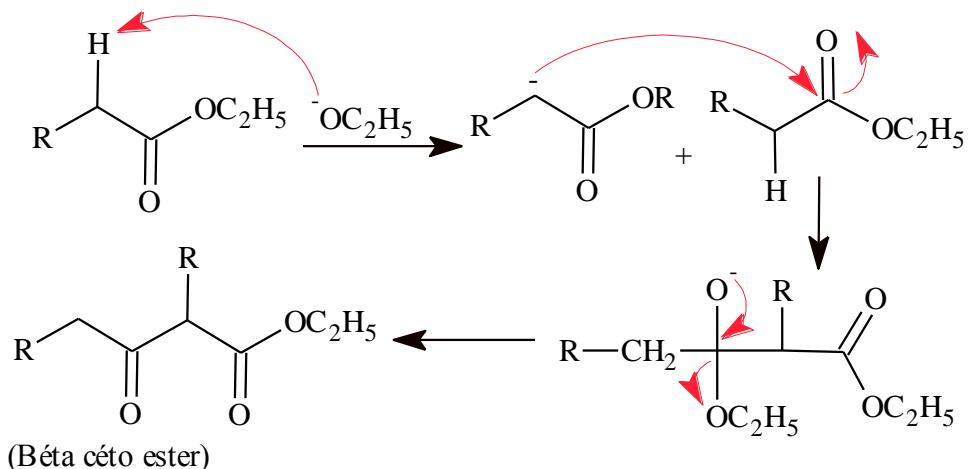
4.6. Autres réactions des acides carboxyliques et dérivés

4.6.1. Condensation des esters (condensation de Claisen)

Ces réactions concernent les esters ayant un hydrogène en α de CO :

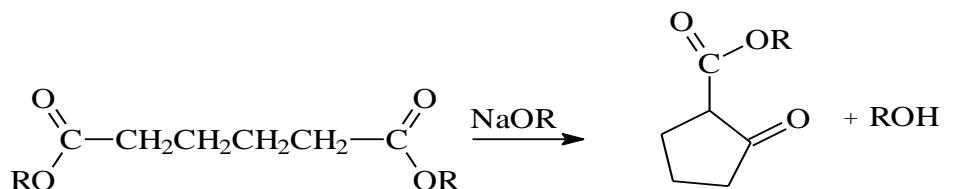


Mécanisme

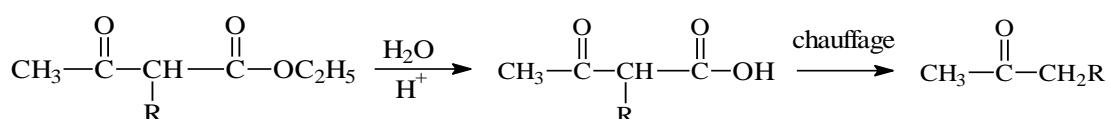
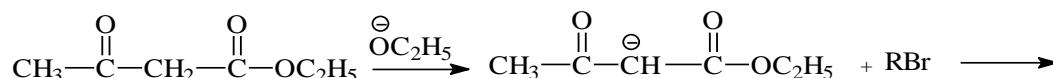


4.6.2. Condensation intramoléculaire des esters (Cyclisation de Dieckman)

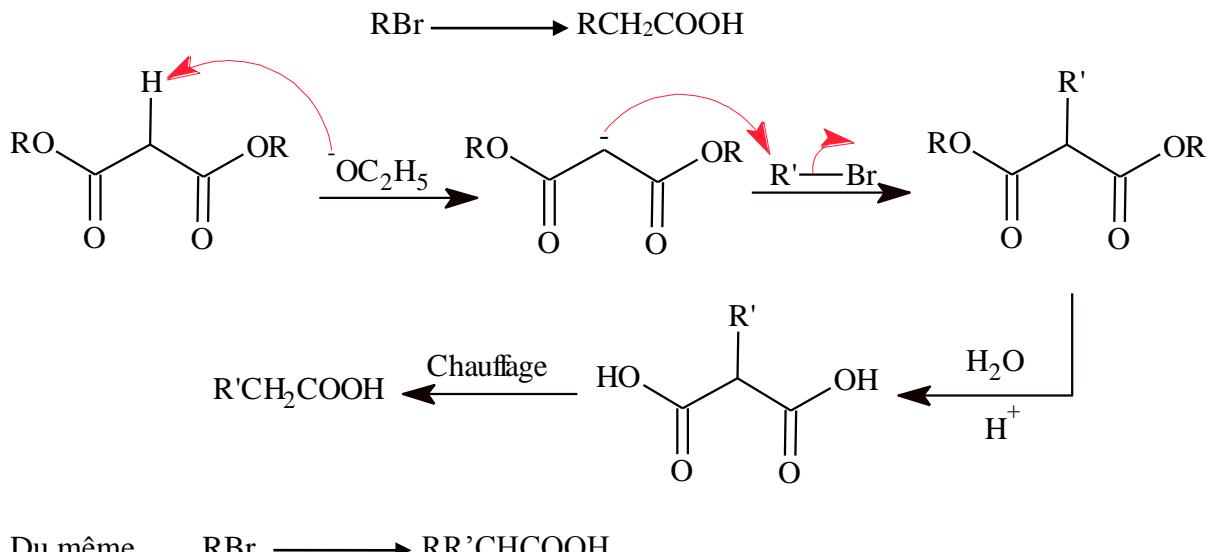
Cette réaction est un cas particulier des réactions de condensation de Claisen pour les molécules possédant deux fonctions esters.



4.6.3. Alkylation des béta céto esters



4.6.4. Synthèse malonique



4.6.5. Réaction des acides α halogénés

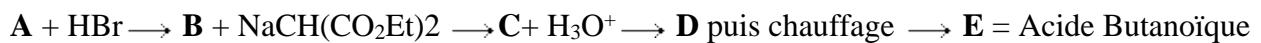


Exercices

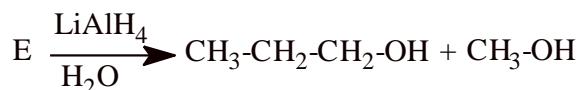
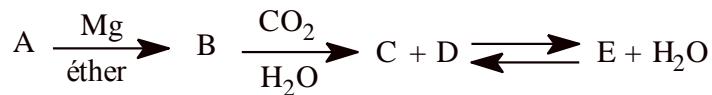
VI-1. Expliciter la suite de réactions suivantes :

Le composé neutre **A** de formule brute $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ est hydrolysé en un acide **B** et un alcool **C**. **C** réagit avec SOCl_2 , puis avec Mg dans l'éther, enfin avec CO_2 et H_2O . Le produit ainsi obtenu est identique à l'acide **B**. Donner les formules de **A**, **B**, et **C**.

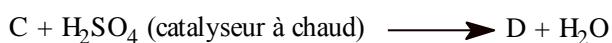
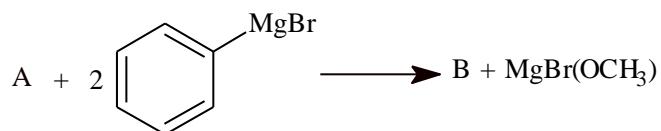
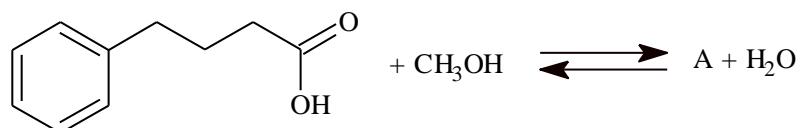
VI-2. De quel composé de départ doit-on disposer pour réaliser la synthèse suivante :



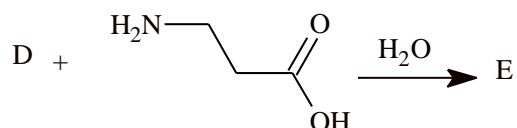
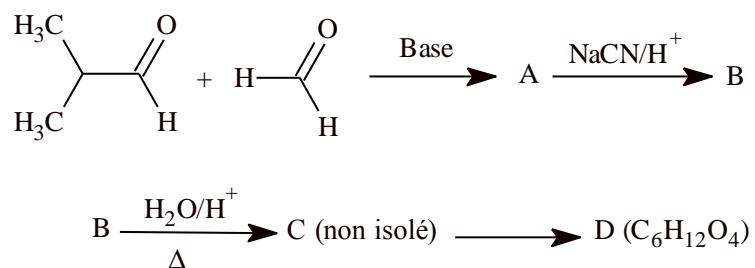
VI-3. Remplacer les lettres par les formules des composés correspondants.



VI-4. Compléter la suite de réactions suivante :

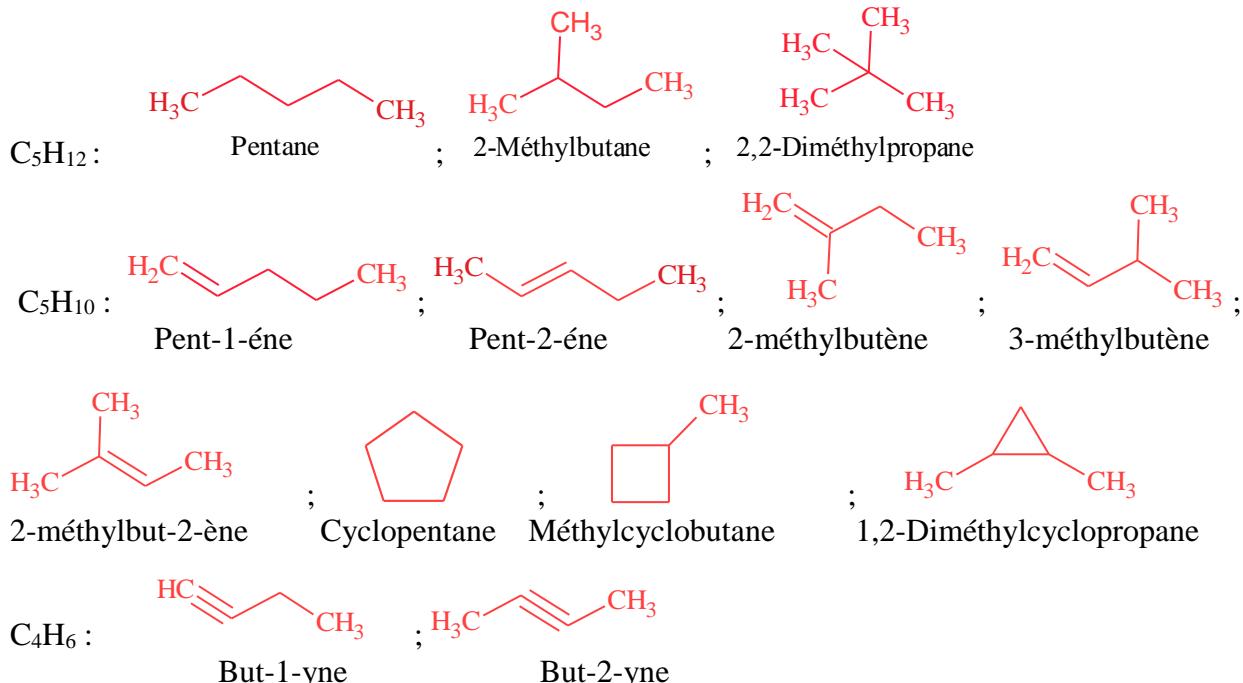


VI-5. Identifier les différentes structures des composés A, B, C, D ainsi que la structure du composé E (acide pantothénique) de formule brute ($\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}$) et qui peut être obtenu par la synthèse ci-dessous :



Correction des exercices

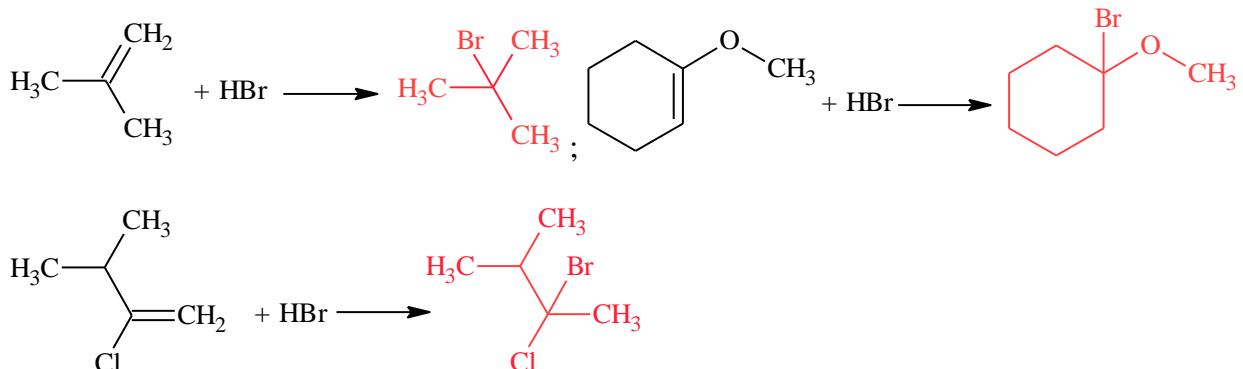
I-1.



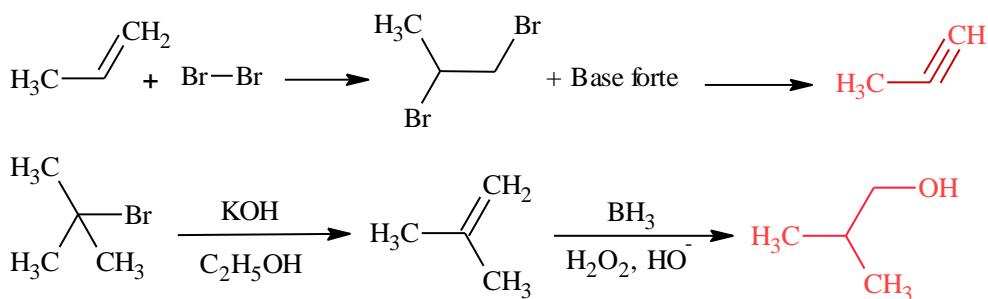
I-2.

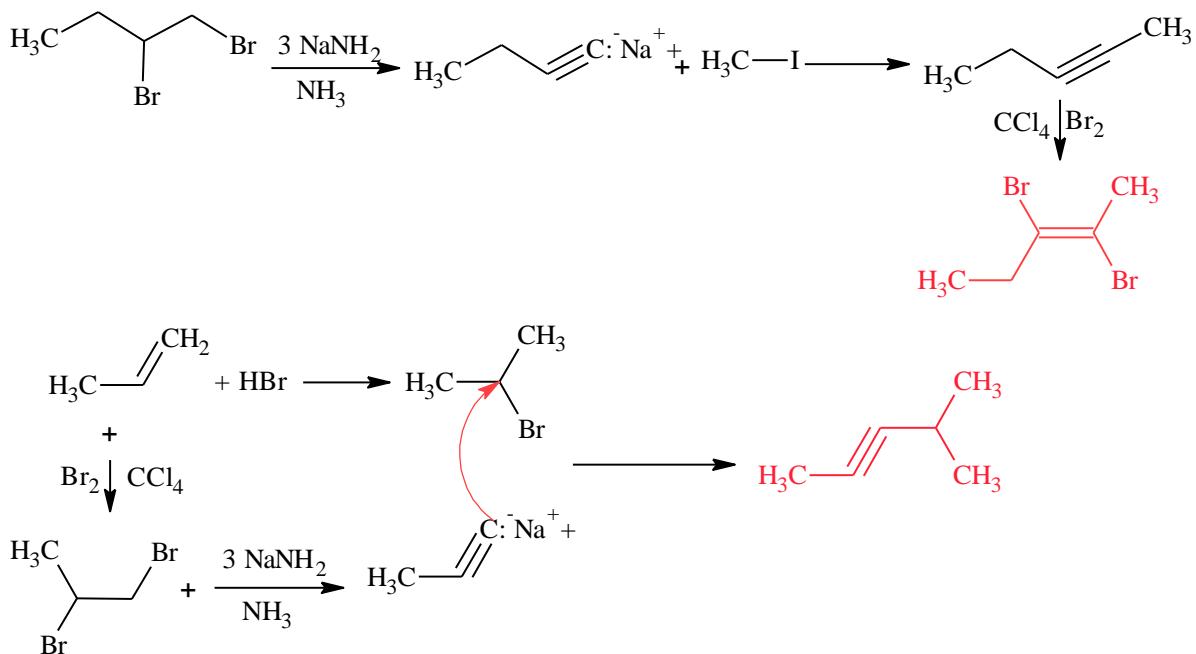
- a- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} + \text{KOH}$ (éthanol) $\longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2/\text{Ni} \longrightarrow$ n-Butane
 b- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{BrCH}_3 + \text{KOH}$ (éthanol) $\longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3 + \text{H}_2/\text{Ni} \longrightarrow$ n-Butane
 c- $2 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + 2 \text{Na} \longrightarrow$ n-Butane

I-3.



I-4.



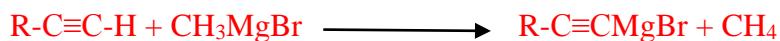


I-5.

On dispose de 2.7 g d'un hydrocarbure acétylénique **A**.

A est un alcyne vrai (monosubstitué R-C≡C-H)

A est traité par un excès (réaction totale) de bromure de méthylmagnésium dans l'éther. Il se dégage 1.12 l de méthane. Quelle est la formule développée de **A**.



$M_{(\text{R-C}\equiv\text{C-H})} = 54$ d'où la formule de **A** est $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C-H})$

L'hydratation mercurique de **A** conduit à un composé **B**. quelle est la formule de **B**.



B peut-il être obtenu à partir de **C** isomère de **A** ?



Transformation : **A** \longrightarrow **C**

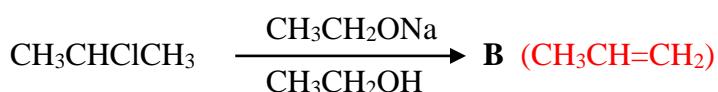
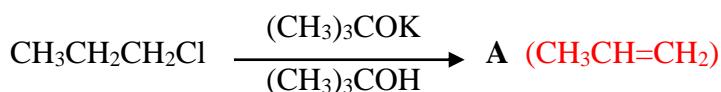


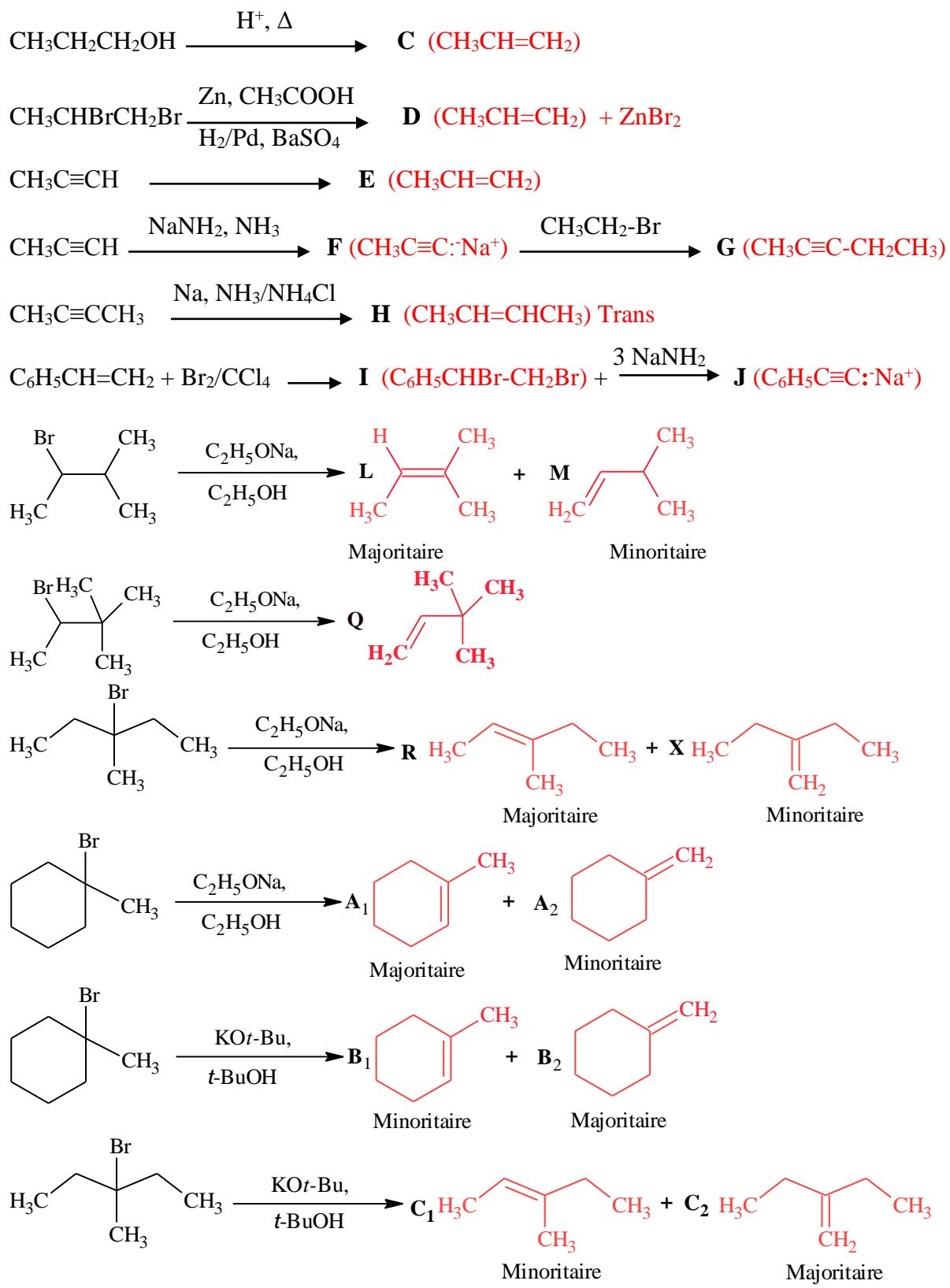
C Soumis à l'action du sodium dans l'ammoniac liquide conduit à **D**.

Quelle est la structure de **D**.



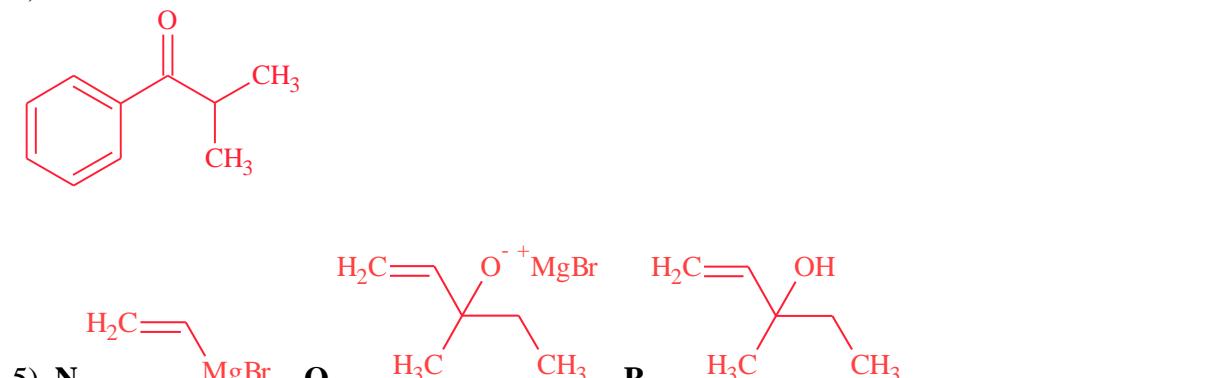
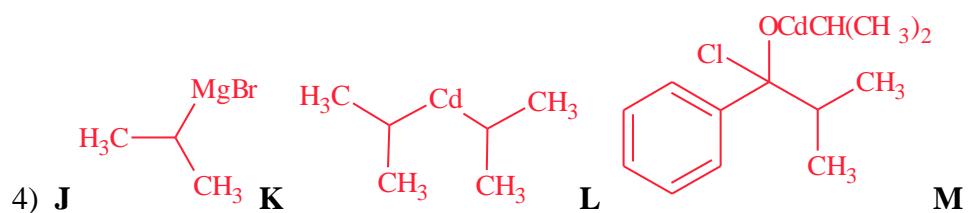
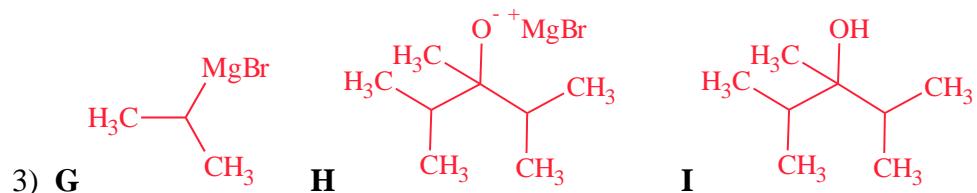
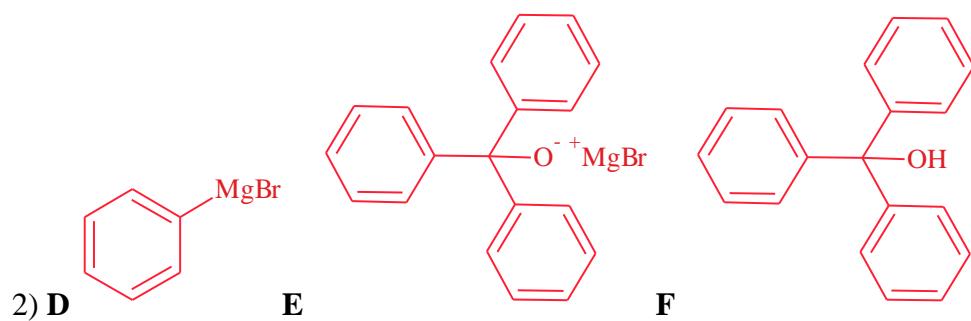
I-6.



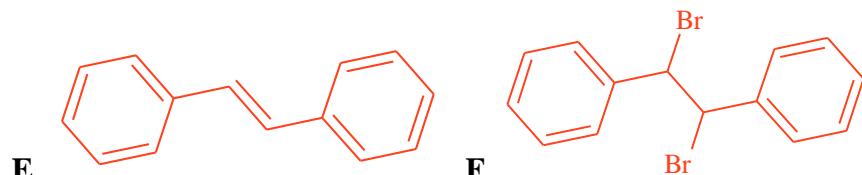
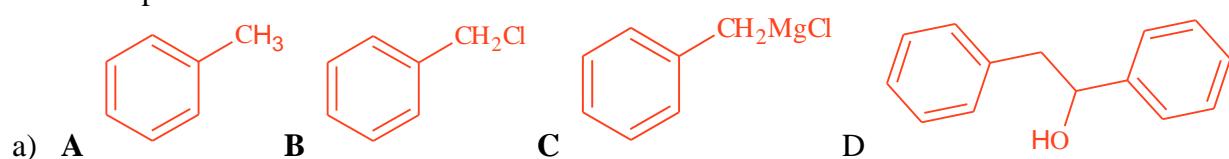


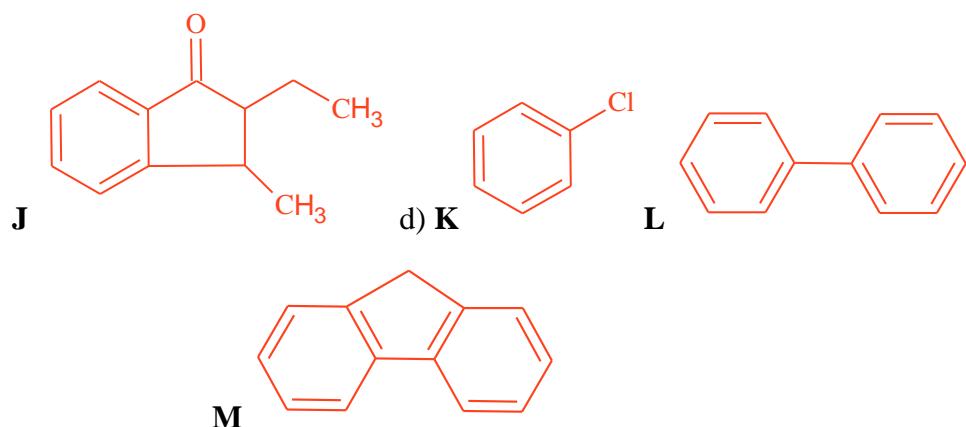
II-1. Compléter les suites de réactions.

1) A CH_3MgBr ; B $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^- \text{MgBr}$; C $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

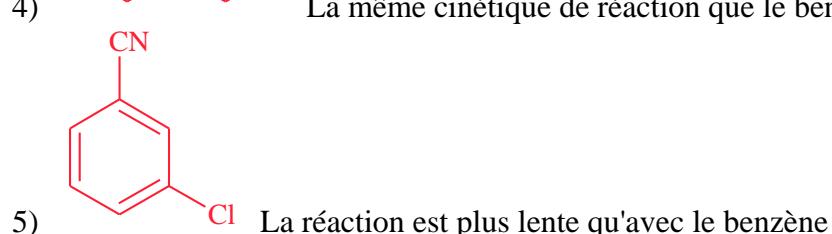
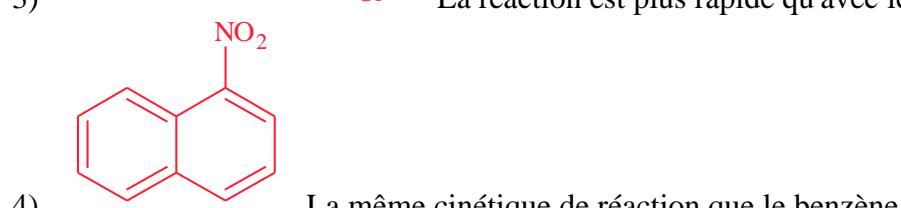
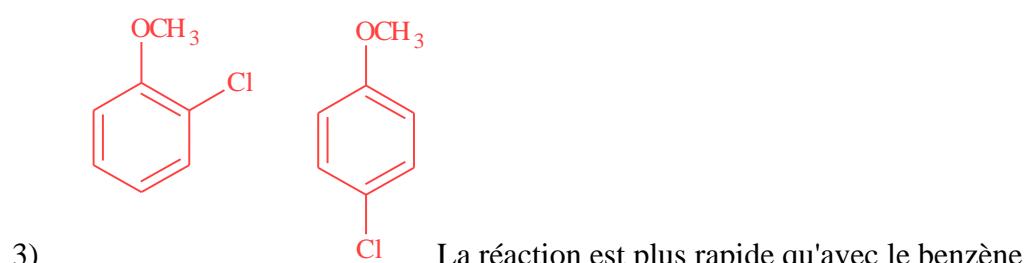
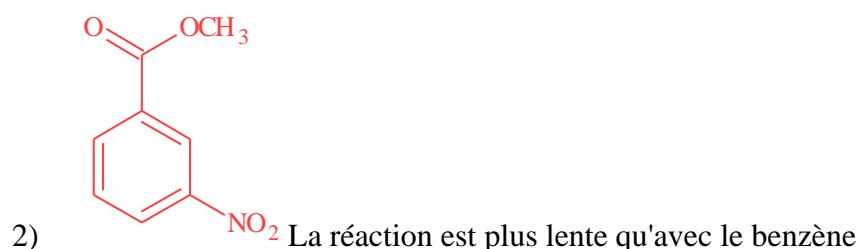
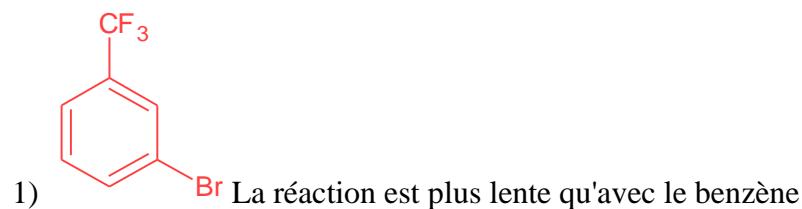


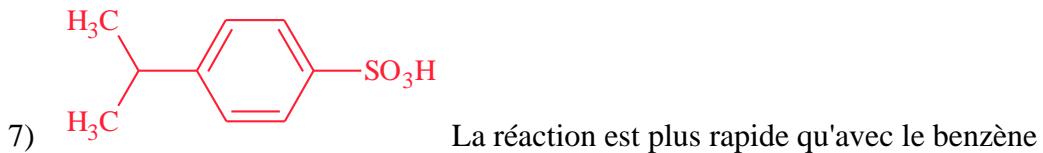
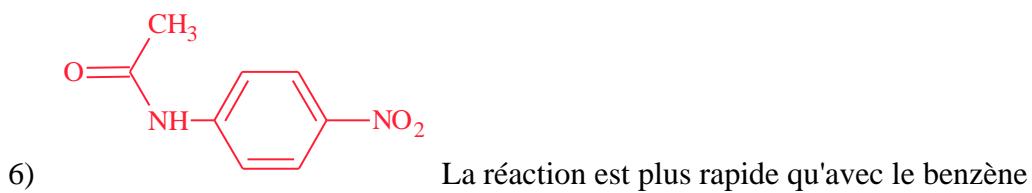
II-2. Compléter la suite de réactions suivante :





II-3. Donner les produits des réactions suivantes. Indiquer dans chaque cas si la réaction est plus lente ou plus rapide qu'avec le benzène.





II-4. Comment peut-on réaliser la synthèse en une ou plusieurs étapes :

- du 1-chloro-1-phénylethane à partir de C_6H_5MgBr



- de l'acide benzoïque à partir du benzène



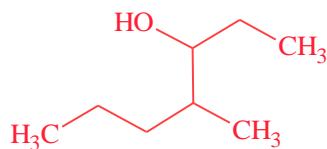
- du phénylacétylène à partir du phényléthylène



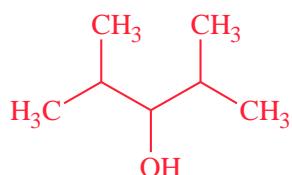
- de l'alcool benzylique à partir du toluène



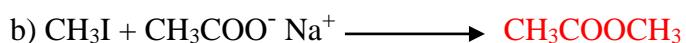
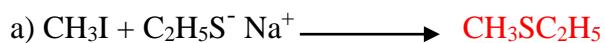
II-5.

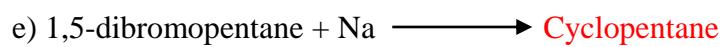
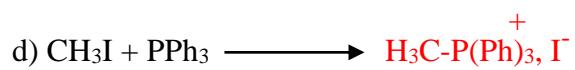


II-6.

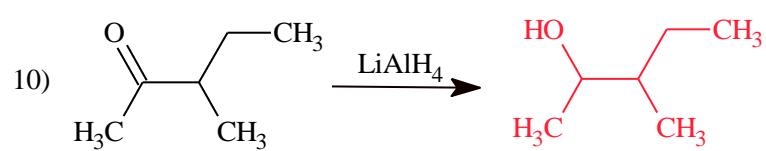
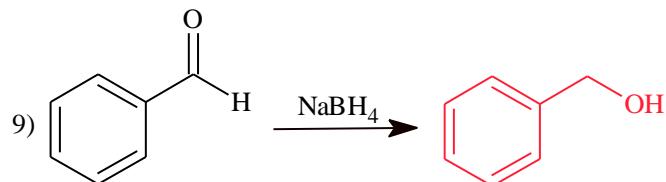
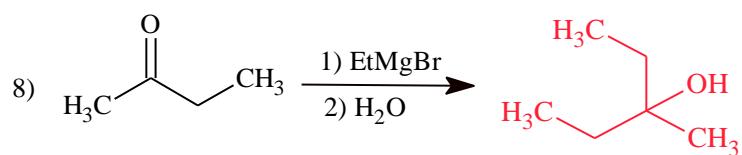
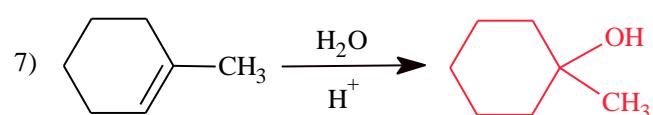
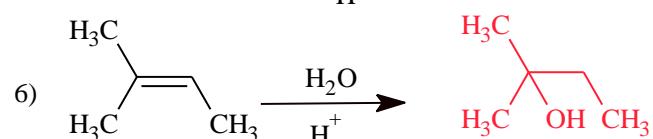
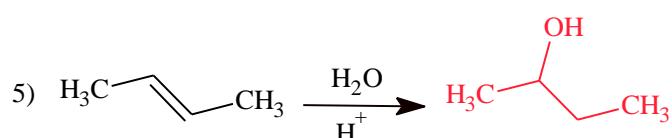
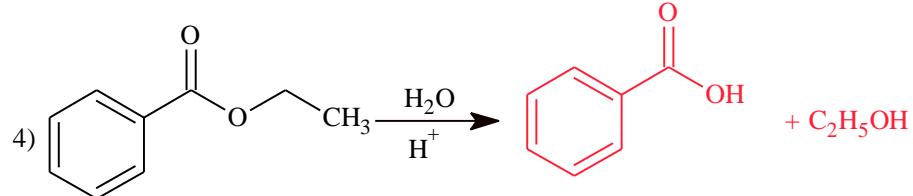
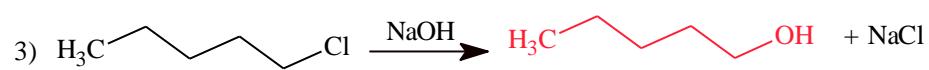
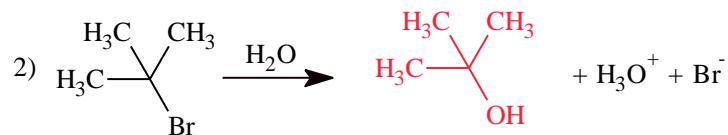
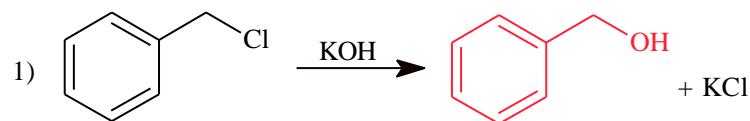


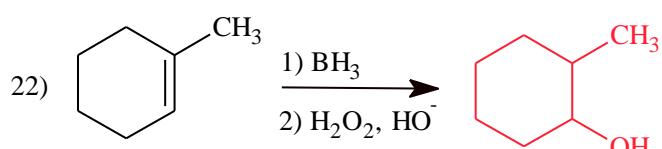
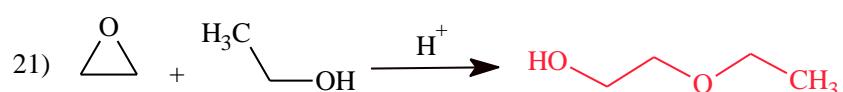
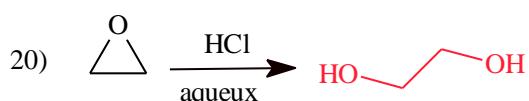
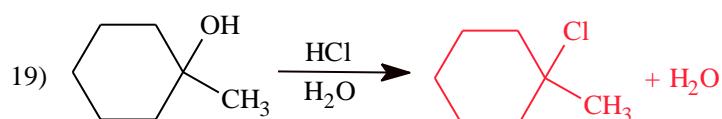
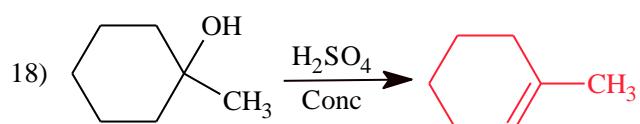
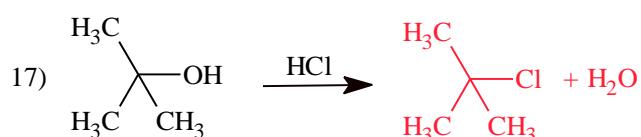
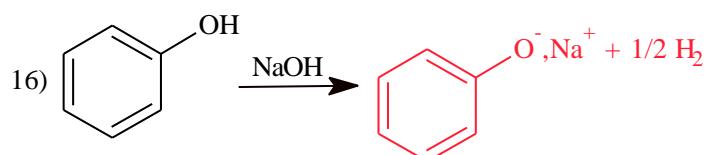
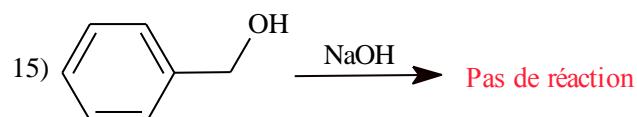
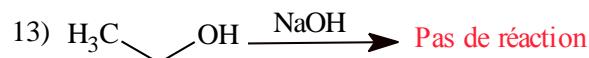
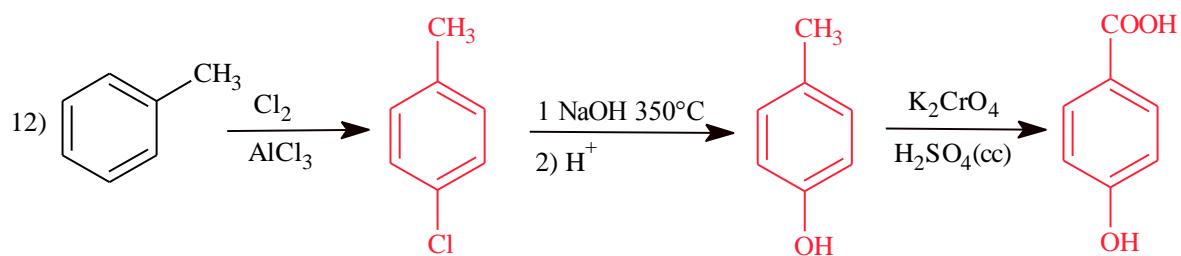
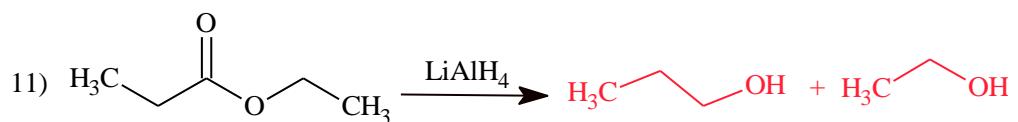
II-7. Compléter les réactions suivantes :

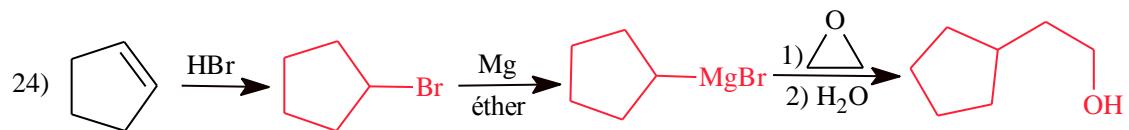
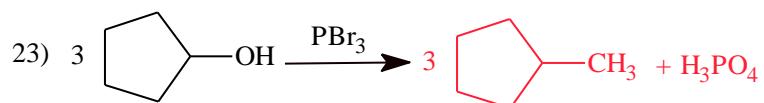




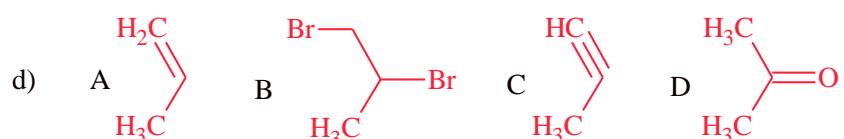
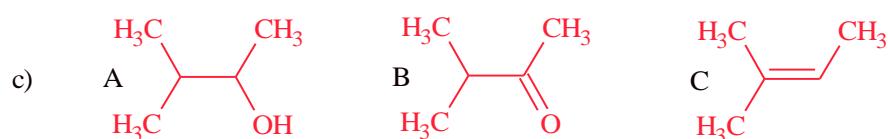
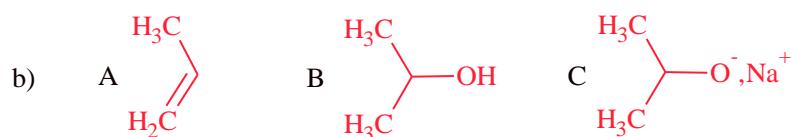
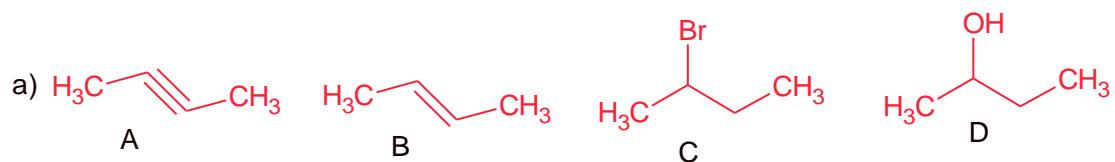
III-1.



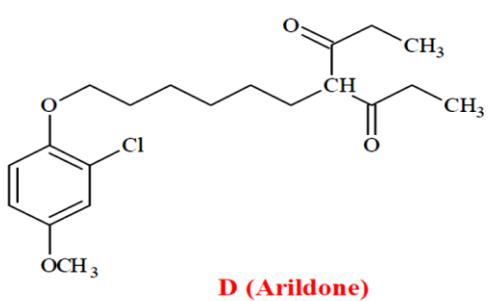
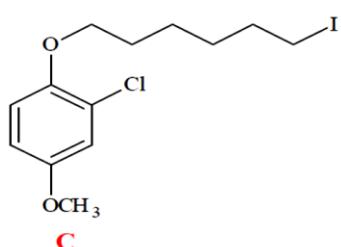
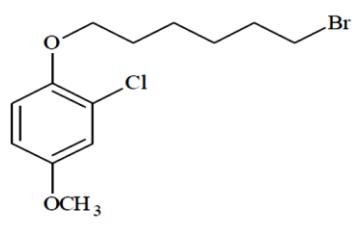
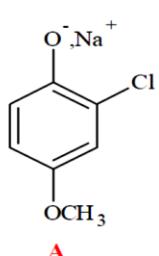




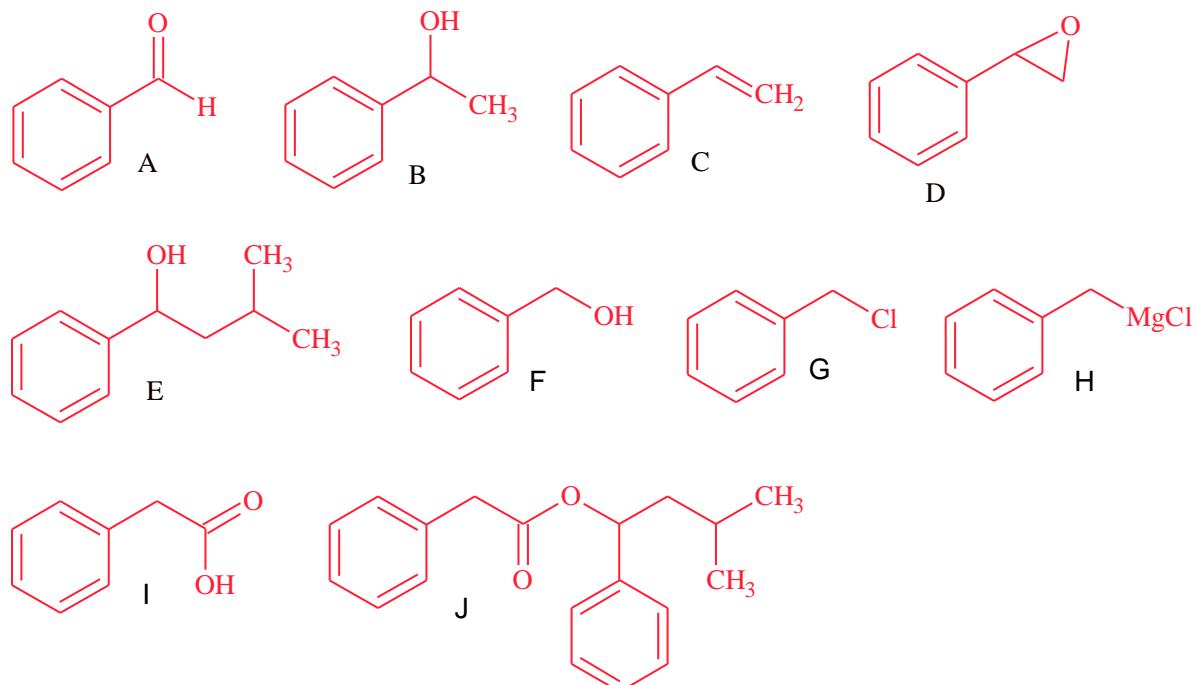
III-2.



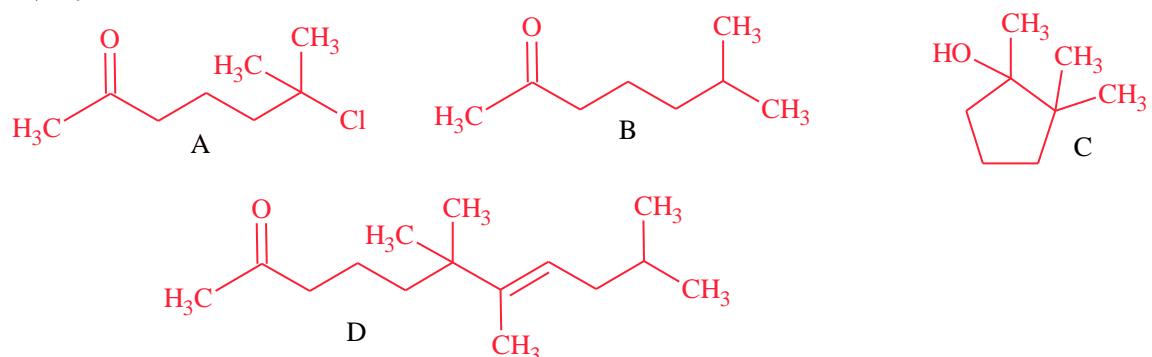
III-3.



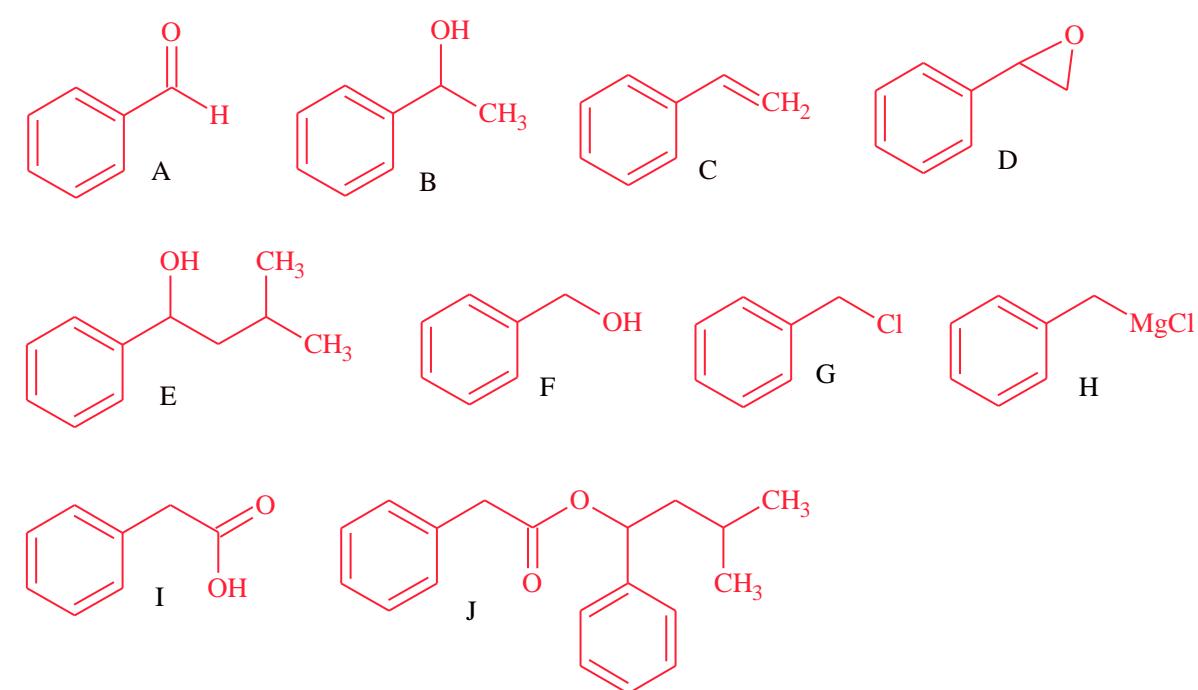
IV-1.



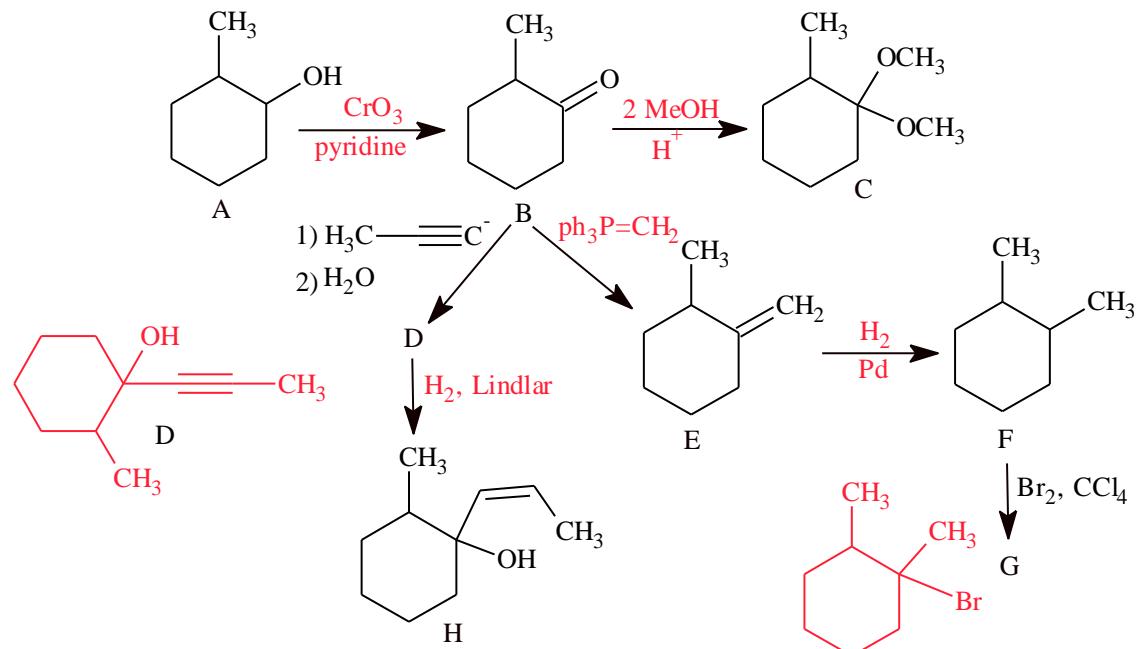
IV-2.



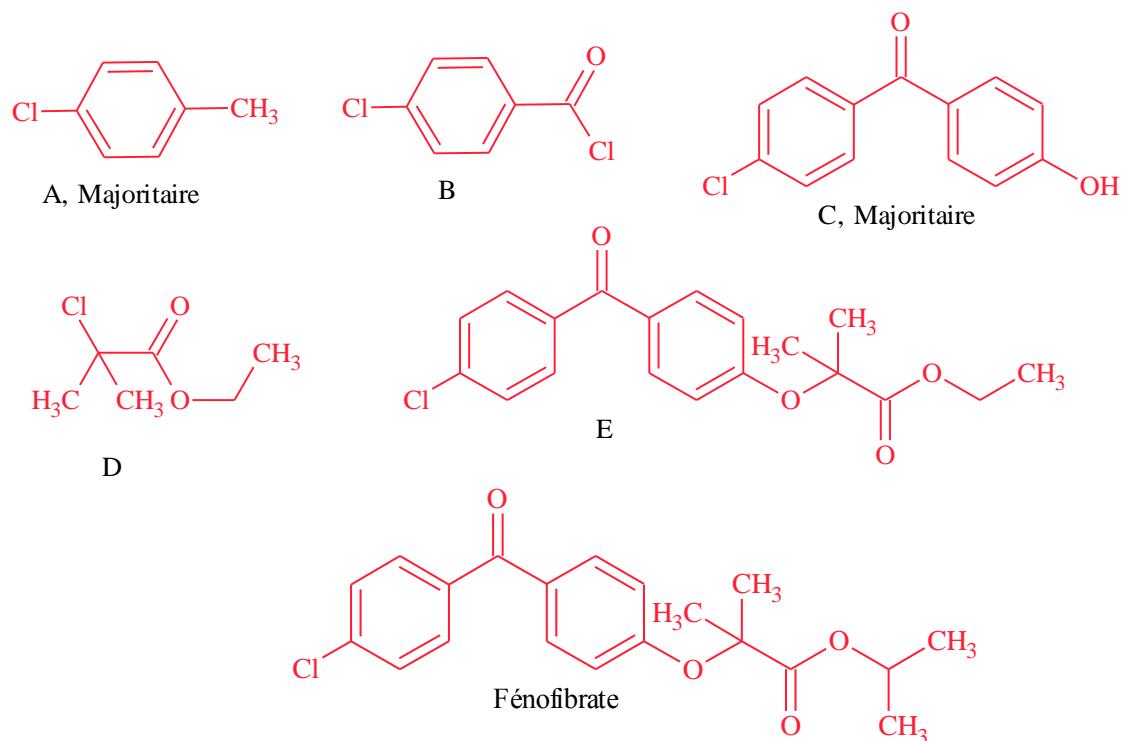
IV-3.



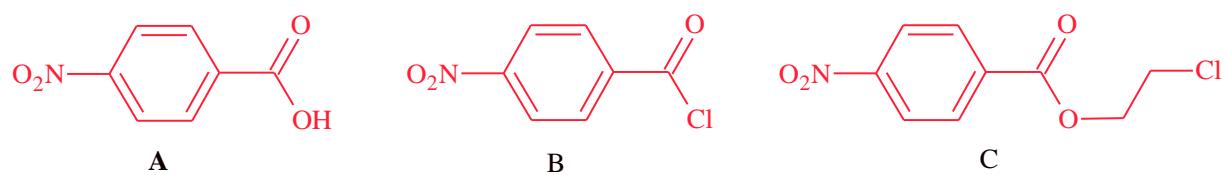
IV-4.

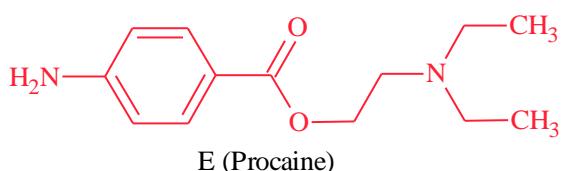
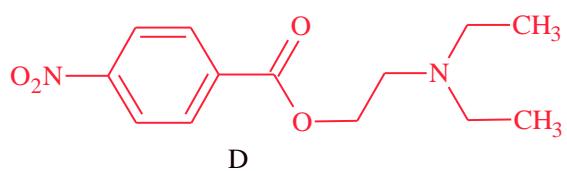


IV-5.

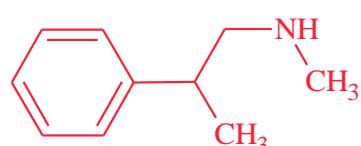
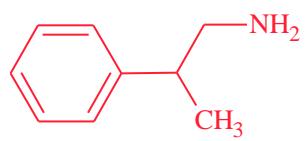
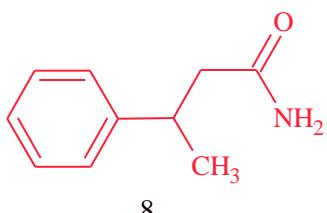
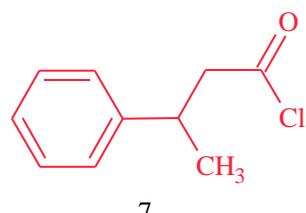
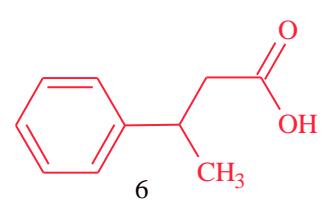
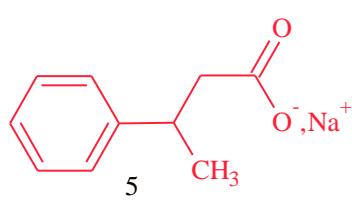
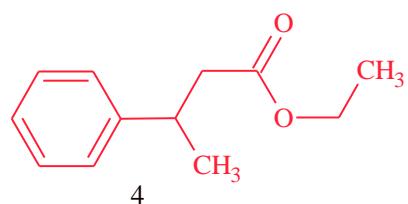
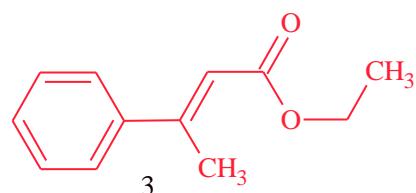
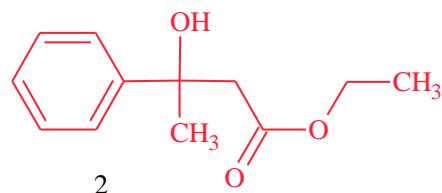
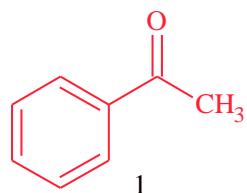


V-1.



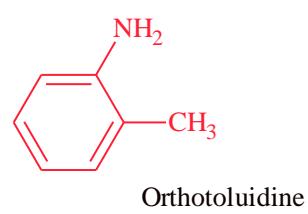
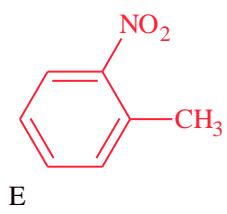
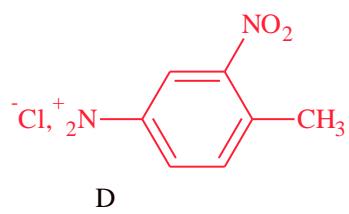
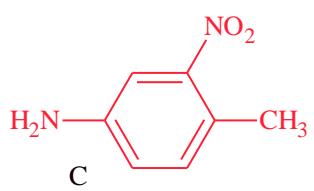
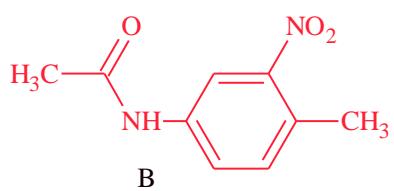
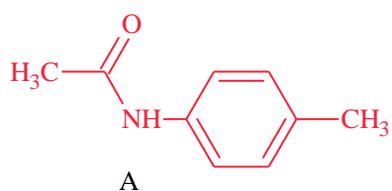


V-2.

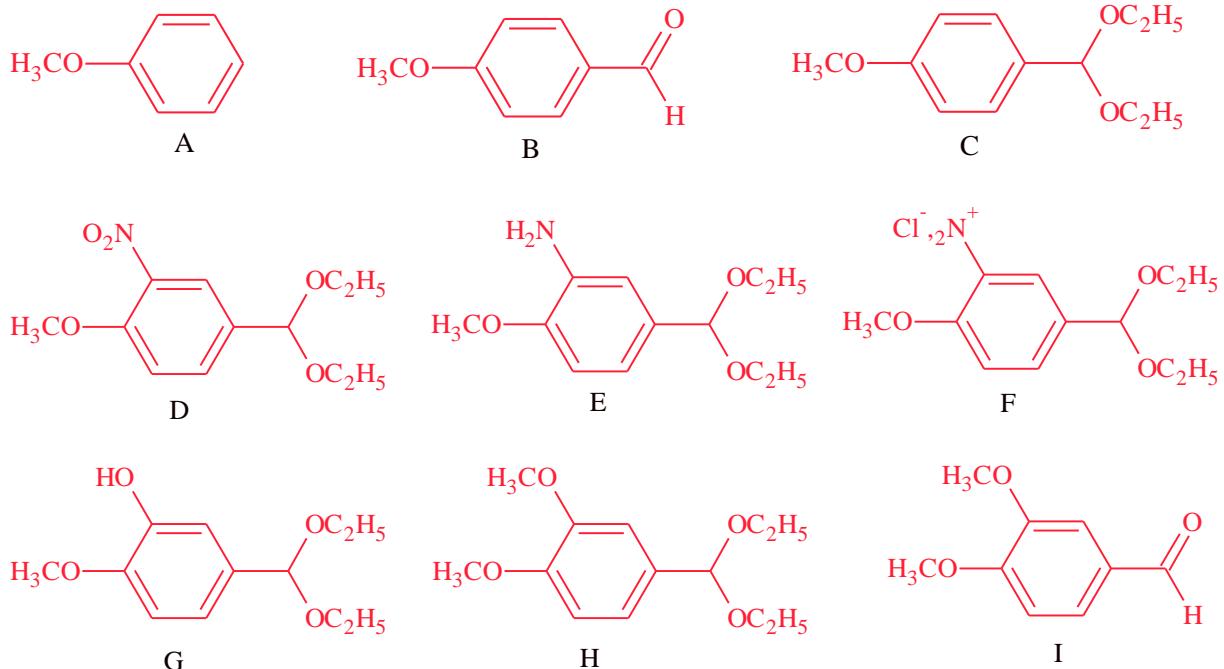


N-méthyl-2-phénylpropan-1-amine (10)

V-3.



V-4.



VI-1.

A = $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOCH}_2\text{-CH}_3$; **B** = $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$; **C** = $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$

VI-2.

A = $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ ou $\text{CH}_2=\text{CH}_2$; **B** = $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Br}$; **C** = $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CO}_2\text{Et})_2$

D = $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$; **E** = $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{CO}_2\text{H}$

VI-3.

3. **A** = $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-X}$; **B** = $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-MgX}$; **C** = $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$; **D** = $\text{CH}_3\text{-OH}$;

E = $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-O-CH}_3$; **F** = 2-Ethylpentan-3-ol.

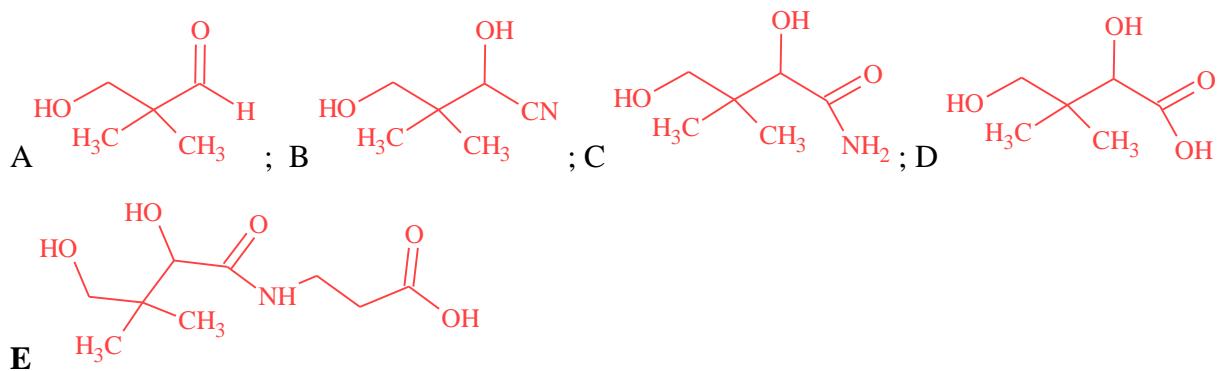
VI-4.

A = $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOCH}_3$; **B** = $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-C}_6\text{H}_5$;

C = $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OH}$; **D** = $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$;

E = $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$) + $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO- C}_6\text{H}_5$ ($\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}$), la benzophénone.

VI-5.



Bibliographie

- René MILCENT, Chimie organique, Stéréochimie, entités réactifs et réactions. EDP Sciences, 2007.
- Pierre Krausz, Rachida Benhaddou et Robert Granet, Mini manuel de chimie organique ; Cours + Exos. Dunod, Paris, 2008.
- Francis A. Carey, Organic chemistry fourth edition, McGraw-Hill College, Boston, MA, 2000.
- Wade, L. G, Organic chemistry (6th Edition), Prentice Hall. 2005.
- Nadège Lubin-Germain et Jacques Uziel, Chimie organique en 25 fiches, Dunod, Paris 2008.
- Eddy FLAMAND et Jacques BILODEAU, Chimie organique. Structures, nomenclature, réactions, 2e édition, Modulo. 2008.
- John McMurry, Organic Chemistry, Seventh Edition, Brooks/Cole. a division of Thomson Learning, Inc. 2008.
- **Carey Francis A., Sundberg Richard J.** Advanced Organic Chemistry Part A: Structure and Mechanisms, FOURTH EDITION, Kluwer Academic Publishers New York. 2000.