

## Table des matières

Chapitre I. HYDROCARBURES SATURES (ALCANES).....	5
I.1. Généralités .....	6
I.2. Conception de l'hybridation $sp^3$ (ou tétragonale) .....	7
I.3. Principales sources .....	8
I.4. Propriétés physiques .....	9
I.5. Isométrie.....	10
I.5.1. Stéréoisomérisation de conformation : Conformères.....	11
I.5.2. Représentations spatiales des molécules .....	12
I.6. Nomenclature .....	15
I.7. Procédés d'obtention.....	18
I.8. Effets électroniques dans les molécules organiques .....	25
I.8.1. Effet inductif ( <i>I</i> ) .....	25
I.8.2. Effet mésomère( <i>M</i> ) .....	26
I.8.3. Compétition entre <i>I</i> et <i>M</i> .....	27
I.8.4. Hybride de résonance.....	28
I.8.5. Influence de <i>I</i> et de <i>M</i> sur l'acido-basicité.....	29
I.9. Propriétés chimiques. Réactivité.....	20
I.9.1. Substitution radicalaire ( $S_R$ ).....	21
I.9.2. Sélectivité de la $S_R$ .....	24
Chapitre II. HYDROCARBURES INSATURES (ALCENES).....	31
II.1. Généralités .....	31
II.2. Conception de l'hybridation $sp^2$ (ou trigonale).....	31
II.3. Etat naturel. Propriétés physiques.....	32
II.4. Nomenclature.....	33
II.5. Isomérisation .....	34
II.5.1. Isomérisation structurale .....	34
II.5.2. Isomérisation géométrique: diastéréoisomérisation Z et E .....	34
II.6. Préparation des alcènes.....	37
II.6.1. Craquage du pétrole (de la fraction pentanique).....	37
II.6.2. Déshydrogénation des alcanes .....	37
II.6.3. Déshydratation catalysée des alcools.....	37
II.6.4. Préparations par réactions d'élimination ionique .....	38
II.6.5. Déshalogénéation stéréospécifique des dérivés dihalogénés vicinaux .....	38
II.6.6. Hydrogénation des hydrocarbures insaturés .....	38

II.7. Propriétés chimiques.....	38
II.7.1. Réactions d'addition électrophile ( $A_E$ ) .....	39
II.7.2. Hydrogénation (réduction): <i>Cis</i> - Addition catalytique .....	51
II.7.3. Addition des boranes : hydroboration (réaction de Brown, 1956).....	53
II.7.4. Oxymercuration : $A_E$ .....	54
II.7.5. Addition radicalaire ( $A_R$ ) régiosélective de HBr en présence de peroxyde ( $ROOR'$ ) .....	54
II.7.6. Substitution radicalaire ( $S_R$ ) sur un carbone allylique (C en position $\alpha$ de la double liaison $C=C$ ).....	55
II.7.7. Bromation par N-bromosuccinimide (NBS) (réaction de Wohl- Ziegler).....	55
II.7.8. Réactions d'oxydation .....	56
II.7.9. Hydroformylation (réaction de Roelen, 1938).....	60
Chapitre III. HYDROCARBURES INSATURES (ALCYNES ou ACETYLENIQUES) .....	61
III.1. Généralités.....	61
III.1.2. Conception de l'hybridation $sp$ (ou digonale) .....	61
III.1.3. Etat naturel .....	62
III.3. Nomenclature .....	62
III.4. Procédés d'obtention .....	63
III.4.1. Préparation industrielle de l'acétylène (éthyne) (Vêler, 1862) .....	63
III.4.2. Pyrolyse du méthane (méthode industrielle) .....	63
III.4.3. Préparation d'alcynes par double élimination ( $E2$ ) basocatalysée de dihalogénoalcanes. 64	
III.4.4. Préparation d'alcynes disubstitués par alkylation d'alcynures .....	64
III.4.5. Préparation par le réactif de Grignard .....	64
III.4.6. Préparation à partir de cétone .....	65
III.5. Propriétés chimiques .....	65
III.5.1. Réactivité.....	65
III.5.2. Acidité faible des alcynes vrais .....	66
III.5.3. Réactivité des alcynures comme nucléophiles .....	68
III.5.4. Nucléophilie de la triple liaison: $A_E$ .....	68
III.5.5. Réduction de la $C\equiv C$ .....	72
III.5.6. Oxydation de la $C\equiv C$ .....	74
III.5.7. Réactions d'isomérisation .....	75
III.5.8. Réactions de polymérisation.....	75
Chapitre IV. COMPOSES CARBOCYCLIQUES (CYCLOALCANES ET CYCLOALCENES) .....	76
IV.1. Définition .....	76
IV.2. Nomenclature .....	76

IV.3. Méthodes d'obtention.....	76
IV.3.1. Réaction de Würtz.....	76
IV.3.2. A partir des sels de calcium.....	76
IV.3.3. Cyclisation de l'ester malonique.....	77
IV.3.4. Cyclisation de Diekman.....	77
IV.3.5. Hydrogénation catalytique du benzène.....	77
IV.4. Isomérie.....	77
IV.4.1. Isomérie structurale.....	77
IV.4.2. Isomérie stérique.....	78
IV.5. Propriétés chimiques.....	82
Chapitre V. LE BENZENE ET SES DERIVES.....	85
V.1. Définition.....	85
V.2. Benzène.....	85
V.2.1. Structure.....	85
V.2.2. Notion d'aromaticité.....	86
V.2.3. Propriétés chimiques. Réactivité.....	89
Chapitre VI. HALOGENURES D'ALKYLES OU DERIVES HALOGENES.....	105
VI.1. Généralités.....	105
VI.2. Nomenclature systématique.....	105
VI.3. Applications des dérivés halogénés.....	106
VI.4. Méthodes de préparation.....	107
VI.4.1. Halogénéation radicalaire : SR.....	107
VI.4.2. Halogénéation des hydrocarbures insaturés.....	108
VI.4.3. Halogénéation d'alcools.....	109
VI.4.4. Halogénéation de dérivés carbonylés.....	110
VI.5. Propriétés physiques et caractéristiques des liaisons C-X.....	110
VI.6. Réactivité des halogénoalcanes.....	110
VI.6.1. Réactivité sur le centre électrophile: SN.....	111
VI.6.2. Réactivité sur le centre acide C <sub>β</sub> : β-élimination (E).....	119
VI.6.3. Réduction.....	123
VI.7. Halogénure de vinyle (CH <sub>2</sub> = CH – Cl).....	123
VI.8. Halogénures d'aryle.....	124
VI.9. Composés organo-élémentaires.....	129
VI.9.1. Composés organométalliques (COM).....	130
VI.9.2. Organomagnésiens mixtes ou réactifs de GRIGNARD.....	131

Chapitre VII. ALCOOLS .....	137
VII.1. Classification .....	137
VII.2. Nomenclature.....	138
VII.3. Préparation .....	138
VII.4. Propriétés physiques, liaison hydrogène.....	141
VII.5. Réactivité des alcools.....	142
VII.5.1. Propriétés acido-basiques des alcools.....	142
VII.5.2. Caractère nucléophile des alcools.....	144
VII.5.3. Caractère basique des alcools .....	145
VII.5.4. Déshydrogénation des alcools.....	152
Chapitre VIII. COMPOSES CARBONYLES.....	153
VIII.1. Nomenclature .....	153
VIII.2. Préparation.....	154
VIII.2.1. A partir des alcènes et gaz à eau.....	154
VIII.2.2. Ozonolyse (voir chap. Alcènes).....	154
VIII.2.3. Hydratation d'un alcyne : réaction de Koutchérov ( <i>voir chap. Alcynes</i> ).....	154
VIII.2.4. A partir des halogénoalcanes géminés.....	155
VIII.2.5. A partir des 1,2-diols .....	155
VIII.2.6. A partir des acides carboxyliques et ses dérivés.....	155
VIII.2.7. Oxydation des alcools ( <i>voir chap. Alcools</i> ).....	156
VIII.2.8. Obtention des composés carbonylés aromatiques .....	156
VIII.2.9. Réaction d'oxydation.....	158
VIII.3. Structure – Réactivité .....	159
VIII.3.1. Réactions sur le centre nucléophile : addition nucléophile ( $A_N$ ) sur le carbonyle ( $C=O$ ) .....	160
VIII.3.2. Réactions liées à la mobilité d'H en position $\alpha$ du carbonyle.....	166
VIII.3.3. Réaction de Cannizzaro .....	170
VIII.3.4. Réduction.....	171
VIII.3.5. Oxydation .....	172

## INTRODUCTION

La chimie organique est le domaine de la chimie qui étudie les composés organiques, c'est-à-dire les composés du carbone (à l'exception de quelques composés simples qui par tradition relèvent de la chimie minérale). Ces composés peuvent être naturels ou synthétiques. La chimie organique traite principalement de la structure et de la composition chimique des composés organiques, de leurs propriétés physiques et chimiques et des réactions chimiques qu'ils subissent. Les molécules organiques contiennent fréquemment des atomes d'hydrogène et souvent des atomes d'oxygène ou d'azote. La chimie organique est pratiquée par un chimiste organicien.

Les hydrocarbures sont des composés organiques constitués uniquement de carbone (C) et d'hydrogène (H). Les dérivés d'hydrocarbures incluent des composés variés dans lesquels un ou plusieurs atomes d'hydrogène dans l'hydrocarbure sont remplacés par d'autres atomes ou groupes d'atomes. Ces dérivés comprennent des familles de composés tels que les alcools, les aldéhydes, les cétones, les acides carboxyliques et bien d'autres. La chimie organique est fondamentale pour de nombreux domaines scientifiques et industriels tels que la médecine, la biochimie, la pharmacologie, la pétrochimie, l'agrochimie et la technologie des polymères.

## Chapitre I. HYDROCARBURES SATURÉS (ALCANES)

### I.1. Généralités

Les alcanes sont des hydrocarbures saturés (composés du carbone (C) et de l'hydrogène (H)).

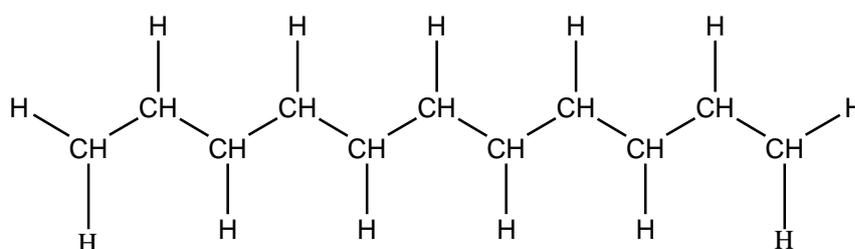
De tous les hydrocarbures, les alcanes sont les plus riches en H car étant complètement saturés ; d'où leur nom d'*hydrocarbures saturés*. On les appelle aussi *paraffines* ou encore *hydrocarbures de la série grasse*.

✓ Les formules générales sont :

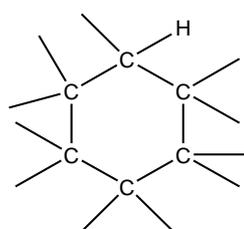
$C_nH_{2n+2}$  en série acyclique (alcanes) ;  $n \in \mathbb{N}^*$  (entier naturel non nul)

$C_nH_{2n}$  en série cyclique (cyclanes) ou alcanes cycliques

R-H, R- radical (alkyle)



Squelette hydrocarboné carboné acyclique



Squelette hydrocarboné cyclique

Les hydrocarbures saturés sont constitués de liaisons covalentes simples ou **sigma ( $\sigma$ ) C-C (1,54 Å) et C-H (1,10 Å)**. Les électronégativités de C et H sont voisines ( $\chi_C = 2,55$  et  $\chi_H = 2,20$ ), c'est pourquoi les liaisons C-H sont très faiblement polarisés.

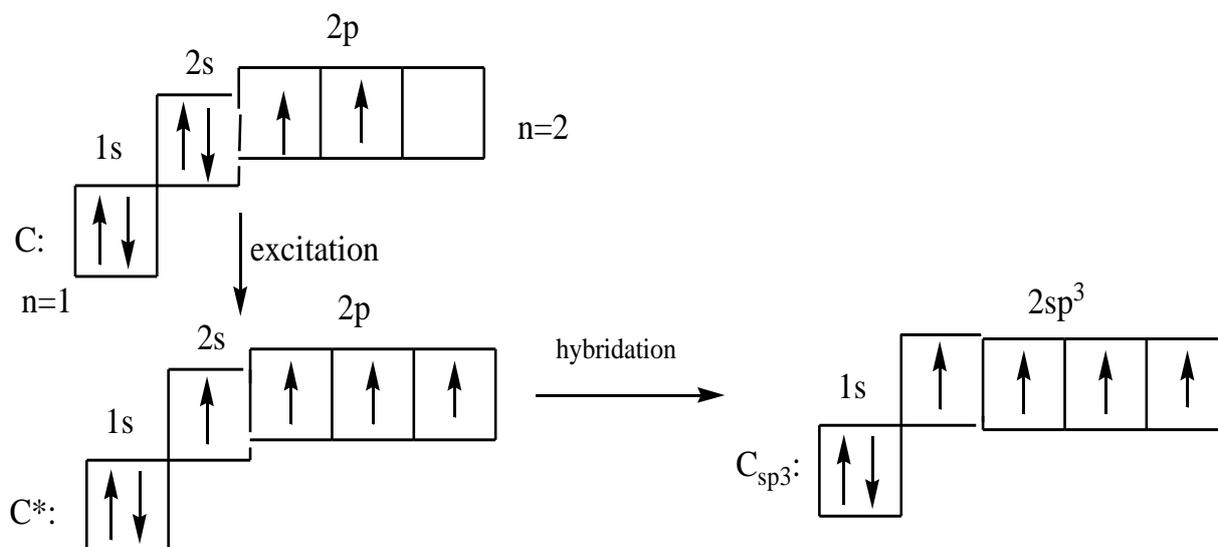
*Rappel : Une liaison  $\sigma$  (liaison covalente simple) est un recouvrement électronique d'orbitales atomiques (OA) le long de la ligne qui lie 2 atomes. Plus est le recouvrement des OA est important plus la liaison  $\sigma$  est forte !!!!!*

La **liaison covalente** est une liaison chimique dans laquelle deux atomes se partagent deux électrons (un électron chacun ou deux électrons venant du même atome) d'une de leurs couches externes afin de former un doublet d'électrons liant les deux atomes. C'est une des forces qui produisent l'attraction mutuelle entre atomes. La liaison covalente implique généralement le partage équitable d'une seule paire d'électrons, appelé doublet liant. Chaque atome fournissant un électron, la paire d'électrons est délocalisée entre les deux atomes.

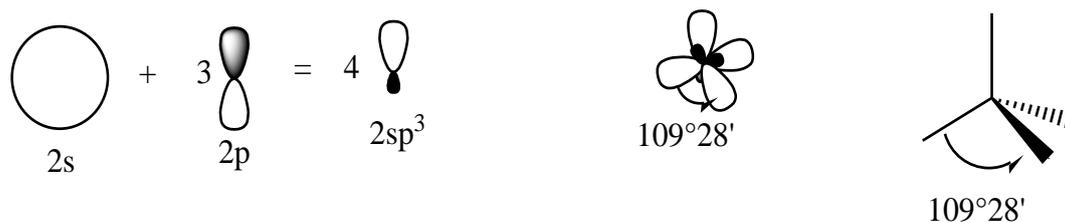
## I.2. Conception de l'hybridation $sp^3$ (ou tétragonale)

L'**hybridation** est l'interaction d'orbitales atomiques (OA) des valeurs d'énergie proches (même couche électronique), accompagnée de la formation de nouvelles orbitales "hybrides" (OM), identiques en *forme* et en *énergie*.

L'atome de C possède  $6e^-$  dont la configuration électronique de la couche externe (ou couche de valence) à l'état fondamental est  $2s^2 2p^2$ .

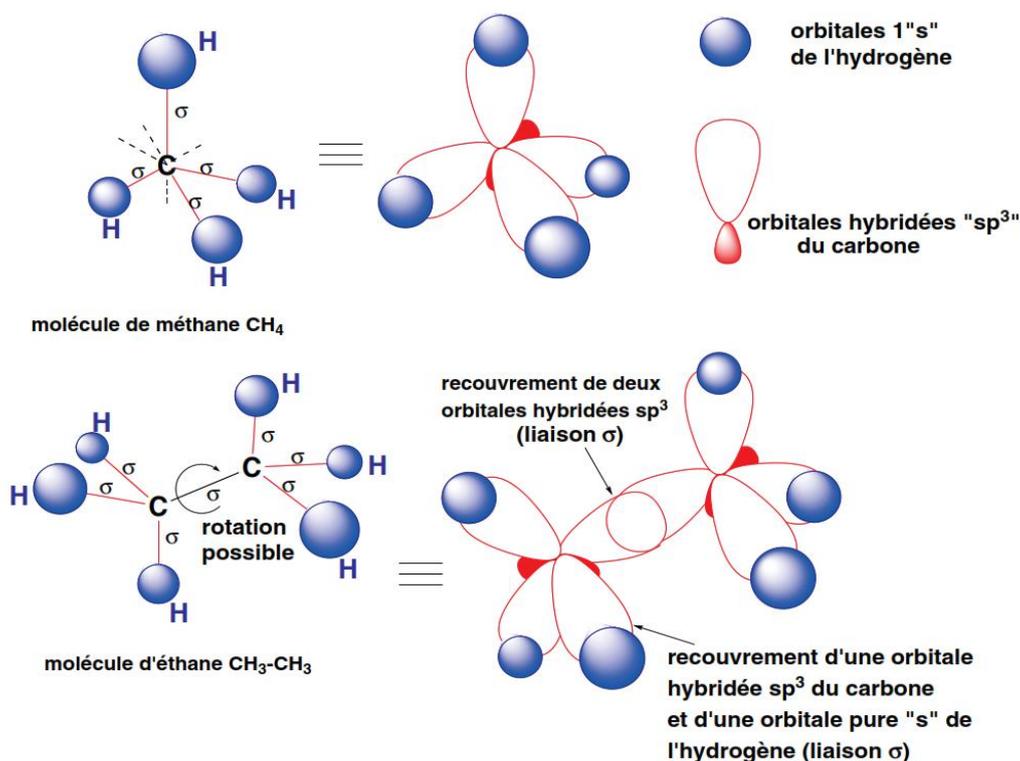


A l'état fondamental, le C a 2 électrons non appariés, ce qui contrarie sa situation réelle dans tous ses composés organiques où il est tétravalent c'est-à-dire possédant 4 électrons célibataires. Pour faire concorder la théorie aux résultats expérimentaux, Linus Pauling (1901) a introduit une notion mathématique qui est l'**hybridation** des OA : **il s'agit d'un recouvrement d'une OA s et 3 OA p. Il en résulte la formation de 4 orbitales atomiques hybrides (OAH) identiques encore appelées orbitales moléculaires (OM)**, chacune formant avec les orbitales voisines, des angles tétraédriques ( $109^{\circ}28$  ou  $109^{\circ}5$ ). Les molécules prennent la forme de zigzag pour garder l'angle tétraédrique.

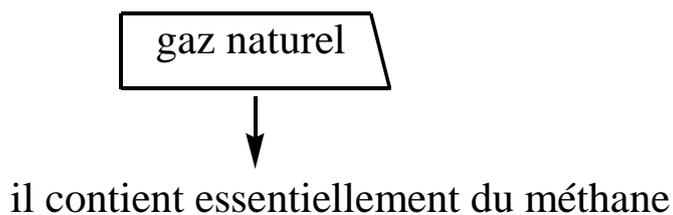


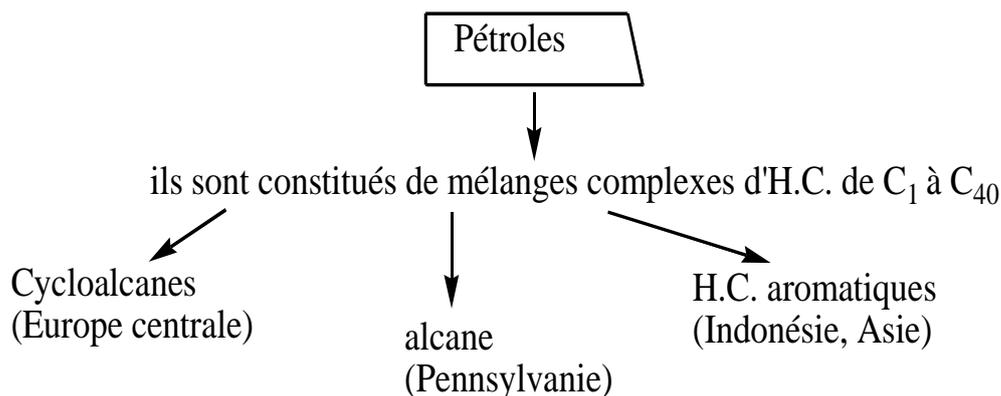
La configuration électronique d'un  $Csp^3$  est  $2(sp^3)^4$ . Au cours de cette hybridation, les parts des OA s et p sont respectivement  $\frac{1}{4}$  et  $\frac{3}{4}$ . Les C hybridés  $sp^3$  ont une géométrie **tétraгонаle (ou tétraédrique)**.

*Exemple* : Représentation du méthane ( $CH_4$ ) et éthane ( $C_2H_6$ ) avec les OM



### 1.3. Principales sources





### Alcanes obtenus par raffinage du pétrole

Fraction	Nombre de C	Nature de produits	Point d'ébullition
Légères	C <sub>1</sub> – C <sub>4</sub>	Gaz naturel	-164 à - 0,5°C
	C <sub>5</sub> – C <sub>11</sub>	Essences	+30 à +200°C
	C <sub>12</sub> – C <sub>14</sub>	Kérosène	+175 à +300°C
	C <sub>15</sub> – C <sub>25</sub>	Gas-oil	+275 à +400°C
Lourdes	Plus de C <sub>25</sub>	Cires, lubrifiants, asphaltes	

#### I.4. Propriétés physiques

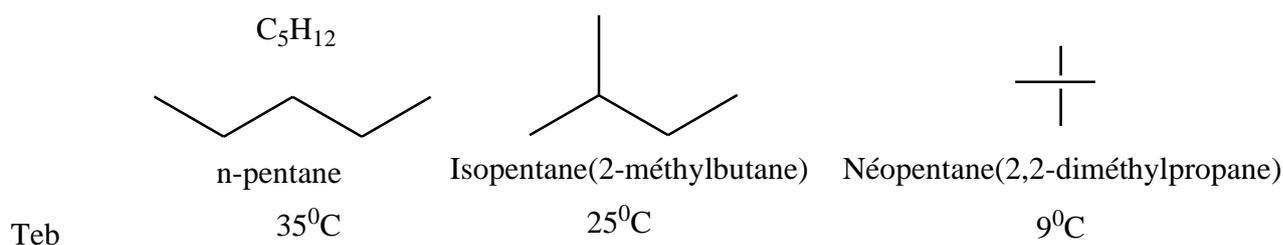
a). Les alcanes sont des

- ✓ gaz : du méthane (C<sub>1</sub>) au butane (C<sub>4</sub>)
- ✓ liquides : du pentane (C<sub>5</sub>) à l'hexadécane (C<sub>16</sub>)
- ✓ solides : au-delà de C<sub>16</sub>

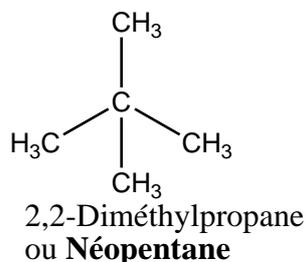
b). Ils ont une faible solubilité voire même insoluble dans l'eau, mais se dissolvent aisément dans les solvants organiques.

c). La densité des alcanes est inférieure à celle de l'eau (d<sub>H<sub>2</sub>O</sub>=1).

d). Dans la série homologue, les températures d'ébullition (T<sub>eb</sub>) et de fusion (T<sub>f</sub>) augmentent, ainsi que la densité relative. Pour les composés de même masse, la T<sub>eb</sub> des hydrocarbures ramifiés est moins élevée que celle des hydrocarbures non ramifiés.



e). Les alcanes sont des molécules dures par rapport aux hydrocarbures insaturés ; leur dureté ( $\eta$ ) est élevée (théorie des OM). Une définition quantitative de la **dureté chimique** est  $\eta = (I_1 - A_1)/2$  où  $I_1$  est le potentiel d'ionisation et  $A_1$  est l'affinité électronique. Par exemple, pour le néopentane la dureté est égale:  $\eta = (11,4 - (-6,1)) = 8,75$  eV.



*NB : plus la dureté est élevée, plus la molécule est dure et plus elle est moins réactive !!!!*

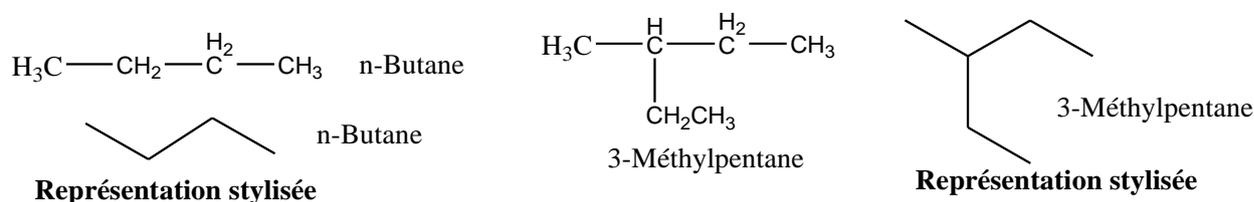
## I.5. Isomérisation.

C'est un mode d'existence des composés ayant la même masse moléculaire mais de structures chimiques différentes, appelées **isomères**. Autrement dit, l'isomérisation est un phénomène dans lequel les substances ont la même composition qualitative et quantitative, mais des propriétés différentes.

Les isomères diffèrent par la séquence (enchaînement) des atomes (*isomères structuraux*) et par leur disposition dans l'espace (*stéréoisomères*). Les stéréoisomères à leur tour peuvent être de **configuration** ou de **conformation**.

Les alcanes présentent la plus simple isomérisation structurale, c'est celle du squelette carboné. Ils se subdivisent en hydrocarbures **normaux** – composés à chaîne linéaire et en hydrocarbures **ramifiés**.

*Exemple d'alcanes normal et ramifié*



Le méthane ( $\text{CH}_4$ ), l'éthane ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) et le propane ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) n'ont pas d'isomères. Le butane ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ) en a 2 : butane normal (n-Bu) et l'isobutane (isoBu), l'alcane ramifié le plus simple :



ne nécessite pas la rupture de la liaison, mais la barrière d'énergie potentielle à franchir est faible. Les deux conformères en général, ne sont pas séparables.

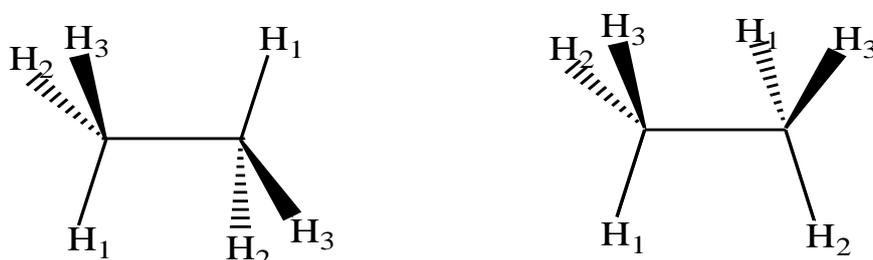
Pour représenter ces formes, on a recours aux représentations spatiales des molécules :

## I.5.2. Représentations spatiales des molécules

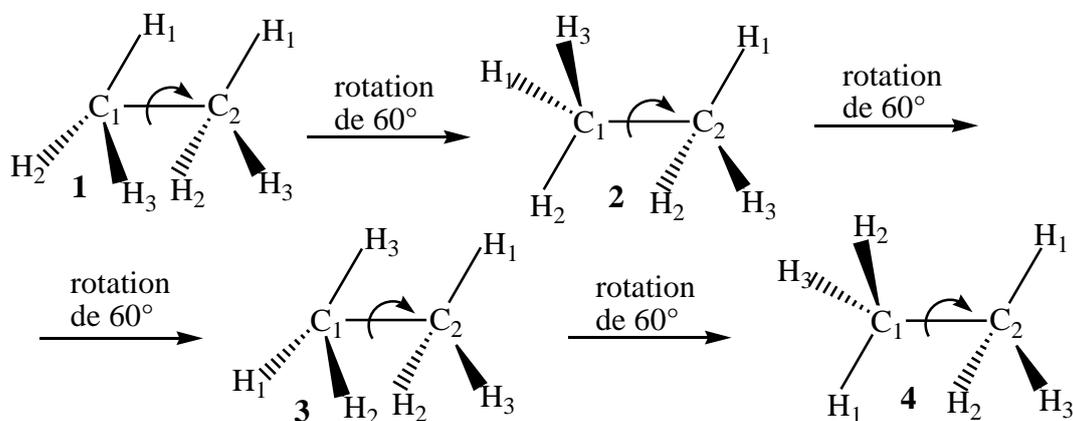
### A. Représentation (projection) de Cram

- ✓ Un trait plein représente une liaison dans le plan de projection ;
- ✓ Un triangle noir représente une liaison en avant du plan de projection;
- ✓ Un triangle hachuré représente une liaison en arrière du plan de projection.

*Exemple* : projection de Cram de la molécule de l'éthane

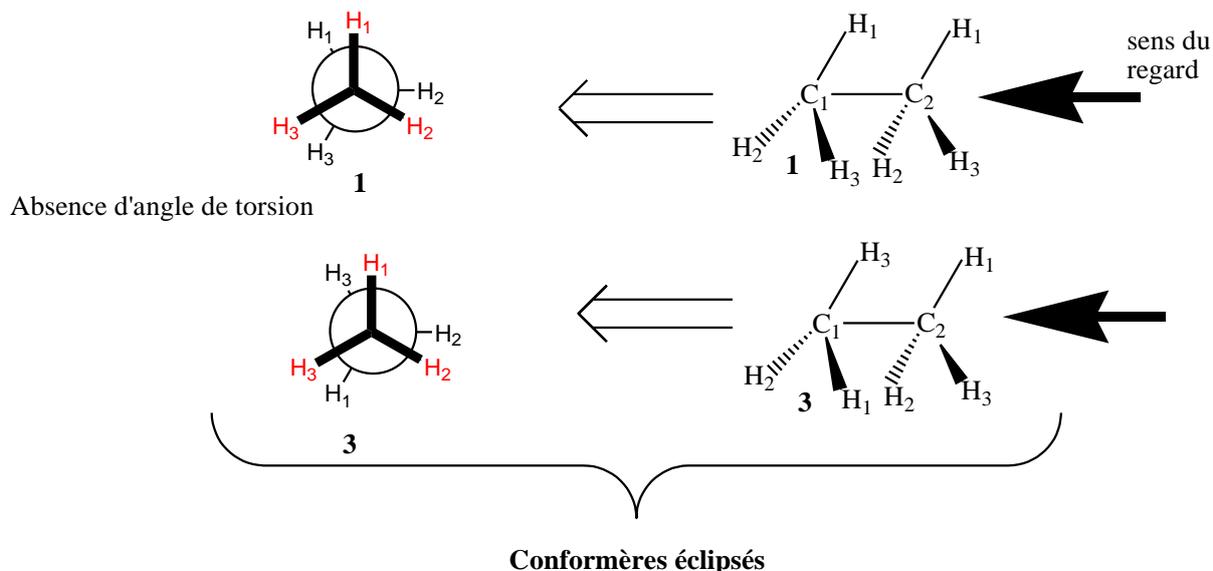


Autour de liaison C–C, il y a une rotation en permanence, les deux CH<sub>3</sub> peuvent donc occuper une infinité de positions, c'est-à-dire que la molécule existe sous forme d'une infinité de conformères.



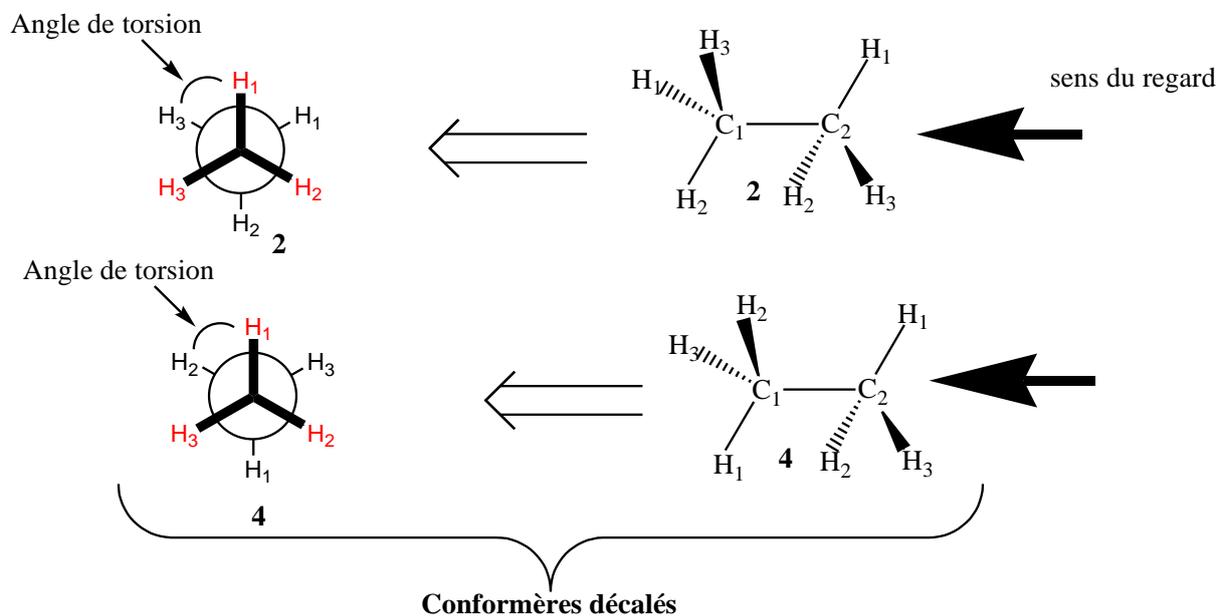
### B. Représentation (projection) de Newmann.

Pour passer de la représentation de Cram à celle de Newmann, on regarde la molécule dans l'axe de la liaison entre deux C et l'on fait une projection dans un plan frontal.



L'atome de devant est représenté par un cercle, ces liaisons sont représentées par les segments issus du centre du cercle. L'atome de derrière est masqué, ses liaisons sont représentées par des segments qui s'arrêtent à la périphérie du cercle.

Dans les conformations **1** et **3**, tous les H portés par les C adjacents (voisins) s'assemblent et ne forment pas d'angle de torsion: on parle de conformation **éclipsée**.



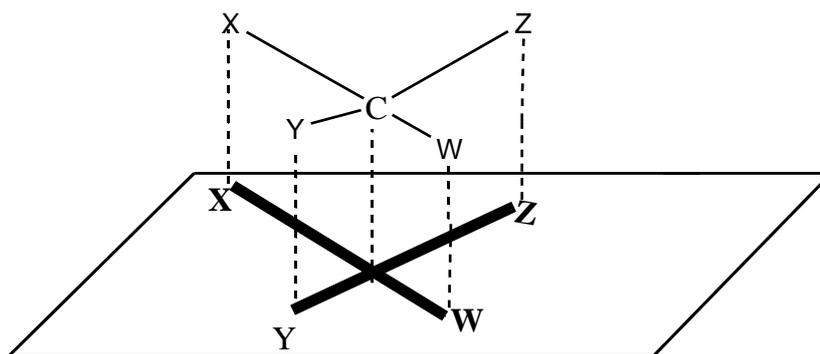
Dans les conformations **2** et **4**, tous les H portés par les C adjacents (voisins) forment un angle de torsion: on parle de conformation **décalée**.

Entre ces 2 conformations extrêmes, il existe une infinité de conformations intermédiaires pour les lesquelles les H portés par C<sub>1</sub> sont plus ou moins éloignés de ceux portés par C<sub>2</sub>.

Les conformations décalées et éclipsées n'ont pas la même énergie potentielle, en raison de l'existence de répulsions. Plus les atomes sont éloignés, plus la structure est stable. **La conformation décalée est donc plus stable que la conformation éclipsée.**

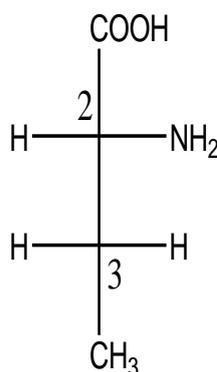
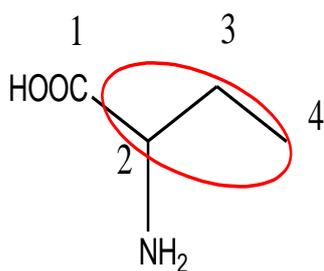
### C. Représentation (projection) de Fischer

La projection de Fischer (ou projection en croix) est une représentation plane tridimensionnelle d'une molécule organique.



#### Par convention

- La projection de Fischer est une conformation éclipsée
- La chaîne carbonée la plus longue est projetée verticalement avec en haut l'atome de C d'indice le plus petit (selon la nomenclature officielle)
- Les liaisons verticales pointent en arrière du plan de projection,
- Les liaisons horizontales sont en avant du plan de projection.
- 



## 1.6. Nomenclature

La nomenclature est une attribution de noms aux composés. Il existe plusieurs nomenclatures des composés organiques :

- ✓ Une nomenclature de **noms triviaux** qui concerne des composés dont les noms ont été consacrés pour l'usage. *Exemple* : acétone ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ).
- ✓ Une nomenclature **fonctionnelle spécifique** qui concerne les noms de composés appartenant à une même famille fonctionnelle.

*Exemple* : Diméthylcétone ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ )

- ✓ Une nomenclature **systématique (officielle)**, que nous étudierons, permet de nommer sans ambiguïté tout composé organique. Elle obéit à des règles précises établies par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) :

- ✓ Les 4 premiers alcanes ont un nom consacré pour l'usage :  **$\text{CH}_4$**  (méthane);  **$\text{CH}_3\text{-CH}_3$**  (ethane) ;  **$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$**  (propane) ;  **$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$**  (butane).

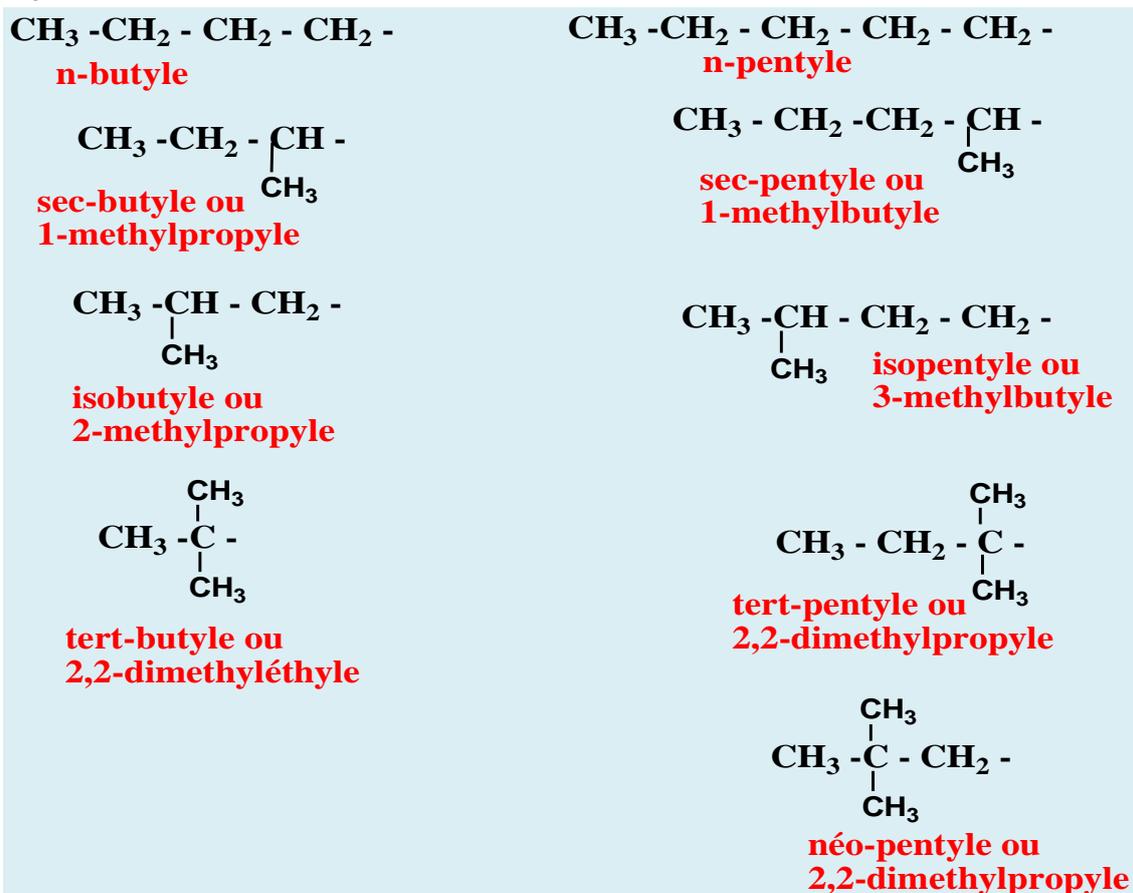
- ✓ Pour les autres à chaîne linéaire, on utilise un **préfixe** grec indiquant le nombre d'atomes de C que l'on fait suivre du suffixe **-ane**.

- ✓ Un alcane dépourvu d'un de ses H devient un résidu monovalent appelé **radical alkyle**. Les noms des radicaux alkyles dérivent des noms des hydrocarbures correspondants en remplaçant le suffixe **-ane** par **-yle**.

Les noms des homologues supérieurs et leurs radicaux alkyles respectifs sont donnés dans le tableau ci-dessous :

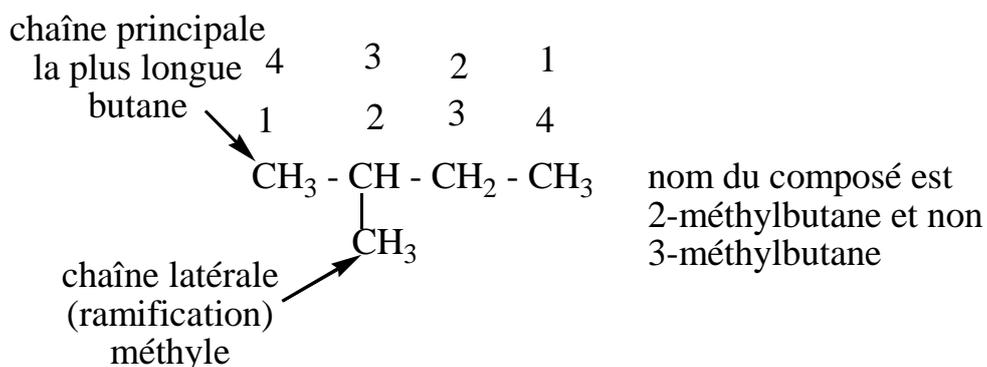
Nombre de C	Alcane.	Formule de H.C.	Nom radical alkyle	Formule d'alkyles
5	<b>Pentane</b>	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_3$	<b>Pentyle</b>	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_2\text{-}$
6	<b>Hexane</b>	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH}_3$	<b>Hexyle</b>	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH}_2\text{-}$
7	<b>Heptane</b>	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-CH}_3$	<b>Heptyle</b>	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-CH}_2\text{-}$
8	<b>Octane</b>	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-CH}_3$	<b>Octyle</b>	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-CH}_2\text{-}$
9	<b>Nonane</b>	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-CH}_3$	<b>Nonyle</b>	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-CH}_2\text{-}$
10	<b>Décane</b>	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_8\text{-CH}_3$	<b>Décanyle</b>	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_8\text{-CH}_2\text{-}$
11	<b>Undécane</b>	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_9\text{-CH}_3$	<b>Undécanyle</b>	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_9\text{-CH}_2\text{-}$
12	<b>Dodécane</b>	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-CH}_3$	<b>Dodécanyle</b>	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-CH}_2\text{-}$
20	<b>Eicosane</b>	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{18}\text{-CH}_3$	<b>Eicosanyle</b>	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{18}\text{-CH}_2\text{-}$
21	<b>Heneicosane</b>	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{19}\text{-CH}_3$	<b>Heneicosyle</b>	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{19}\text{-CH}_2\text{-}$
22	<b>Docosane</b>	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{20}\text{-CH}_3$	<b>Docosanyle</b>	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{20}\text{-CH}_2\text{-}$
30	<b>Triacontane</b>	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{28}\text{-CH}_3$	<b>Triacontyle</b>	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{28}\text{-CH}_2\text{-}$

Les structures et les noms des radicaux couramment utilisés pour nommer les hydrocarbures :



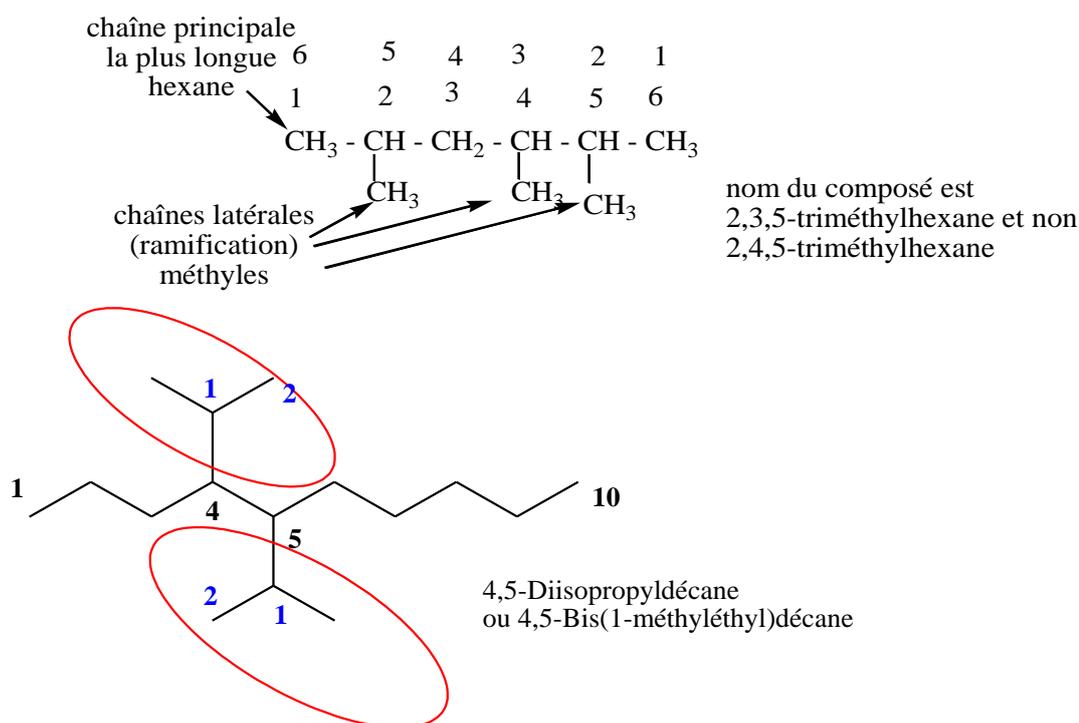
✓ Pour nommer les alcanes ramifiés, il faut indiquer la position et la nature des groupes alkyles:

- Repérer la chaîne carbonée la plus longue (chaîne principale)
- Désigner la chaîne latérale (ramification) par le nom du groupe alkyle approprié qui précède celui de la chaîne principale.
- Numéroter en chiffres arabes la chaîne principale en attribuant à la ramification le plus petit indice numérique possible suivi d'un tiret et placé devant le nom de celle-ci.

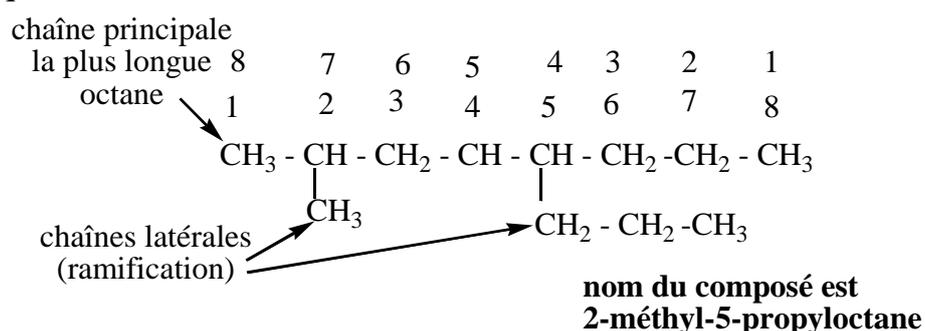


Dans le cas où la chaîne principale porte plusieurs substituants :

➤ de même nature (identique), on utilise des préfixes grecs **Di-** (2), **Tri-** (3), **Tétra-** (4),.... et autant d'indices séparés par des virgules, mais ces préfixes n'interviennent pas dans l'ordre alphabétique. Lorsque les substituants identiques sont eux-mêmes ramifiés, on emploie les préfixes **Bis-** (2) ; **Tris-** (3), **Tétrakis-** (4),....



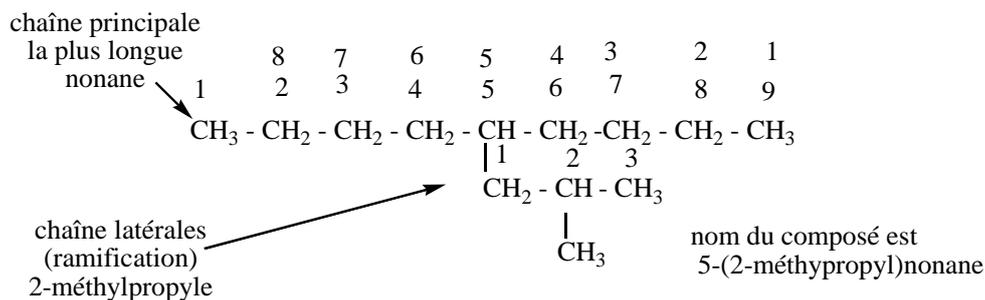
➤ de nature différente, les ramifications sont données dans l'ordre alphabétique.



Dans le cas où la chaîne principale porte une ramification complexe, elle-même ramifiée :

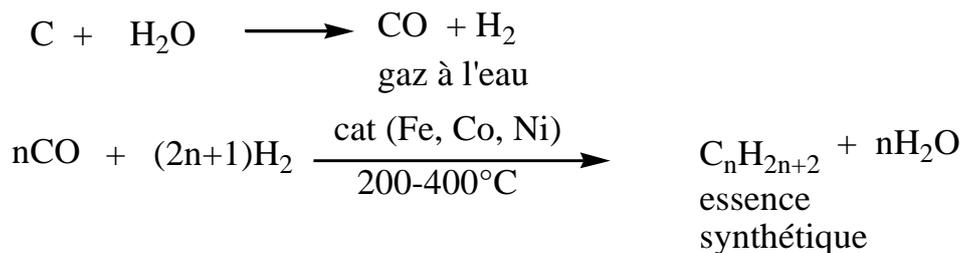
➤ Le nom de cette ramification correspond à celui de la chaîne la plus longue de la ramification, précédé des noms et des indices numériques des substitutions de celle-ci.

➤ Le carbone N° 1 de la ramification est celui qui est directement fixé à la chaîne.



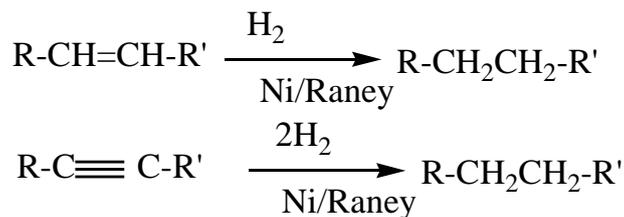
### I.7. Procédés d'obtention

- A l'échelle industrielle des alcanes sont obtenus principalement à partir du pétrole et du gaz naturel.
- A partir du coke (obtenu par pyrolyse de la houille) via le gaz à l'eau (**méthode industrielle de Fischer-Tropsch**):



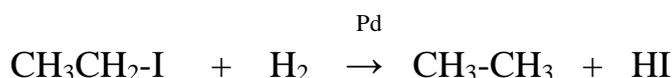
On peut les synthétiser **en laboratoire** :

- Préparation par **hydrogénation** d'hydrocarbures insaturés

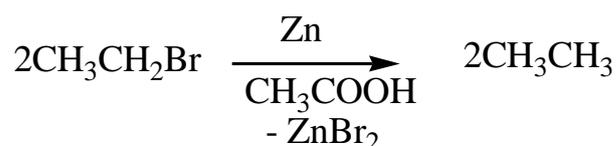


- **Réduction** d'un halogénoalcane (halogénure d'alkyle)

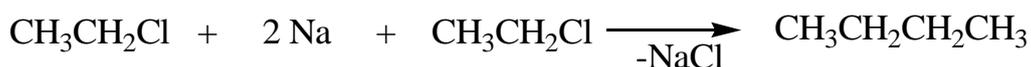
a) par hydrogénation catalytique



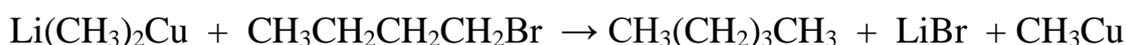
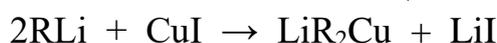
b) par hydrogénation chimique



- **Réaction de Würtz** : condensation d'un halogénoalcane par action d'un métal alcalin (réduction – dimérisation) :



- A partir de dialkylcuprate de lithium (**plus utilisée**)

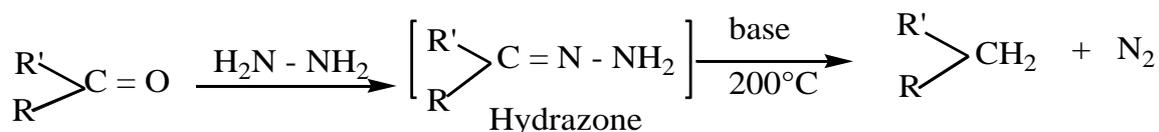


- Réduction de dérivés carbonylés :

a) **Réaction de Clemmensen** : réduction par Zn amalgamé au Hg dans HCl bouillant (**moins utilisée à cause de la toxicité du Hg**)

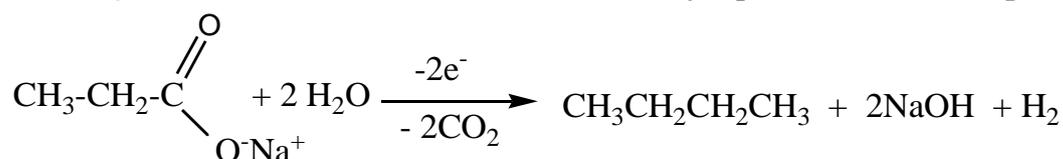


b) **Réaction de Wolff (1912) – Kischner (1911)** : action de l'hydrazine en présence d'une base forte ( $\text{H}_2\text{N} - \text{NH}_2/\text{KOH}$ )



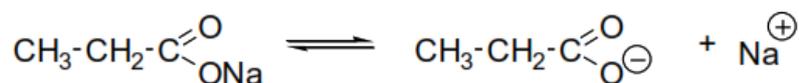
Base = NaOH, KOH, EtONa (alcoolate de sodium)

- **Electrolyse de Kolbe** des sels d'acides carboxyliques en solution aqueuse:

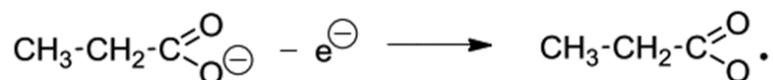


*Mécanisme :*

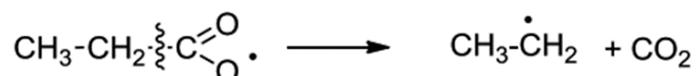
Le sel en solution aqueuse se dissocie :



a) A l'anode, les anions sont d'abord oxydés en radicaux acétyle :



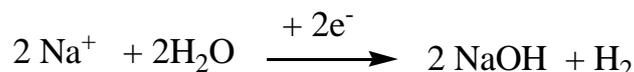
Les radicaux se décomposent ensuite au niveau de la liaison-β, formant des radicaux alkyle et du dioxyde de C :



Les radicaux alkyles se combinent pour former un alcane :



b) A la cathode, une réaction de réduction se produit :



- Pyrolyse (thermolyse) des sels de métaux alcalins (Na, K) d'acides carboxyliques en présence de NaOH



## I.8. Propriétés chimiques. Réactivité.

Les alcanes sont des composés très stables et très peu réactifs (on les considère comme des "cadavres chimiques") pour 3 raisons :

1. Ils sont constitués de liaisons  $\sigma$  fortes (énergies de liaisons (E) élevées)
2. Les liaisons  $\sigma$  sont peu ou pas polaires (moment dipolaire ( $\mu_D$ ) est nul ou petit, électronégativité C (2,55); H (2,20)).
3. Liaisons  $\sigma$  peu polarisables (électrons  $\sigma$  peu mobiles). La réfraction (R) est la capacité des substances chimiques à se polariser sous des influences externes: autrement dit, cette valeur apparaît au cours de la réaction.

	Longueur, Å	E, kkal/mole	Moment dipolaire, $\mu_D$	Réfraction, R, $\text{cm}^3$
C–C	1,54	82,6	0	1,25
C–H	1,09	98	0,3	1,69

Ainsi la conséquence de leur inertie chimique dans les conditions normales de pression et de température fait d'eux de bons solvants de réaction.

En revanche, les alcanes présentent dans des conditions drastiques, une réactivité limitée : la Substitution radicalaire (**S<sub>R</sub>**) telle que l'halogénéation (bromation et chloration) et l'oxydation [**O**].

### I.8.1. Substitution radicalaire (**S<sub>R</sub>**)

La **S<sub>R</sub>** est initiée par la formation de **radicaux libres** de 3 manières :

- initiation thermo induite (élévation de température)
- initiation chimique (usage de peroxydes ROOR ou hydroperoxydes ROOH)
- initiation photo induite (irradiations par  $h\nu$  ou par lumière UV)

La **S<sub>R</sub>** est un mécanisme en chaîne à 3 étapes :

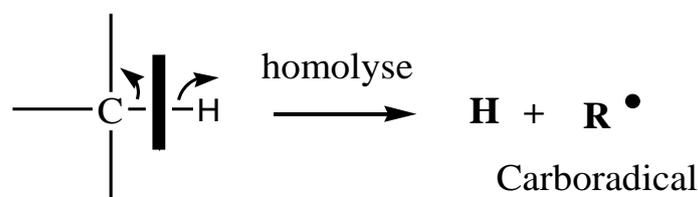
**1. Initiation (amorçage) :** déclenchement de la réaction par la formation de radical libre (**RL**) par coupure homolytique (ou homolyse) de la liaison  $\sigma$  du réactif sous l'effet d'un précurseur.

**2. Propagation :** **RL** réagit avec le substrat par arrachement de H pour former le carboradical ou radical alkyle (**R•**) **toujours stable** ; et régénérer **RL**.

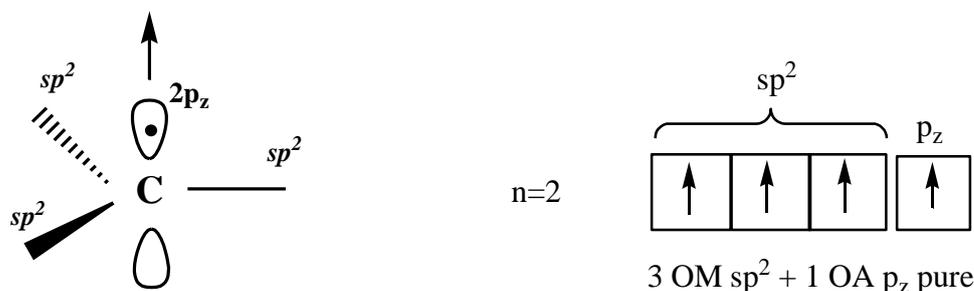
**3. Terminaison (arrêt) :** recombinaison de **RL** et/ou **R•** pour former des produits non radicalaires.

#### ❖ Le carboradical (**R•**)

Un **R•** est un intermédiaire réactionnel.



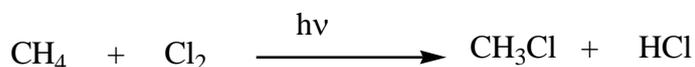
(1) **R•** est hybridé  $sp^2$ (ou hybridation trigonale) et sa géométrie est donc plane. Sa configuration électronique est  $2(sp^2)^3 2p^1$  :



**Attention !!!** •CF<sub>3</sub> tétraédrique donc hybridé sp<sup>3</sup>.

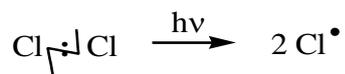
(2) R• a un caractère électrophile (OA 2p<sub>z</sub> contient 1e<sup>-</sup> célibataire) et est électriquement neutre (pas chargé) mais déficient en e<sup>-</sup>. Il est stabilisé par +I, +M.

### I.8.1.1. Halogénéation (introduction d'un halogène Cl ou Br)

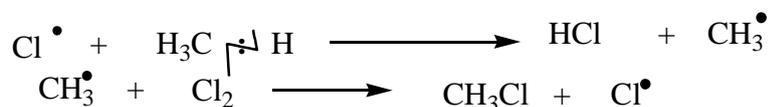


*Mécanisme :*

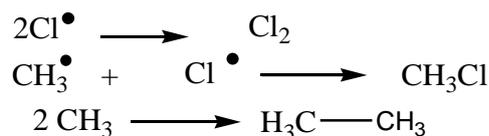
a) Initiation



b) Propagation



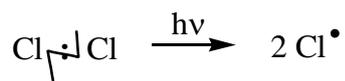
c) Terminaison



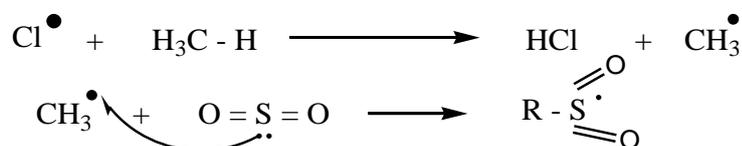
*Remarque : réaction impossible avec F<sub>2</sub> et I<sub>2</sub> !!!!!*

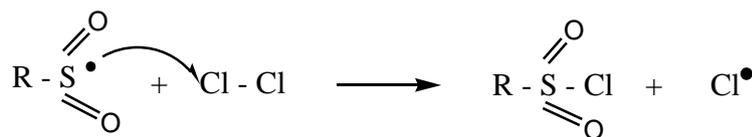
### I.8.1.2. Chlorosulfonation (introduction de chlorure de sulfonyle)

a) Initiation



b) Propagation

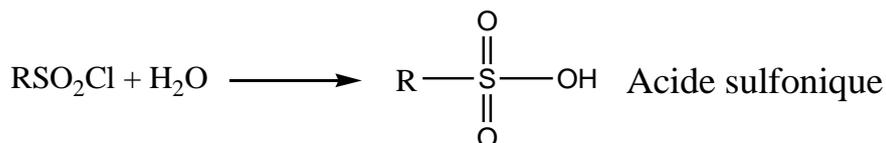




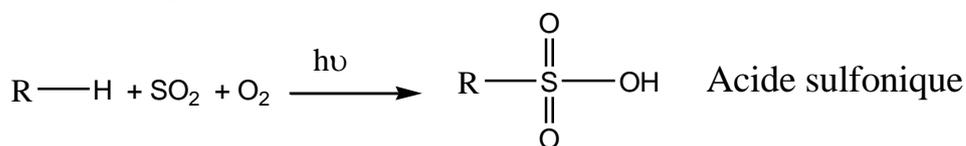
c) Terminaison



*Remarque : réaction possible avec les alcanes linéaires à C<sub>13</sub> et C<sub>17</sub>. Les alcanes ramifiés inhibent l'étape de propagation !!!!!*

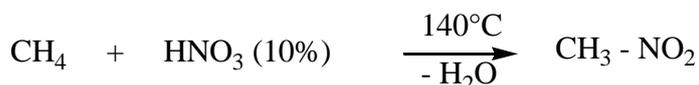


### I.8.1.3. Sulfoxydation

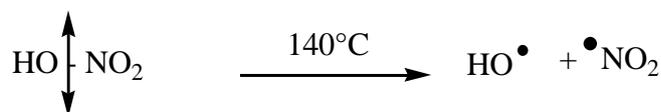


*Remarque : La sulfochloration et la sulfoxydation des RH ont une valeur pratique car elles permettent d'obtenir des sels d'acide sulfonique qui trouvent emploi dans l'obtention de détergents !!!!!*

### I.8.1.4. Nitration (introduction de nitro) (réaction de Konovalov, 1888)



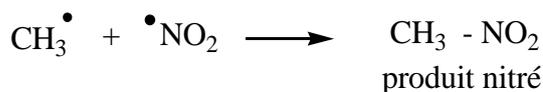
a) Initiation



b) Propagation



c) Terminaison

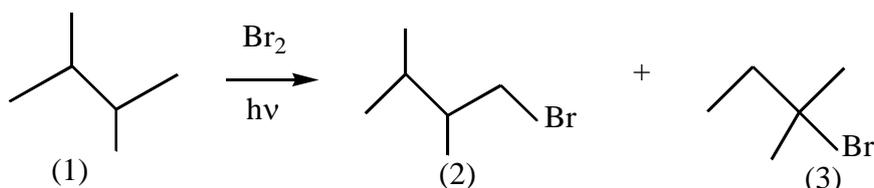


*Remarque : dans cette suite réactionnelle, la régénération des radicaux n'a pas lieu. Ce n'est donc pas une réaction en chaîne et les radicaux sont à recréer par chauffage continu de HNO<sub>3</sub> !!!!!*

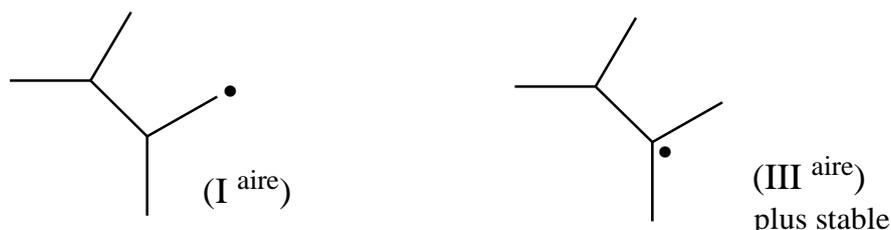
## I.8.2. Sélectivité de la $S_R$

La  $S_R$  est peu utilisée en synthèse parce qu'elle conduit à un mélange de produits. Elle est **régiosélective** (réaction qui fournit toujours un isomère majoritaire au nombre des différents possibles).

Par exemple, la bromation du 2,3-diméthylbutane (1) conduit principalement au 1-bromo-2,3-diméthylbutane (2) et au 2-bromo-2,3-diméthylbutane (3).

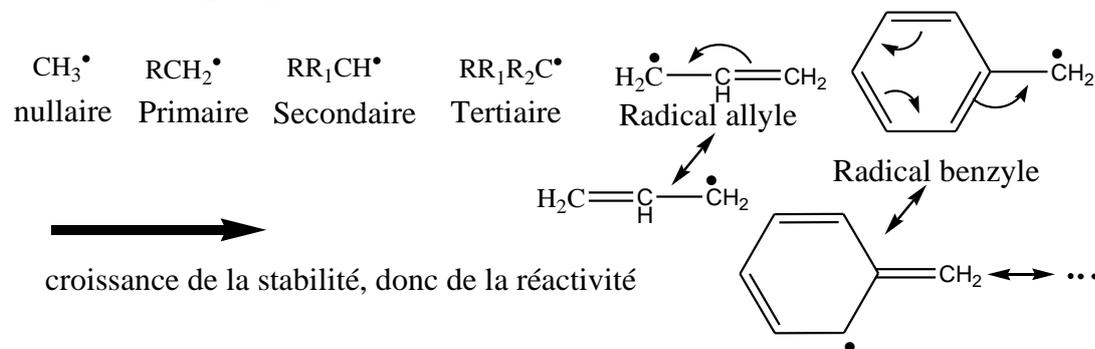


Les produits (2) et (3) sont respectivement obtenus à 54% et 46%. Dans le produit (1), il y a 12 H primaires qui sont chacun responsable de la formation du produit (2) de  $54/12 = 4,5\%$ . Les 2 H portés par les 2 C tertiaires sont chacun responsable de la formation du produit (3) de  $46/2 = 23\%$ .



On peut donc en déduire qu'un H sur 1 C tertiaire réagit  $23/4,5 = 5,75$  fois plus vite qu'un H lié à 1 C primaire. La régiosélectivité observée s'explique par la stabilité relative du type des  $R^\bullet$  impliqués.

En règle générale, les  $R^\bullet$  primaires sont moins stables que les secondaires, eux-mêmes moins stables que les tertiaires. De même, le radical benzylique est plus stable qu'un radical non benzylique grâce à la mésomérie qui est facteur de stabilité énergétique.

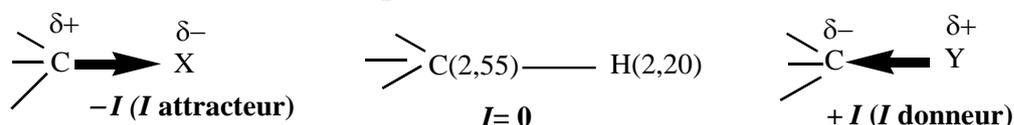


## I.9. Effets électroniques dans les molécules organiques

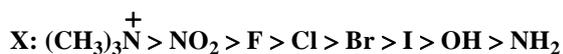
Au cours des réactions chimiques, il se produit une redistribution des électrons de valence; c'est pourquoi le sens, l'aisance et les mécanismes des réactions dépendent de la structure électronique des molécules qui y prennent part. La présence dans une liaison chimique d'atomes de nature différente par l'électronégativité (**grandeur caractérisant l'aptitude d'un élément chimique à attirer vers lui des e<sup>-</sup> lors de la formation d'une liaison avec un autre élément**) est au cœur de la réactivité moléculaire. En général, on note 2 types d'effets électroniques :

### I.9.1. Effet inductif (*I*)

C'est un **déplacement** (ou transfert) statique de la densité électronique (symbolisé par la flèche) le long de la liaison  $\sigma$  provoquant une polarisation (apparition de charges partielles) de cette dernière par différence d'**électronégativité**. En d'autres termes, *I* peut être défini comme étant la capacité d'un atome ou groupe d'atomes à polariser une liaison  $\sigma$ . L'effet inductif (*I*), en fonction de la nature du substituant, peut être positif ou négatif. Si le substituant augmente la densité électronique sur l'atome de C, l'effet est donneur (**+I**), s'il diminue la densité électronique, l'effet est attractif (**-I**) :



La densité électronique se transmet du C vers X plus électronégatif. X est donc électroaccepteur



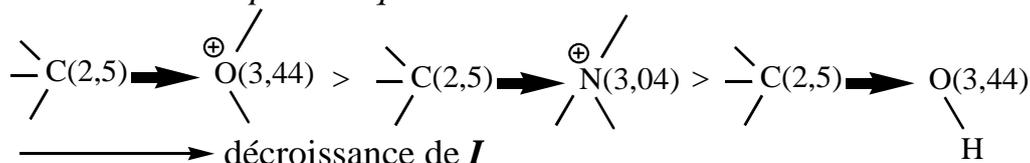
—————> décroissance de **- I**

La densité électronique se transmet vers le C car Y étant moins électronégatif. Y est donc électrodonneur



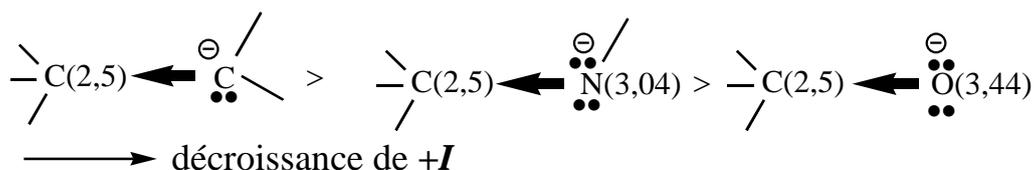
—————> croissance de **+ I**

*Les atomes chargés positivement ont I plus important que les mêmes atomes neutres:*



—————> décroissance de **I**

*Les atomes moins électronégatifs chargés négativement ont **I** plus fort:*



*Les valeurs de l'électronégativité des quelques éléments dans l'échelle de Pauling*

Na	Mg	Si	B	H	C	S	I	Br	N	Cl	O	F
0,93	1,3	1,9	2,04	2,2	2,55	2,58	2,96	3,04	3,16	3,16	3,44	3,98

**NB:** l'effet inductif est additif et s'atténue progressivement pour s'annuler à la 4<sup>ème</sup> liaison.



**NB :** lorsque **I** est dynamisé par l'approche d'un réactif, on parle d'**effet inductomère**.

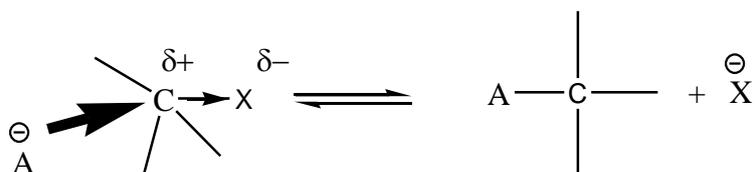
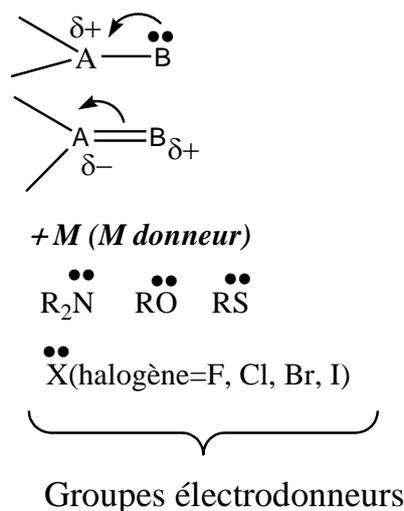
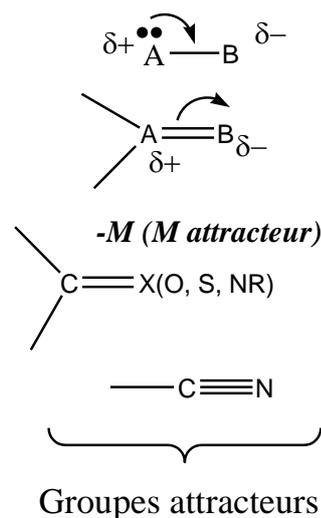


Schéma d'une réaction de substitution

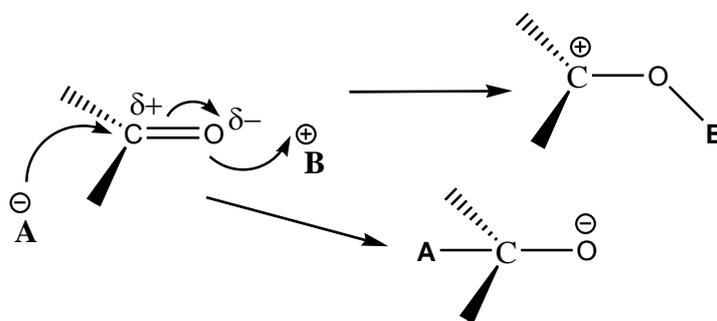
### I.9.2. Effet mésomère(M)

C'est une influence de substituants ayant des électrons **p** (doublet électronique libre) ou **π** au travers d'un **système conjugué** (alternance d'électrons **π** ou **p** sont séparés par une seule liaison **σ**) au terme de laquelle il se produit une redistribution du nuage électronique; ce qui entraîne l'écriture de structures appelées "**formes mésomères limites**" qui confèrent à la molécule une grande stabilité énergétique.

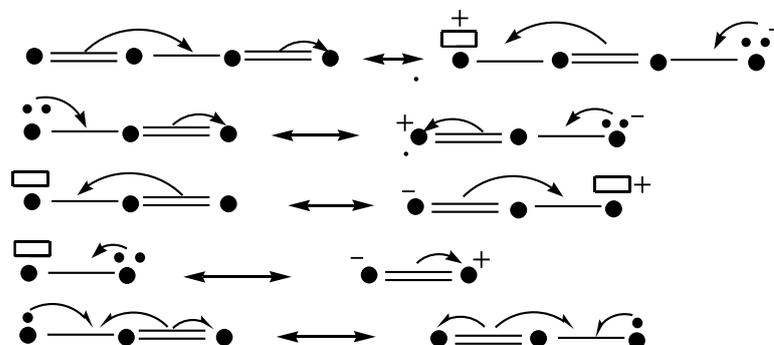
Autrement défini, **M** est un transfert des électrons **p** ou **π** favorisé par l'*électronégativité* relative des atomes liés à travers un système conjugué.



**NB :** lorsque *M* est dynamisé par l'approche d'un réactif, on parle d'**effet électromère**.

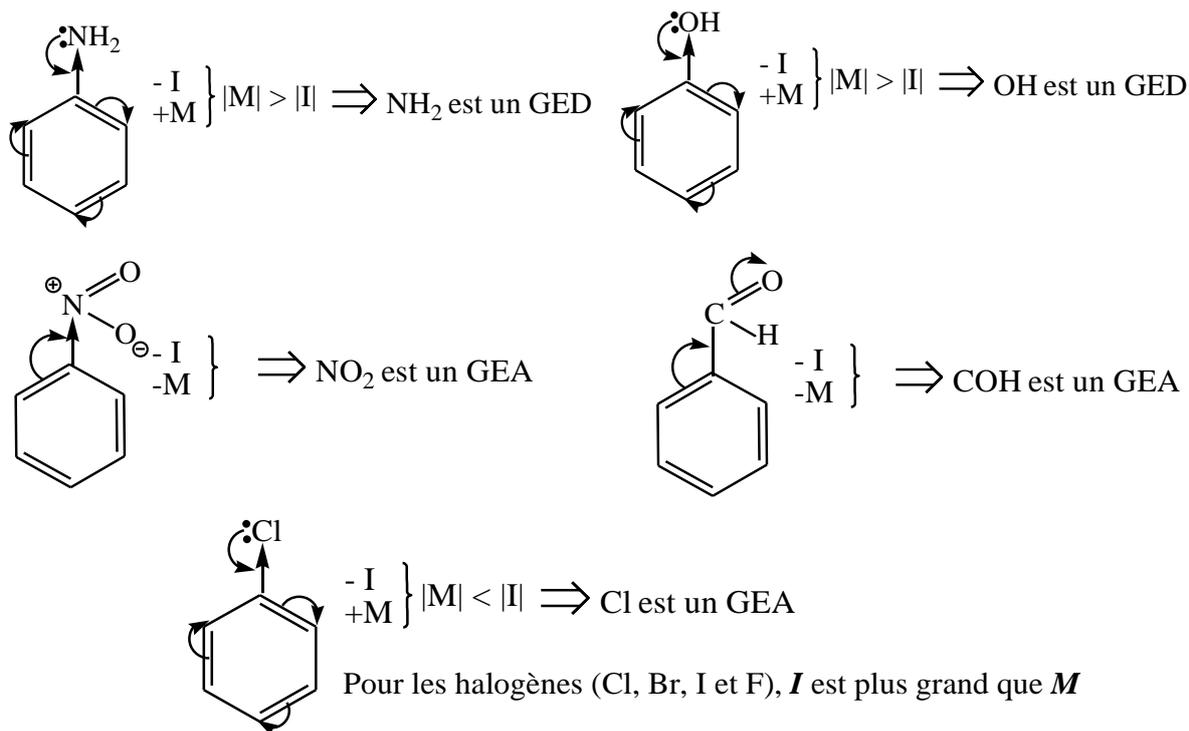


### Exemples de systèmes conjugués



### I.9.3. Compétition entre *I* et *M*

Les effets Inductif (*I*) et Mésonère (*M*) manifestent toujours ensemble. Mobilité des électrons *p* et  $\pi$  est plus grande que mobilité des électrons  $\sigma$ . Donc en général, lorsque qu'il y a compétition entre *M* et *I*, l'effet *M* l'emporte. A l'exception des halogènes qui sont très électronégatifs, et donc *M* a la priorité sur *I*. Les substituants se divisent en électrodonneurs (ED) et électroaccepteurs (EA) :

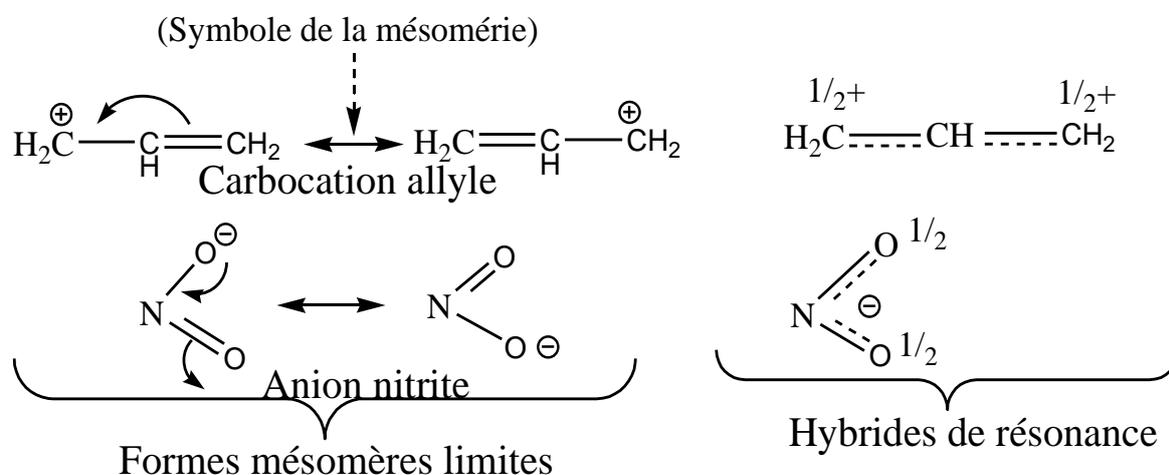


**En conclusion :**

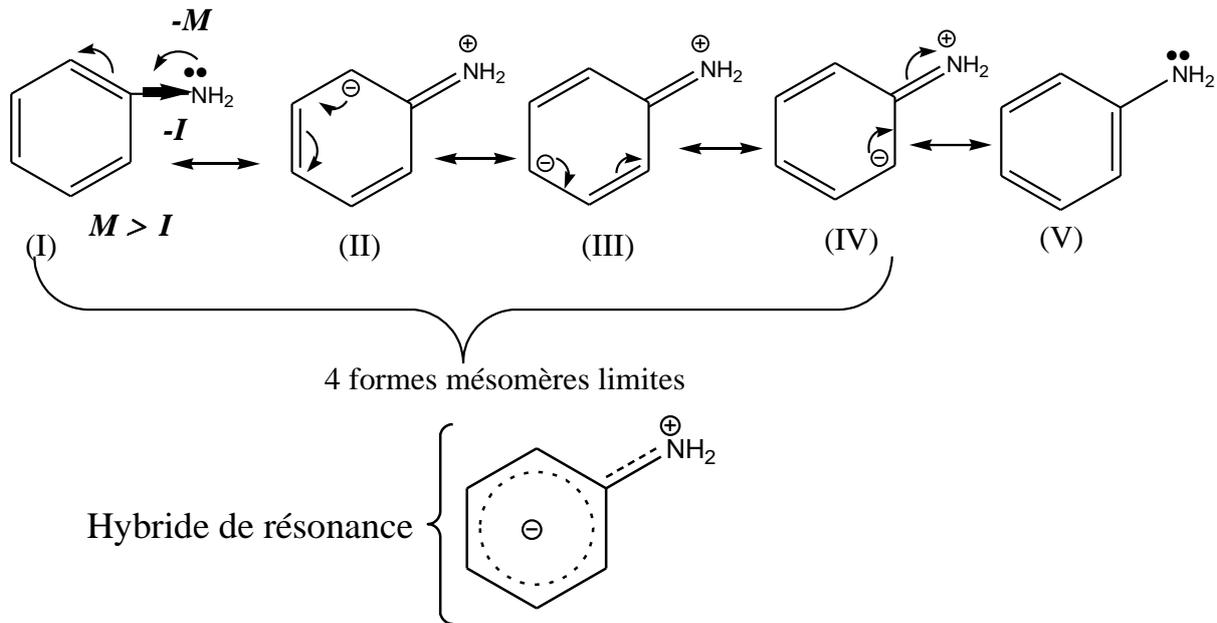


### I.9.4. Hybride de résonance

L'hybride de résonance est obtenu à partir des **formes mésomères limites** (structures aux électrons localisés). Il est énergétiquement plus stable (moins énergie) que les formes mésomères limites.



Exemple de l'aniline :



Pour rendre compte de la réalité de la structure d'une molécule, l'on utilise la notion de poids :

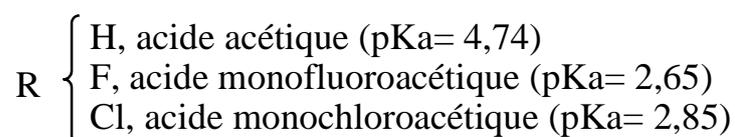
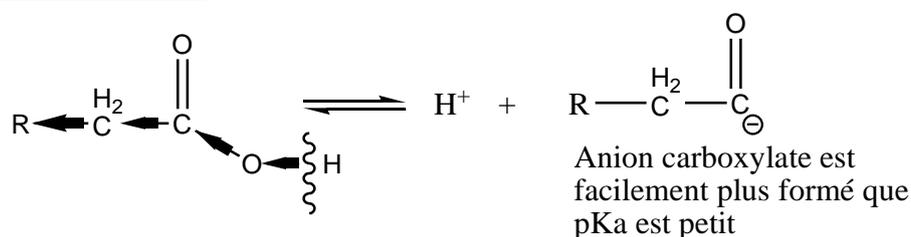
- Une forme mésomère limite a d'autant plus de poids qu'elle est peu chargée.
- Une forme mésomère limite chargée a d'autant plus de poids que les charges sont éloignées.

Ainsi, les structures (I) et (V) équivalentes ont plus de poids, donc plus réelles car elles sont neutres (sans charges).

La structure chargée (III) a plus de poids que (II) et (IV) équivalentes car ses charges sont plus éloignées.

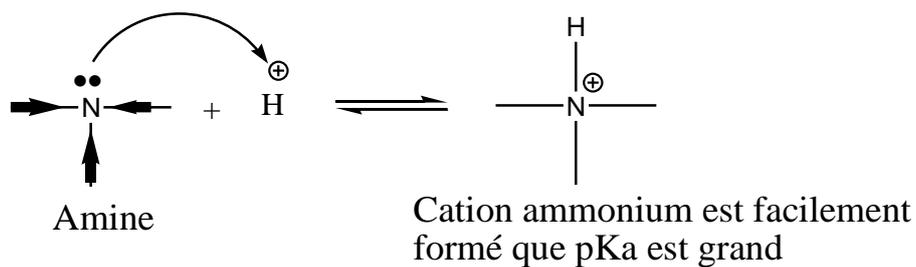
### I.9.5. Influence de $I$ et de $M$ sur l'acido-basicité

Force de l'acidité



- Si R est ( $-I, -M$ ) l'acidité est augmentée
- Si R est ( $+I, +M$ ) l'acidité est diminuée

Force de la basicité



Amine	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N
pKa	10,66	10,73	9,81

- (+*I*, +*M*) renforce la basicité.
- Tout comme (-*I*, -*M*), les empêchements stériques diminuent la basicité.

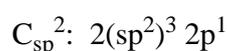
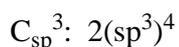
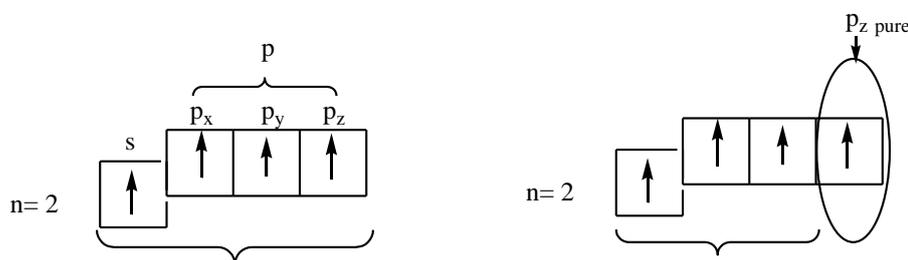
## Chapitre II. HYDROCARBURES INSATURES (ALCÈNES)

### II.1. Généralités

Quand on parle d'alcène (ou oléfine), on fait allusion à une *insaturation* ou une liaison covalente *double*. Les alcènes sont des hydrocarbures insaturés contenant au moins une double liaison C=C. Ils répondent selon leur nature acyclique ou cyclique à la formule générale suivante :  $C_nH_{2n}$  (alcènes) ou  $C_nH_{2n-2}$  (cyclènes) avec  $n \in \mathbb{N}^*$  (entier naturel non nul).

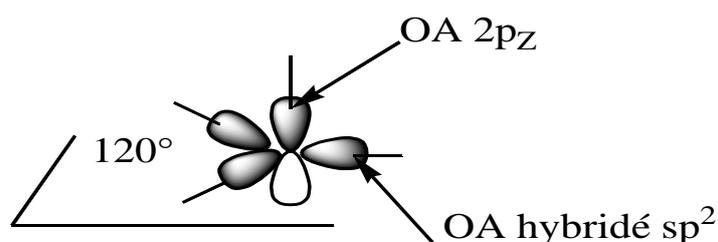
### II.2. Conception de l'hybridation $sp^2$ (ou trigonale)

Une C=C est formée de C hybridés  $sp^2$ .

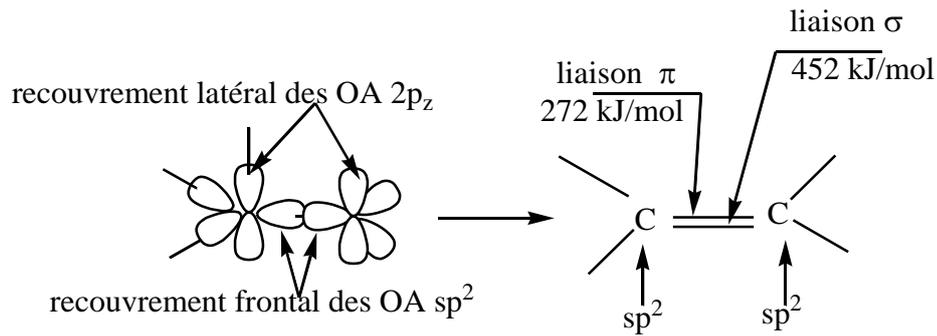


$C_{sp^2}$  (ou trigonal) a 3 OAM  $sp^2$  disposées dans le même plan et formant entre elles des angles de  $120^\circ$  ; et qui prennent part à la formation des 3 liaisons  $\sigma$ . L'OAM  $p_z$  non hybridée (pure) concourt à la formation de la liaison  $\pi$ . La liaison  $\pi$  étant d'énergie ( $E_\pi = 65$  kcal/mole) plus faible que la liaison  $\sigma$  ( $E_\sigma = 108$  kcal/mole) est **plus réactive**, ce qui explique que l'on peut faire des réactions d'addition sur une insaturation. Dans ce cas, la double liaison ( $\sigma + \pi$ ) est transformée en une liaison  $\sigma$ . La double liaison agit comme un réservoir d'électrons.

- **Structure trigonale (ou plane) du C hybridé  $sp^2$**



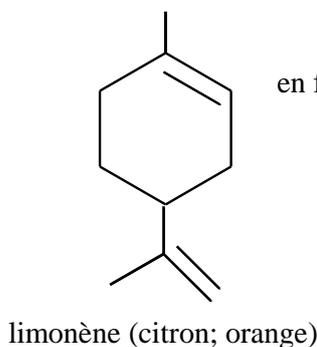
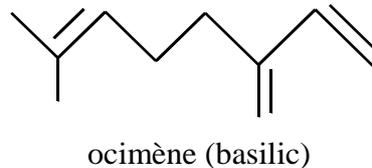
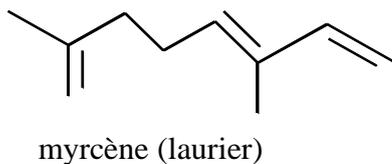
• **Structure de la double liaison C = C**



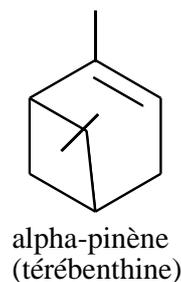
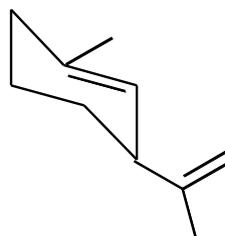
**II.3. Etat naturel. Propriétés physiques**

Contrairement aux alcanes, les oléfines sont peu répandues dans la nature.

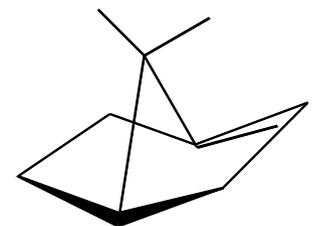
- Les alcènes non ramifiés sont obtenus par craquage des pétroles ;
- Les alcènes ramifiés, cycliques et polyènes sont bio synthétisés et très présents dans le règne végétal. Ce sont les terpènes et les terpénoïdes (**métabolites secondaires**) produits par les plantes :



en forme spatiale:



en forme spatiale:



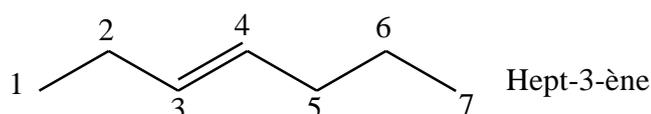
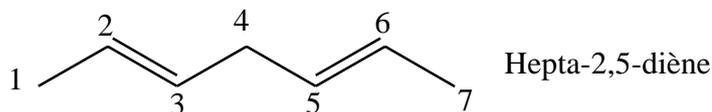
Les propriétés physiques des alcènes sont proches de celles des alcanes. Les  $T_{eb}$  des premiers homologues  $C_2$  à  $C_4$  sont basses (valeurs négatives). Ce sont des gaz dans les conditions normales de P et de  $T^\circ$ .

- De  $C_5$  à  $C_{17}$ - liquides ; de  $C_{18}$  >.... solides
- Densité < 1
- Non miscibles à l' $H_2O$  mais solubles dans les solvants organiques

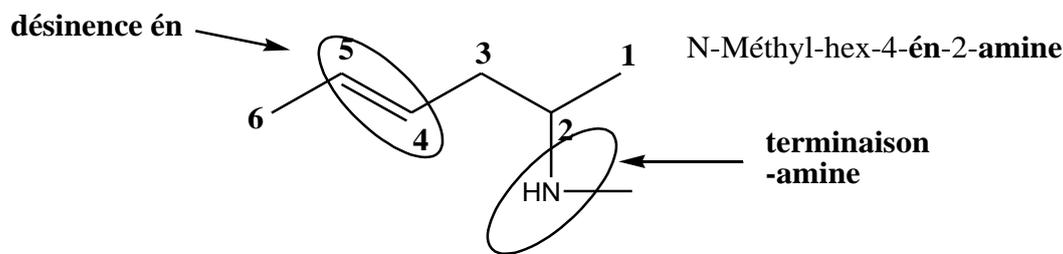
## II.4. Nomenclature

La nomenclature des alcènes est semblable à celle des alcanes. Mais ici le suffixe "**ane**" devient "**ène**". La double liaison est prioritaire et est affectée d'un indice numérique le plus petit possible.

• S'il y a plusieurs C=C, la terminaison est "adiène" (2 C=C), atriène (3C=C),...



• Si le terme représentant la fonction principale commence par une voyelle "a, i, o, u, y", la désinence "èn" devient "én" :



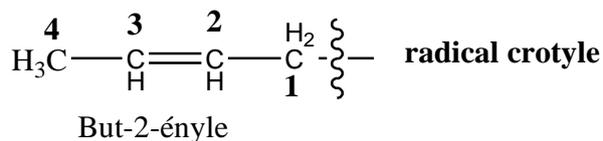
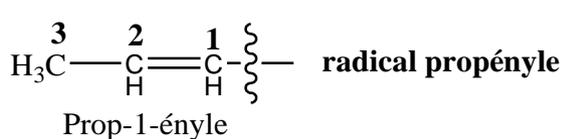
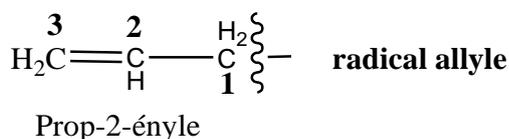
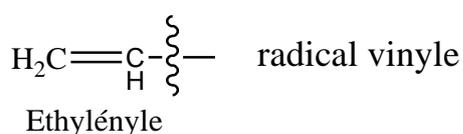
*Remarque :*

a) Noms particuliers des 1<sup>ers</sup> termes :

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$  *Ethène* (IUPAC) mais *Ethylène* est couramment employé.

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$  *Propène* (IUPAC) ou méthyléthylène - ancienne appellation) mais *Propylène* est couramment employé.

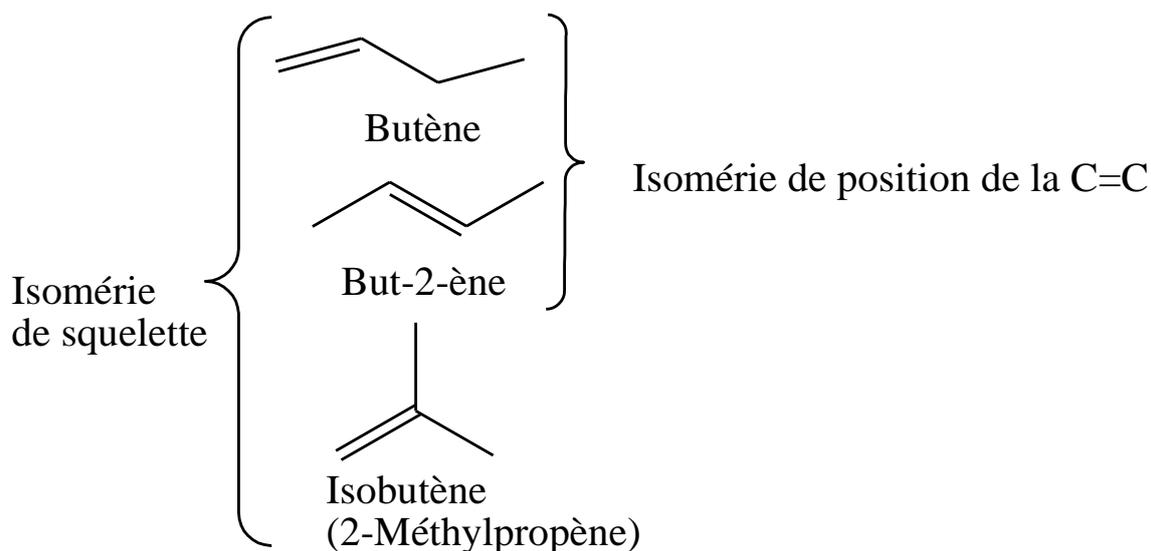
b) Radicaux importants:



## II.5. Isomérisation

### II.5.1. Isomérisation structurale

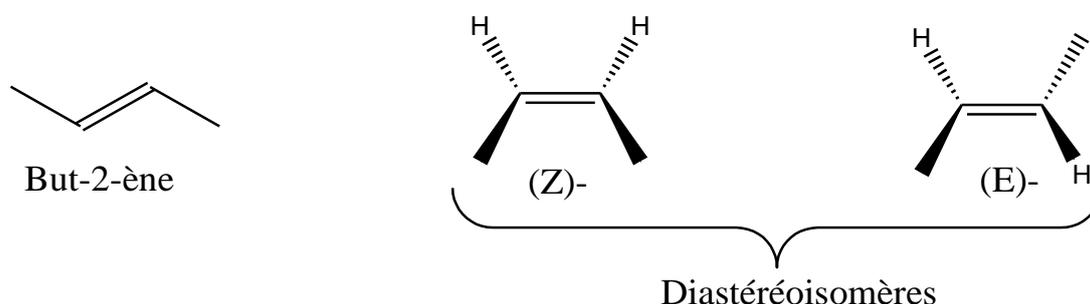
Elle comprend l'isomérisation du squelette carboné et l'isomérisation de position de la double liaison; le premier alcène qui peut posséder des isomères est celui à 4C ( $C_4H_8$ ) :



### II.5.2. Isomérisation géométrique: diastéréoisomérisation Z et E

Une isomérisation géométrique peut exister s'il y a une double liaison entre deux carbones qui portent chacun des substituants différents.

*Exemple de 2 stéréoisomères géométriques du but-2-ène:*

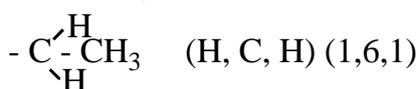
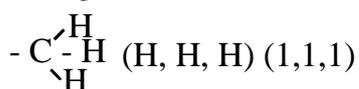
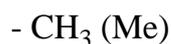


Deux stéréoisomères sont 2 molécules isomères qui ont le même enchaînement d'atomes mais une répartition spatiale différente de ces derniers. Pour déterminer la stéréochimie de la double liaison C=C, on classe chacun des 2 substituants d'un même C selon les règles de priorité de **Cahn-Ingold-Prelog (CIP)**.

## Les règles de priorité de (CIP)

1. Un atome de numéro atomique (NA) plus élevé est prioritaire sur un autre de NA moins élevé :  $^{53}\text{I} > ^{35}\text{Br} > ^{17}\text{Cl} > ^9\text{F} > ^8\text{O} > ^6\text{C} > ^1\text{H}$

2. Lorsque 2 atomes directement liés à 1 atome central ont la même priorité, on passe aux atomes qui leur sont liés et ainsi de suite jusqu'à ce qu'on atteigne une différence.



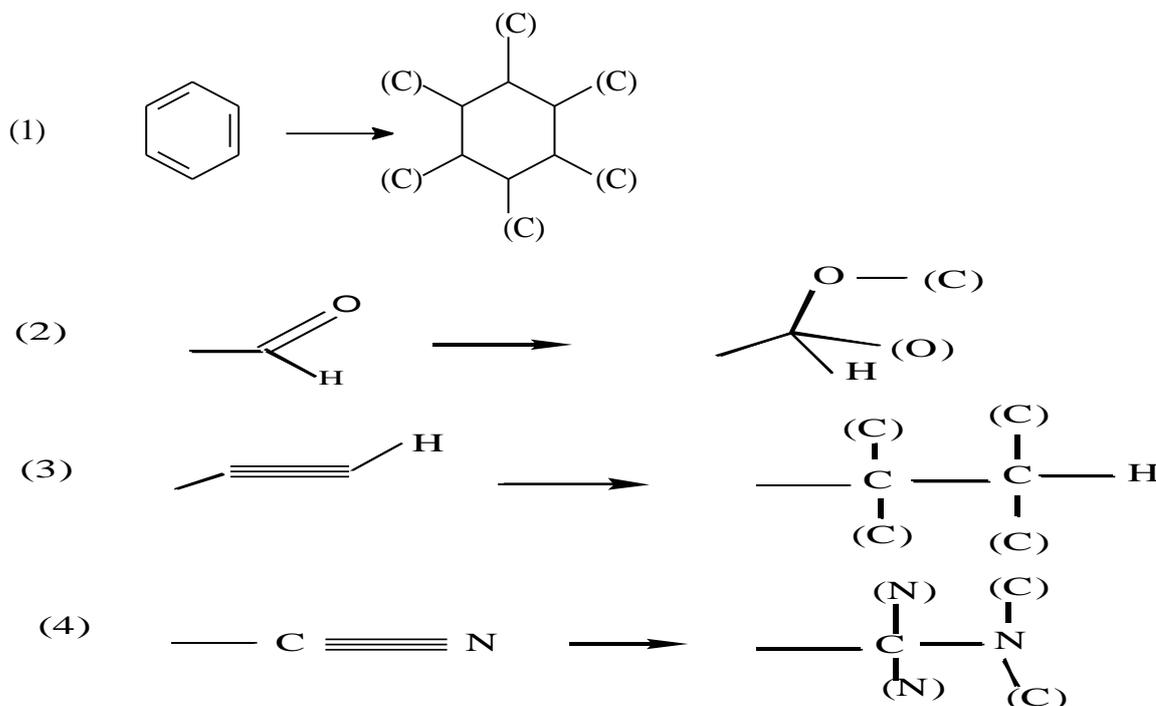
Et a priorité sur Me.

3. Si le long d'une chaîne, on atteint un endroit où il y a une bifurcation sans pouvoir conclure, on choisit un chemin prioritaire correspondant à l'atome des deux séries identiques.

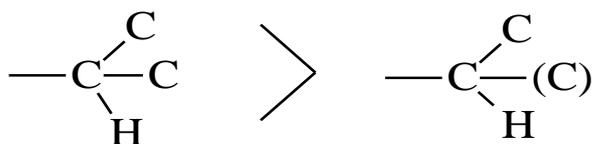
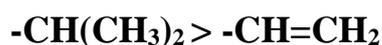


Dans les séries A et B (H,C,O) sont identiques, on compare alors -O-C et -O-H

4. Les liaisons multiples sont considérées comme autant de liaisons simples.



*Remarque : un atome est prioritaire sur sa réplique fantôme !!!!*



5. Quand 2 atomes sont isotopes, celui dont la masse atomique est la plus élevée est prioritaire sur l'autre.



6. Une double liaison de configuration Z est prioritaire sur une double liaison de configuration E.

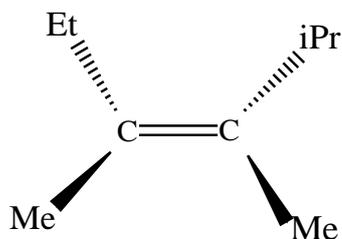
7. Un substituant de configuration absolue R est prioritaire sur celui de configuration absolue S.

8. Les couples (R, R) et (S, S) dits "**like**" sont prioritaires sur ceux (R, S) et (S, R) dits "**unlike**".

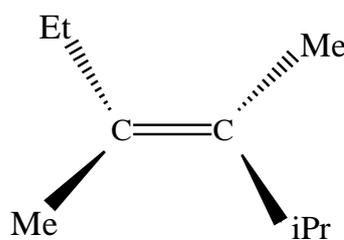
Comment détermine-t-on les stéréodescripteurs Z/E ?

• Si 2 substituants prioritaires sont du même côté du plan de la double liaison, alors on dit que la C=C est de stéréochimie (ou de configuration ou de diastéréoisométrie) **Z** (de l'allemand *Zusammen* qui signifie *ensemble*).

• Dans le cas échéant, la double liaison C=C est de stéréochimie E (de l'allemand *Entgegen* qui signifie à l'opposé).



**diastéréoisomère Z**

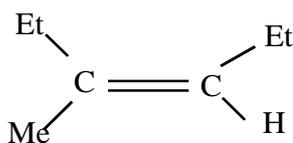


**diastéréoisomère E**

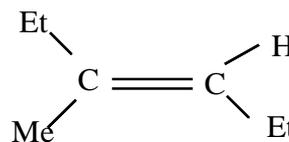
*Remarque 1 : si 2 Csp<sup>2</sup> portent des substituants identiques, on peut utiliser la stéréodescription **cis/trans** (2 substituants identiques disposés du même côté de la double C=C implique une configuration cis-; de part et d'autre de la C=C implique une configuration trans-). Toutefois, cette stéréodescription est limitée lorsque les substituants sont différents !!!!*

*Remarque 2 : les diastéréoisomères E- ou trans - sont thermodynamiquement plus stables !!!!!*

**Exemple : cas du 3-méthylhex-3-ène**



diastéréoisomère *cis* ou bien **Z**

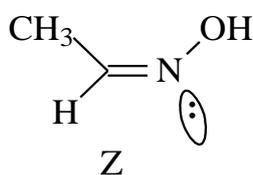


diastéréoisomère *trans* ou bien **E**

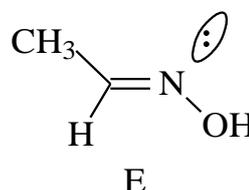
Attention !!! *cis* ≠ **Z** et *trans* ≠ **E**

*Remarque 3 : les stéréodescripteurs Z/E s'appliquent aussi avec C=N-R dans les oximes (R=OH) et dans les imines (R≠ OH) !!!!*

Cas des oximes



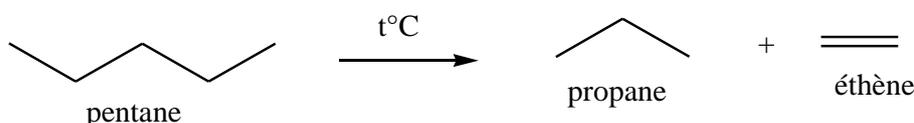
**Z**



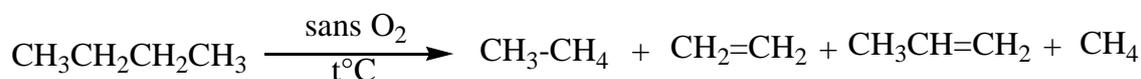
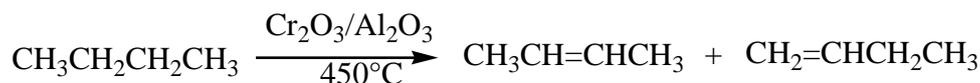
**E**

## II.6. Préparation des alcènes

### II.6.1. Craquage du pétrole (de la fraction pentanique)



### II.6.2. Déshydrogénation des alcanes



### II.6.3. Déshydratation catalysée des alcools

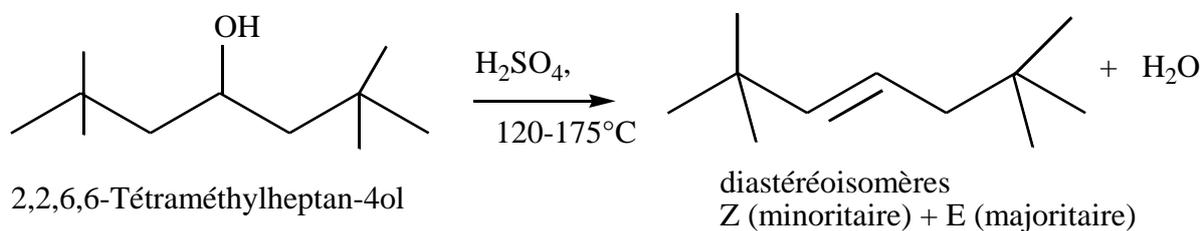


*Catalyseurs : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ThO<sub>2</sub>, 350°C (méthode industrielle)*

*: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, 170-180°C (méthode en laboratoire)*

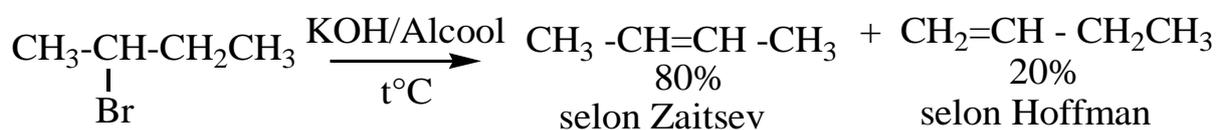
## II.6.4. Préparations par réactions d'élimination ionique

### II.6.4.1. Déshydratation acido-catalysée des alcools



*Le mécanisme (voir le chapitre « Alcools »)*

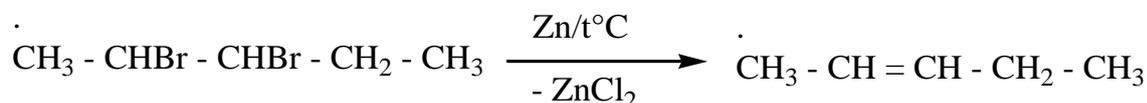
### II.6.4.2. Déshydrogénation baso-catalysée d'halogénoalcanes



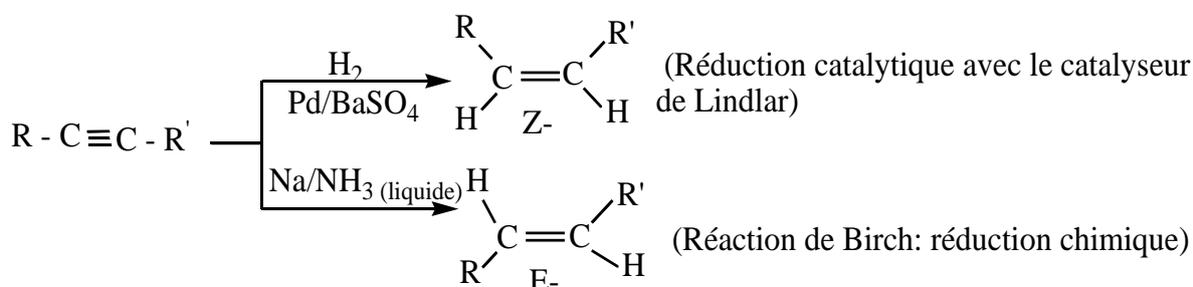
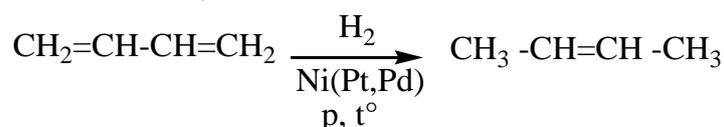
*Le mécanisme (voir le chapitre « Dérivés halogénés »)*

## II.6.5. Déshalogénéation stéréospécifique des dérivés dihalogénés vicinaux

L'avantage de cette méthode est la formation d'un seul alcène.



## II.6.6. Hydrogénation des hydrocarbures insaturés



## II.7. Propriétés chimiques

Les alcènes sont moins durs et plus réactifs que les alcanes.

$I_1(\text{CH}_2=\text{CH}_2) = 10,5 \text{ eV}$  ;  $A_1(\text{CH}_2=\text{CH}_2) = -1,78 \text{ eV} \rightarrow \eta = 6,14 \text{ eV}$ . Plus le potentiel d'ionisation ( $I_1$ ) est petit, plus l'énergie ( $E$ ) et la polarisabilité (proportionnelle à la réfraction molaire) ( $R_D$ ) sont grandes et plus le composé est réactif.

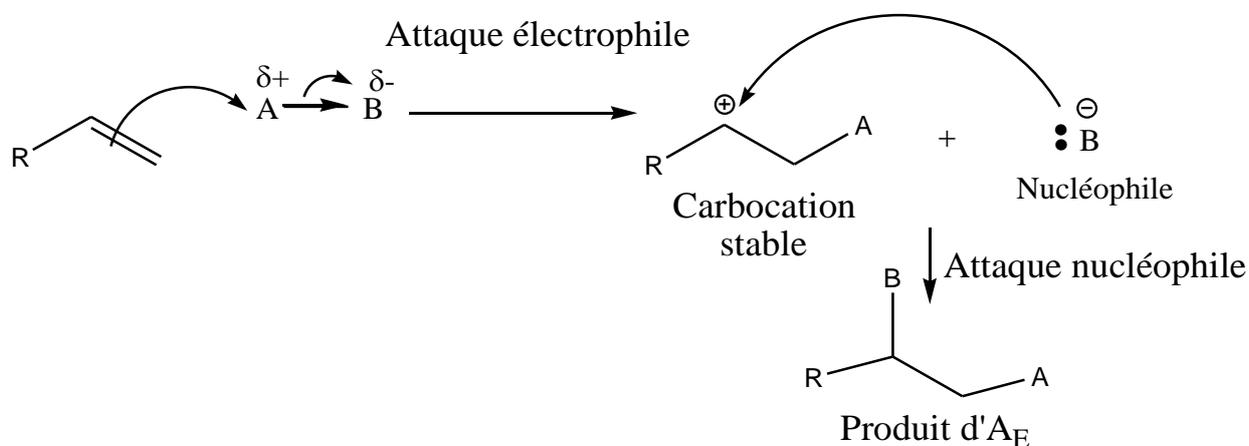
$I_1(\text{eV})$	$\text{CH}_3\text{CH}_3$	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 = \text{CH}_2$	$(\text{CH}_3)_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$
	11,6	10,5	10,03	9,2
		$\text{\AA}$	E kkal/mole	$\mu$
	$\text{CH}_3 - \text{CH}_3$	1,54	83	0
	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	1,34	145	0
				$R_D$
				1,25
				4,17

Les données ci-dessus indiquent que l'éthylène est plus réactif que l'éthane. La réactivité des alcènes est liée aux caractéristiques de la double liaison C=C qui est :

- un centre nucléophile par ses électrons  $\pi$  et donc capable d'attaquer les particules électrophile et radicalaire ( $A_E, A_R$ ) ;
- facile à s'ouvrir par rupture de la liaison  $\pi$  (*énergie de liaison* = 263 KJ/mole : 63 Kcal/mole), ce qui conduit aux réactions d'oxydations ménagées ;
- relativement difficile à couper par rupture des liaisons  $\sigma$  (347 KJ/mole) et  $\pi$  (263 KJ/mole), ce qui conduit aux réactions d'oxydations brutales.

### II.7.1. Réactions d'addition électrophile ( $A_E$ )

Le mécanisme d' $A_E$  se déroule en 2 : formation du carbocation stable suivie de l'attaque du nucléophile.

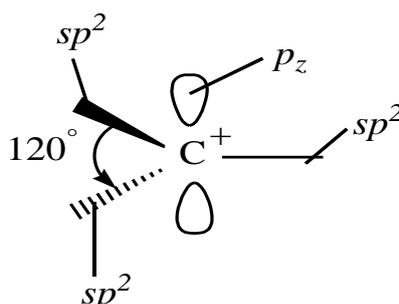
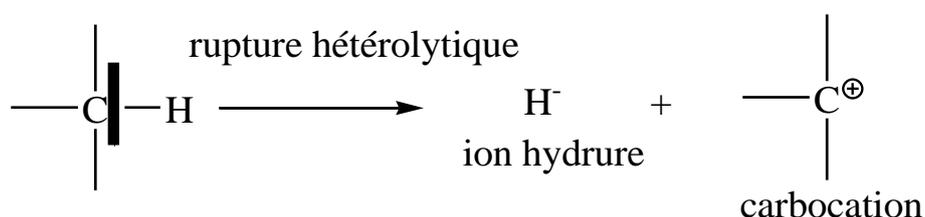


*Remarque :*

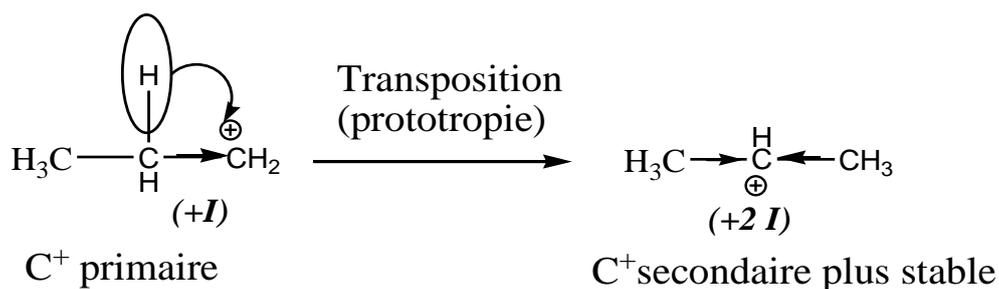
1. Un électrophile ( $E^+$ ) est une espèce chimique qui possède une lacune électronique. Elle est généralement chargée positivement.
2. Un nucléophile ( $Nu^-$ ) est une espèce chimique riche en électrons. Elle peut être chargée négativement ou bien posséder un doublet électronique libre.

▪ **Structure du carbocation ( $C^+$ )**

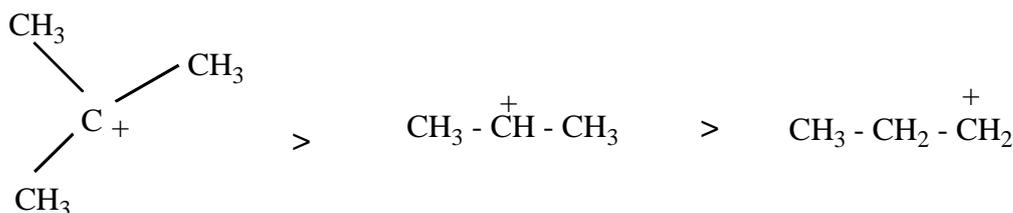
Un  $C^+$  est un intermédiaire réactionnel plan dont le C possède une charge positive (orbitale atomique p vacante). Il est hybridé  $sp^2$  de configuration  $2(sp^2)^3 2p^0$ . C'est un acide de Lewis (capable d'accepter un doublet d' $e^-$ ).



Un  $C^+$  est stabilisé par  $+I$ ,  $+M$  et par transposition.

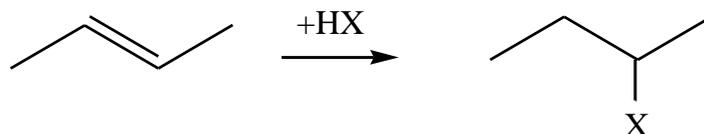


Un  $C^+$  alkyle tertiaire est plus stable qu'un secondaire, lui-même plus stable qu'un primaire.



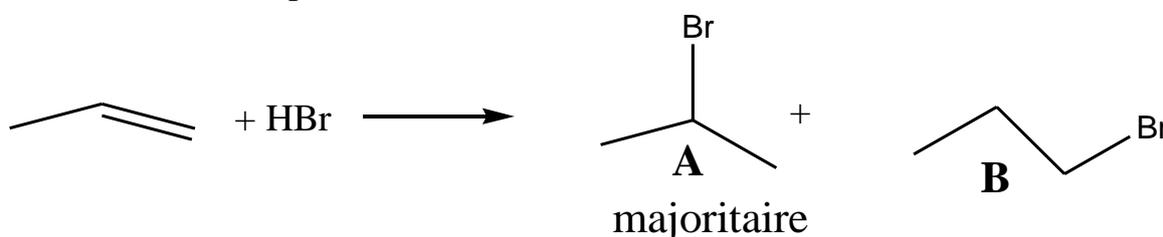
## II. 7.1.1. A<sub>E</sub> d'hydrogénéhalogène (HX) : hydrohalogénéation

Cette réaction consiste à additionner un hydracide HX (X= Cl, Br) sur la double liaison C=C.

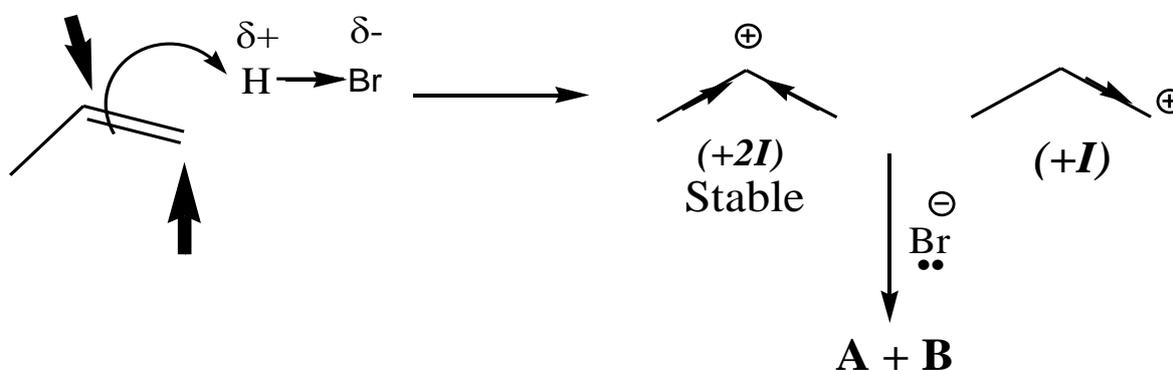


*Remarque :* Pour un alcène dissymétrique, cette réaction est **régiosélective** (qui fournit un isomère majoritaire parmi les autres possibles).

*Exemple 1 :* l'A<sub>E</sub> de HBr sur le propène conduit à la formation 2 dérivés bromés isomères de position.

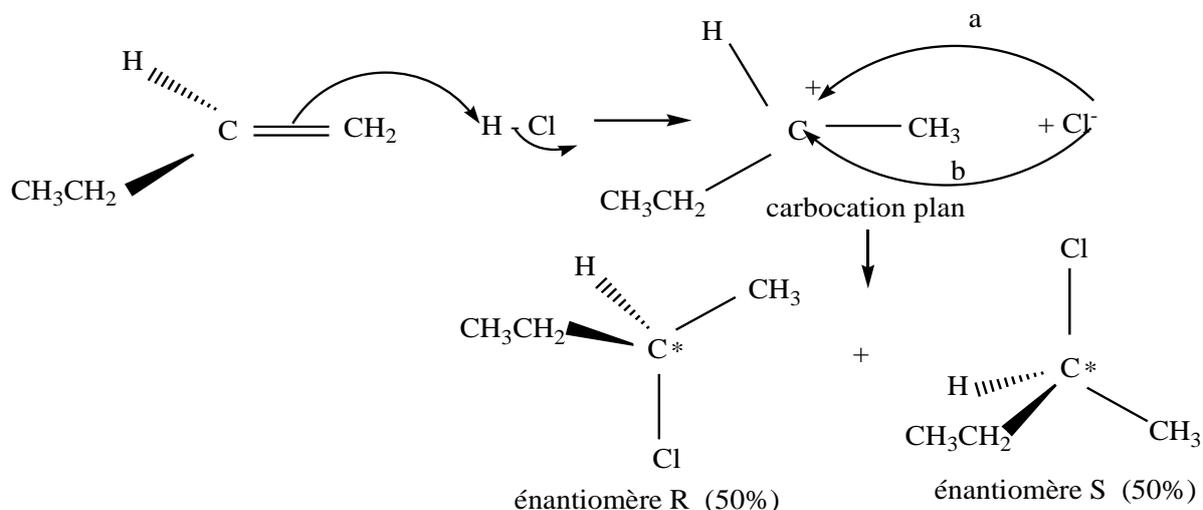


*Mécanisme :*



Lors de la première étape, H<sup>+</sup> se fixe sur l'un des 2 atomes de C de la double liaison C=C, ce qui conduit majoritairement à la formation d'un C<sup>+</sup> le plus stable. Cette régiosélectivité sous contrôle cinétique, est connue sous le nom de règle de **Markovnikov** : *H<sup>+</sup> se fixe sur C doublement lié le plus hydrogéné.*

*Exemple 2 :* A<sub>E</sub> régiosélective de HCl sur le butène engendre le 2-chlorobutane racémique.



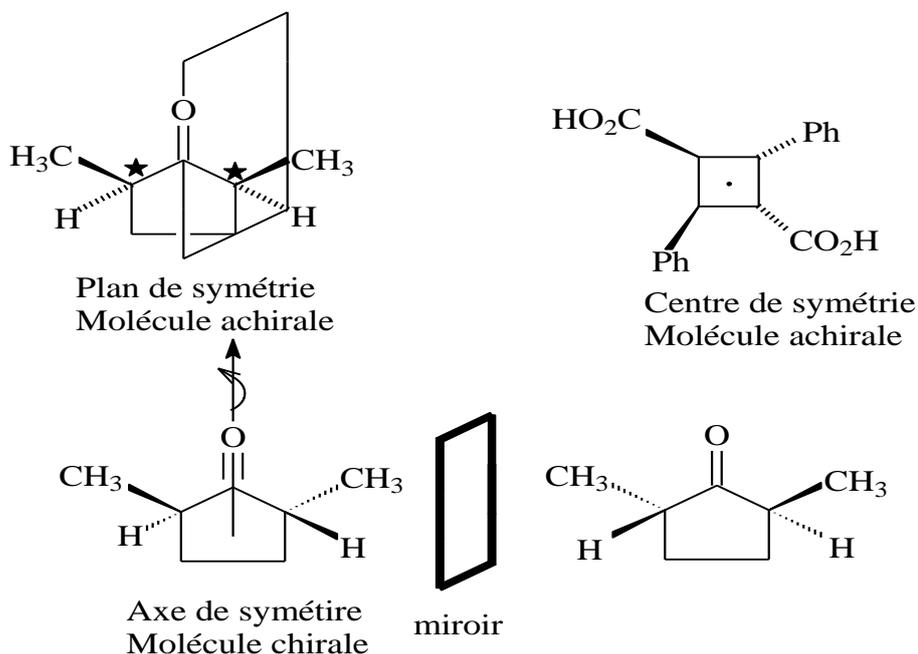
Les **énantiomères R et S** sont des stéréoisomères optiques.

### 3. Isomérisie optique

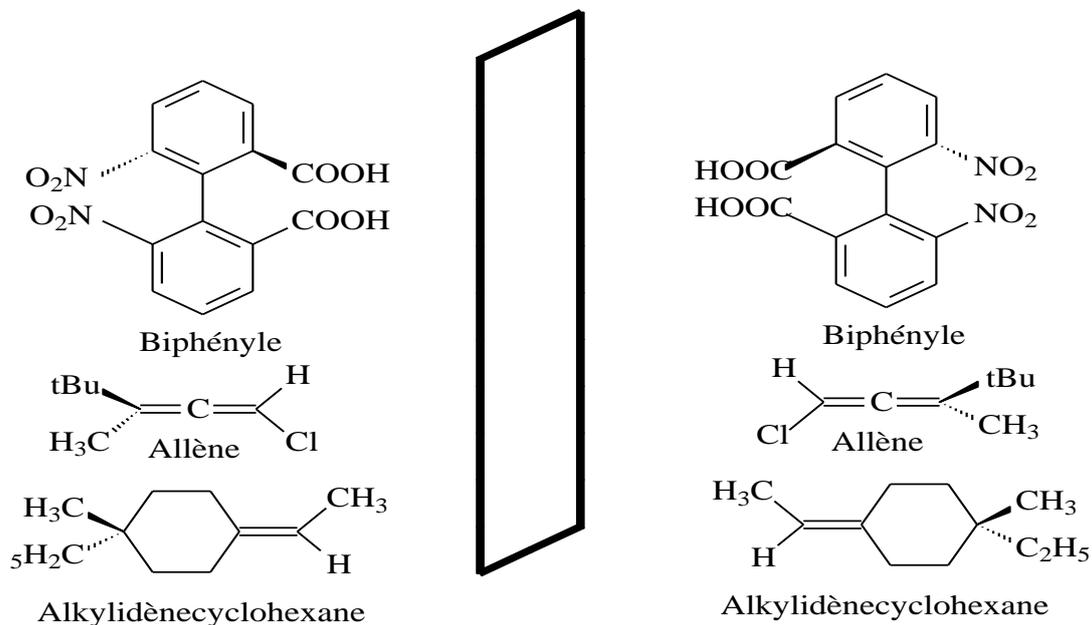
L'isomérisie optique se produit autour d'un **C asymétrique (C\*)**. Un Csp<sup>3</sup> qui porte 4 substituants différents est dit asymétrique (**centre stéréogène ou chiral ou stéréocentre**). Ces substituants peuvent s'arranger de 2 manières différentes. Chacune d'elle représente 2 configurations appelées **stéréoisomères optiques** (ou **énantiomères, antipodes optiques, inverses optiques**) qui sont des molécules **chirales**. Une molécule est **chirale** si elle ne présente aucun plan ou centre de symétrie c'est-à-dire qu'elle n'est pas superposable à son image dans un miroir (*condition nécessaire et suffisante*). Cette asymétrie est à l'origine de l'**activité optique** (pouvoir rotatoire) des molécules chirales. Elles ont les mêmes propriétés physiques hormis leur pouvoir rotatoire spécifique opposé.

Elles ont les mêmes propriétés chimiques en dehors des réactions chimiques faisant intervenir le centre chiral.

Exemples :



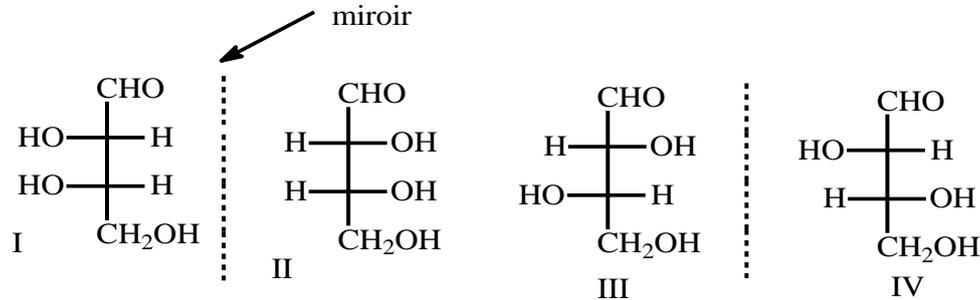
*Chiralité sans C\** / Les molécules ci-après sont chirales mais n'ont pas de C\* :



La présence d'un et un seul C\* dans une molécule est une condition suffisante pour qu'elle soit chirale. En revanche, la présence d'au moins un C\* n'est ni nécessaire ni suffisante pour rendre une molécule chirale. Tout énantiomère est chiral et donc optiquement actif. **Une molécule peut être chirale**

et optiquement inactive. Ce sont 2 propriétés distinctes. En effet, une molécule chirale peut être un racémique. 2 isomères optiques d'une molécule possédant plusieurs C\* sont des diastéréoisomères s'ils ne sont pas énantiomères.

**Exemple :**

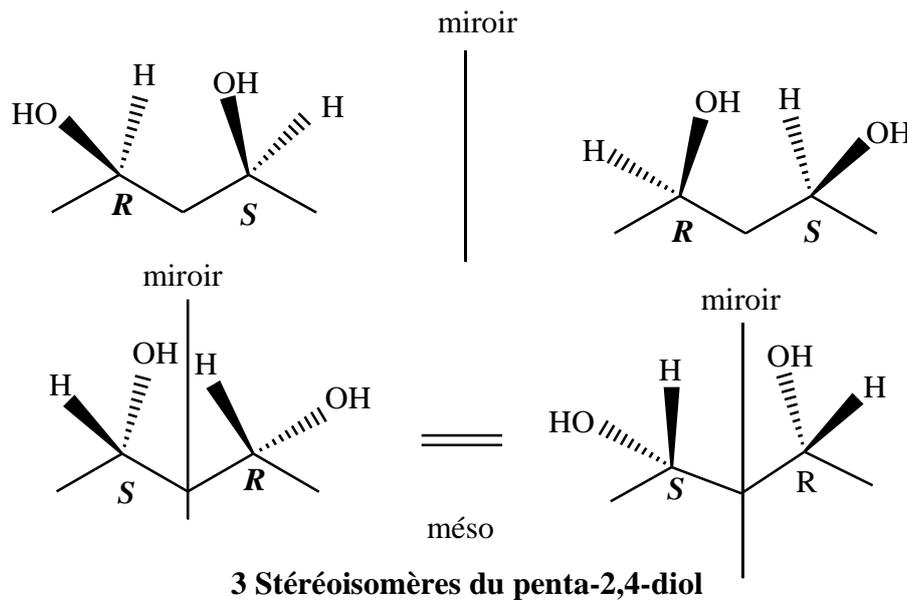


Des 4 stéréoisomères optiques du composé à 2 C\*, les paires (I, II) et (III, IV) sont des énantiomères tandis que les structures I, III, IV et II, III, IV sont des diastéréoisomères. Pour n C\*, on a **2<sup>n</sup> stéréoisomères optiques (règle de Pasteur)**.

#### 4. Forme méso

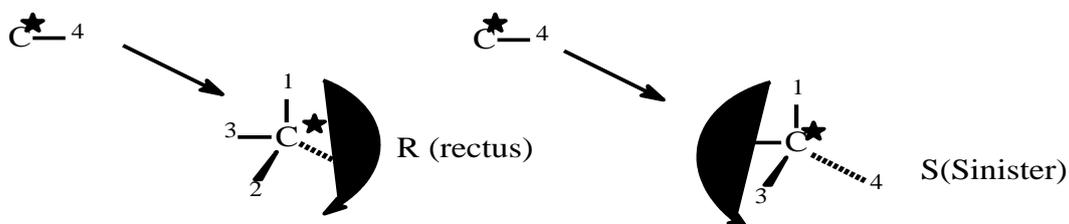
Un isomère **méso** est un stéréoisomère possédant un nombre pair d'atomes de C\* et un plan de symétrie interne : son image dans un miroir lui est superposable, il est **achiral**. L'existence de l'isomère méso réduit le nombre de stéréoisomères d'une unité: **2<sup>n</sup> - 1 stéréoisomères possibles**.

*Exemple* du penta-2,4-diol :

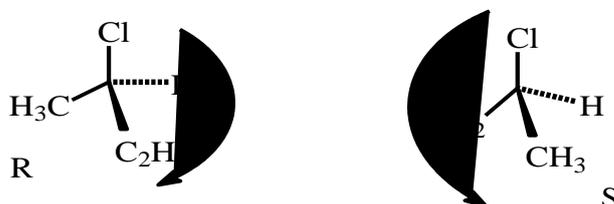


## 5. Stéréodescripteurs R/S des stéréoisomères optiques

Soient les groupes 1, 2, 3, 4 classés dans l'ordre de priorité décroissante selon les règles de CIP :  $1 > 2 > 3 > 4$

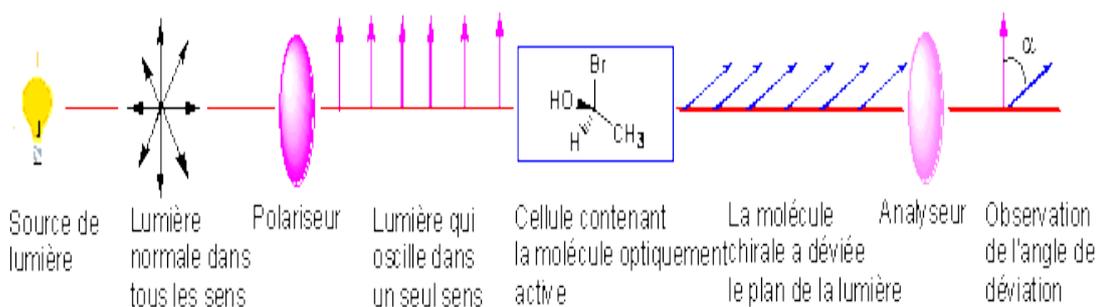


Exemple:



## 6. Activité optique

La mesure du pouvoir rotatoire (activité optique) permet de distinguer les énantiomères.



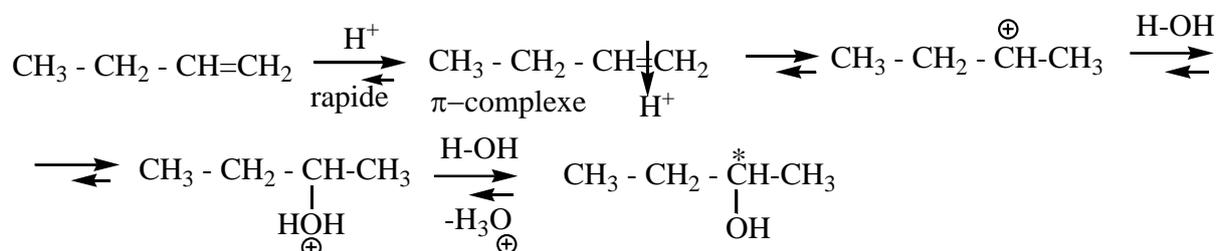
• Les énantiomères qui dévient vers la droite le plan de la lumière polarisée sont appelés dextrogyres ( $\alpha > 0$  ; noté +), s'ils le dévient vers la gauche, ils sont lévogyres ( $\alpha < 0$  ; -). Deux énantiomères ont des pouvoirs rotatoires opposés.

### Définition de quelques notions utilisées en stéréochimie optique

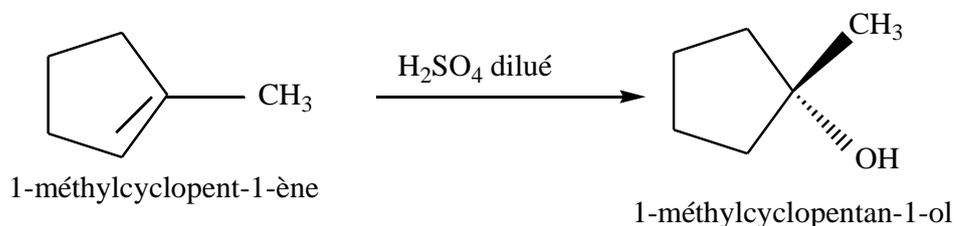
- Un racémique est un mélange équimolaire d'énantiomères et est optiquement inactif (noté  $\pm$ ) donc achiral.
- Une racémisation est une réaction au cours de laquelle un racémique est formé.

- Les épimères sont des diastéréoisomères qui ne diffèrent que par la configuration absolue d'un seul C\*.
- La résolution est une réaction qui permet de séparer les énantiomères d'une racémique.
- Une réaction stéréosélective conduit à un diastéréoisomère majoritaire parmi plusieurs possibles.
- Une réaction stéréospécifique produit un stéréoisomère unique dont la stéréochimie dépend du substrat de départ au nombre de stéréoisomères possibles.
- Une réaction régiosélective conduit à un produit majoritaire parmi tous les isomères possibles.
- Une réaction régiospécifique conduit à un seul isomère parmi tous les isomères possibles.
- Une réaction diastéréospécifique est une réaction stéréospécifique qui transforme différemment deux diastéréoisomères c'est-à-dire de stéréochimie différente.
- Une réaction énantiosélective forme préférentiellement un énantiomère.

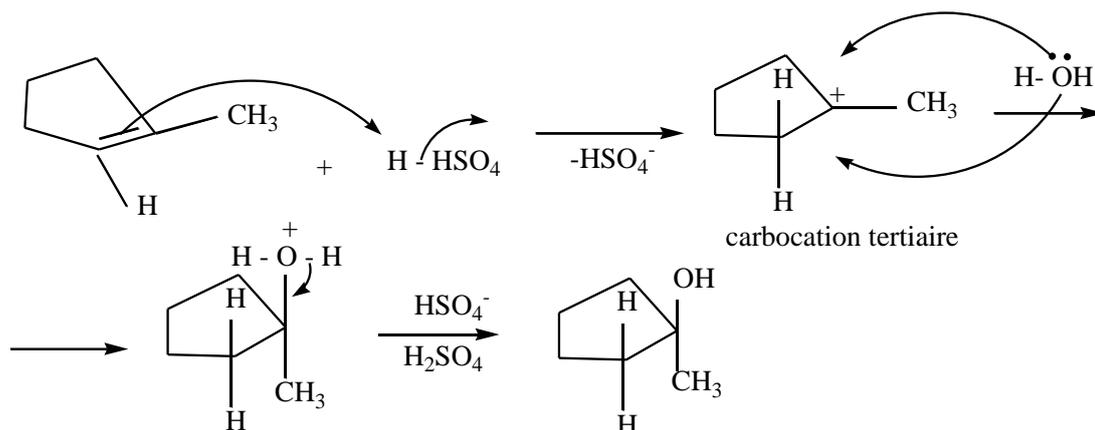
### II.7.1.2. A<sub>E</sub> de H<sub>2</sub>O (hydratation) par catalyse acide : A<sub>E</sub> régiosélective



*Exemple* : Préparation régiosélective du 1-méthylcyclopentanol

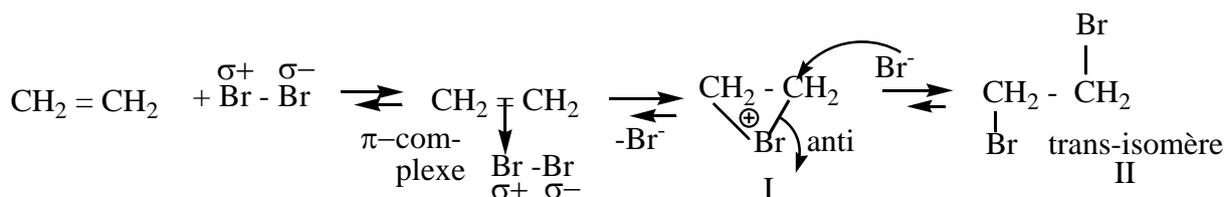


**Mécanisme :**



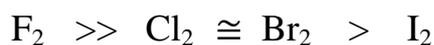
**II.7.1.3.  $A_E$  de  $\text{Cl}_2$  ou  $\text{Br}_2$  (dihalogénéation): (Trans- $A_E$  diastéréospécifique)**

Lors de la dihalogénéation, il y a formation d'un pont halogénium (I) avec ouverture en *anti* pour produire le *trans*-isomère (II):



La vitesse de l' $A_E$  du dihalogène dépend de sa nature :

$$A_1 \quad 3,1 \quad 2,5 \quad 2,5 \quad 1,6$$

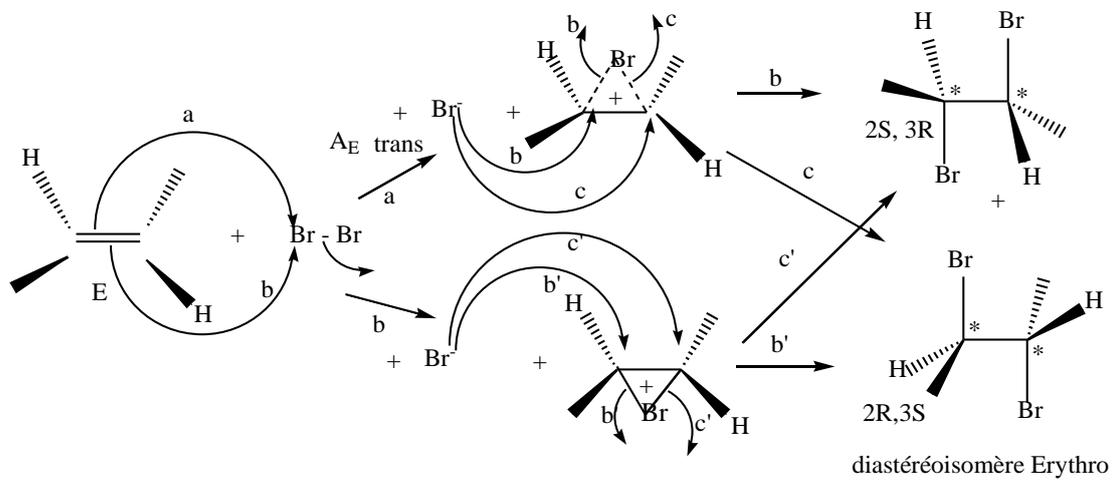
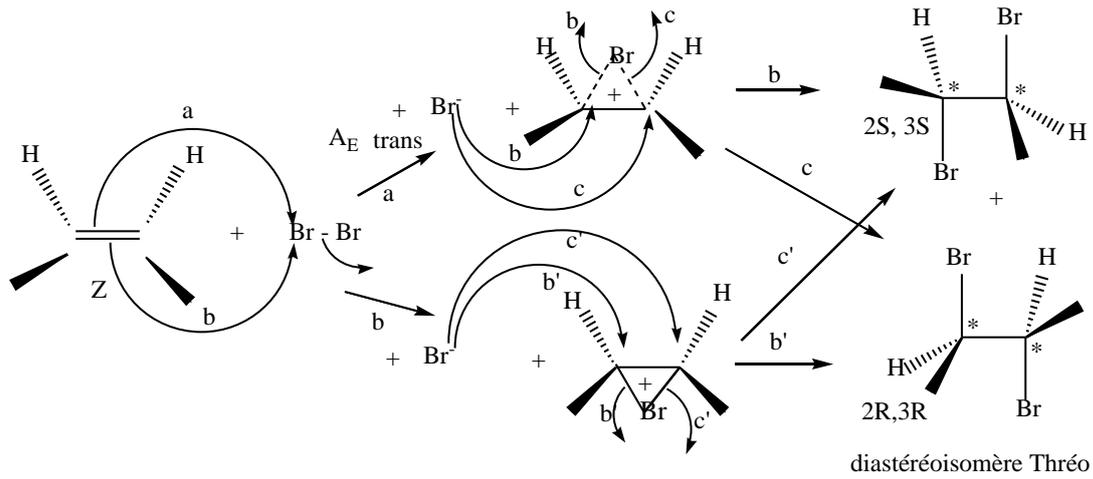


← vitesse de la réaction

Où  $A_1$  est l'affinité électronique.

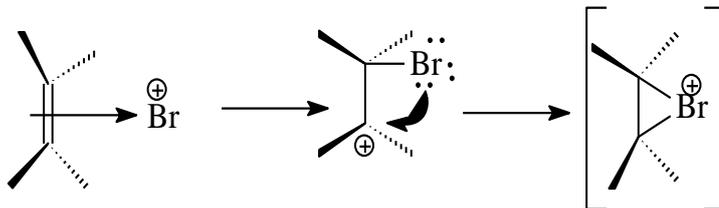
**•Cas du but-2-ène**

La dihalogénéation du but-2-ène est une  $A_E$  **diastéréospécifique** car elle transforme 2 alcènes stéréoisomères en 2 produits de stéréochimie différente.



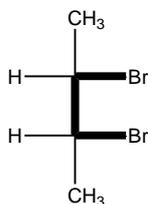
La *trans*-halogénéation des diastéréoisomères (ou tout simplement **dia-**) **E** et **Z** conduit respectivement à une paire d'énantiomères **Erythro** et **Thréo**.

Comment se forme l'ion bromonium ponté?



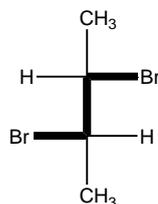
• **Diastéréoisométrie *Erythro* / *Thréo***

**Selon Fischer**



**Erythro**

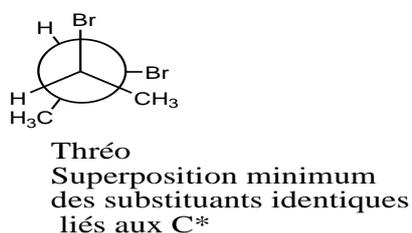
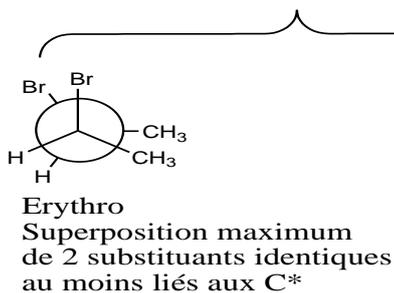
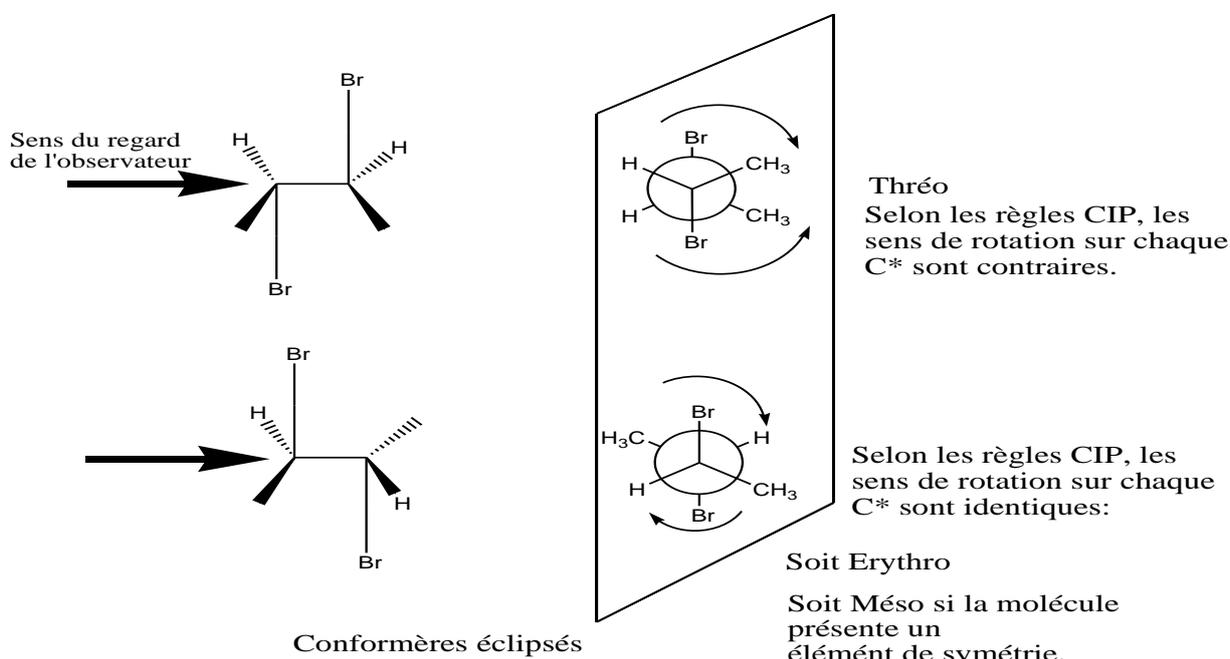
Au moins 2 substituants identiques des C\* disposés du même côté de la liaison C\*-C\*



**Thréo**

Au moins 2 substituants identiques des C\* disposés de part et d'autre de la liaison C\*-C\*

**Selon Newman**



**Remarque :**

• Il est faux de croire que l'isomère *Erythro* correspond nécessairement au couple (S,S) ou (R,R).

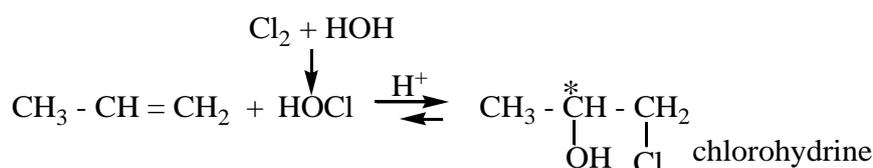
• Il est faux de croire que l'isomère *Thréo* correspond nécessairement au couple (R,S) ou (S,R).

• Pour connaître la diastéréoisométrie Erythro/Thréo, il n'est pas nécessaire de déterminer la configuration absolue des C\*.

• Selon la nomenclature internationale, la stéréodescription Erythro/Thréo est remplacée par la dénomination **like/ unlike**, plus simple et facile à définir.

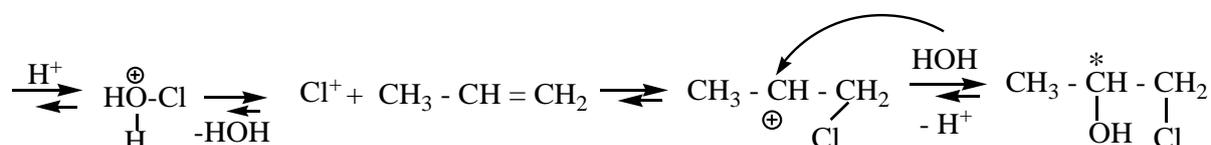
## II.7.1.4. A<sub>E</sub> de l'acide hypohalogéneux (HOX)

### II.7.1.4.1. Cas de l'acide hypochloreux (HOCl)

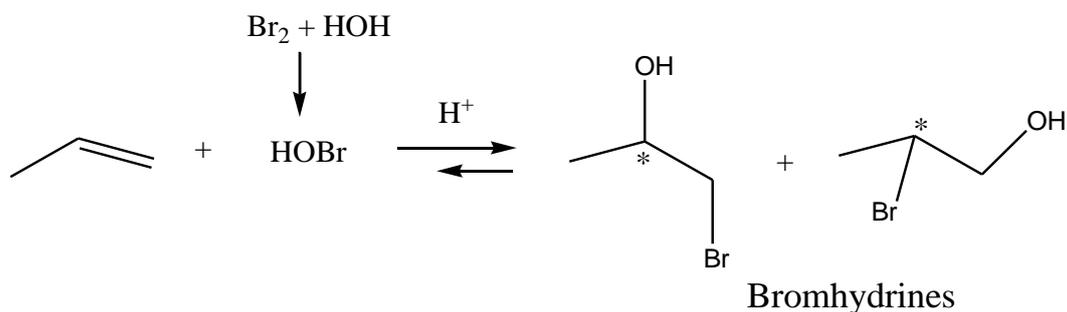


*Mécanisme :*

Cl<sup>+</sup> semble trop petit pour former l'ion chloronium ponté. L'orientation de l'attaque de H<sub>2</sub>O est déterminée par la stabilité du C<sup>+</sup>.

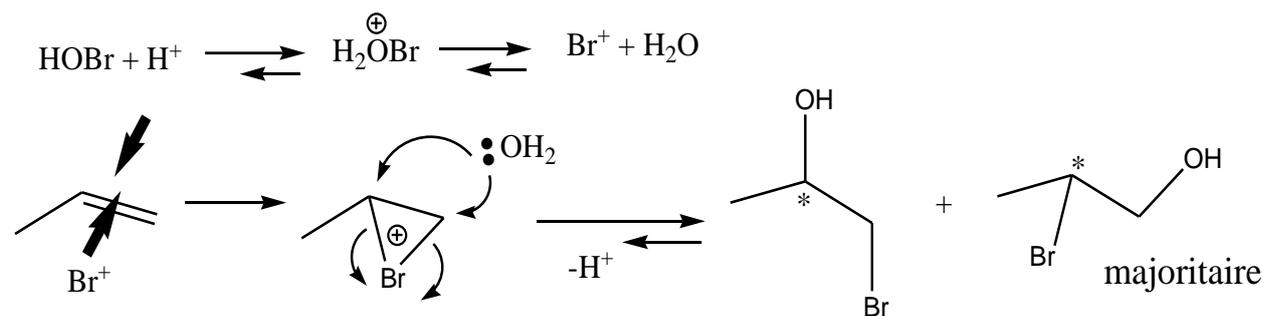


### II.7.1.4.2. Cas de l'acide hypobromeux (HOBr)



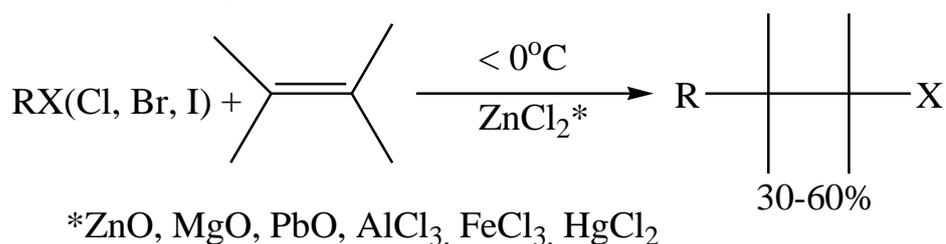
*Mécanisme :*

Br<sup>+</sup> plus volumineux forme l'ion bromonium ponté pour donner une **trans-A<sub>E</sub> stéréospécifique**.



*Remarque : l'attaque du cation bromonium ponté se fait sur le C le moins encombré.*

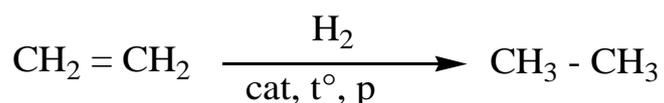
### II.7.1.5. A<sub>E</sub> d'halogénoalcane RX (ou halogénures d'alkyles) (réaction de Boulérov-Eltékov)



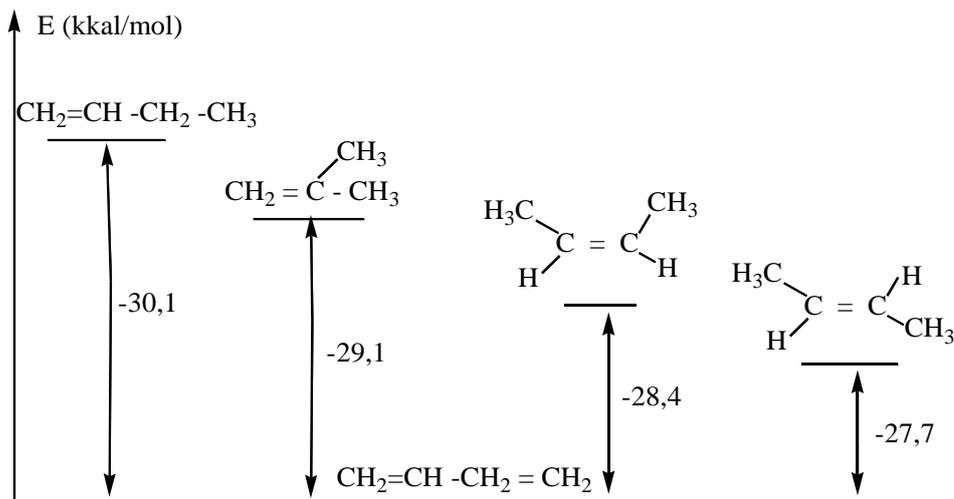
*Remarque : la réaction est de type Markovnikov et intéresse entre autres les RX ayant plus de 2 atomes de C !!! !!!*

### II.7.2. Hydrogénation (réduction): Cis- Addition catalytique

C'est l'addition de H<sub>2</sub> sur une insaturation en présence de catalyseur (Pd, Pt, Ni/de Raney).

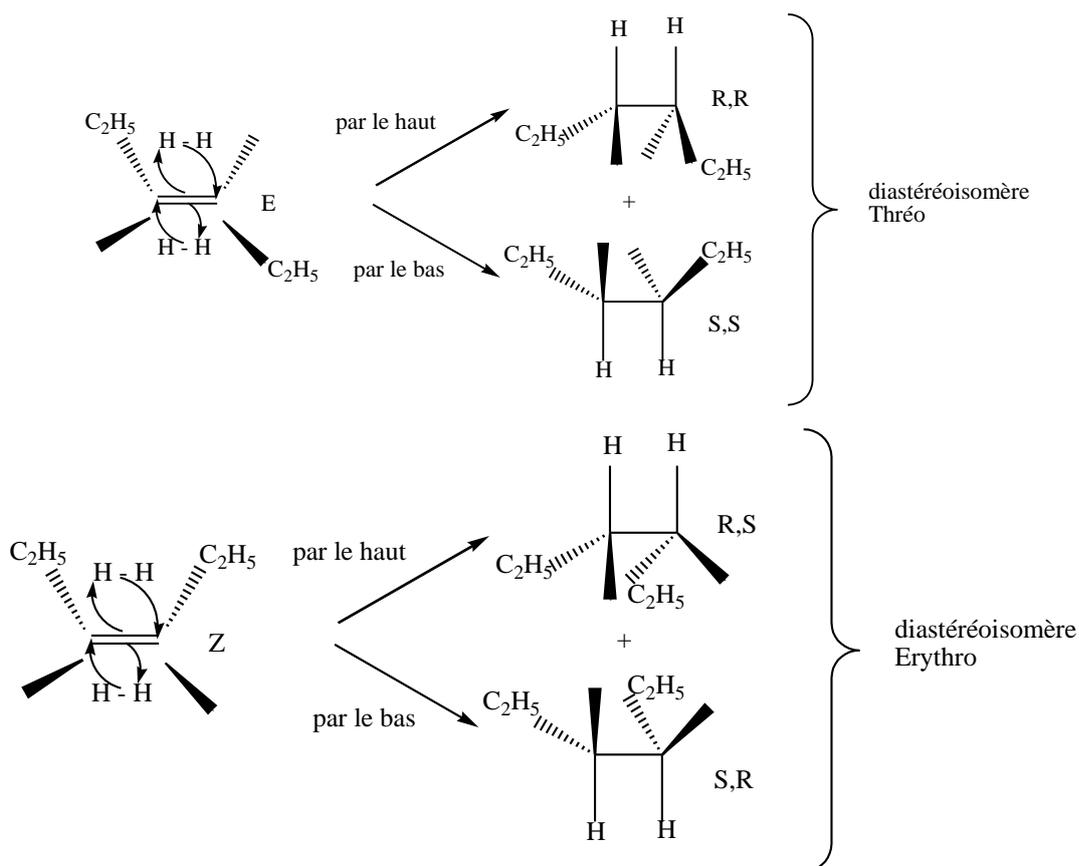


Cette réaction est utilisée pour déterminer la structure des alcènes en mesurant leurs caractéristiques énergétiques qui sont leur propre. Par exemple, le butadiène peut se transformer en différents alcènes par addition de H<sub>2</sub> ; et la valeur d'énergie dégagée définit lequel des alcènes est formé.



L'hydrogénation à la surface du catalyseur impose la fixation des 2 H du même côté de la double liaison. C'est une *Cis-* (ou *syn*) addition diastéréospécifique.

Pour connaître la face d'approche de  $\text{H}_2$ , il suffit de regarder le côté le moins encombré du substrat.

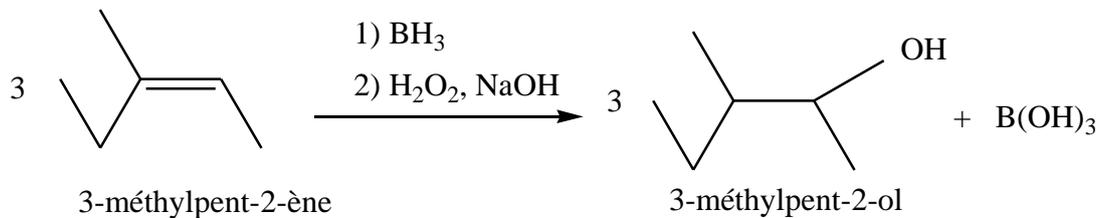


*Remarque :*

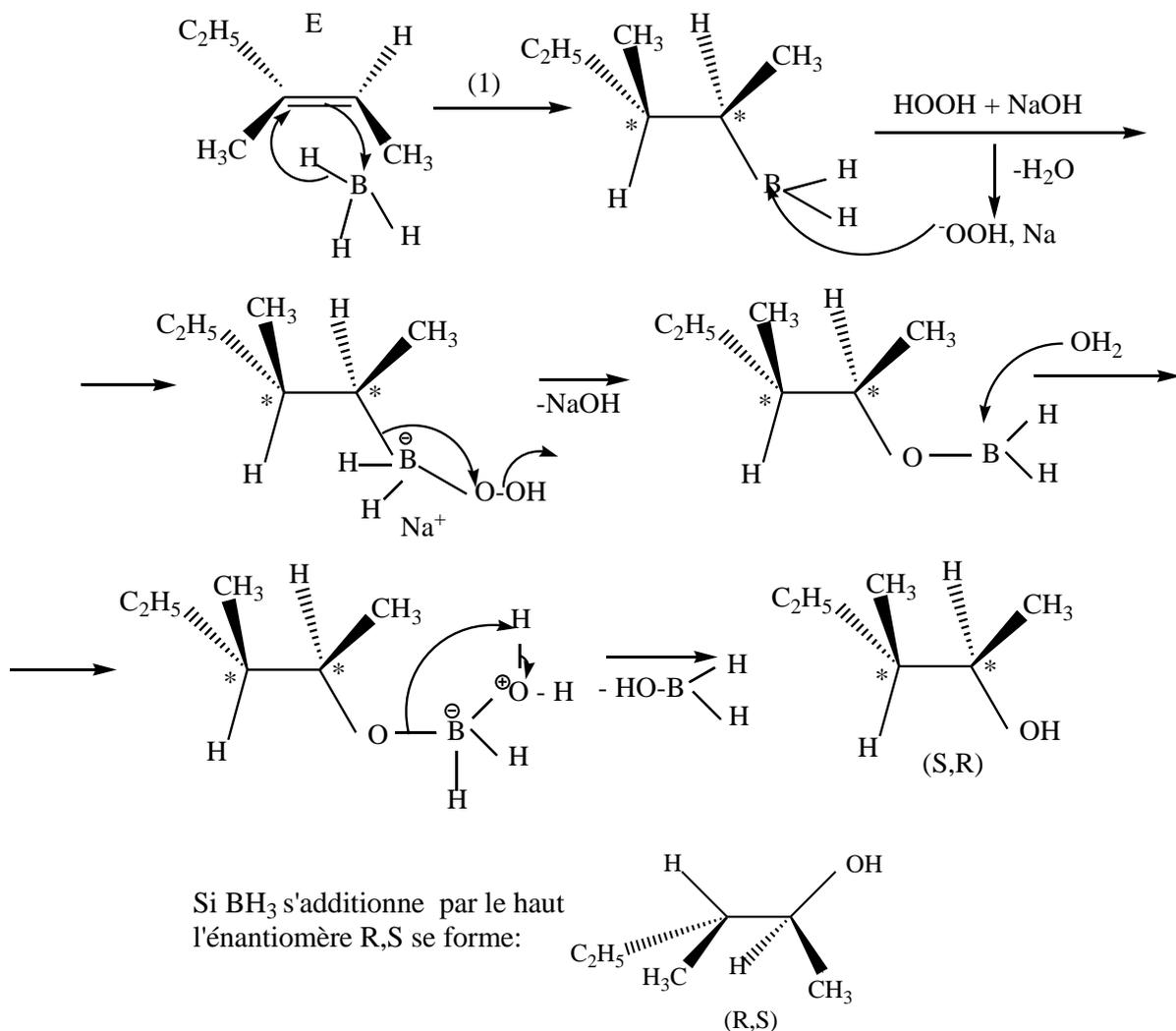
- le diastéréoisomère (*E*) conduit aux dia- *like*
- le diastéréoisomère (*Z*) conduit aux dia- *unlike*

### II.7.3. Addition des boranes : hydroboration (réaction de Brown, 1956)

C'est une *cis*-addition de la liaison B-H sur la double liaison C=C. La réaction est *régiosélective* de type **anti-Markovnikov** et diastéréospécifique. On forme l'alcool le moins substitué, car le bore se fixe sur le C le moins encombré de la double liaison C=C.



*Mécanisme :*

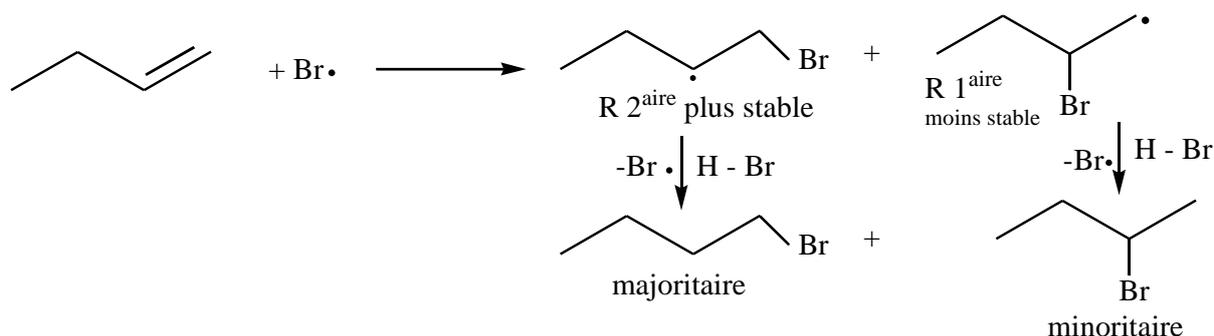


Remarque :

- le *dia-* (*E*) donne le couple de *dia-unlike*
- le *dia-* (*Z*) forme le couple de *dia-like*



- phase de propagation

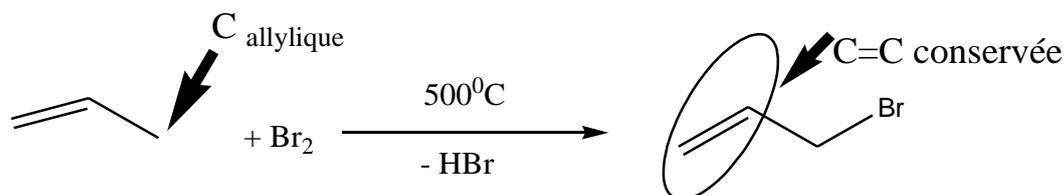


- phase de terminaison: recombinaison de R



*Remarque : réaction impossible avec HCl et HI !!!!!*

### II.7.6. Substitution radicalaire ( $S_R$ ) sur un carbone allylique (C en position $\alpha$ de la double liaison C=C)

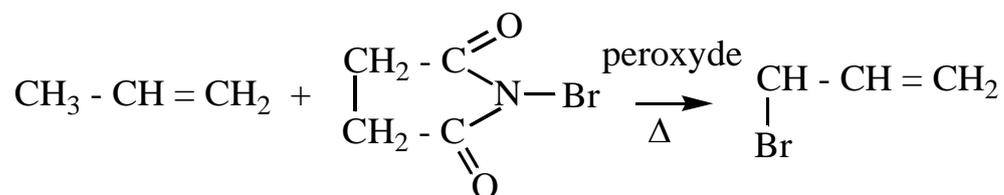


La réaction est **chimiosélective** car entre la C=C et le C en position allyle, elle exerce une préférence sur le C en position allyle.

*Mécanisme* :  $S_R$  (voir chapitre Alcanes)

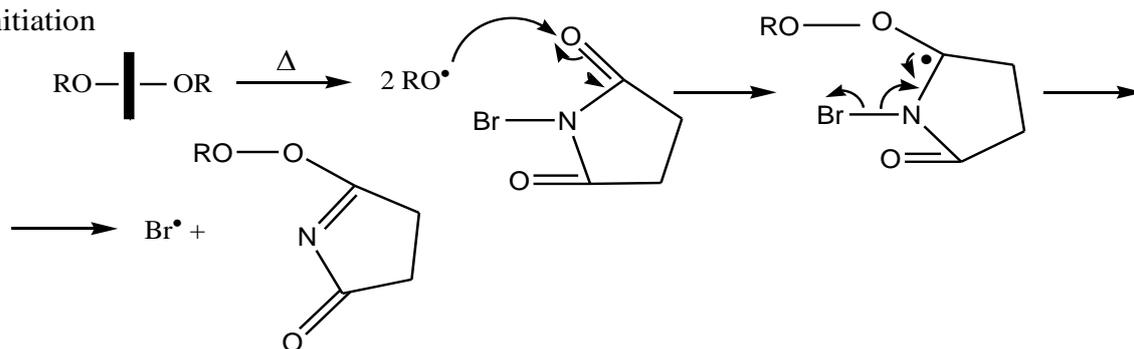
### II.7.7. Bromation par N-bromosuccinimide (NBS) (réaction de Wohl-Ziegler)

C'est une  $S_R$  en chaîne sur le C en position allyle.

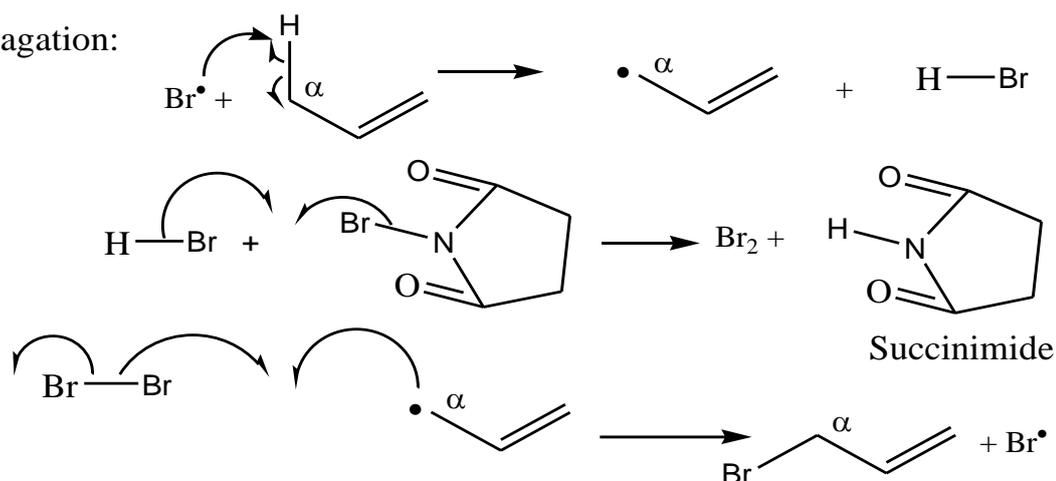


### Mécanisme :

Initiation



Propagation:



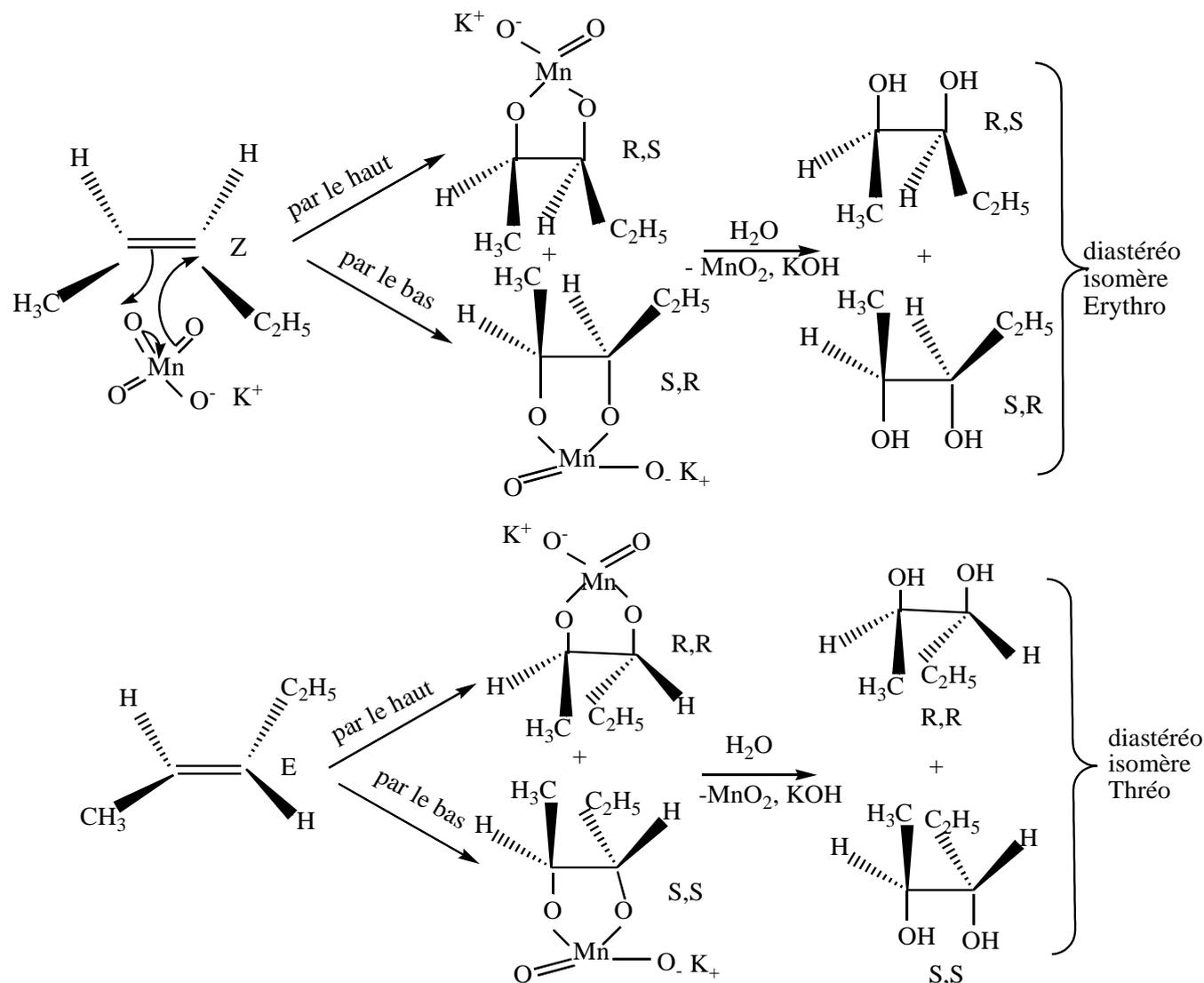
## II.7.8. Réactions d'oxydation

Sous effet de divers oxydants, la double liaison C=C peut s'ouvrir (**oxydation ménagée ou douce**) ou se couper (**oxydation brutale**) pour donner dans chaque cas des composés organiques oxygénés.

### II.7.8.1. Oxydations ménagées de la C=C

#### II.7.8.1.1. Cis – dihydroxylation (réaction de Wagner)

En présence de  $\text{KMnO}_4$  dilué ou de  $\text{OsO}_4$  dans des conditions douces, les alcènes s'oxydent en  $\alpha$ -diols (glycols). C'est une *cis*-addition **stéréospécifique**, **diastéréospécifique**. Elle sert de test de détection de la C=C.

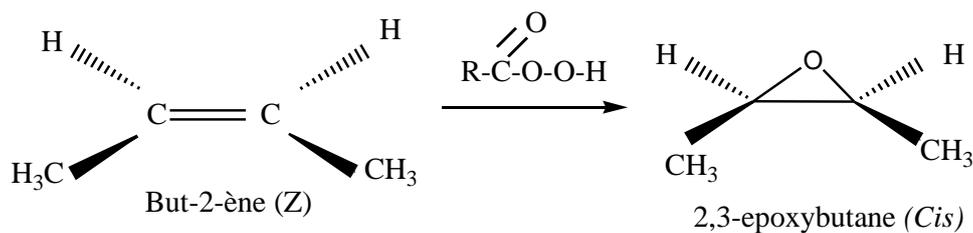


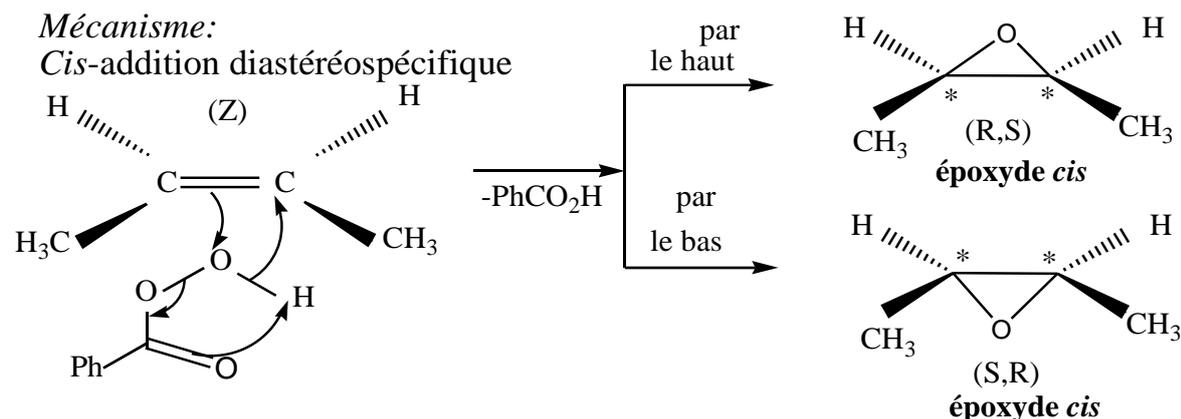
Remarque :

- l'alcène *dia-(E)* conduit aux glycols *like*.
- L'alcène *dia-(Z)* conduit aux glycols *unlike*.

### II.7.8.1.2. Cis-époxydation stéréospécifique d'un alcène par un peracide et trans-hydroxylation d'un époxyde.

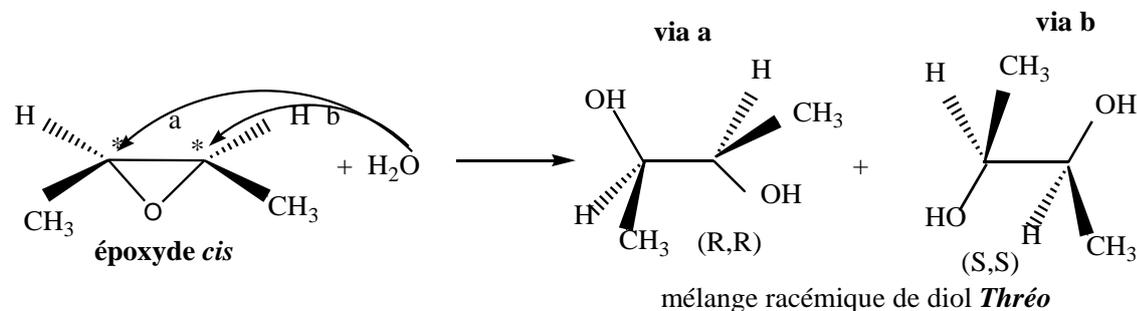
#### • Cis-époxydation (réaction de Prilejaev)





**Remarque :**  
La *Cis*-époxydation du dia-(E)-but-2-ène conduit au racémique *trans*-époxyde *unlike*.

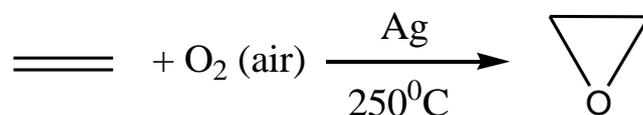
•**Trans-hydroxylation de l'époxyde**



**Remarque :**

- L'époxyde *cis* engendre  $\alpha$ -diols racémique *like*.
- L'époxyde *trans* engendre  $\alpha$ -diols racémique *unlike*.

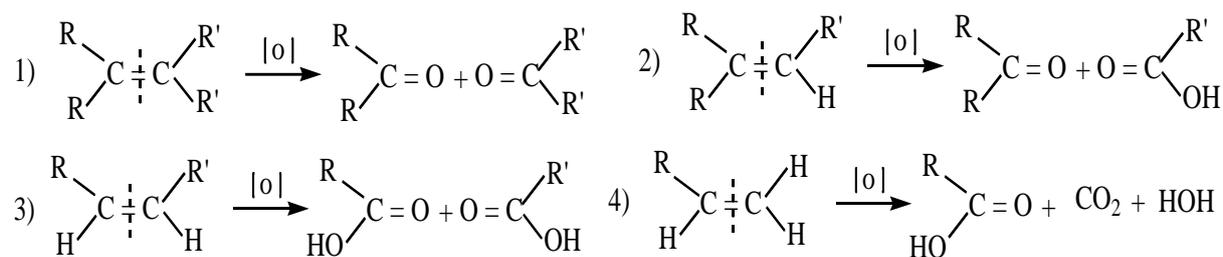
**II.7.8.1.2. Oxydation électrophile de l'éthylène : méthode industrielle de préparation de l'oxyde d'éthylène**



**II.7.8.2. Oxydation brutale des alcènes : coupure oxydante de la C=C**

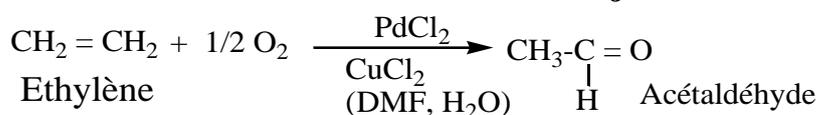
Différents composés sont formés selon la structure des alcènes de départ. Les oxydants souvent utilisés à chaud sont :

- 1)  $\text{KMnO}_4$  concentré
- 2)  $\text{KMnO}_4 + \text{NaOH}$
- 3)  $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  concentré
- 4)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$  concentré (mélange sulfochromique)



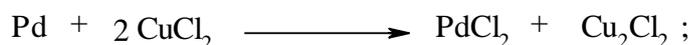
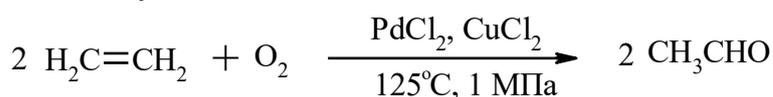
### II.7.8.2.1. Oxydation des oléfines-1 en présence de PdCl<sub>2</sub>

#### ✓ Réaction de Wacker-Tsuji

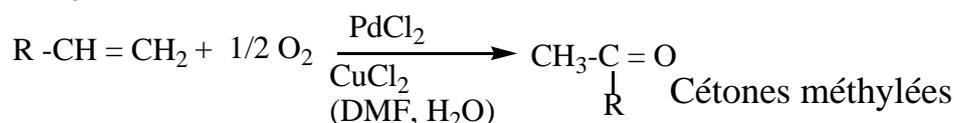


#### ✓ Réaction de Smidt

##### 1. Oxydation de l'éthène

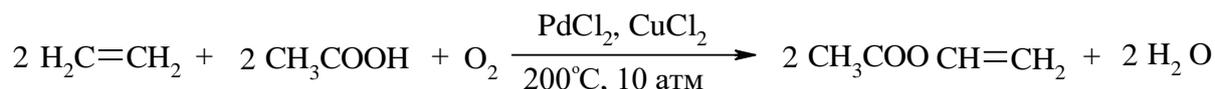


##### 2. Oxydation de l'éthène substitué



*Remarque : l'oxydation se produit sur l'atome de C le moins hydrogéné !!!!*

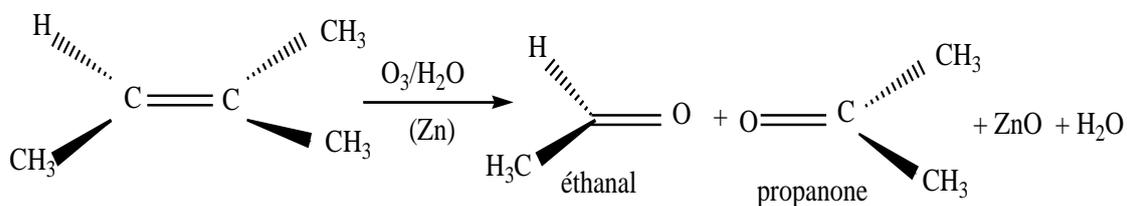
#### ✓ Préparation du vinylacétate :



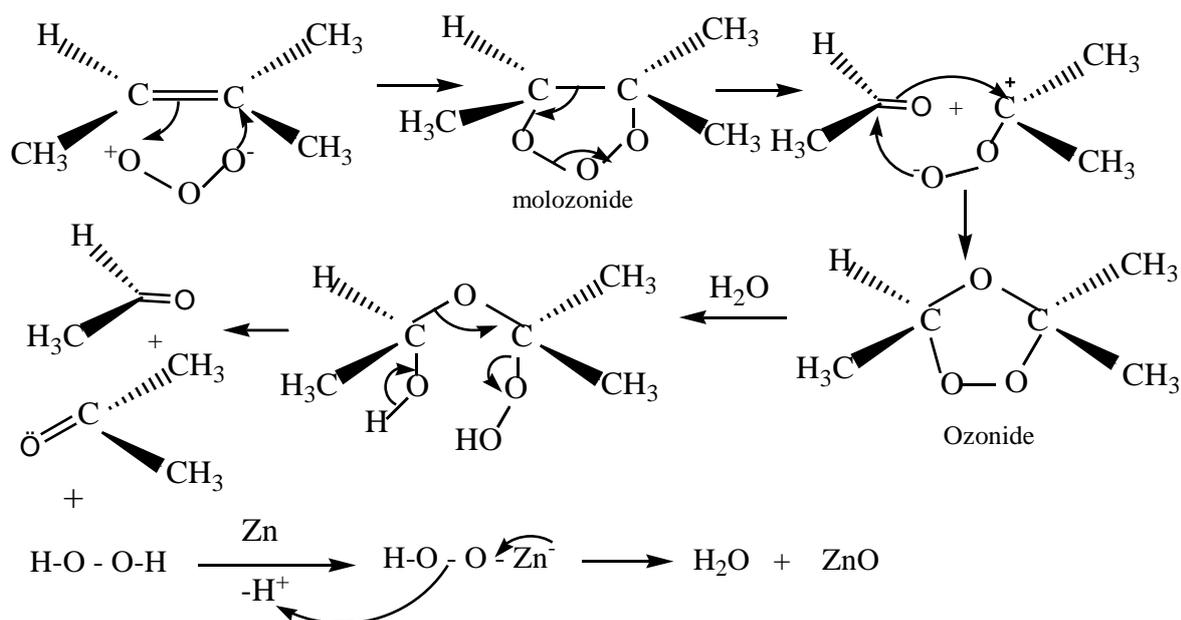
### II.7.8.2.2. Ozonolyse

Cette réaction permet de faire une coupure oxydante de la double liaison C=C en aldéhyde ou en cétone en présence de Zn ou (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S (diméthyle sulfure) qui réduit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> qui se forme au cours de la réaction. En revanche, en absence de Zn, l'aldéhyde formé subit une suroxydation pour engendrer un acide

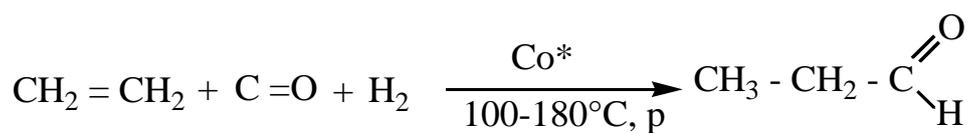
carboxylique. Dans la première étape de la réaction, il se forme l'ozonide qui se décompose en dérivés carbonylés.



**Mécanisme de cis-addition d'ozone et hydrolyse de l'ozonide formé**



**II.7.9. Hydroformylation (réaction de Roelen, 1938)**



\* $\text{Co}_2(\text{CO})_5$ ,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

*Remarque :*

- Les oléfines encombrées n'entrent pas en réaction.
- La réaction est méthode industrielle d'obtention des alcools en  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{13}$ .

## Chapitre III. HYDROCARBURES INSATURES (ALCYNES ou ACETYLENIQUES)

### III.1. Généralités

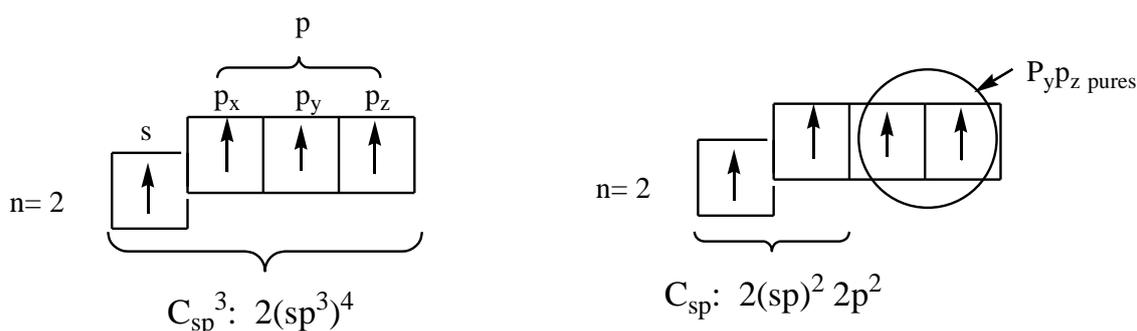
Les **alcynes** sont des hydrocarbures insaturés dont l'insaturation est une **triple liaison** carbone-carbone de géométrie linéaire impliquant deux atomes de C hybridés  $sp$ . La formule générale des alcynes est  $C_nH_{2n-2}$  avec  $n \in \mathbb{N}^*$  (entier naturel non nul)

Il existe deux types alcynes :

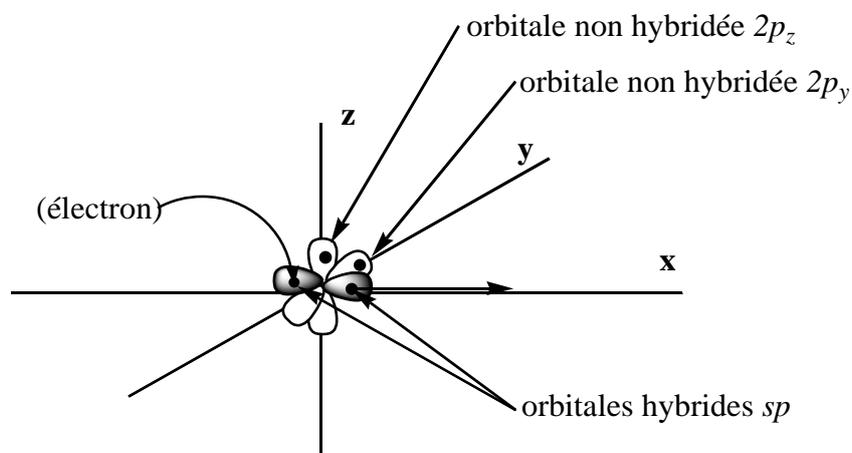
- les alcynes monosubstitués :  $R - C \equiv C - H$  (alcynes vrais)
- les alcynes disubstitués :  $R - C \equiv C - R'$

### III.1.2. Conception de l'hybridation $sp$ (ou digonale)

L'hybridation  $sp$  est une combinaison de 2 OA  $2s$  et d'une OA  $2p$  pour former 2 OAH  $2sp$  réparties entre elles de  $180^\circ$ .



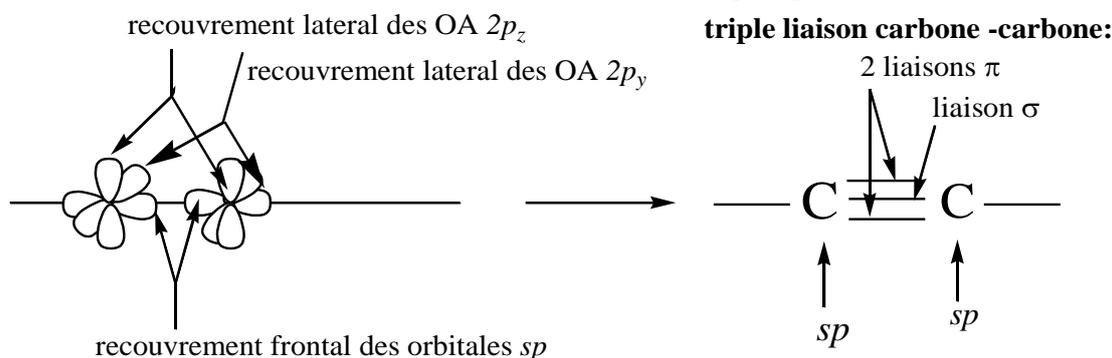
#### • Structure digonale (ou linéaire) du C hybridé $sp$ géométrie du carbone hybridé $sp$



La triple liaison est composée de 2 liaisons  $\pi$  et d'une liaison  $\sigma$

## • Structure de la triple liaison

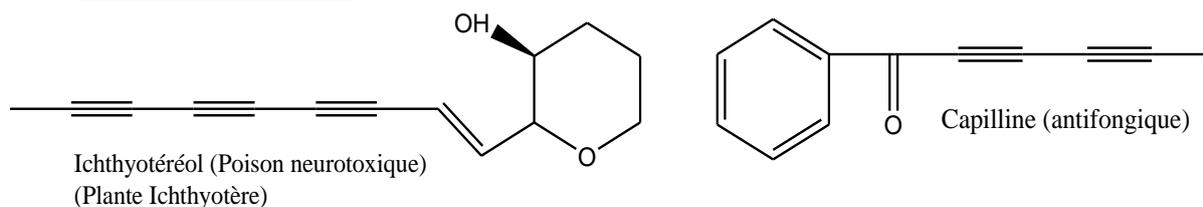
géométrie linéaire de la triple  $C_{sp}-C_{sp}$ :



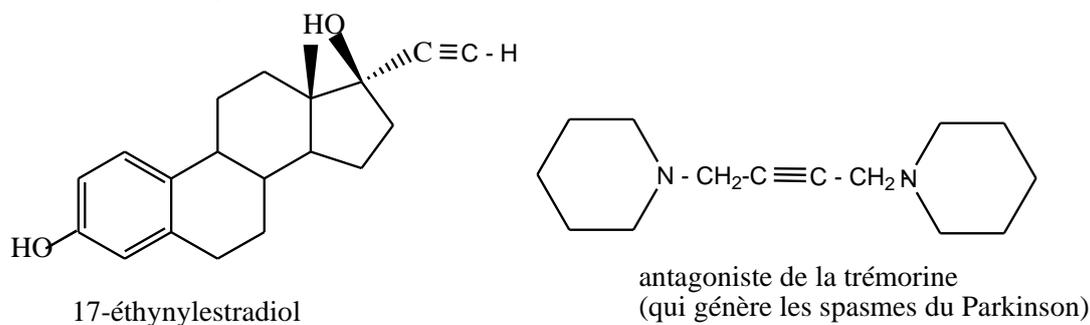
### III.1.3. Etat naturel

Plus de 1000 composés d'origine naturelle comportant au moins une triple liaison ont été décrits, mais la plupart d'entre eux contiennent le plus souvent d'autres fonctions.

Produits naturels :



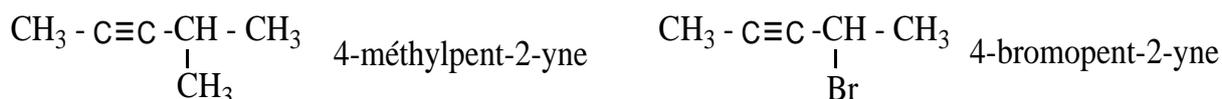
Produits de synthèse :



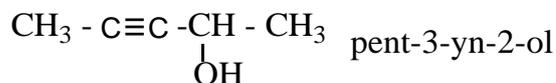
### III.3. Nomenclature

Les règles de nomenclature sont pour les alcynes les mêmes que celles vues pour les alcanes et les alcènes. Mais ici la terminaison **-yne** remplace les terminaisons **-ane** et **-ène**. L'insaturation doit porter l'indice numérique le plus petit. Pour plusieurs  $C\equiv C$ , on dira adiyne (2  $C\equiv C$ ), atriyne (3  $C\equiv C$ ),...

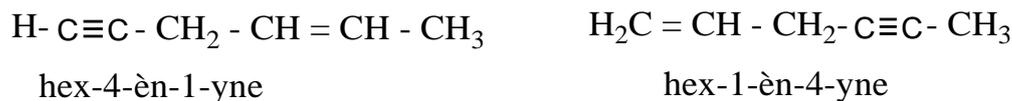
La  $C\equiv C$  tout comme la  $C=C$  est prioritaire sur la substitution alkyle ou halogénée.



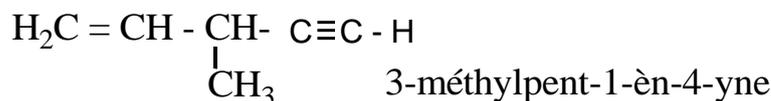
Remarque : toute fonction est prioritaire sur toute insaturation  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}\equiv\text{C}$ .



Remarque : En présence de la  $\text{C}=\text{C}$  et de la  $\text{C}\equiv\text{C}$  la terminaison est *–ényne*; et l'on affecte le plus petit indice numérique à l'une des liaisons multiples :

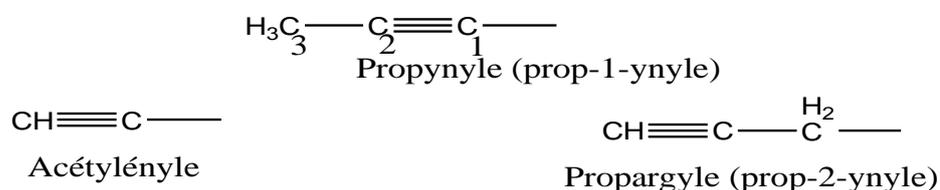


Dans le cas où il y a un choix pour le numérotage de la chaîne principale contenant la  $\text{C}=\text{C}$  et la  $\text{C}\equiv\text{C}$ , c'est la  $\text{C}=\text{C}$  qui est prioritaire:



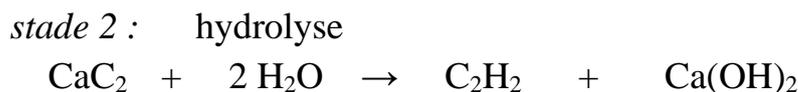
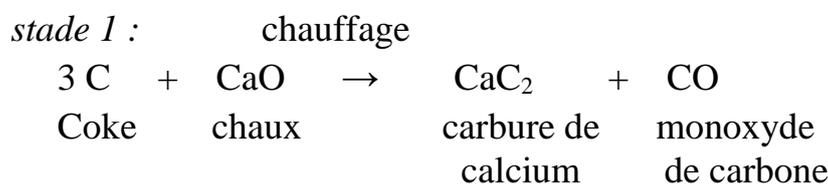
L'isomérisation des alcynes est déterminée par la ramification de la chaîne carbonée et par la position de la triple liaison  $\text{C}\equiv\text{C}$ .

Quelques radicaux acétyléniques importants

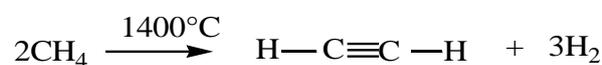


### III.4. Procédés d'obtention

#### III.4.1. Préparation industrielle de l'acétylène (éthyne) (Vêler, 1862)

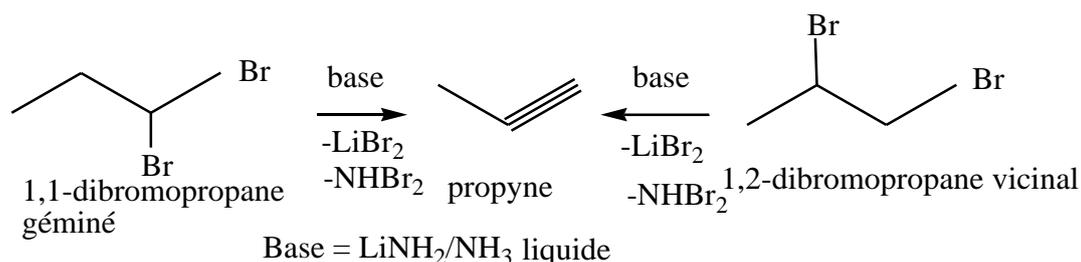


#### III.4.2. Pyrolyse du méthane (méthode industrielle)



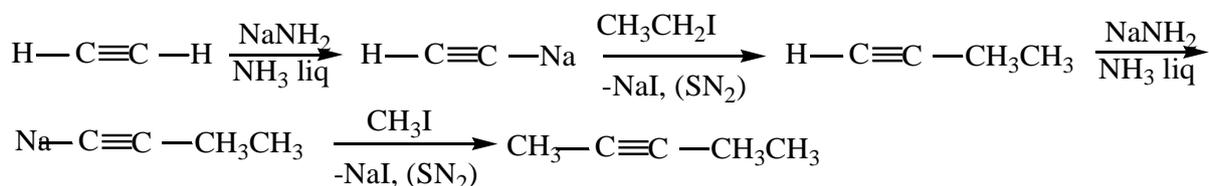
### III.4.3. Préparation d'alcynes par double élimination (E2) basocatalysée de dihalogénoalcanes

Cette double élimination de dihalogénoalcanes géminés (gem-) ou vicinaux (vic-) est réalisée en présence de base forte comme les amidures de métaux ( $\text{LiNH}_2$ ,  $\text{NaNH}_2$ ,  $\text{KNH}_2$ ) dans  $\text{NH}_3$  liquide, la soude ( $\text{NaOH}$ ), la potasse ( $\text{KOH}$ ) ou des alcoolates ( $\text{RO}^-$ ) en solutions concentrées dans un alcool à température élevée.

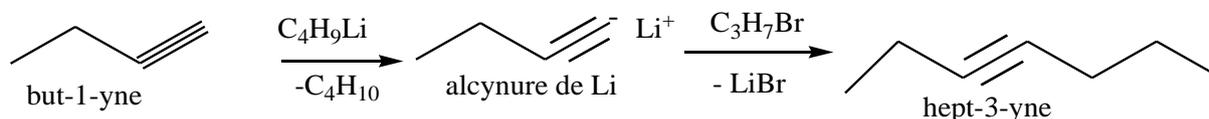


### III.4.4. Préparation d'alcynes disubstitués par alkylation d'alcynures

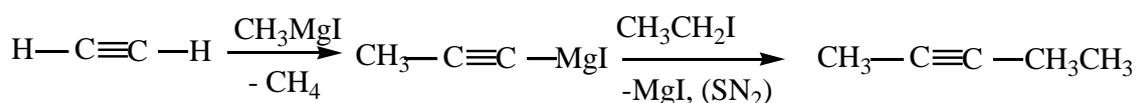
Ces préparations se font par métallation d'alcynes vrais suivie de l'alkylation de l'alcynure métallique formé qui se substitue en tant que nucléophile à l'halogène d'un halogénoalcane primaire.



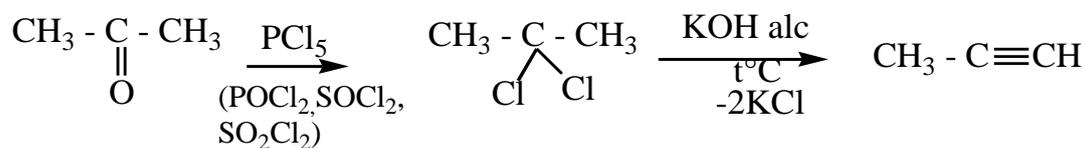
Préparation de l'hep-3-yne à partir du but-1-yne par alkylation de l'alcynure correspondant.



### III.4.5. Préparation par le réactif de Grignard



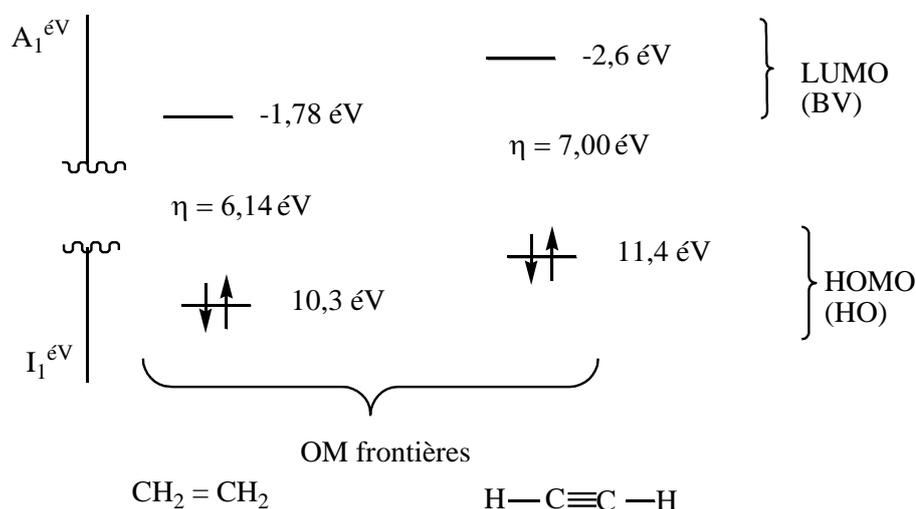
### III.4.6. Préparation à partir de cétone



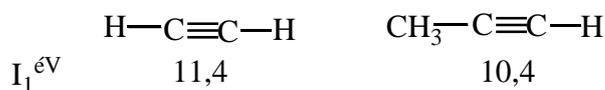
## III.5. Propriétés chimiques

### III.5.1. Réactivité

Du point de vue de la théorie des orbitales moléculaires (TOM), la molécule d'acétylène est plus dure que celle de l'éthylène. Par conséquent, les alcynes sont moins réactifs que les alcènes.



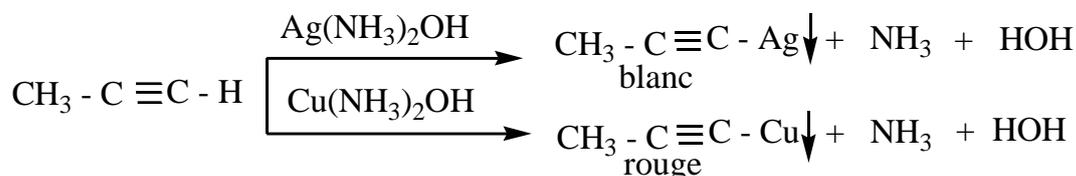
Les substituants donneurs d' $e^-$  ( $+I$ ,  $+M$ ) augmentent la réactivité chimique des alcynes.



$sp^3$ -C-H	$\text{\AA}$	<u>s-caractère d'OA</u>	<u><math>\chi</math> (électronégativité)</u>
$sp^3$ -C-H	1,09	1/4	2,5
$sp^2$ -C-H	1,08	1/3	2,8
$sp$ -C-H	1,05	1/2	3,1

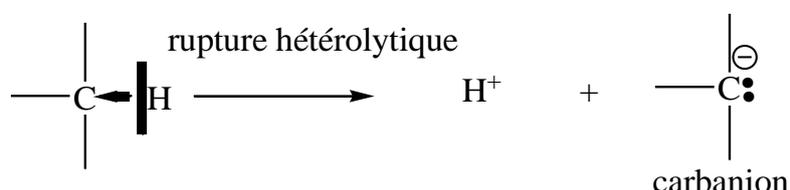


Les réactifs  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$  et  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$  permettent de mettre en évidence la présence d'une  $\text{C}\equiv\text{C}$  terminale.



- **Structure du carbanion ( $\text{C}^-$ )**

Un  $\text{C}^-$  est un intermédiaire réactionnel qui possède un doublet électronique libre et chargé négativement. C'est une base de Lewis (capable de céder un doublet d' $e^-$ ). Les effets  $-I$  et  $-M$  le stabilisent. Sa configuration électronique est  $2s^2 2p^3$ , semblable à celle de l'azote.

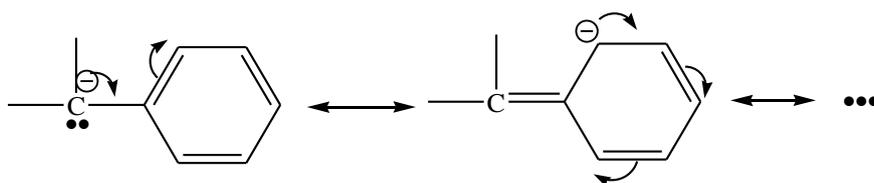


Le  $\text{C}^-$  est hybridé  $sp^3$ , mais a une topologie pyramidale.

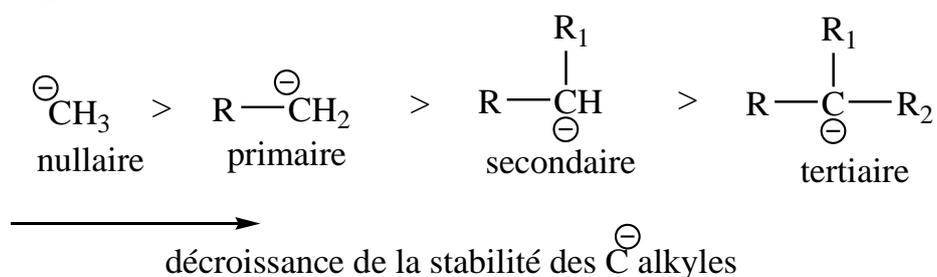


Structure pyramidale

Lorsque le  $\text{C}^-$  est engagé dans une mésomérie, il devient plan donc hybridé  $sp^2$ .

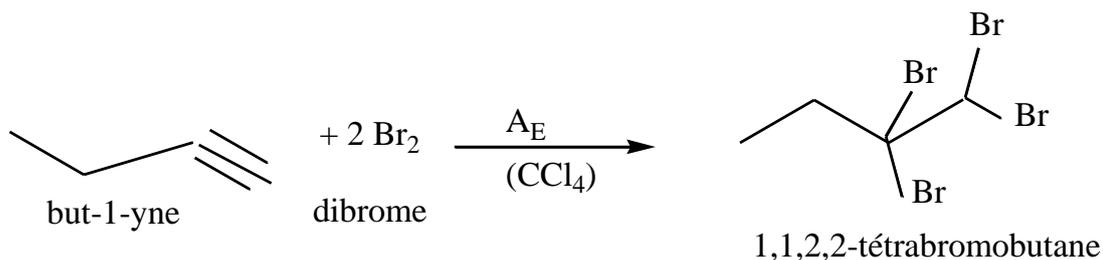


Remarque :



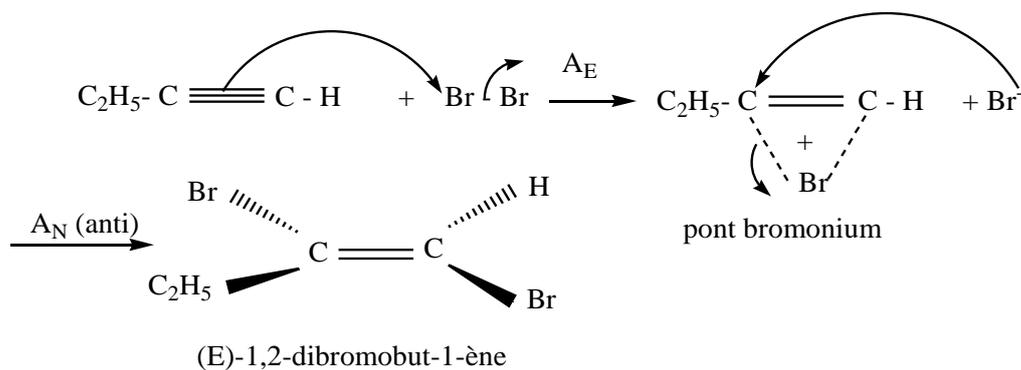


**Exemple :** Tétrabromation du but-2-yne par addition de dibrome :

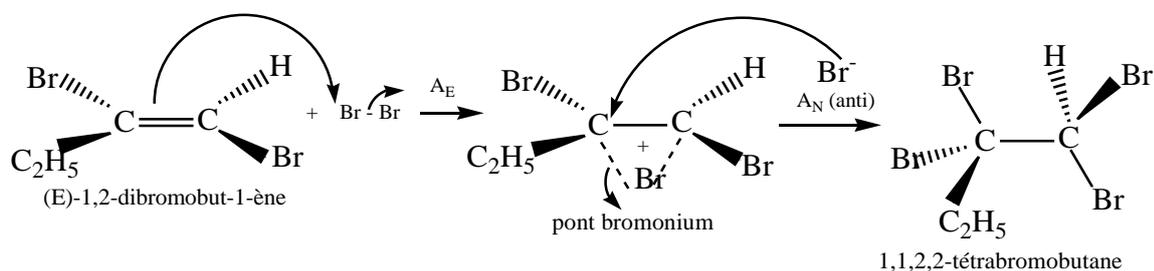


**Mécanisme :**

*Etape (1) :*

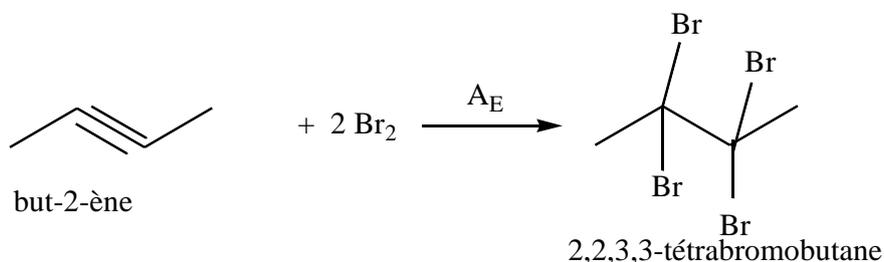


*Etape (2) :*

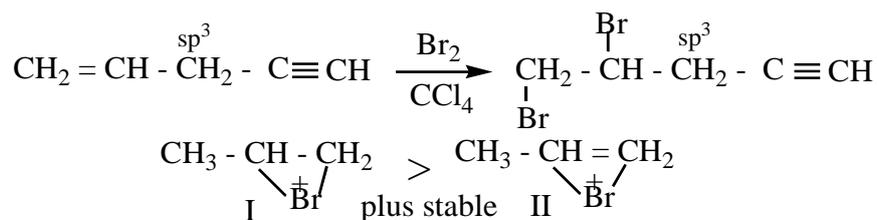


L'halogénéation électrophile peut également être menée sur des alcynes disubstitués.

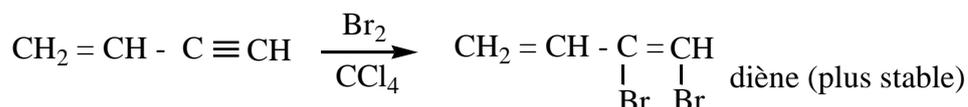
**Exemple :** Tétrabromation du but-2-yne par addition de dibrome:



*Remarque 1 :* la C=C est plus réactive que la C≡C dans l'AE car l'ion bromonium ponté I est plus stable que II. Ici, l'addition est **chimiosélective**



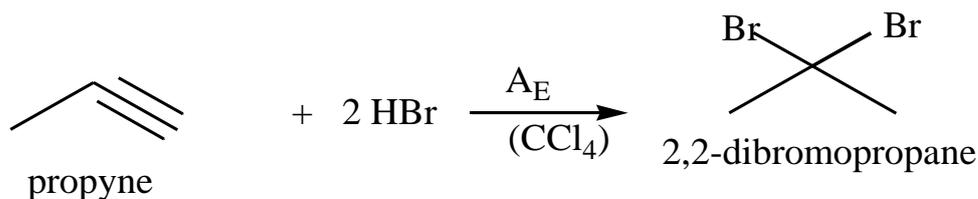
Remarque 2 : si les C=C et C≡C sont conjuguées, le produit qui se forme est un diène dihalogéné.



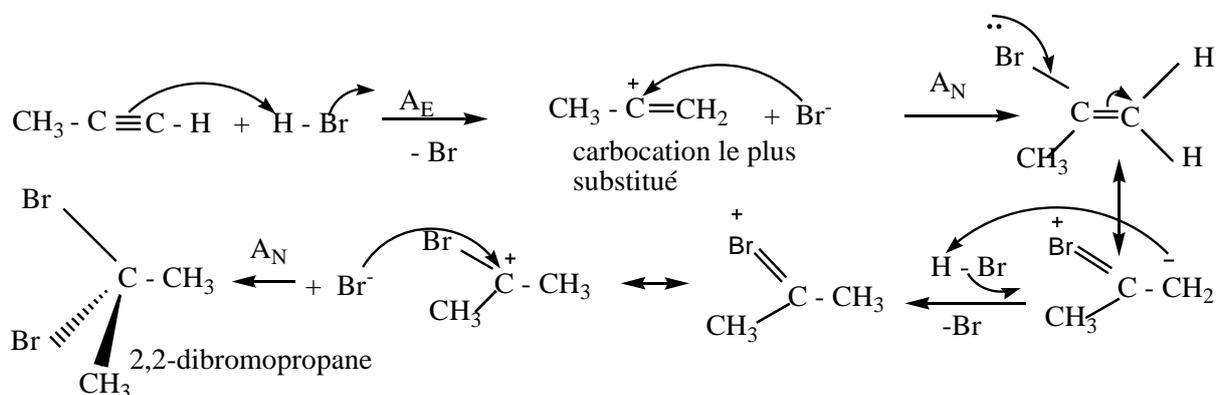
### III.5.4.2. A<sub>E</sub> d'hydrogénéhalogène (ou hydracide HX)

L'A<sub>E</sub> de 2 équivalents de HX conduit à des gem-dihalogénoalcane. Avec les alcynes vrais, la dihydrohalogénéation est une A<sub>E</sub> régiosélective de type Markovnikov.

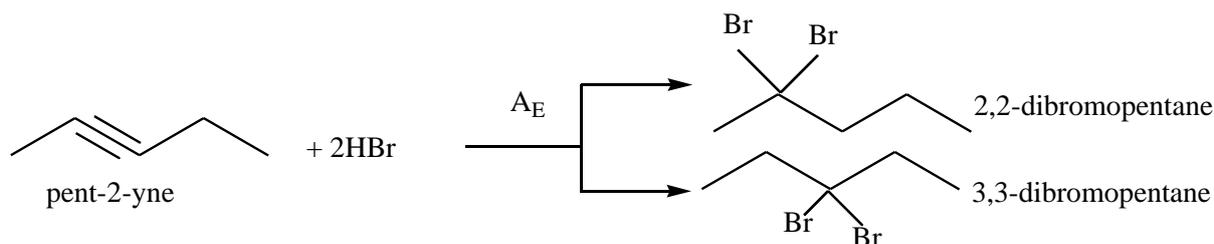
Exemple 1 : dihydrobromation géminée



Mécanisme :

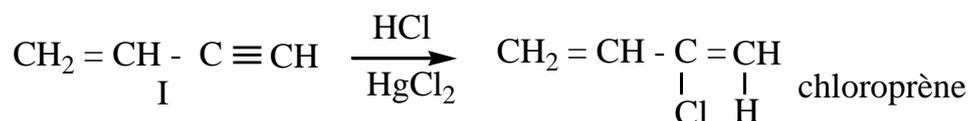


Exemple 2 : synthèse non régiosélective de 2 régioisomères du dibromopentane.



*Remarque : avec les alcynes disubstitués, la régiosélectivité est absente ; la réaction conduit à un mélange de 2 gem-dihalogénoalcanes.*

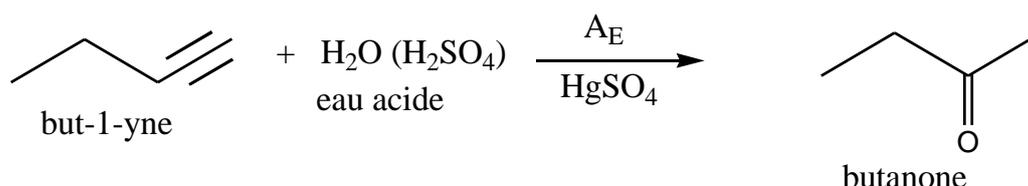
*Exemple 3 : dans l'industrie, on obtient un produit important– chloroprène (2-chlorobuta-1,3-diène ; monomère employé pour la fabrication de caoutchouc synthétique) par hydrochloration du vinylacétylène (I).*



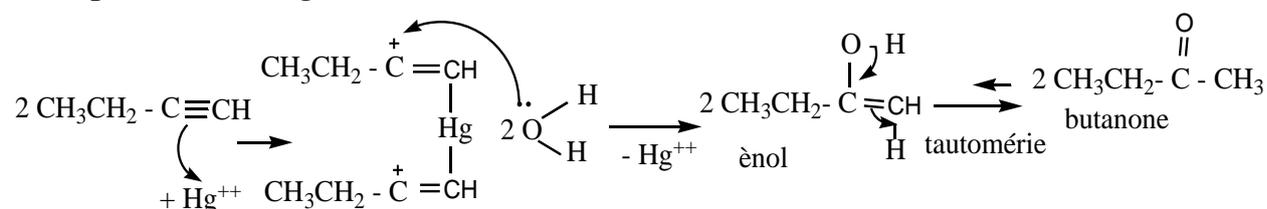
### III.5.4.3. A<sub>E</sub> acido-catalysée de H<sub>2</sub>O: hydratation des alcynes (réaction de Koutcherov)

L'hydratation acide de la C≡C faiblement nucléophile, nécessite une catalyse par les ions mercuriques (Hg<sup>2+</sup>). Elle conduit *via* un énon, à des dérivés carbonylés.

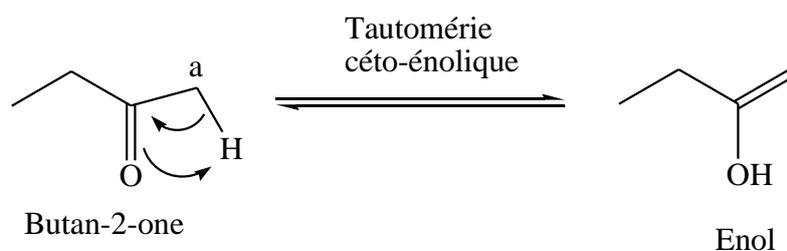
Avec les alcynes vrais, la réaction est régiospécifique (type Markovnikov) et donne naissance à des cétones méthylées.

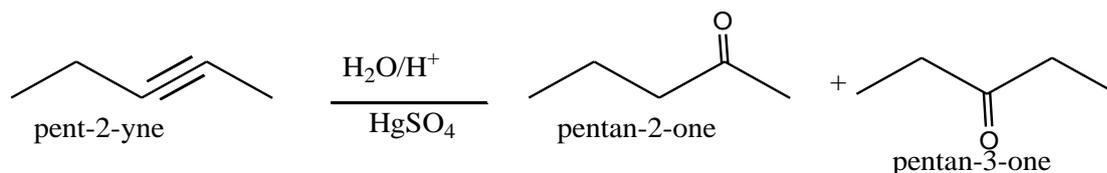


On note que le mécanisme détaillé implique la complexation préalable de la C≡C par les ions Hg<sup>2+</sup>.

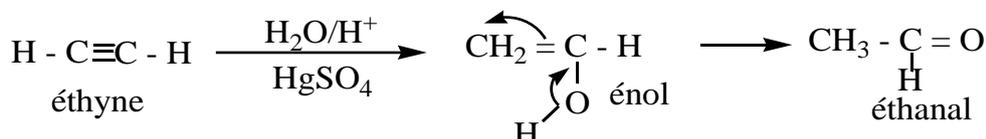


La tautomérie est une isomérisation singulière. C'est un équilibre thermodynamique entre 2 formes tautomères (*énol* et *oxo*). Les *tautomères* sont des isomères de structure qui se distinguent par les positions de la double liaison et du proton :



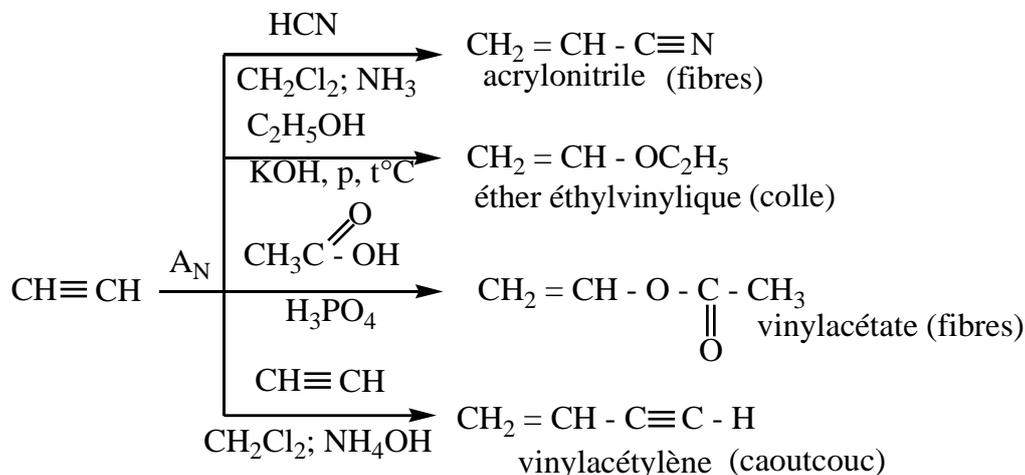


• *L'hydratation de l'acétylène mène à un aldéhyde: l'éthanal (acétaldéhyde).*

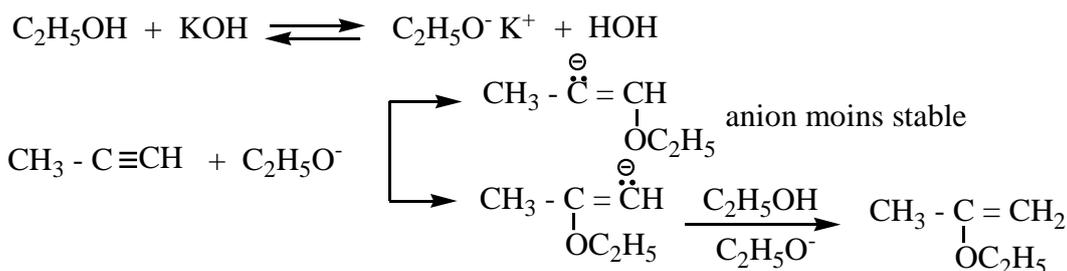


### III.5.4.4. Vinylation : introduction du radical vinyle (Addition nucléophile)

Cette réaction est utilisée pour l'obtention de nombreux produits industriels.



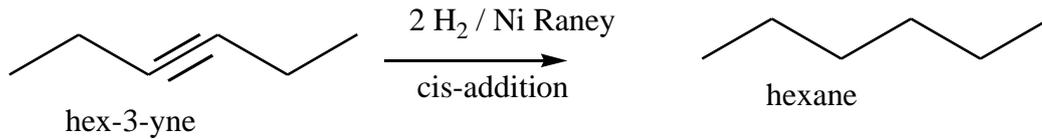
*Mécanisme de l'A<sub>Nu</sub> :*



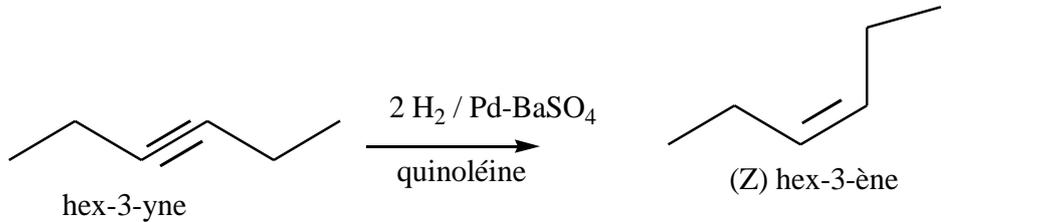
### III.5.5. Réduction de la C≡C

#### III.5.5.1. Hydrogénation catalytique.

En fonction des conditions expérimentales de l'hydrogénation et la nature du catalyseur, la *cis*-addition d'un ou de 2 équivalents de H<sub>2</sub> réduit l'alcyne en alcène ou alcane correspondant. Les catalyseurs d'hydrogénation des alcynes en alcanes sont entre autres Ni/Raney, Pd/C (sur charbon) ou Pt.

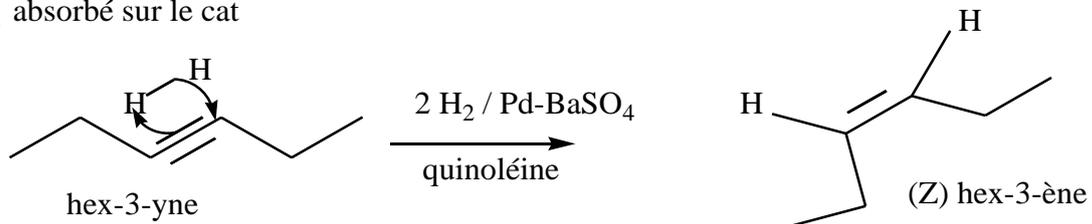


Les catalyseurs désactivés à base de Pd par exemple le réactif de Lindlar (Pd/BaSO<sub>4</sub> dans quinoléine), permettent l'hydrogénation **stéréospécifique** (*cis*-addition) des alcynes en alcènes :

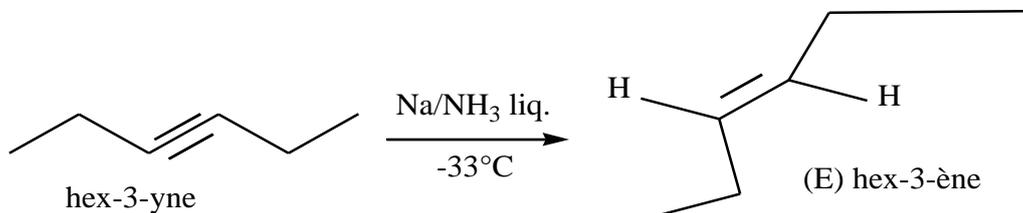


*Mécanisme :*

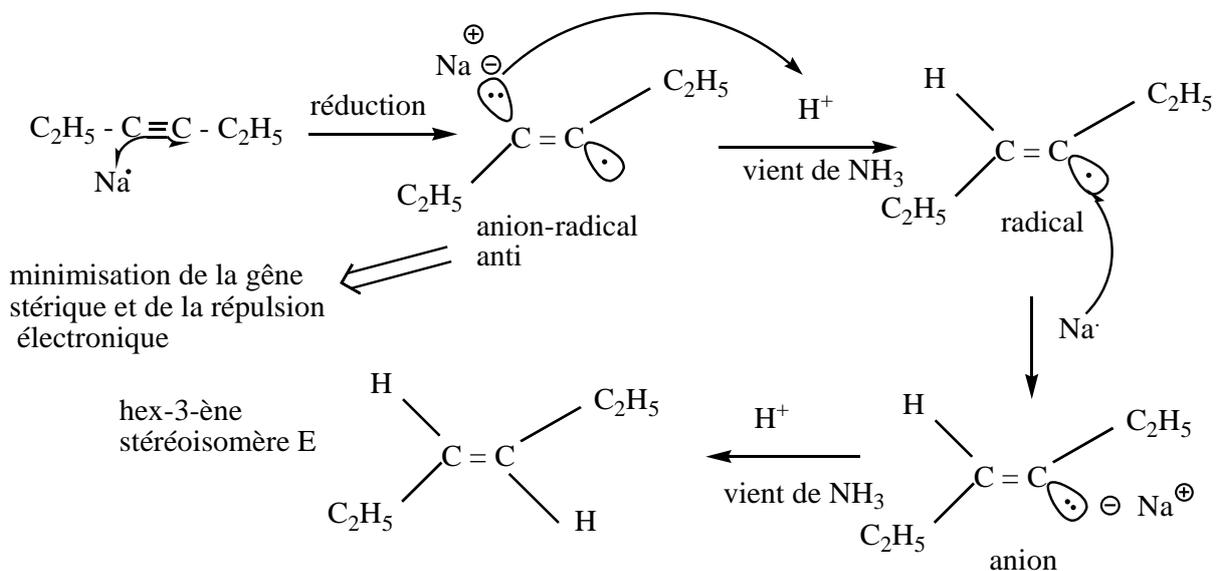
H<sub>2</sub> absorbé sur le cat



### III.5.5.2. Réduction stéréosélective d'un alcyne en alcène par action d'un métal alcalin (réaction de Birch)

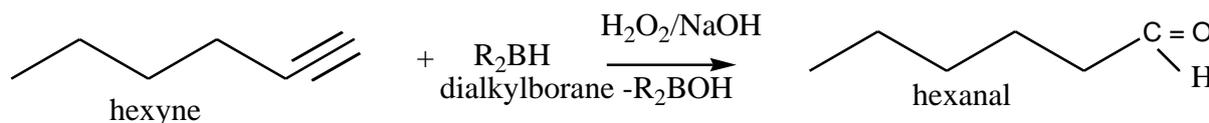


*Mécanisme :*





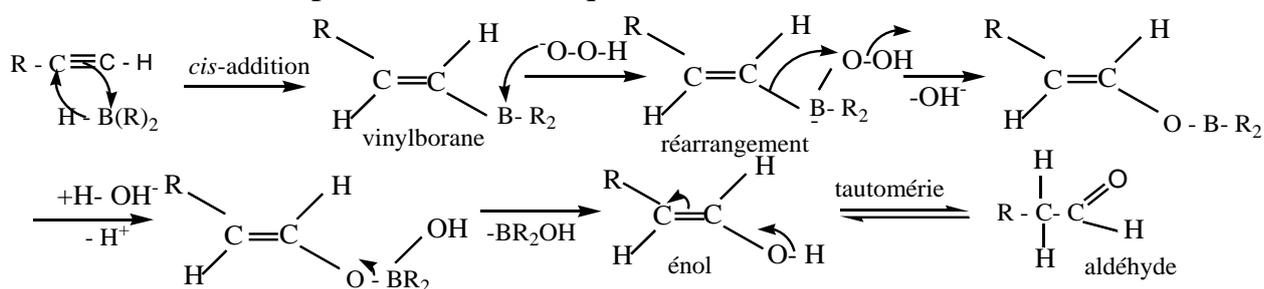
• **Cas d'un alcyne vrai**



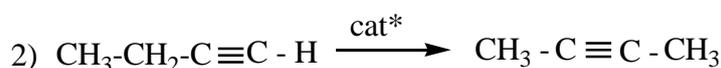
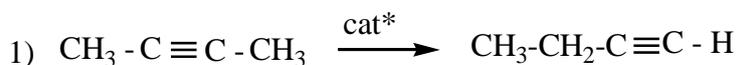
Mécanisme :



L'hydroboration oxydante en milieu basique avec des alcynes vrais est **régiosélective** de type anti-Markovnikov. Elle conduit à un aldéhyde *via* un vinylborane puis à un énoïl. Le mécanisme est une *cis*-addition d'un dialkylborane encombré contrôlée par les effets stériques.



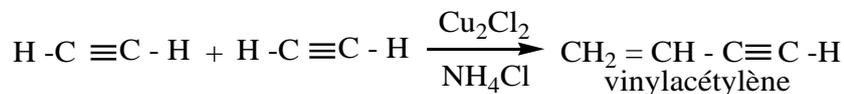
### III.5.7. Réactions d'isomérisation



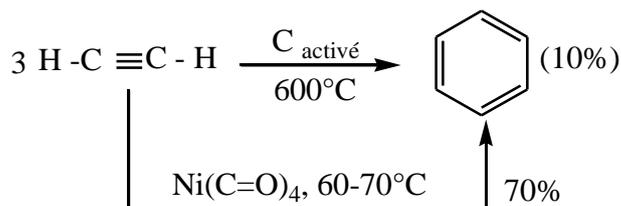
\*  $\text{KOH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ;  $\text{Na}/\text{NH}_3(\text{liq})$ ;  $\text{NaNH}_2/\text{NH}_3(\text{liq})$

### III.5.8. Réactions de polymérisation

#### 1) Dimérisation



#### 2) Trimérisation (réaction de Zélineskii)



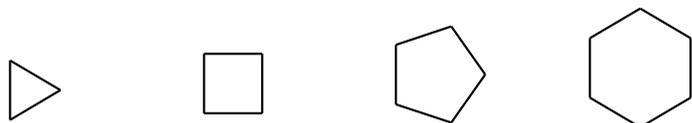
## Chapitre IV. COMPOSES CARBOCYCLIQUES (CYCLOALCANES ET CYCLOALCENES)

### IV.1. Définition

Sont dits **cycliques**, les composés à squelette carboné fermé. Les cycloalcanes sont constitués de groupes  $\text{CH}_2$ - formant une chaîne carbonée fermée. On distingue les petits cycles ( $\text{C}_3$  à  $\text{C}_4$ ), les cycles communs ( $\text{C}_5$  à  $\text{C}_7$ ), les cycles moyens ( $\text{C}_8$  à  $\text{C}_{11}$ ) et les grands cycles (à partir de  $\text{C}_{12}$ ) qui sont aussi appelés macrocycles.

### IV.2. Nomenclature

Les carbones des cycloalcanes (ou cyclanes) sont hybridés  $\text{sp}^3$ . Ils répondent à la formule générale est  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  ( $n$  est un entier naturel non nul). Les noms de cycloparaffines sont formés par ajout du préfixe "**cyclo**" au nom de la paraffine correspondante:

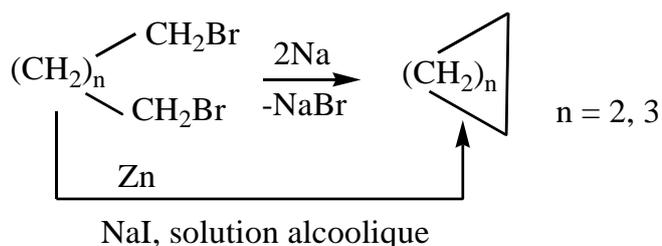


cyclopropane cyclobutane cyclopentane cyclohexane

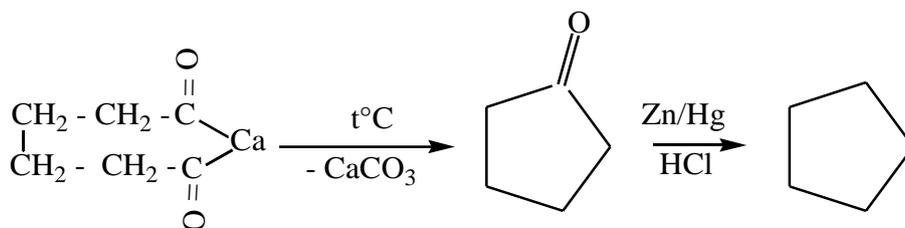
### IV.3. Méthodes d'obtention

Les cyclanes peuvent être à partir des pétroles bruts.

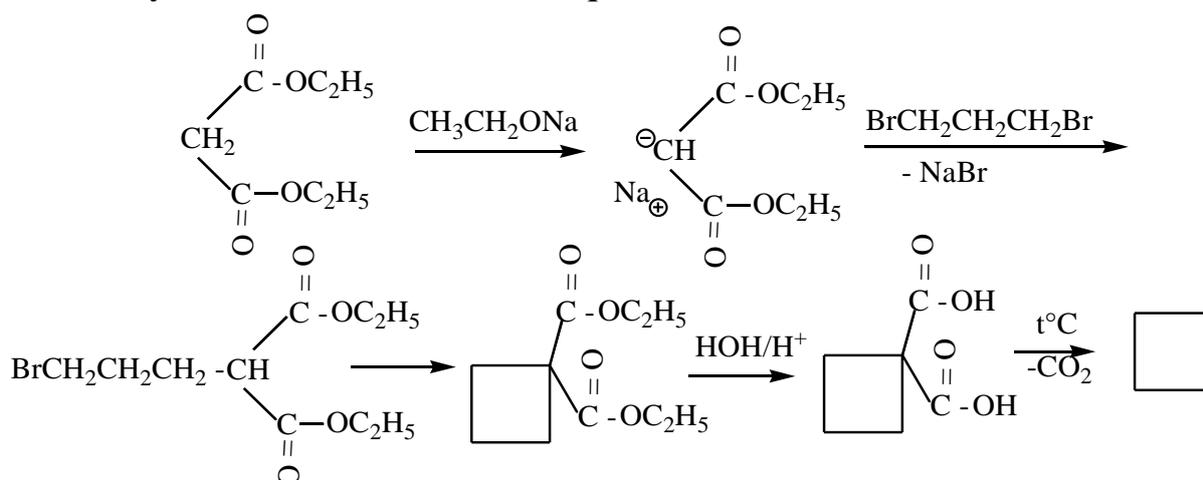
#### IV.3.1. Réaction de Würtz



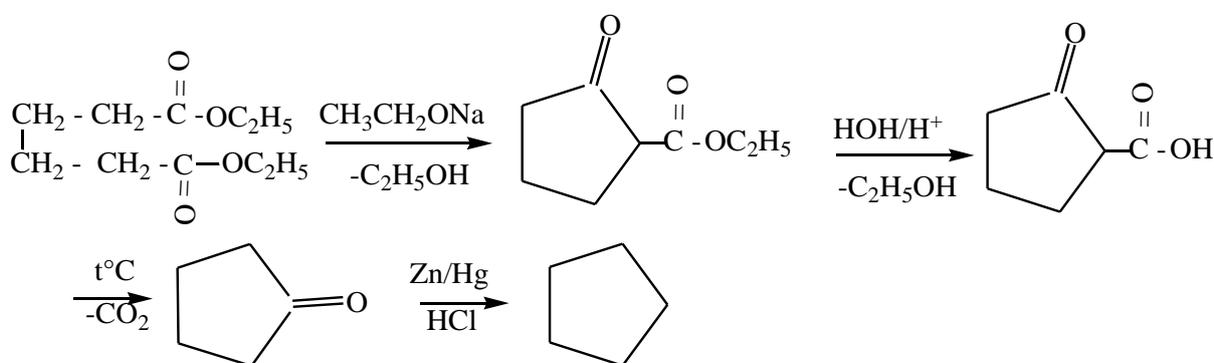
#### IV.3.2. A partir des sels de calcium



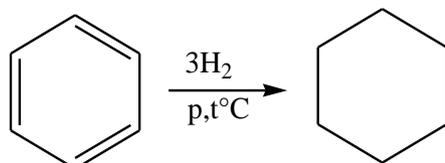
### IV.3.3. Cyclisation de l'ester malonique



### IV.3.4. Cyclisation de Diekman



### IV.3.5. Hydrogénation catalytique du benzène

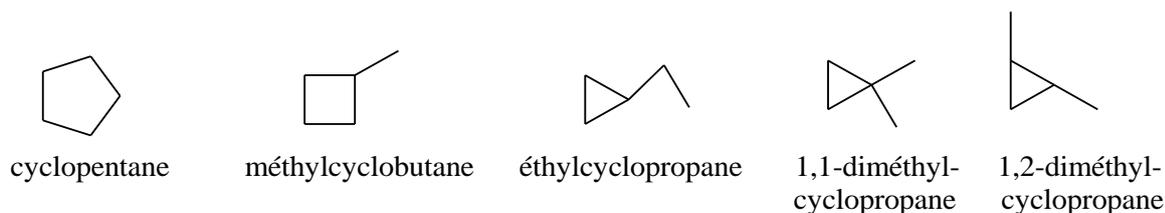


## IV.4. Isomérisie

### IV.4.1. Isomérisie structurale

Elle peut être conditionnée par la taille du cycle, les dimensions des chaînes latérales et leurs dispositions.

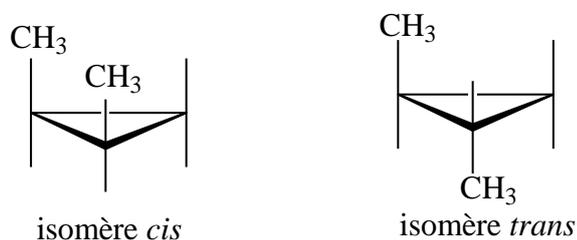
Exemple :  $\text{C}_5\text{H}_{10}$



## IV.4.2. Isomérisme stérique

Jusqu'ici nous avons vu la possibilité d'avoir des isomères car les atomes de C peuvent se lier de différentes manières : ce sont des isomères de constitution ou de position. Une autre manière d'arranger différemment les atomes d'une molécule est la prise en compte de leur disposition dans l'espace. Ce qui conduit à considérer une nouvelle isomérisme - **la stéréoisomérisme (ou isomérisme stérique)**. Deux composés sont **stéréoisomères** lorsqu'ils possèdent la même formule brute dans laquelle les atomes sont liés les uns aux autres selon le même enchaînement, mais avec une disposition géométrique différente.

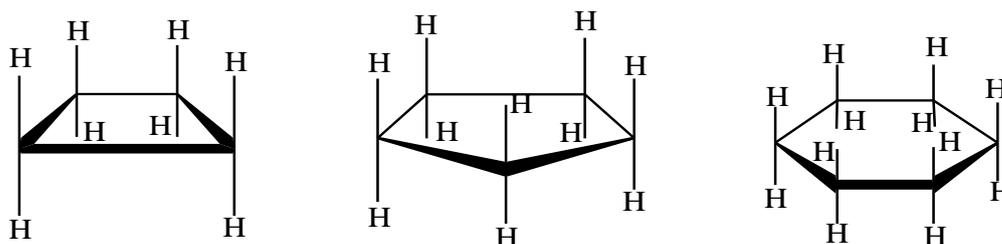
1,2-Diméthylcyclopropane dont les CH<sub>3</sub> latéraux peuvent se trouver soit d'un même côté, soit de part et d'autre du plan du cycle en est un exemple.



La rotation libre autour la liaison  $\sigma$  C–C du cycle est absente. Un isomère *cis*- ne peut se transformer en isomère *trans*- et *vice versa* ; cela nécessiterait une rupture des liaisons cycliques. Les isomères *cis*- et *trans*- diffèrent par leurs propriétés physiques et chimiques.

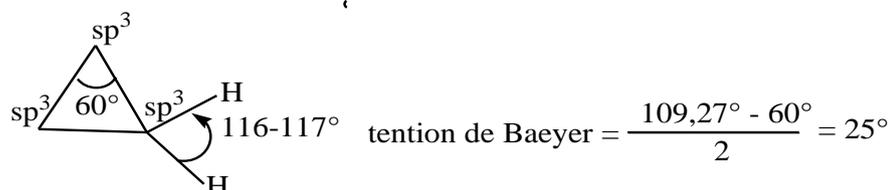
### IV.4.2.1. Conformation

Les petits cycles sont moins stables que les autres. La théorie des tensions (émise par Baeyer (1885) explique que toute déviation des valences de leur disposition normale (angle de 109°28) crée une contrainte de torsion (torsional strain en anglais) à l'intérieur de la molécule ; ce qui réduit sa stabilité. Selon Baeyer, les cycles ayant une configuration plane ne correspondent pas à la réalité. Les cycles à 4 carbones et plus peuvent affaiblir leurs tensions en faisant sortir un ou plusieurs atomes du plan du cycle. Si le cyclobutane, cyclopentane et cyclohexane étaient parfaitement plans alors les contraintes de torsion seraient très importantes (8 H, 10H et 12H éclipsés).

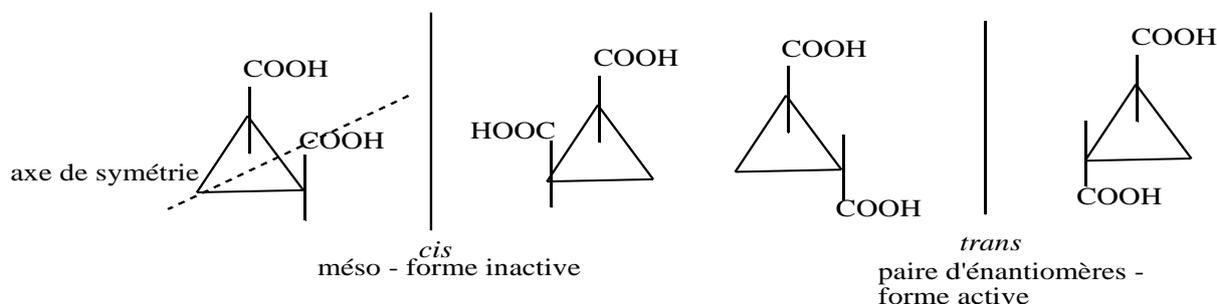


Ainsi, ils adoptent une *conformation* légèrement coudée et plissée ; les tensions angulaires augmentent légèrement par contre les contraintes de torsion vont diminuer. Ces structures planes vont avoir tendance à osciller (basculement conformationnel).

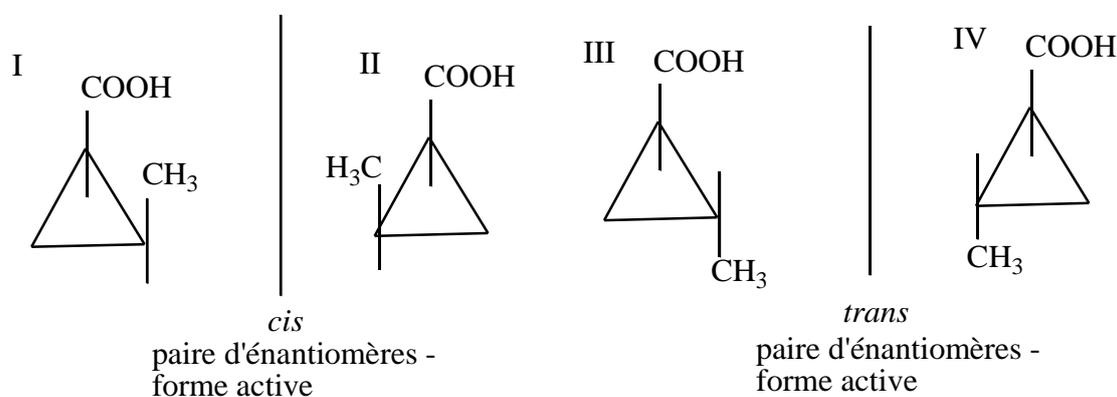
#### IV.4.2.2. Cyclopropane



1) Stéréoisomères géométriques et optiques du cyclopropane 1,2-disubstitué identiquement:



2) Stéréoisomères géométriques et optiques du cyclopropane 1,2-disubstitué différemment:

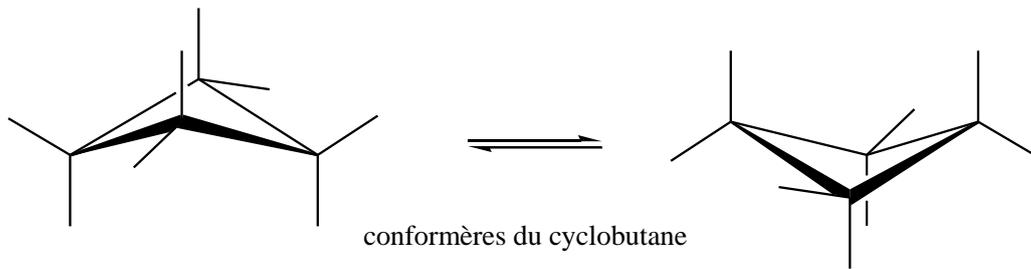


Le cyclopropane différemment 1,2-disubstitué présente 2 paires d'énantiomères (I et II ; III et IV) et 4 paires diastéréoisomères (I et II ; I et III ; II et III ; II et IV).

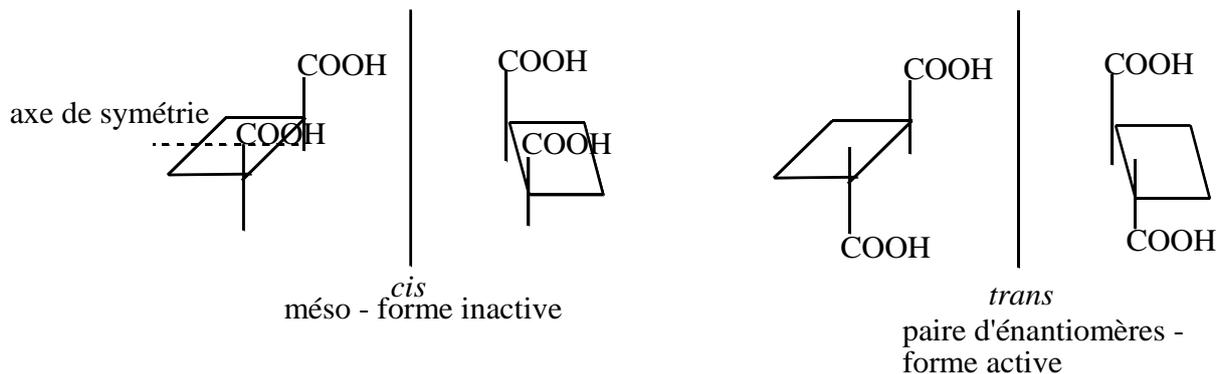
3) Le cyclopropane 1,1- disubstitué n'a pas de stéréoisomères.

#### IV.4.2.3. Cyclobutane

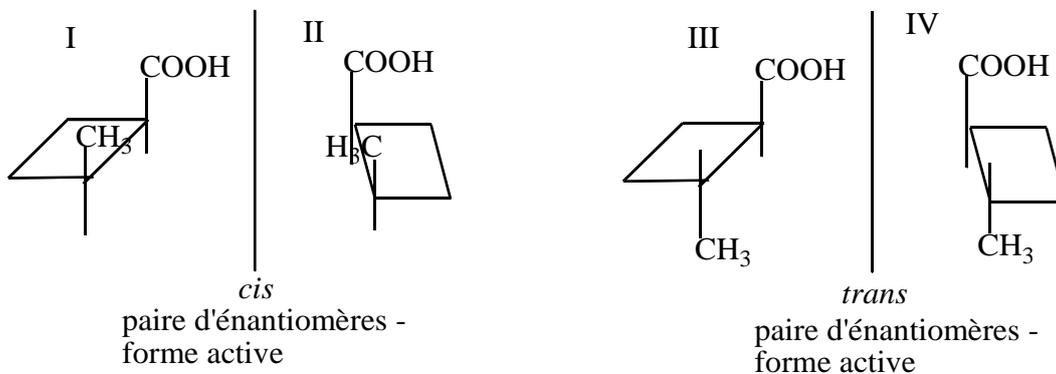
La structure plane prend la conformation d'enveloppe afin d'abaisser la tension de Baeyer :



1) Stéréoisomères géométriques et optiques du cyclobutane 1,2-disubstitué identiquement:



2) Stéréoisomères géométriques et optiques du cyclobutane 1,2-disubstitué différemment:



Le cyclobutane différemment 1,2-disubstitué présente 2 paires d'énantiomères (I et II ; III et IV) et 4 paires de diastéréoisomères (I et II ; I et III ; II et III ; II et IV).

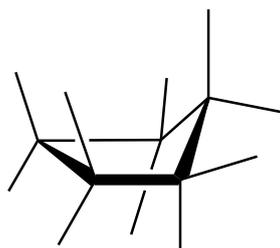
3) Le cyclobutane de conformation *cis*- 1,3-disubstitué identiquement a un axe de symétrie, il donc présente une forme *méso* – inactive et une paire d'énantiomères pour la conformation *trans*-.

4) Le cyclobutane 1,3-disubstitué différemment présente 2 paires d'énantiomères et 4 paires de diastéréoisomères

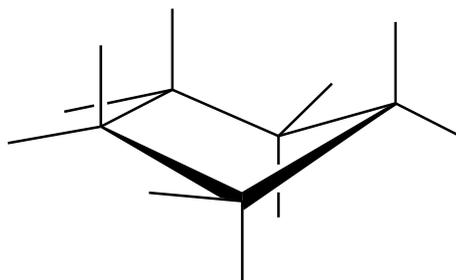
5) Le cyclobutane 1,1- disubstitué n'a pas de stéréoisomères.

### IV.4.2.4. Cyclopentane

#### conformations du cyclopentane



conformère  
demi-chaise



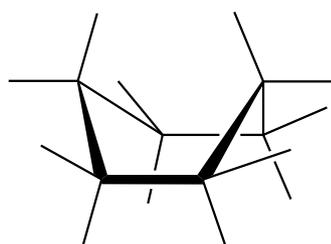
conformère enveloppe

#### Stéréochimie du cyclopentane

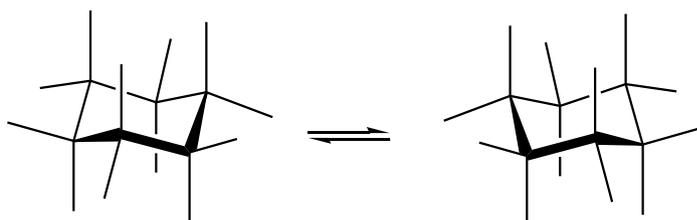
Position des substituants	Substituants identiques	Substituants différents
1,2 -	<i>Cis- méso</i> forme  <i>Trans-</i> forme optiquement active	<i>Cis-</i> , <i>trans-</i> formes optiquement actives
1,3 -	<i>Cis- méso</i> forme  <i>Trans-</i> forme optiquement active	<i>Cis-</i> , <i>trans-</i> formes optiquement actives

### IV.4.2.5. Cyclohexane

#### conformations du cyclohexane:

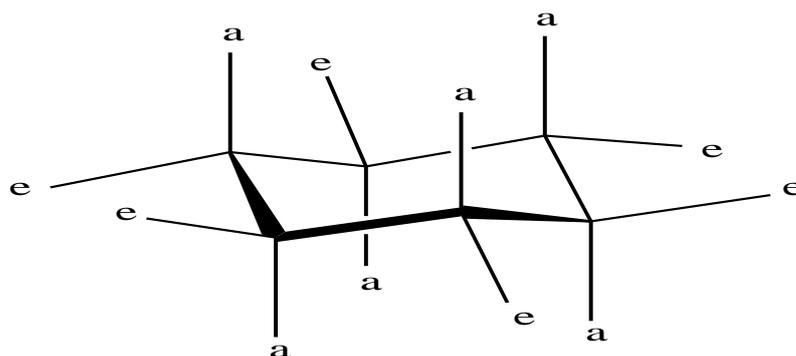


conformation bateau



deux conformères chaises

Les liaisons extracycliques des carbones des cycles peuvent être de 2 types : liaisons axiales "a" perpendiculaires au cycle et équatoriales "e" à directions périphériques par rapport au cycle.



La position "e" est plus avantageuse que celle "a". C'est pourquoi les substituants occupent une position "e" dans tous les dérivés monosubstitués du cycloalcanes.

### Stéréochimie du cyclohexane

Position des substituants	Substituants identiques	Substituants différents
1,2 -	<i>Cis- méso</i> forme <i>Trans-</i> forme optiquement active	<i>Cis-</i> , <i>trans-</i> formes optiquement actives
1,3 -	<i>Cis- méso</i> forme <i>Trans-</i> forme optiquement active	<i>Cis-</i> , <i>trans-</i> formes optiquement actives

Les cyclohexanes 1,1- et 1,4- disubstitués n'ont pas de stéréoisomères.

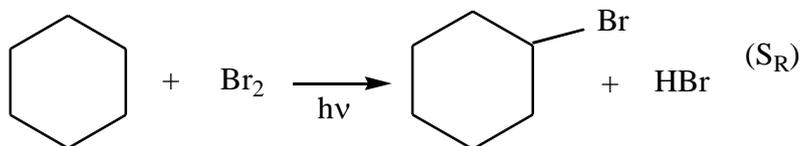
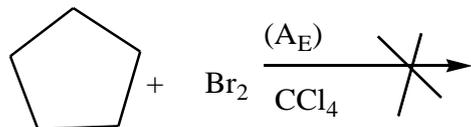
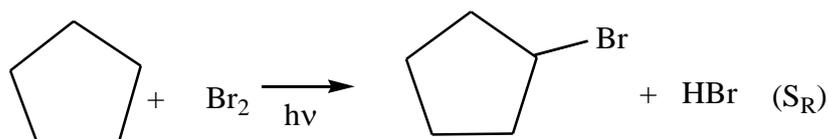
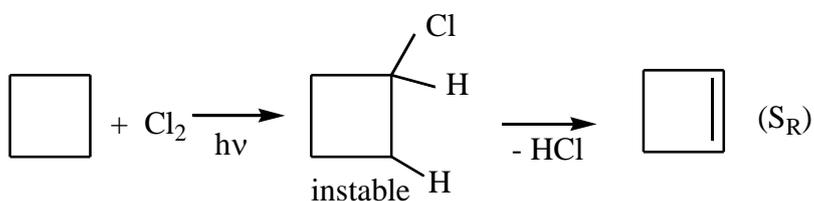
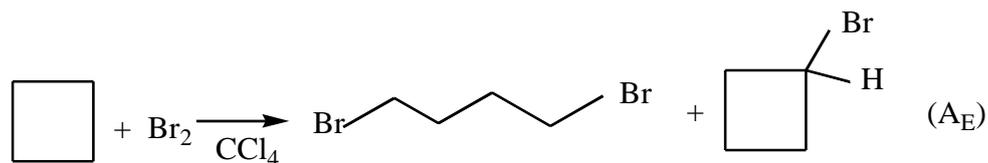
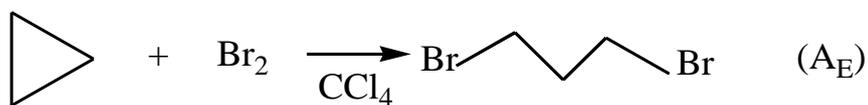
#### IV.5. Propriétés chimiques

Du point de vue de la théorie des orbitales moléculaires, les petits cycles (3C-4C) prennent part aux réactions d' $A_E$  sur la liaison C–C avec rupture du cycle. C'est ce comportement chimique qui fait qu'ils sont assimilés aux hydrocarbures insaturés. Quant aux cycles à 5C - 6C, réagissent sur la liaison C-H avec conservation du cycle. Ainsi, plus le potentiel d'ionisation est grand moins la liaison est réactive :

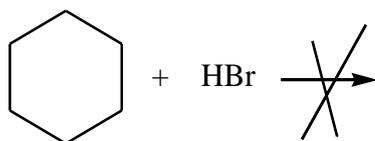
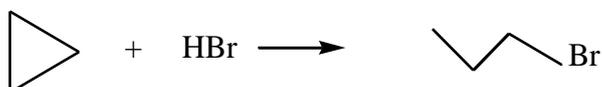
	$I_1^{eV} (C - C)$	$I_1^{eV} (C - H)$
Cyclopropane	10,5	13,2
Cyclobutane	10,7	11,7
Cyclopentane	11,82	11,02
Propane	11,52	
Propène	9,7	
Ethane	11,60	
Ethène	10,50	

Les grands cycles interviennent dans la  $S_R$ . Ce comportement chimique les fait ressembler aux hydrocarbures saturés.

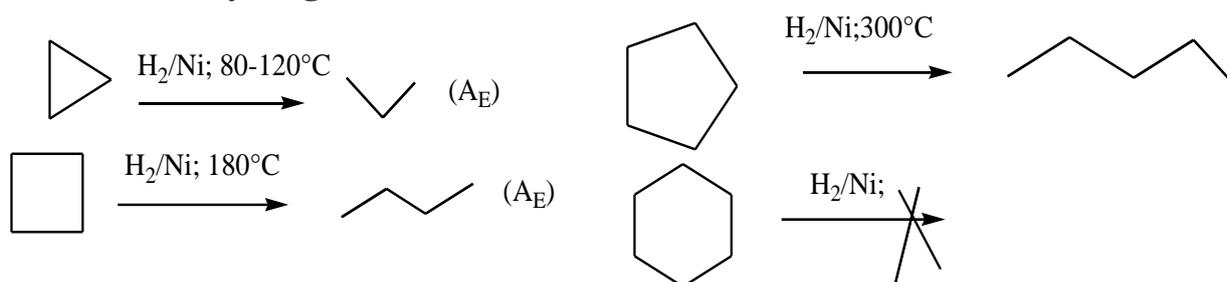
### 5.1. Halogénéation



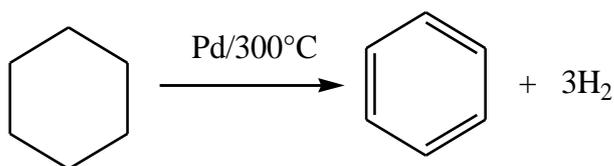
### 5.2. Hydrohalogénéation



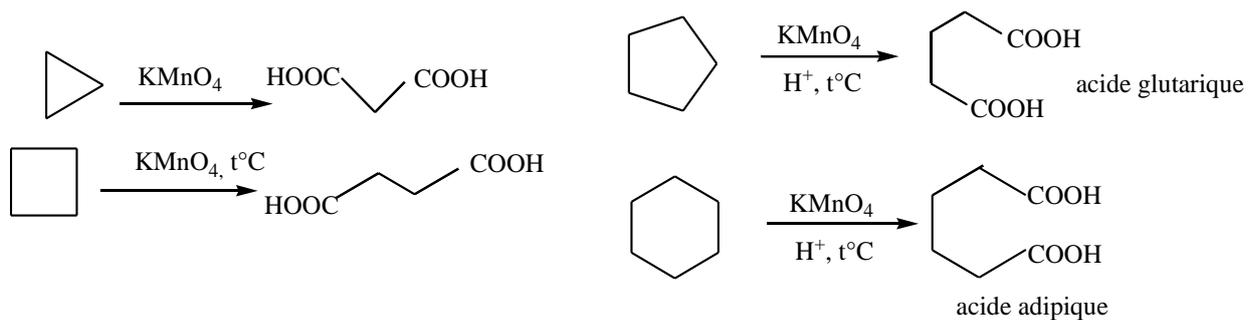
### IV.5.3. Hydrogénation



*Remarque : le cyclohexane par déshydrogénation catalytique se transforme en benzène !!!!*



### IV.5.4. Oxydation



## Chapitre V. LE BENZENE ET SES DERIVES

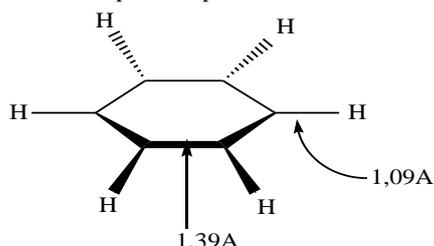
### V.1. Définition

Les composés benzéniques ou arènes sont des hydrocarbures aromatiques riches en carbone et possédant un cycle hexatriénique particulier avec des propriétés chimiques différentes de celles d'autres hydrocarbures.

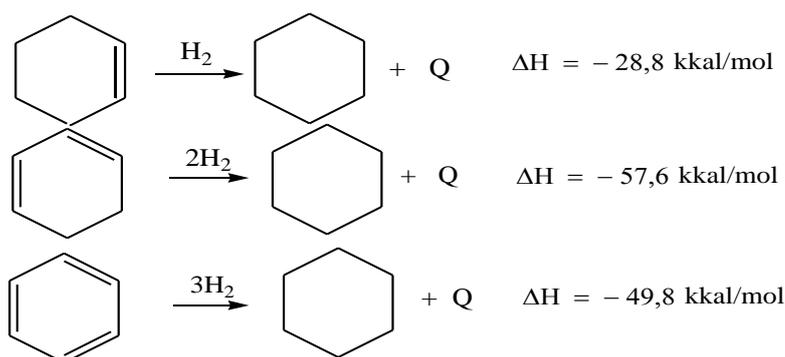
### V.2. Benzène

#### V.2.1. Structure

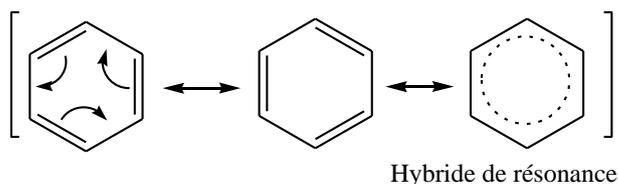
Le benzène ( $C_6H_6$ ) est une molécule plane dont le squelette carboné est un hexagone régulier. La distance C–C est 1,39 Å. Les carbones hybridés  $sp^2$  ont 6 électrons dans les orbitales p qui sont délocalisés sur tout le cycle. C'est pourquoi la liaison  $C_{ar}-C_{ar}$  est intermédiaire entre les liaisons simples et doubles ( $C_{sp^3}-C_{sp^3} = 1,54$  Å;  $C_{sp^2}-C_{sp^2} = 1,33$  Å).



La molécule du benzène est symétrique et très stable. Une bonne appréciation de sa stabilité a été faite par comparaison de l'énergie dégagée lors de la réaction d'hydrogénation du cyclohexène, du cyclohexa-1,3-diène et du benzène.



L'énergie de résonance =  $\Delta H_{théor} - \Delta H_{ex} = 3(-28,8) - (-49,8) = -36,6$  kkal/mole. Cette quantité permet d'apprécier l'accroissement de stabilité qu'acquiert la molécule de benzène du fait de son caractère aromatique. L'énergie de résonance élevée du benzène est interprétée par l'existence de 2 formes mésomères limites "semblables" de basse énergie. Leurs formules sont précisément celles proposées par Kékulé.



### V.2.2. Notion d'aromaticité

L'aromaticité est une notion théorique qui s'apparente à une énergie de stabilisation. On parle de composé aromatique lorsqu'une molécule répond à certains critères. Chaque critère étant nécessaire mais pas suffisant. Ainsi, pour qu'un composé soit dit **aromatique**, il faut :

- qu'il soit cyclique plan;
- qu'il possède  $4n + 2 e^- - \pi$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) (**règle de Hückel**)
- que tous les  $e^- - \pi$  soient dans un même plan c'est-à-dire délocalisés (conjugués).

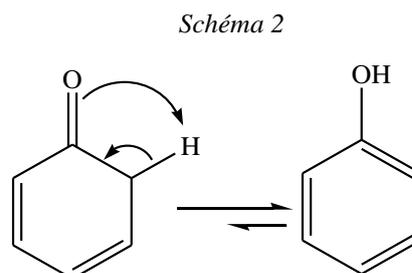
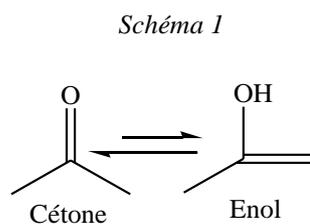
Si un composé ne possède que  $4n e^- - \pi$  alors on dit qu'il est **anti-aromatique**. Il existe donc trois catégories de composés : les aromatiques qui possèdent  $4n + 2 e^- - \pi$ , les anti-aromatiques qui ne possèdent que  $4n e^- - \pi$ , et les composés non aromatiques qui ne sont ni anti-aromatiques, ni aromatiques.

Si un composé a la possibilité par mésomérie de devenir aromatique, alors c'est sa forme mésomère limite aromatique qui sera privilégiée car elle donne la plus grande stabilité.

#### Exemples

Une cétone existe sous 2 formes tautomères, la forme *cétone* (la plus abondante) et la forme *énol* (forme minoritaire). On a alors un équilibre entre les 2 formes même si cet équilibre est fortement déplacé dans le sens de la forme cétone (*Schéma 1*).

Dans le *schéma 2*, on a une cétone mais le tautomère majoritaire est la forme *énol* car dans ce cas, on forme une structure stable par aromaticité. La forme *cétone* est quasi-inexistante.



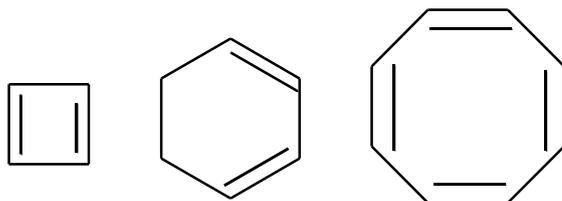
## • Composés non aromatiques



Ce composé n'est pas aromatique. C'est un triène acyclique (3 C=C) conjugué qui possède  $4n+2 e^- \pi$ .

## Composés anti-aromatiques

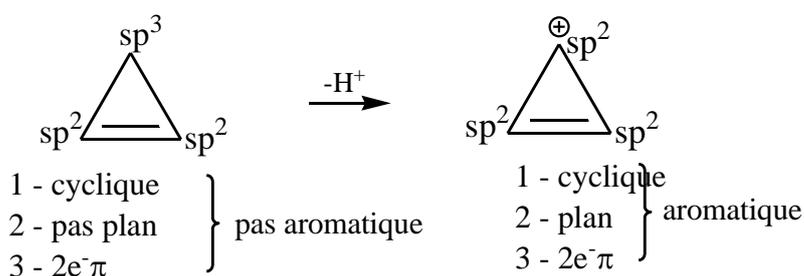
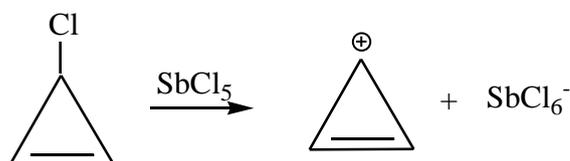
Un hydrocarbure est anti-aromatique s'il est monocyclique, plan et possède  $4n e^- \pi$  électrons conjugués.



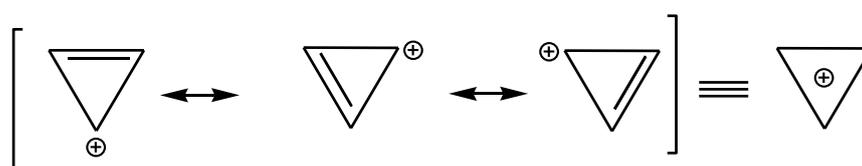
## Composés aromatiques

- *composé à  $2 e^- \pi$*

Le **cation cyclopropénium** est un exemple remarquable de carbocation aromatique, bien que présentant des contraintes stériques importantes, a pu être préparé par **R. Breslow** en 1967.

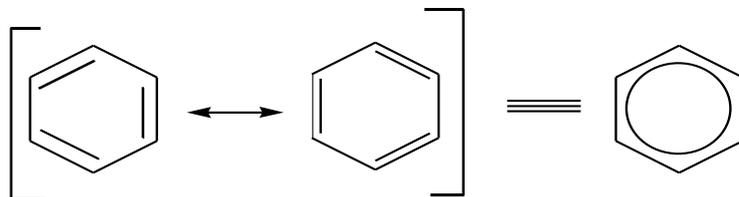


Le cation cyclopropénium est stabilisé par mésomérie.



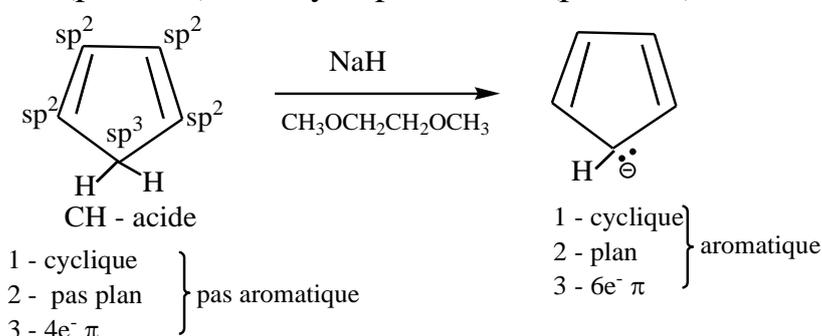
• **composés à  $6e^- \pi$**

1. Le chef de fil des composés aromatiques n'est autre que le **benzène**. Il possède bien  $4n+2 e^- \pi$  avec  $n=1$  qui sont conjugués. Pour représenter le benzène, on utilise la structure conventionnelle de *kékulé*.

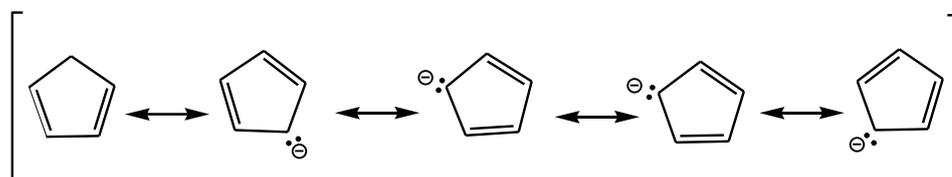


2. **Anion cyclopentadiényle**

L'expérience montre qu'il existe une grande différence d'acidité entre le méthane ( $pK_a=60$ ) et le cyclopentadiène ( $pK_a=20$ ).

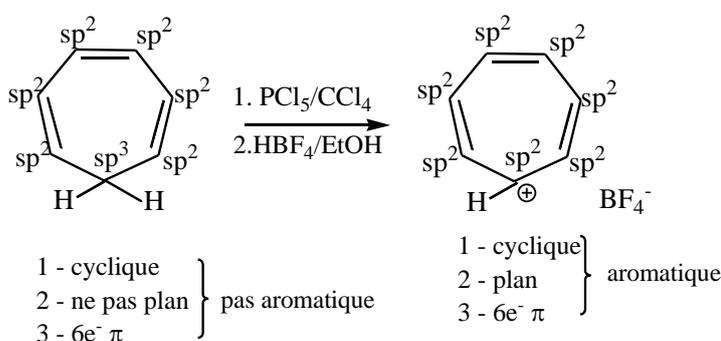


L'ion cyclopentadiényle est un carbanion stabilisé par mésomérie.



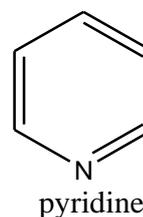
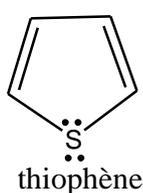
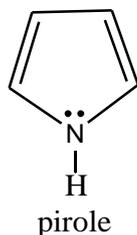
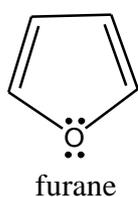
3. **Cation tropylium**

La structure du carbocation cyclohepta-1,3,5-triénium (cation tropylium) a été établie par **Doering** en 1954. Cette détermination a eu un assez grand impact à l'époque car elle constituait l'une des premières vérifications de la règle de Hückel.

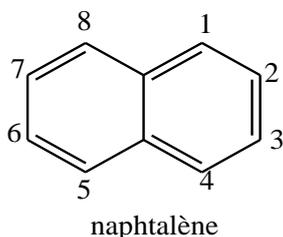


#### 4. Composés hétérocycliques

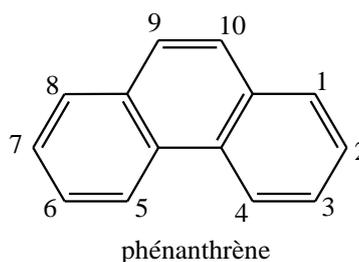
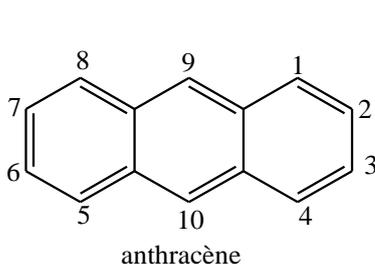
Un hétérocycle possède un ou plusieurs hétéroatomes (atomes différents du C) à l'intérieur d'un cycle.



- *Composé à 10 e<sup>-</sup> π*



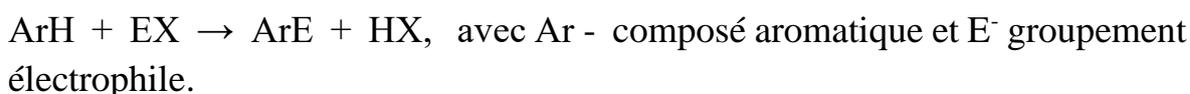
- *Composé à 14 e<sup>-</sup> π*



### V.2.3. Propriétés chimiques. Réactivité

#### V.2.3.1. Substitution électrophile (SE<sub>Ar</sub>)

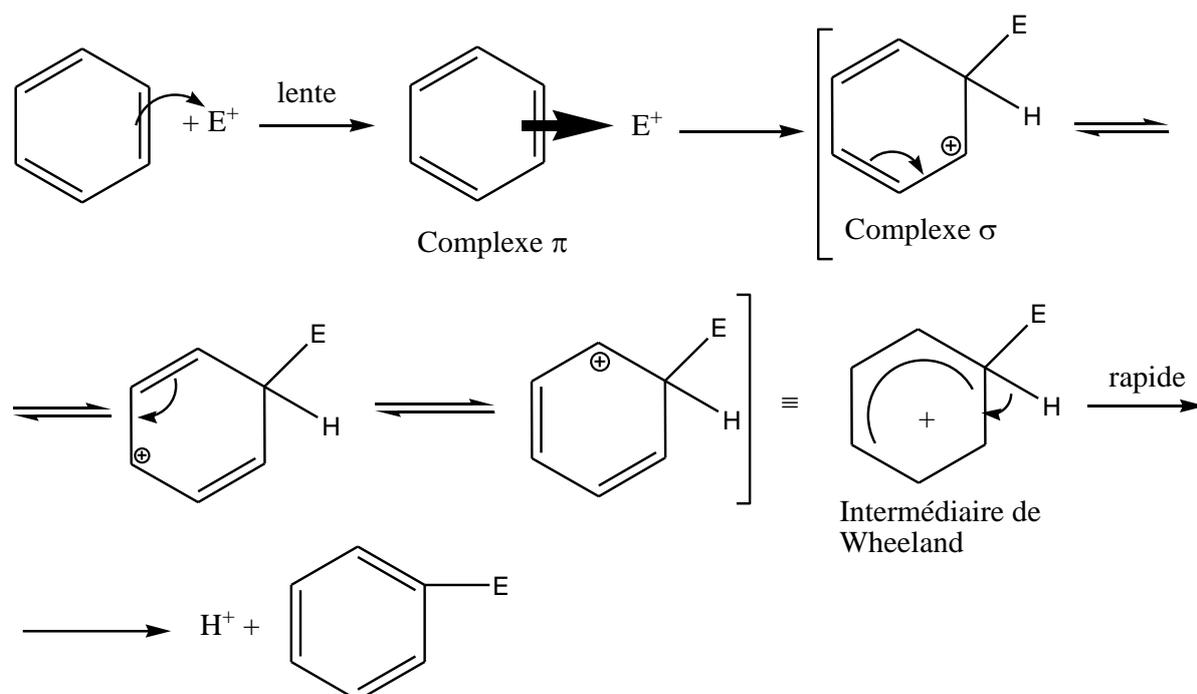
La substitution électrophile aromatique (SE<sub>A</sub> ou SE<sub>Ar</sub>) est une réaction organique au cours de laquelle un atome, en règle générale l'hydrogène, ou un groupe d'atome, fixé à un cycle aromatique est substitué par un *groupement électrophile*. Cette réaction, la principale dans le groupe des substitutions électrophiles, est très importante en chimie organique, tant dans l'industrie qu'en laboratoire. Elle permet de préparer des composés aromatiques substitués par une grande variété de groupements fonctionnels suivant le bilan :



### • Mécanisme général de la $SE_{AR}$

La première étape du mécanisme est une addition au cours de laquelle l'électrophile  $E^+$  réagit avec un doublet électronique du cycle aromatique pour former *le complexe  $\pi$  aromatique*. Cette étape nécessite généralement une catalyse par un acide de Lewis. Cette addition conduit à la formation d'un carbocation cyclohexadiényle connu sous le nom *d'intermédiaire de Wheeland (ou complexe  $\sigma$ , ou encore ion arénium)* par transformation du complexe  $\pi$ . Ce carbocation est instable puisqu'il a à la fois une charge sur la molécule et à une perte d'aromaticité. Il est néanmoins stabilisé par mésomérie : la charge est en réalité délocalisée sur plusieurs atomes du cycle aromatique.

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



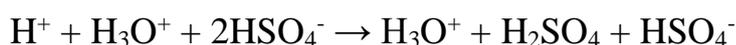
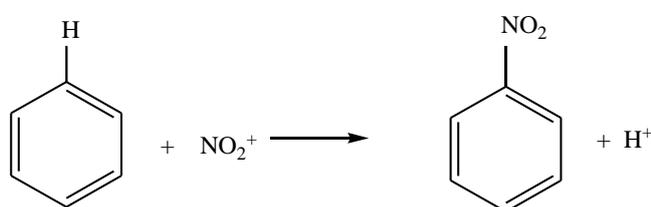
### V.2.3.2. Principales substitutions électrophiles aromatiques

Les principales  $SE_{Ar}$  sont couramment utilisées dans l'industrie et en laboratoire. Pour chacune d'entre elles, le mécanisme de la réaction est donné dans le cas particulier du benzène. Ce mécanisme est similaire pour d'autres types de composés aromatiques.

### V.2.3.2.1. Nitration aromatique

La *nitration* est une  $SE_{Ar}$  particulière au cours de laquelle un atome d'H lié à un atome de C du cycle aromatique est substitué par un groupement nitro -  $NO_2$  pour former le nitrobenzène. L'électrophile utilisé pour la substitution est  $NO_2^+$  (ion nitronium), produit *in-situ*.

Dans la pratique pour effectuer la substitution, le benzène est chauffé à 50 °C environ dans un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique.



$H_2SO_4$  joue en quelque sorte le rôle de catalyseur pour la formation de  $NO_2^+$ . La réaction est également possible avec  $NO_2$  uniquement, mais elle est alors beaucoup plus lente. Parmi les autres réactifs utilisables pour la nitration aromatique, on peut citer le tétrafluoroborate de nitronium, qui est un sel de nitronium obtenu à partir de HF,  $HNO_3$  et de  $BF_3$ .

### V.2.3.2.2. Sulfonation aromatique

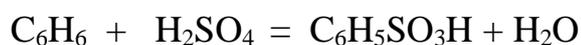
La *sulfonation* est une  $SE_{Ar}$  particulière au cours de laquelle un atome d'H lié à un atome de C du cycle aromatique est substitué par un groupement acide sulfonique  $-SO_3H$ . Dans le cas du benzène, la réaction permet de former de l'*acide benzènesulfonique*.

La substitution peut être réalisée de 2 manières :

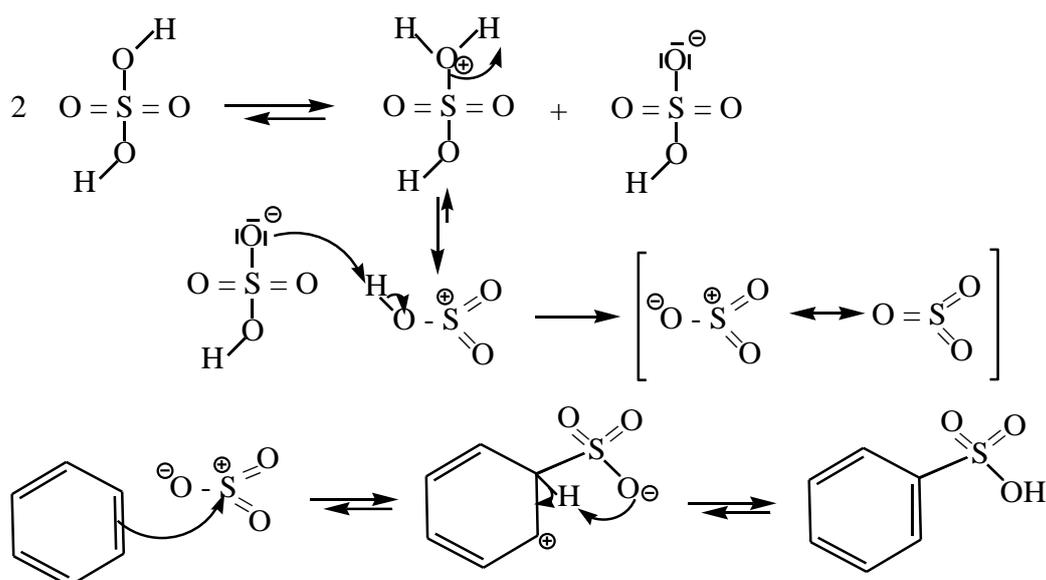
- Le benzène est maintenu à 25 °C dans un oléum ( $SO_3$  dans  $H_2SO_4$ ) ou  $SO_3$  en excès dans  $H_2O$ . Le bilan de la réaction est:



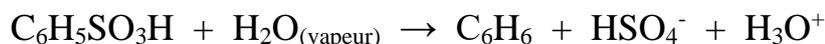
- Le benzène est chauffé dans  $H_2SO_4$  concentré.  $SO_3$  est alors formé *in-situ* par réaction de  $H_2SO_4$  sur lui-même. Le bilan de la réaction est:



*Mécanisme :*



Pour la sulfonation, l'élimination de H se fait par attaque intramoléculaire. Cette réaction ne possède pas d'étape intermédiaire cinétiquement déterminante. Il s'agit d'une réaction réversible : il est possible d'éliminer –SO<sub>3</sub>H et de régénérer le benzène en chauffant l'acide benzènesulfonique dans une solution diluée de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans de l'eau surchauffée. Le bilan est alors :



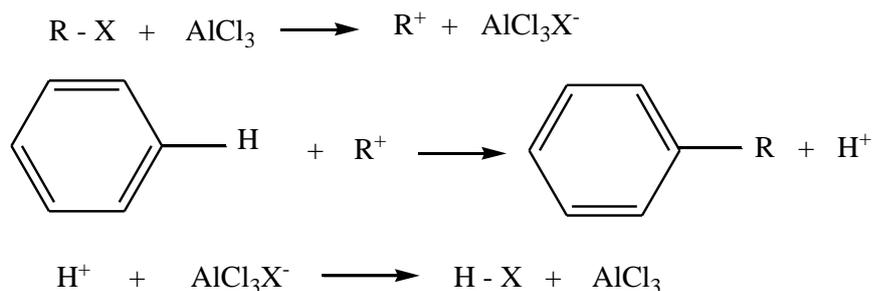
L'acide benzènesulfonique formé au cours de cette réaction est un intermédiaire de synthèse important dans l'industrie, utilisé dans la fabrication de colorants et de produits pharmaceutiques. Par ailleurs, il est possible de le réduire en présence de soude fondue pour former le phénol (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH).

### V.2.3.2.3. Réactions de Friedel-Crafts

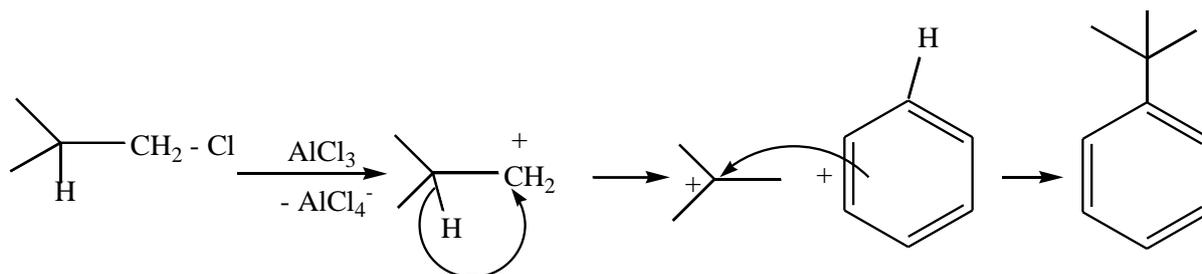
Les *réactions de Friedel-Crafts* sont des SE<sub>Ar</sub> particulières au cours desquelles un cycle aromatique est alkylé (substitution de H par un groupement alkyle -R) ou acylé (substitution de H par un groupement acyle –C=O).

- **Alkylation**

Dans la réaction de Friedel et Crafts, l'acide de Lewis (AlCl<sub>3</sub>, AlBr<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>,...) est introduit en **quantité catalytique** car régénéré au cours de la réaction. Cet acide permet de former le C<sup>+</sup> toujours stable.

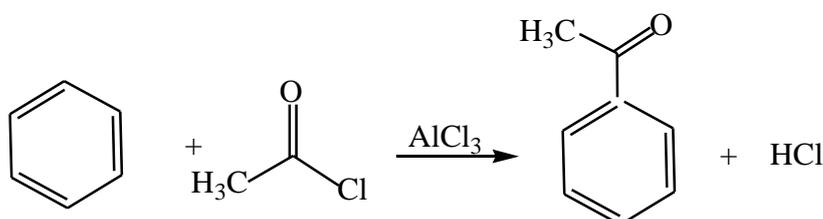


Lors de la réaction suivante l'entité électrophile formée est un carbocation, qui peut donc se réarranger afin d'augmenter sa stabilité.



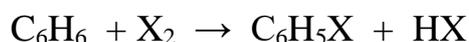
#### • Acylation

L'acylation de Friedel-Crafts permet d'introduire un  $-C=O$  dans un cycle aromatique. Elle est catalysée par un acide de Lewis pris en **quantité stœchiométrique**.



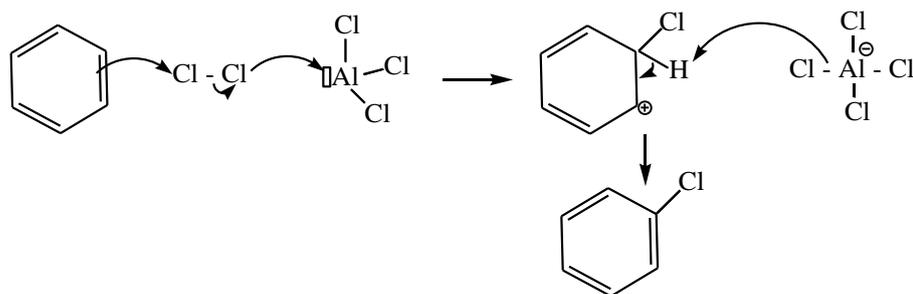
#### V.2.3.2.4. Halogénéation aromatique

L'*halogénéation aromatique* est une  $SE_{Ar}$  au cours de laquelle H lié à un atome de C du cycle aromatique est substitué par un élément halogène suivant le bilan suivant :



La réaction n'est pas spontanée, mais nécessite la présence d'un catalyseur de type acide de Lewis. Elle s'effectue en milieu anhydre. Elle est possible sans catalyseur (mais lente) dans le cas de cycles activés, comme le phénol. L'halogénéation aromatique permet de substituer H par un atome de Cl, Br ou I.

En revanche, elle n'est pas possible avec le fluor (F). Celui-ci est en effet un oxydant puissant qui entraîne une dégradation du composé aromatique.



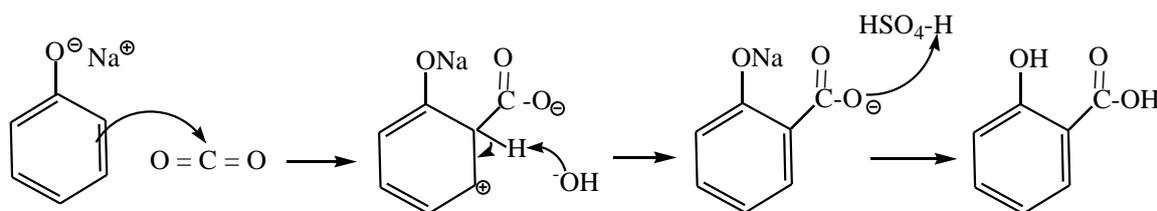
Au cours de la première étape du mécanisme, l'acide de Lewis forme un complexe avec  $\text{Cl}_2$ , ce qui rend la liaison Cl-Cl polarisée. L'un des deux atomes de Cl devient donc électrophile ; et peut subir l'attaque nucléophile du cycle aromatique, conduisant ainsi à la formation de l'intermédiaire de Wheland. L'anion formé contribue ensuite dans la deuxième étape, à éliminer de H pour restaurer l'aromaticité.

Le catalyseur utilisé est généralement constitué du même élément halogène que celui agissant dans la substitution. Les acides de Lewis les plus couramment employés sont donc  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$  et  $\text{FeCl}_3$  dans le cas de la chloration, et  $\text{FeBr}_3$  dans le cas de la bromation. Dans le cas de l'iodation, le mécanisme de la réaction est légèrement différent. En effet, le diiode ( $\text{I}_2$ ) est trop peu réactif. Il doit d'abord réagir avec un agent d'oxydation (par exemple  $\text{HNO}_3$ ) pour former l'ion  $\text{I}^+$ , électrophile qui interviendra dans la réaction.

*Remarque : les halogènes sont des désactivants pour le cycle aromatique. En conséquence, si la réaction est catalysée et que l'halogène est présent en excès, il pourra se produire des polysubstitutions !!!!*

### V.2.3.2.5. Réaction de Kolbe-Schmitt

La *réaction de Kolbe-Schmitt* (ou *procédé de Kolbe*) est une réaction de carboxylation mise au point par A. Kolbe et R. Schmitt. Au cours de cette  $\text{SE}_{\text{Ar}}$ , le phénolate de sodium (sel de phénol) est chauffé à  $125\text{ }^\circ\text{C}$  en présence de  $\text{CO}_2$  sous une pression de 100 atm puis traité par  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Le bilan de la réaction est le suivant :



Au cours de la première étape (pas montrée sur le schéma), le phénol réagit avec de la soude pour former le phénate de sodium et des ions  $\text{OH}^-$ . Le phénate

réagit ensuite avec  $\text{CO}_2$  par  $\text{SE}_{\text{Ar}}$ . Les ions  $\text{OH}^-$  formés au cours de la première étape assistent la restauration de l'aromaticité. Le composé obtenu étant la base conjuguée de l'acide carboxylique, la dernière étape consiste en une réaction acide-base avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Le produit obtenu au cours de cette réaction est un hydroxyacide aromatique (l'acide salicylique, précurseur de l'aspirine).

#### V.2.3.2.6. Polysubstitution

Le produit d'une  $\text{SE}_{\text{Ar}}$  est lui-même un composé aromatique. Rien ne s'oppose donc à ce que ce produit, qui est un cycle aromatique substitué, subisse de nouveau une  $\text{SE}_{\text{Ar}}$  tant qu'il reste des H liés à des C du noyau aromatique. En réalité, tous les composés aromatiques substitués ne pourront pas subir une nouvelle  $\text{SE}_{\text{Ar}}$ ; et le produit issu d'une seconde réaction sera dépendant du produit de départ : le groupement présent sur le composé substitué de départ influence à la fois la *réactivité* de ce composé (il peut ou non subir une seconde substitution), ainsi que la *régiosélectivité* de la réaction (tous les produits possibles ne sont pas formés).

##### ➤ Réactivité vis-à-vis de la polysubstitution

Le groupement présent sur le composé substitué de départ influence fortement sa réactivité. Ces groupements sont classés en 2 catégories : les *activants* et les *désactivants*. Un composé aromatique substitué par un activant est ainsi *plus réactif* que le composé aromatique non substitué. À l'inverse, un composé aromatique substitué par un désactivant est *moins réactif*. Ces règles ont été énoncées par le chimiste Holleman en 1910 connues sous le nom de **règles de Holleman**.

##### ➤ Activants

Un activant est un groupement dont la présence augmente la réactivité du cycle aromatique vis-à-vis de la  $\text{SE}_{\text{Ar}}$  par rapport au cycle pour lequel ce groupement est absent. Les groupements  $+I$ ,  $+M$  sont des activants car ils stabilisent la charge positive de l'intermédiaire de Wheeland soit par mésomérie soit par effet inductif. Une substitution d'un cycle aromatique non substitué par un groupement activant conduira fréquemment à une polysubstitution.

### ➤ Désactivants

Un groupement désactivant est un groupement dont la présence diminue la réactivité du cycle aromatique vis-à-vis de la  $SE_{Ar}$  par rapport au cycle pour lequel ce groupement est absent. Les groupements  $-I$ ,  $-M$  sont des désactivants car ils déstabilisent la charge positive de l'intermédiaire de Wheeland soit par mésomérie soit par effet inductif. Une substitution d'un cycle aromatique non substitué par un groupement désactivant ne conduira que très rarement à une polysubstitution.

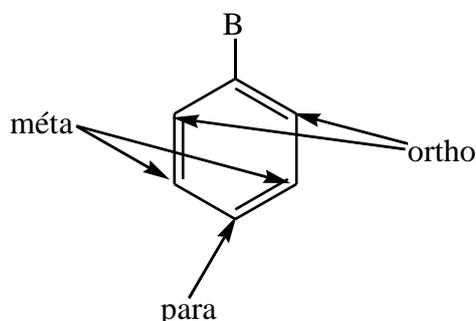
### ➤ Réactivité relative de quelques composés substitués

La réactivité d'un composé aromatique substitué vis-à-vis d'une nouvelle  $SE_{Ar}$  dépend donc fortement de la nature du substituant déjà présent. La réactivité est d'autant plus grande que le substituant apporte des électrons au système et stabilise les charges positives ( $+I$ ,  $+M$ ). Le tableau ci-dessous donne ainsi quelques ordres de grandeurs de réactivité (rapportée à celle du benzène fixée à 1) de quelques benzènes substitués. Le phénol est 1000 fois plus réactif que le benzène et le nitrobenzène 10 000 fois moins.

substituant	$-N(CH_3)_2$	$-OH$	$-CH_3$	$-H$	$-Cl$	$-COOH$	$-NO_2$
réactivité	$9 \cdot 10^6$	$10^3$	25	1	$3 \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$10^{-4}$

### ➤ Régiosélectivité

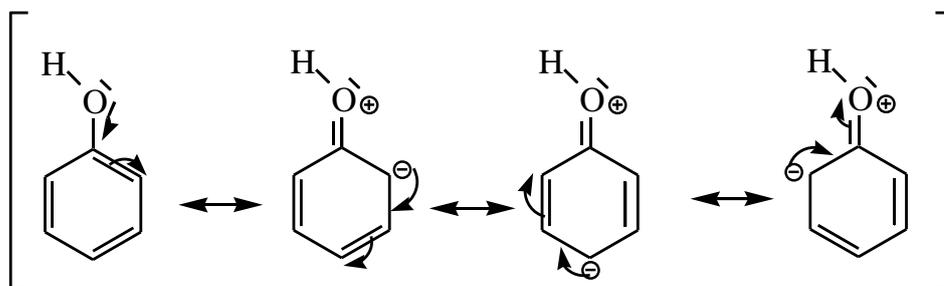
Nomenclature des positions du benzène substitué :



Lorsqu'un composé aromatique substitué subit une seconde  $SE_{Ar}$ , l'attaque peut a priori se faire au niveau de 5 positions au nombre desquelles 2 sont dites *ortho* (*o-*), 2 *méta* (*m-*) et 1 *para* (*p-*). De prime abord, on pourrait donc penser que le produit de la réaction est un mélange constitué à 40 % d'isomère *o-*, à 40 % d'isomère *m-* et à 20 % d'isomère *p-*, selon une répartition statistique (2 : 2 : 1). En réalité, ce n'est pas du tout le cas et la *régiosélectivité* de la réaction (et donc la nature du produit final) dépend fortement du groupement déjà présent sur le cycle aromatique substitué. Suivant la nature de ce groupement, la seconde substitution pourra se faire quasi exclusivement en position *m-*, ou en positions *o-* et *p-*.

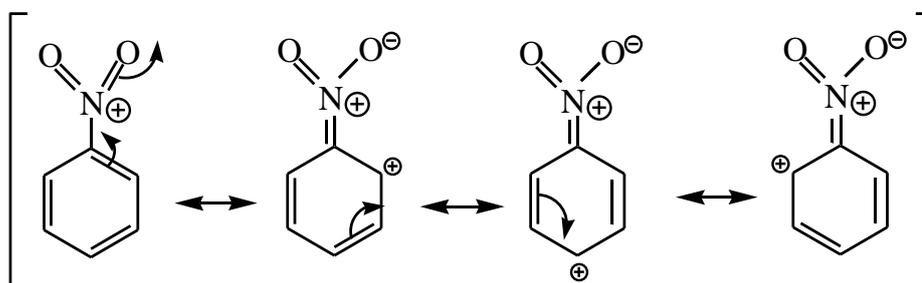
➤ **o-, p-Orienteurs (ou orienteurs du 1<sup>er</sup> ordre)**

Expérimentalement, une  $SE_{Ar}$  utilisant comme produit de départ un cycle aromatique substitué par un groupement donneur (+I, +M) conduira à un mélange d'isomères *o-* et *p-*, avec une quantité très faible d'isomère *m-*. Les groupements donneurs font que les positions *o-* et *p-* ont des charges négatives favorables pour la fixation de l' $E^+$ .

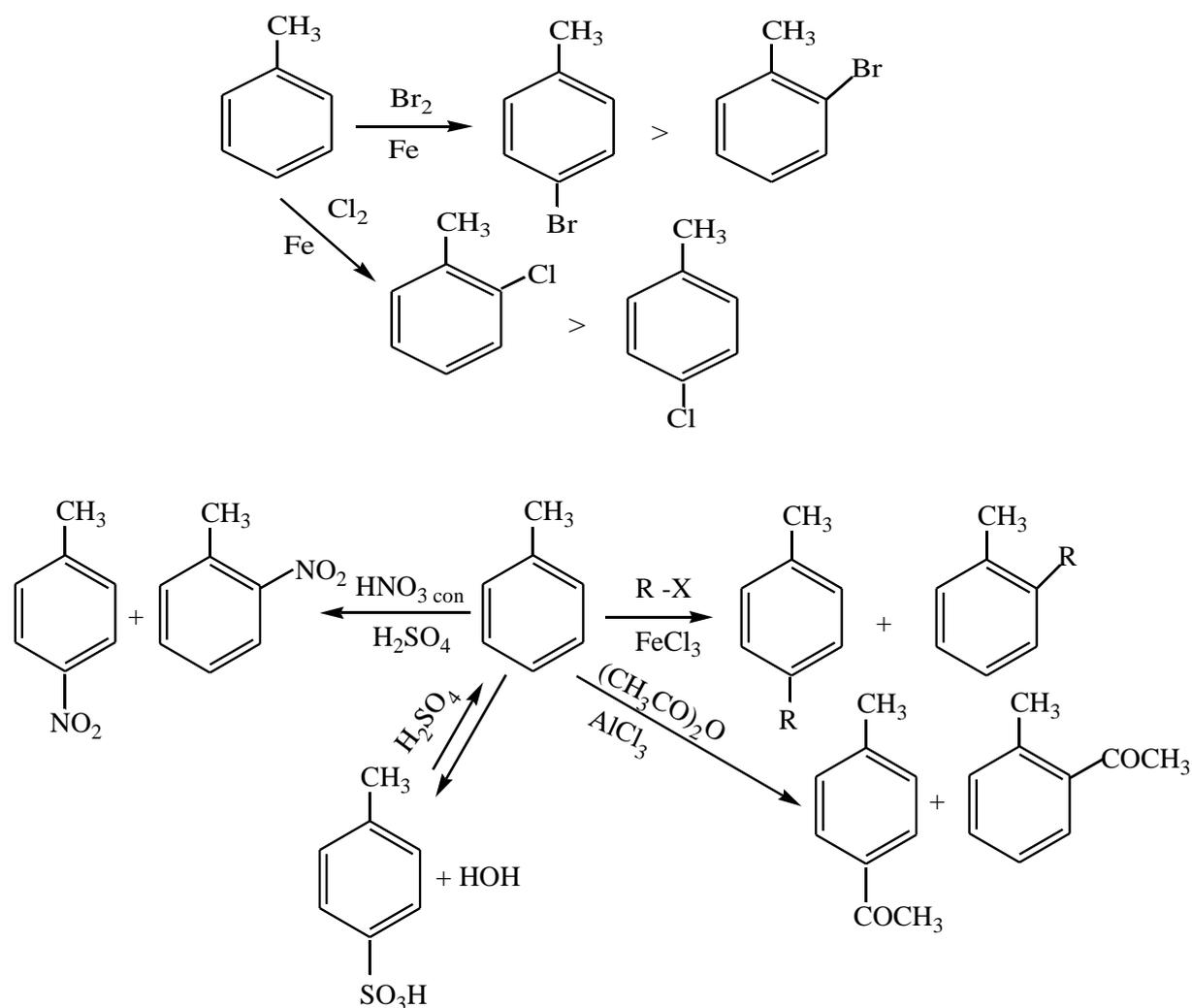


Si le substituant de départ est volumineux, alors l'isomère *p-* comme produit final est majoritaire (les positions *o-* étant difficilement accessibles). En revanche, s'il est moins volumineux, l'isomère *o-* sera statistiquement favorisé (2 positions *o-* pour 1 position *p-*). Ainsi par exemple, la nitration du toluène ( $C_6H_5-CH_3$ ) conduira à un mélange d'isomères *o-* (60 %), *p-* (37 %) et *m-* (2 %) alors que la nitration du méthoxybenzène ( $C_6H_5-OCH_3$ ) conduira à un mélange d'isomères *o-* (34 %), *p-* (65 %) et *m-* (1 %).

Expérimentalement, une  $SE_{Ar}$  utilisant comme produit de départ un cycle aromatique substitué par un groupement attracteur (-I, -M) conduira principalement à l'isomère *m-* avec une faible quantité d'isomères *o-* et *p-*. Les formes limites mésomères du nitrobenzène montrent que la position *m-* a une charge négative plus renforcée par rapport aux positions *p-* et *o-*.



Ainsi par exemple, une seconde nitration du nitrobenzène conduira à 92 % d'isomère *m-*, 7 % d'*o-* et 1 % de *p-*.



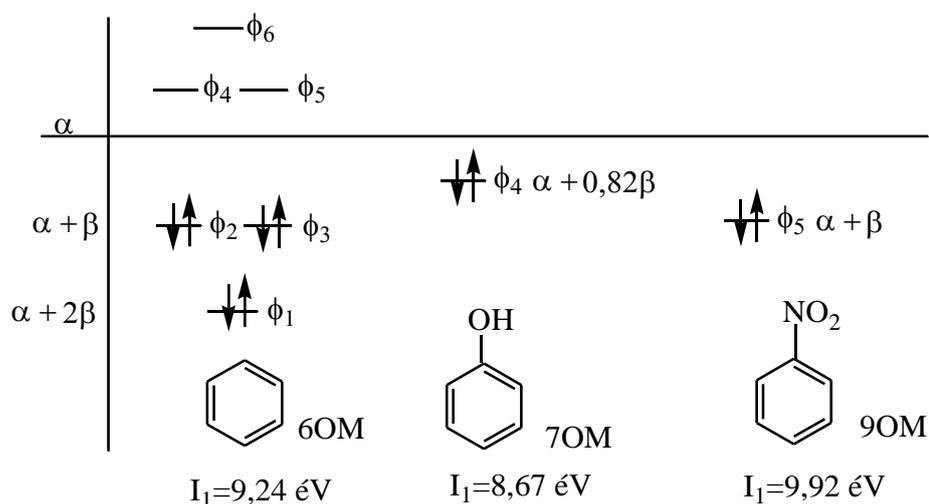
### ➤ Cas particuliers des halogènes

Les halogènes (principalement Cl, Br et I) constituent un cas particulier car manifestant à la fois  $+M$  (faiblement) et  $-I$  (fortement). Ce sont des **désactivants** faibles (le chlorobenzène est environ 3 fois moins réactif que le benzène) mais des ***o*-, *p*- orienteurs**.

En résumé, les **activants** (la réactivité est plus importante) sont des ***o*-, *p*- orienteurs** et les **désactivants** sont et ***m*- orienteurs**. En règle générale, l'effet activant ou désactivant est d'autant plus important que le groupement soit plus donneur ou attracteur. Le tableau ci-dessous répertorie les effets sur la réactivité et la régiosélectivité de quelques groupements fréquemment utilisés.

	Activant	Désactivant
<b>Puissant</b>	-O <sup>-</sup> , -OH, -NH <sub>2</sub> , -NHR, -NHR <sub>2</sub> <i>ortho-para</i> orienteurs	-NO <sub>2</sub> , -NR <sub>3</sub> <sup>+</sup> (R=H ou alkyle), -CCl <sub>3</sub> , -CF <sub>3</sub> <i>méta</i> orienteurs
<b>Moyens</b>	-OR, -NHCOR (R=alkyle) <i>ortho-para</i> orienteurs	-CN, -SO <sub>3</sub> H, -COOR, -COR (R=H ou alkyle) <i>méta</i> orienteurs
<b>Faibles</b>	alkyles, aryles <i>ortho-para</i> orienteurs	halogènes <i>ortho-para</i> orienteurs

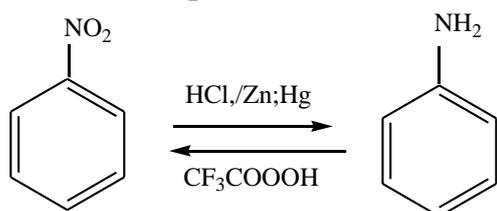
### ❖ Polysubstitution du point de vue de la Théorie des OM



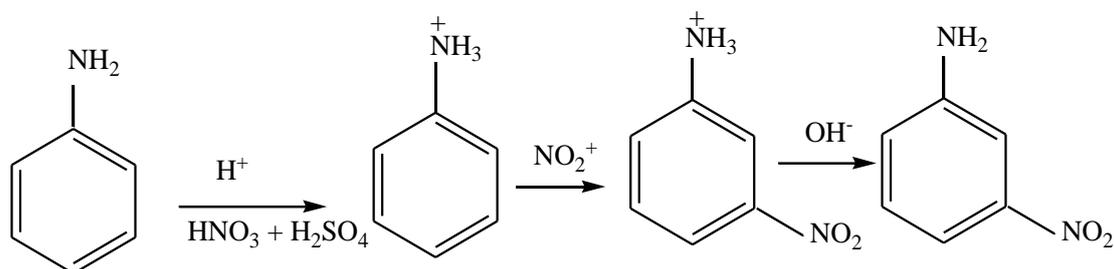
Les valeurs des premières énergies d'ionisation ( $I_1$ ) montrent que le benzène substitué par un groupement donneur est plus réactif dans la  $SE_{Ar}$  que le benzène, lui-même plus réactif que le nitrobenzène.

### ❖ Modification du pouvoir directeur

La réaction suivante montre comment il est possible de modifier le pouvoir directeur d'un groupement fonctionnel afin de diriger la seconde substitution sur un cycle aromatique.



**Cas particulier :** en  $SE_{Ar}$ , la nitration de l'aniline par l'agent de nitration ( $HNO_3 + H_2SO_4$ ) fait observer d'abord la protonation de l'aniline qui devient *m*-orienteur.

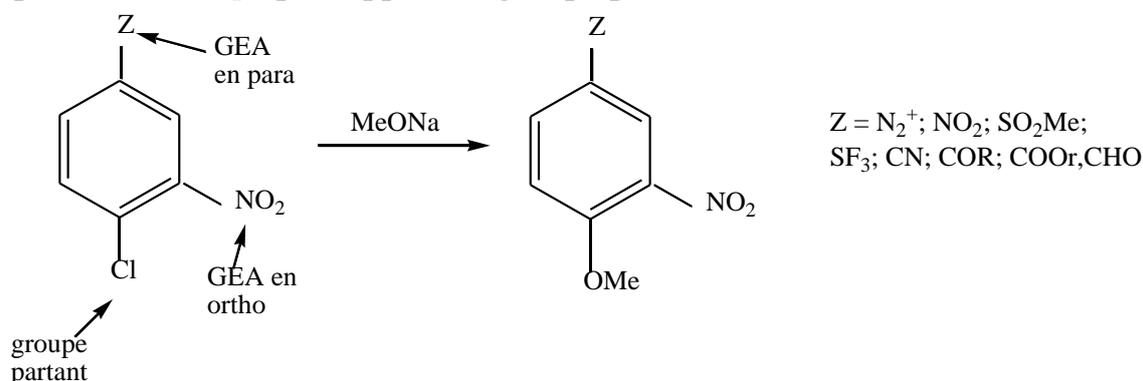


### V.2.3.3. Substitution nucléophile aromatique ( $SN_{Ar}$ )

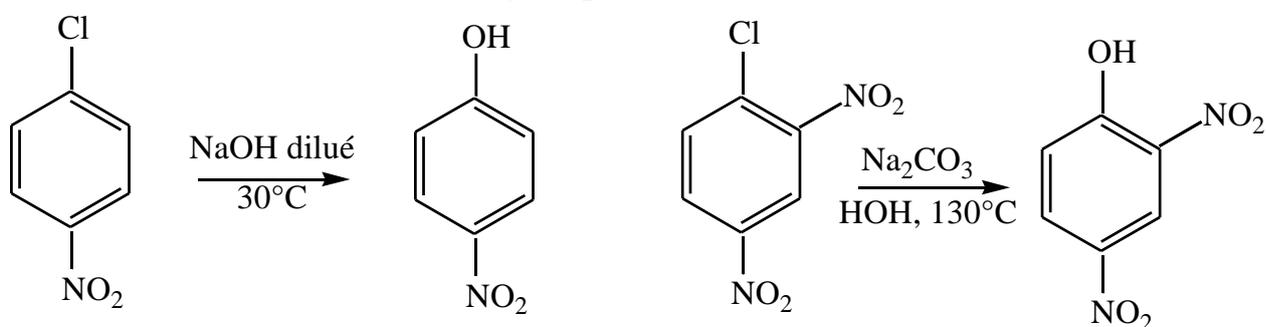
La  $SN_{Ar}$  est une réaction *d'addition-élimination*. Elle est d'ordre générale 2, avec  $v = k[ArCl][Nu^-]$ .

La  $SN_{Ar}$  est moins répandue que la  $SE_{Ar}$  et nécessite des conditions particulières.

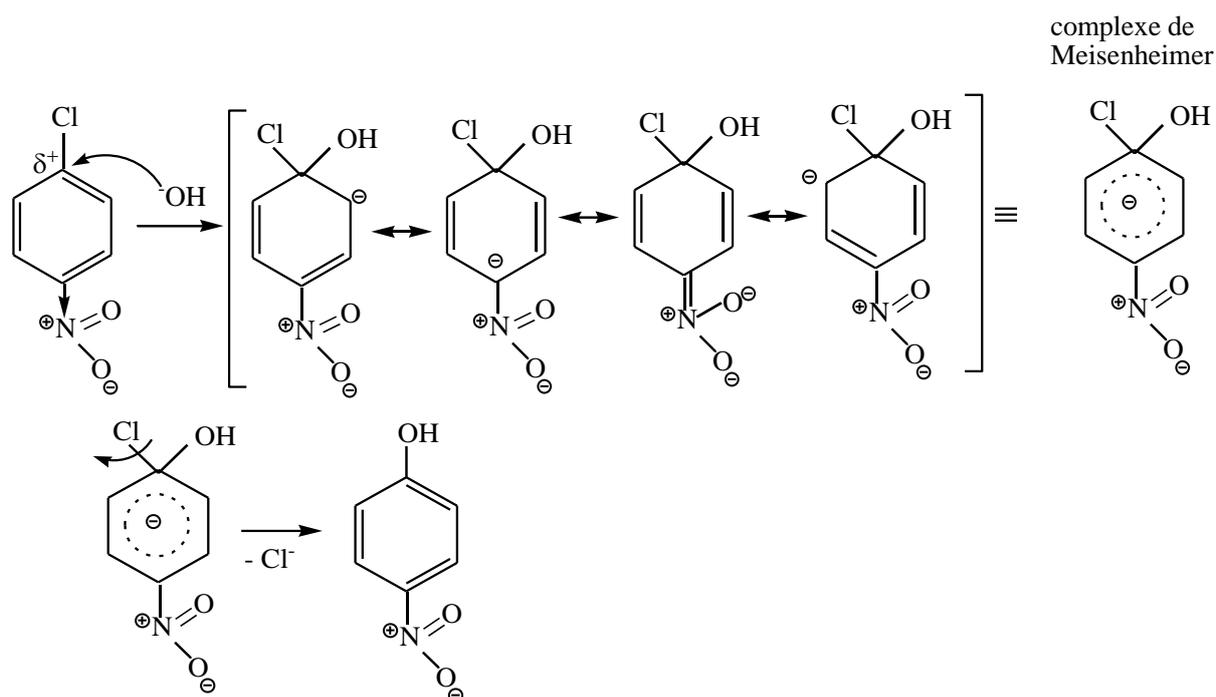
a) La réaction doit être activée par un groupement électroattracteur (GEA) en positions *o*- et *p*- par rapport au groupe partant.



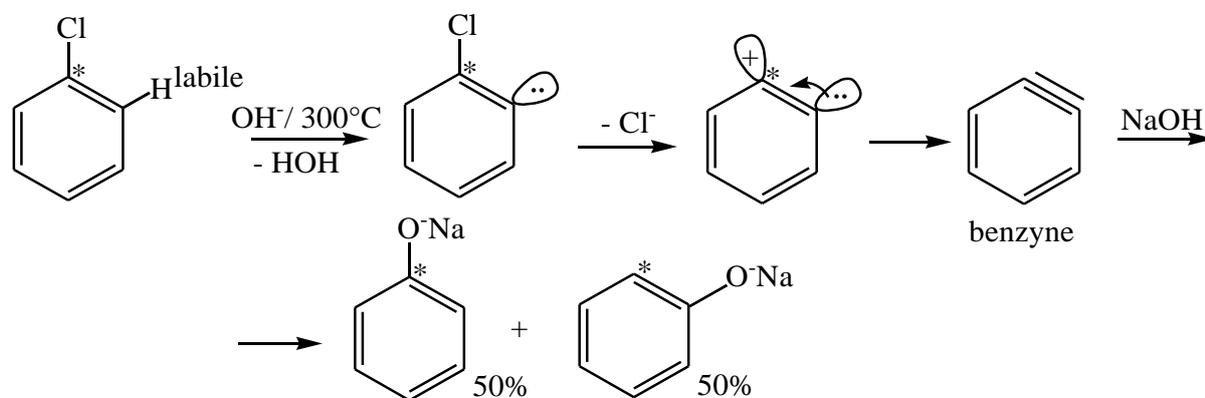
b) La réaction doit être catalysée par une base.



*Mécanisme :*



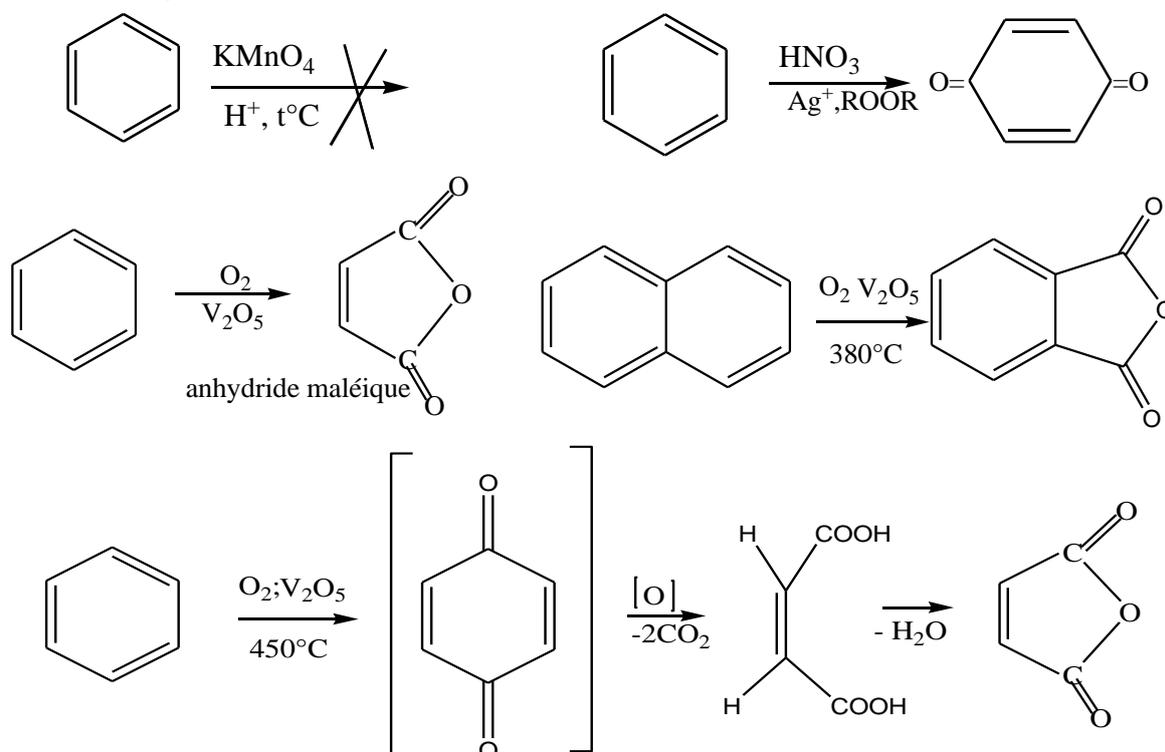
c) Si la base est très forte la  $S_NAr$  se déroule *via* un aryne intermédiaire ( $S_NAr_{aryne}$ ). Contrairement à la réaction  $S_NAr$  *addition-élimination*, cette réaction est une réaction d'*élimination-addition* ( $S_NAr_{aryne}$ ), étudié sur la synthèse du phénol de Dow. Après avoir marqué au  $^{14}C$  le centre C-1 du substrat, il a été trouvé dans le phénol obtenu que le OH est à 50% sur le  $^{14}C$  et à 50% sur le C adjacent. Ce résultat se comprend si l'on admet que le chlorobenzène en milieu basique réagit d'abord par une élimination de HCl pour former le *déhydrobenzène* (benzyne) sur lequel NaOH s'additione au niveau de la triple liaison. Cela se produit sans *régiosélectivité*. Le produit d'addition est le 2-hydroxyphényl de sodium, mais ce composé est immédiatement réarrangé en phénate (phénolate) de Na.



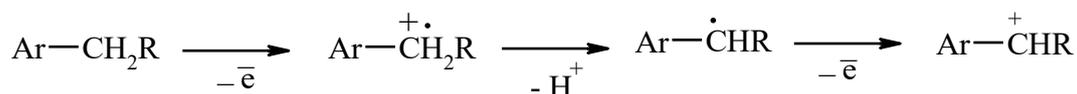
Concernant les groupes partants, on peut établir le classement suivant :  $F > NO_2 > OTs > SO_2Ph > Cl, Br, I > N_3 > NR_3^+ > OAr, OR, SR, NH_2$ . Alors qu'en série aliphatique :  $NO_2, OR, OR, SO_2R, SR$  sont de très mauvais groupes partants. Lorsqu'ils sont liés à un noyau aromatique, ils deviennent de très bons nucléophiles.

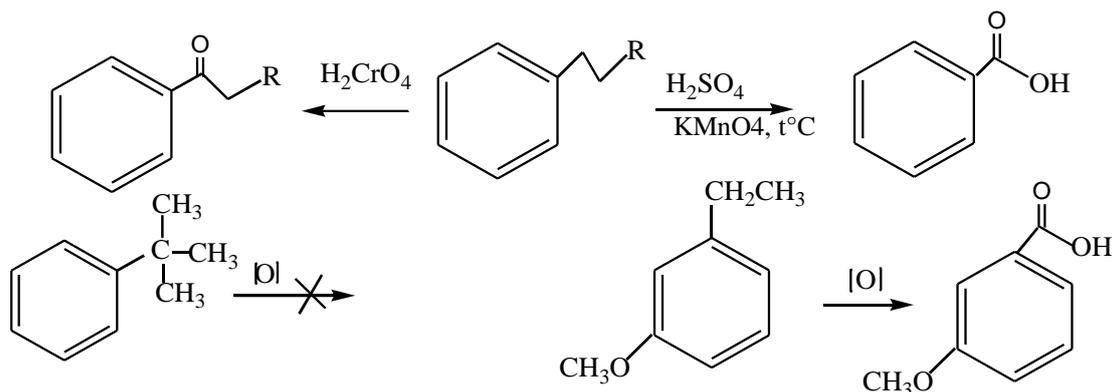
Concernant les nucléophiles, on peut établir le classement suivant:  $NH_2^- > Ph_3C^- > PhNH^- > ArS^- > RO^- > R_2NH > ArO^- > OH^- > ArNH_2 > NH_3 > I^- > Br^- > Cl^- > H_2O > ROH$ . Curieusement  $CN^-$  qui est un bon nucléophile en série aliphatique devient un très mauvais nucléophile en série aromatique.

### V.2.3.3. Oxydation

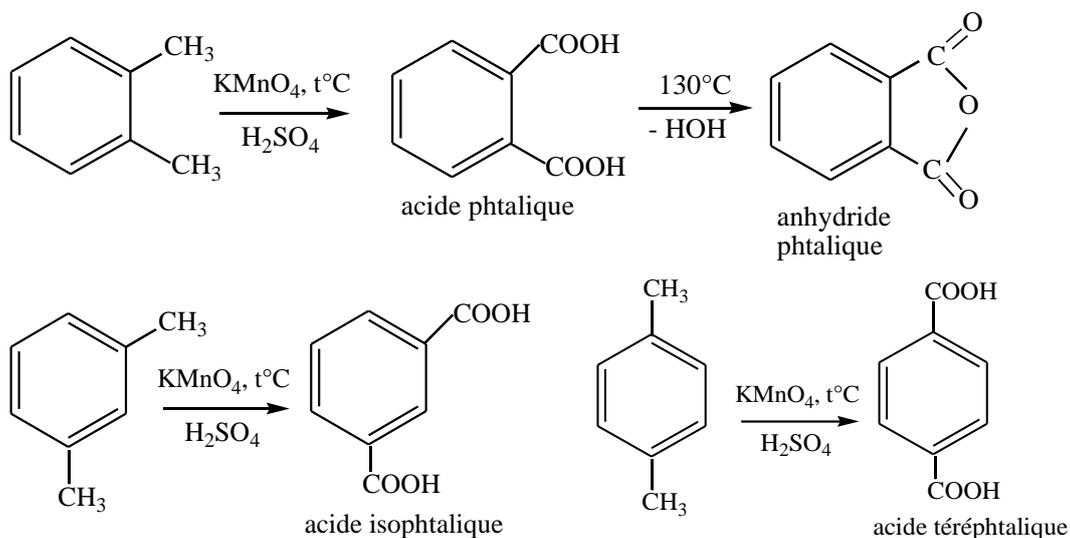


Une méthode douce oxyde la chaîne latérale en  $\alpha$  du cycle ; et une méthode plus brutale fait une coupure oxydante.



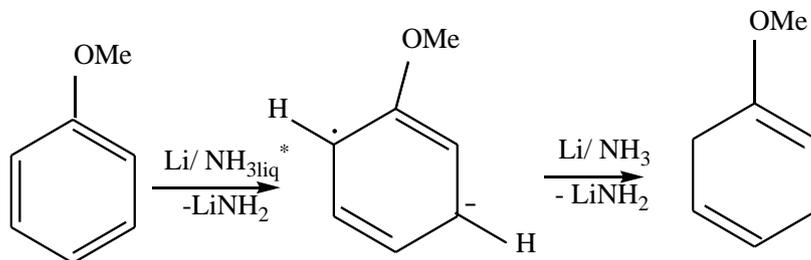


L'oxydation des alkylarènes disubstitués donnent des résultats intéressants.

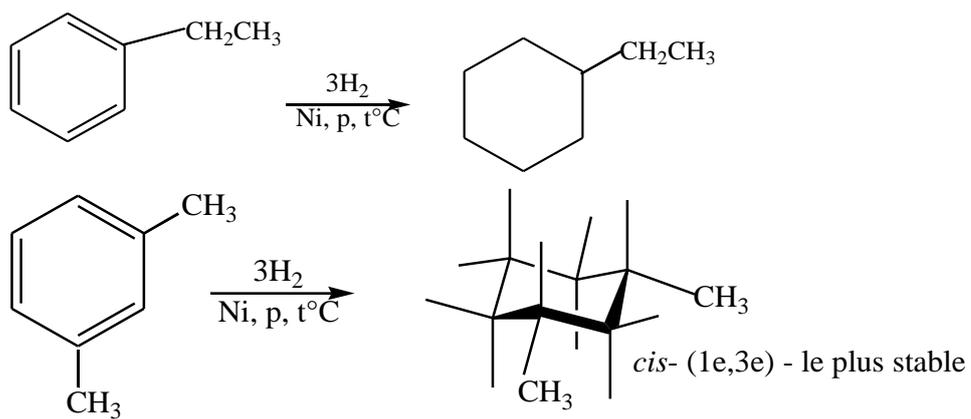


#### V.2.3.4. Réduction

La réduction d'un cycle aromatique peut se faire avec  $H_2/Pt$  sous une pression de 600 atm mais ce sont des conditions très rudes. Il est préférable d'utiliser la réduction chimique de **Birch**. Le résultat de cette réduction dépend du substituant déjà présent dans le noyau. Si le substituant à un effet donneur alors on a :



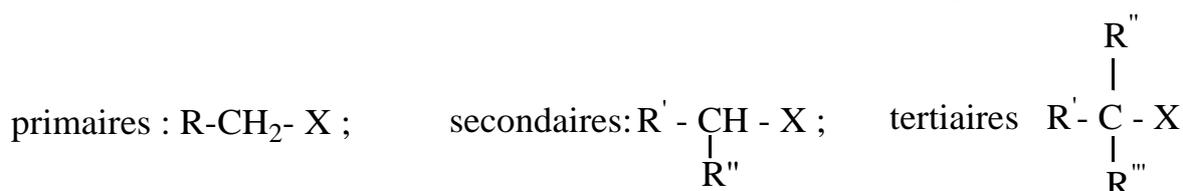
\*  $Na/NH_3$  liq.



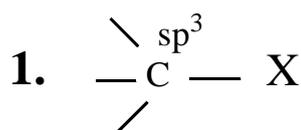
## Chapitre VI. HALOGENURES D'ALKYLES OU DERIVES HALOGENES

### VI.1. Généralités

Les **dérivés halogénés** sont des composés qui possèdent une liaison  $C_{sp^3}$ - halogène de formule générale  $R-X$  avec  $X = F, Cl, Br, I$ . La liaison C-X est polarisée  $C^{\delta+}-X^{\delta-}$ . Plus on descend dans la classification périodique et plus l'atome d'halogène est gros. Plus l'atome d'halogène est gros et plus la liaison C-X est faible et donc facile à rompre. Il existe **3 classes** de dérivés halogénés :

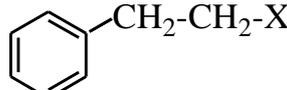


- Les dérivés halogénés selon l'**hybridation de l'atome de C** lié à l'halogène se classifient en :



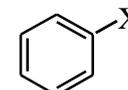
a) alkylhalogénure  $CH_3CH_2-X$  ;

b) allylhalogénure  $RCH=CH-CH_2-X$ ;

c) alkylarylhalogénures 



a) vinylhalogénure  $CH_2=CH_2-X$  ;

b) arylhalogénures 



$R - C \equiv C - X$

#### •Selon le nombre d'atomes d'halogène

a) monohalogénure  $R - CH_2X$

b) dihalogénure  $R - CHX_2$

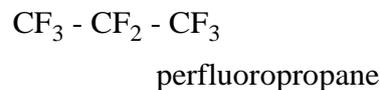
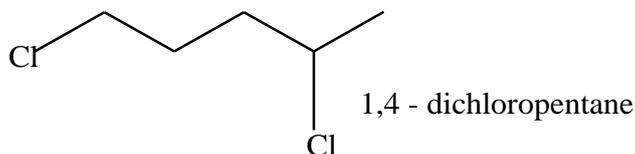
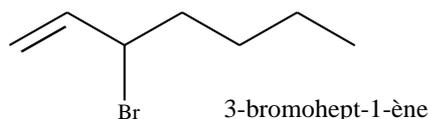
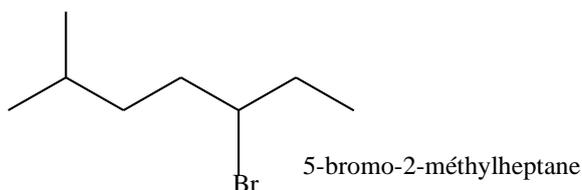
c) trihalogénure  $R - CX_3$

d) tétrahalogénure  $X - CX_3$

### VI.2. Nomenclature systématique

Le nom d'un halogénoalcane est formé de la manière suivante : l'indice de position + halogéno + nom de la chaîne carbonée + terminaison ane, ène ou yne.

*Remarque : l'halogène n'est pas prioritaire sur un substituant alkyle ou une insaturation car la numérotation de la chaîne principale impose l'emploi des plus bas indices numériques !!!!*



*Remarque : le préfixe **per** est utilisé pour un composé totalement halogéné !!!!*

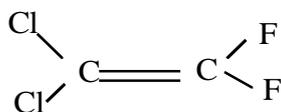
### VI.3. Applications des dérivés halogénés

On les utilise comme

- **solvants** : trichloréthylène ( $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$ ) ; trichlorométhane ou chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ) (utilisé jadis comme anesthésique) ;

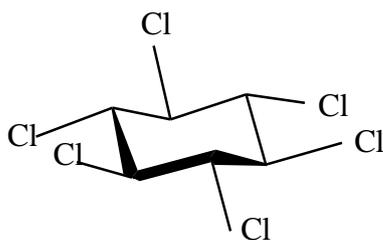
- **gaz d'aérosols et fluides frigorifiques** : les chlorofluorocarbones (ils détruisent la couche d'ozone)

*Exemple* : le fréon 12

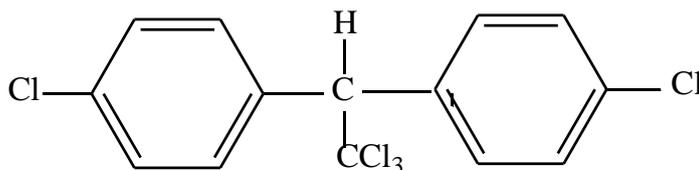


- **insecticides**:

*Exemple 1* : le lindane (hexachlorocyclohexane)



*Exemple 2* : le DDT (dichlorodiphényltrichloroéthane)



- **herbicides** : les chlorophénols

- **polymères et matières plastiques** :

*Exemple 1* : le PVC (polychlorure de vinyle)  $-\text{[CH}_2\text{-CHCl]}_n$

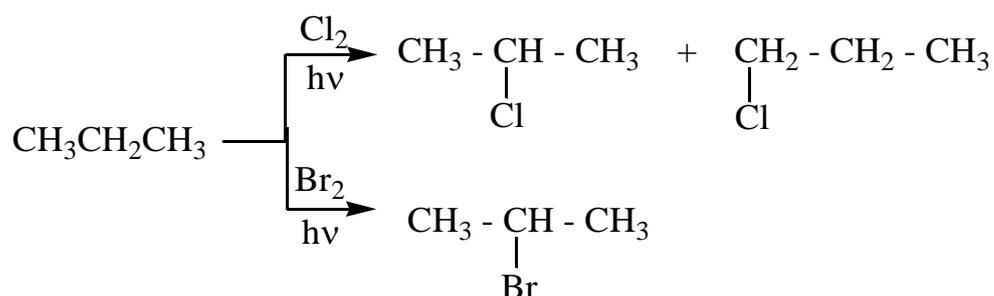
*Exemple 2* : TEFLON (polytetrafluoroéthylène)  $-\text{[CF}_2\text{-CF}_2\text{]}_n$

Les composés bromés et chlorés sont largement utilisés pour préparer des organomagnésiens. Quant au fluor, on l'utilise sous la forme de groupe  $-\text{CF}_3$  qui présente des propriétés électroniques particulières. En effet, dans le cas de  $-\text{CF}_3$ , on note un effet inductif attracteur particulièrement important. C'est une conséquence pratique sur l'acidité :  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  est plus acide que son homologue  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  à cause de cet effet inductif attracteur.

## VI.4. Méthodes de préparation

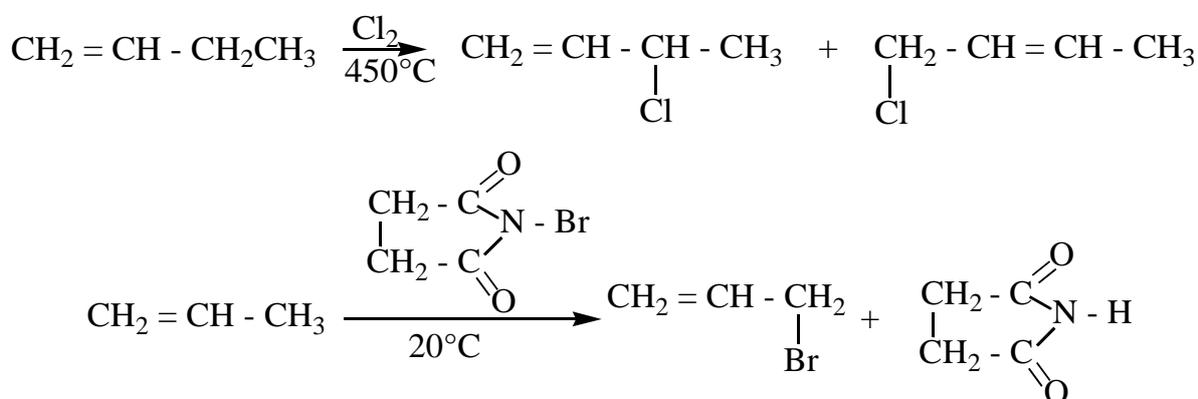
### VI.4.1. Halogénéation radicalaire : SR

#### VI.4.1.1. Halogénéation radicalaire des alcanes

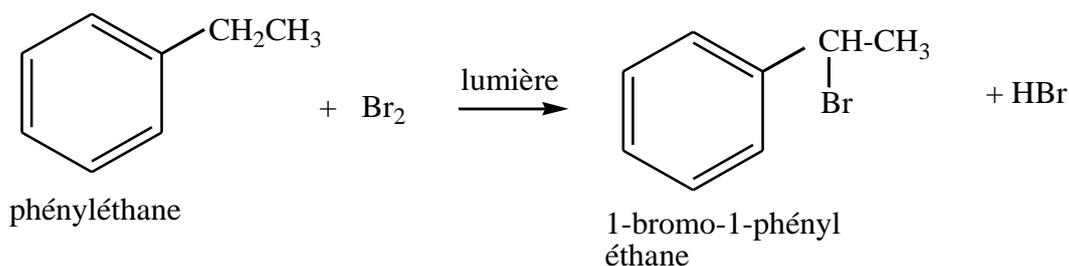


*Mécanisme voir chapitre I « Alcanes ».*

#### VI.4.1.2. Halogénéation radicalaire des allylalcane

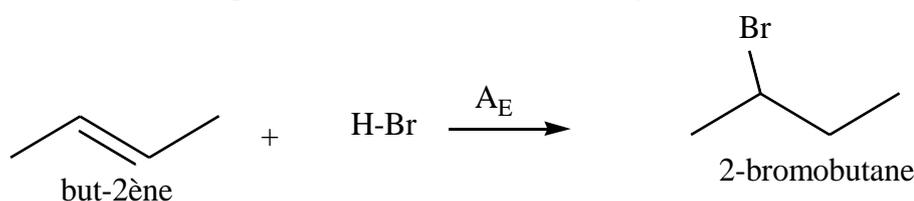


### VI.4.1.3. Halogénéation radicalaire des alkylarènes



### VI.4.2. Halogénéation des hydrocarbures insaturés

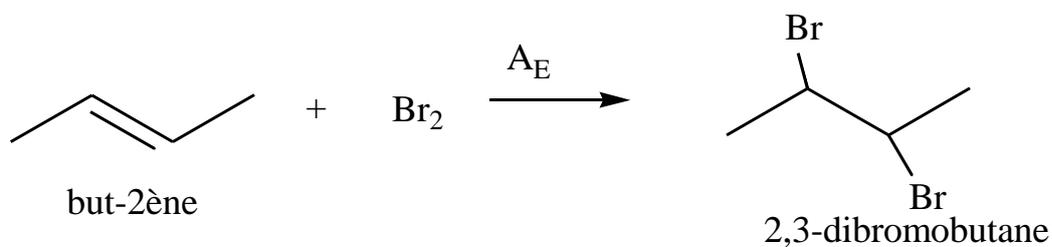
#### VI.4.2.1. Monohalogénéation d'une oléfine : hydrobromation du but-2-ène



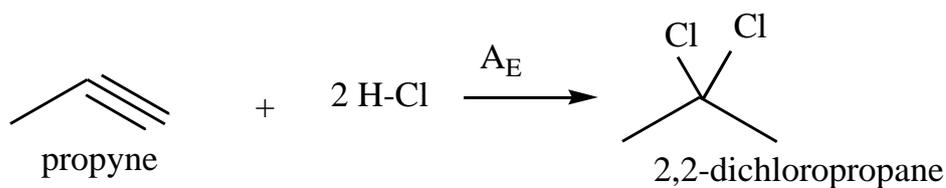
*Mécanisme voir chapitre II « Alcènes ».*

#### VI.4.2.2. Dihalogénéation d'un hydrocarbure insaturé

- Dihalogénéation vicinale d'un alcène : dibromation du but-2-ène



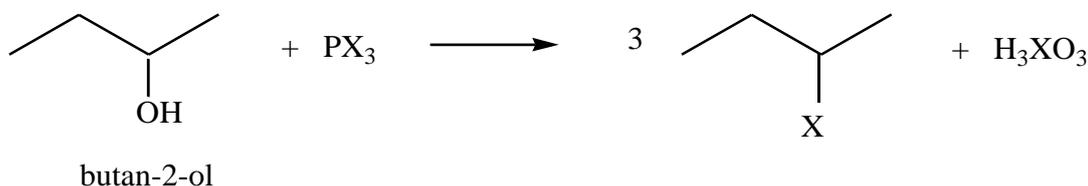
- Dihalogénéation géminée d'un alcyne: hydrochloration du propyne



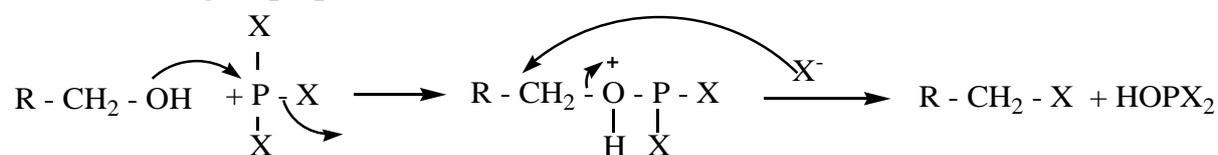
*Mécanisme voir chapitre IV « Alcyne ».*

### VI.4.3. Halogénéation d'alcools

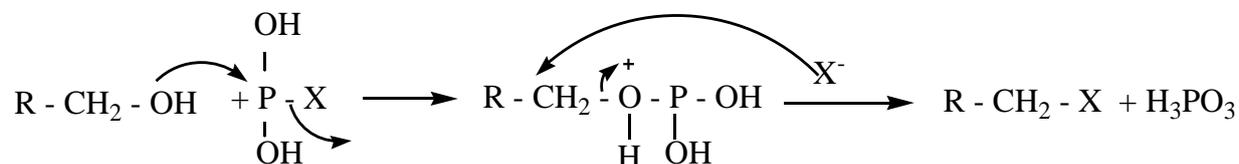
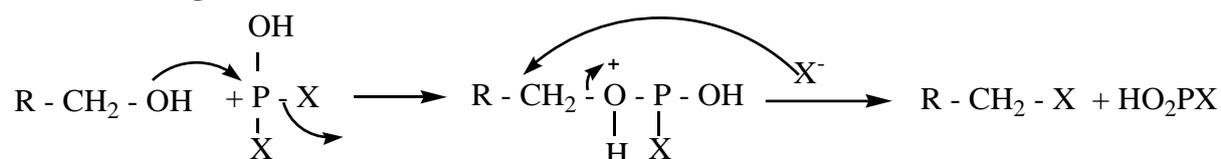
#### VI.4.3.1. Halogénéation d'alcools par un trihalogénure de phosphore



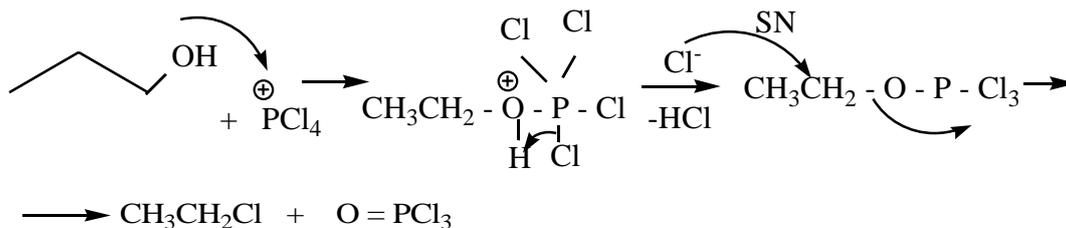
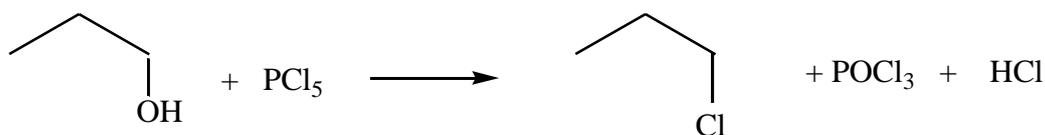
*Mécanisme:* c'est un mécanisme en 2 étapes. Dans la seconde étape l'ion  $\text{X}^-$  formé au cours de la première étape agit comme un  $\text{Nu}^-$ , aidé par  $\text{HOPBr}_2$  qui est un excellent groupe partant :



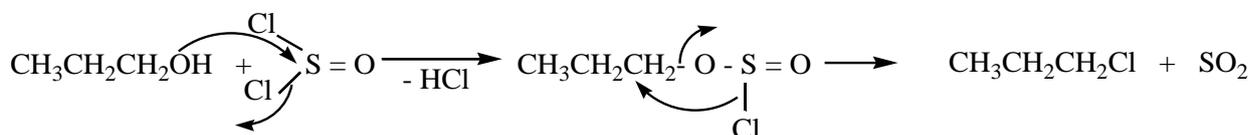
$\text{HOPBr}_2$  réagit à son tour avec la deuxième molécule d'alcool :



#### VI.4.3.2. Halogénéation d'alcools par un pentahalogénure de phosphore ( $\text{PCl}_5$ )

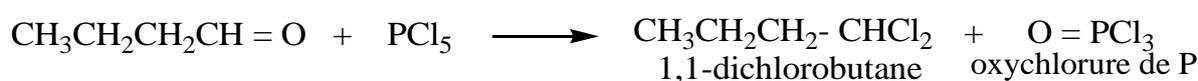


### VI.4.3.3. Halogénéation d'alcools par le chlorure de thionyle

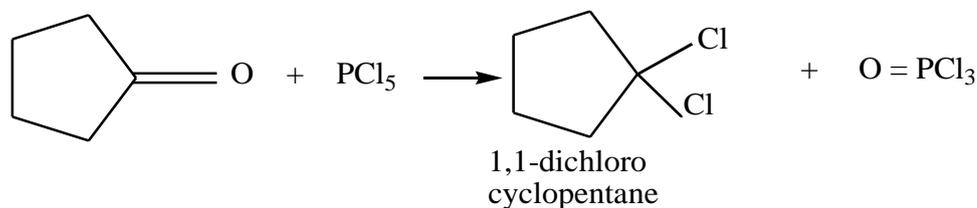


### VI.4.4. Halogénéation de dérivés carbonylés

- cas des aldéhydes: chloration du butanal par  $\text{PCl}_5$



cas des cétones : chloration de la cyclopentanone par  $\text{PCl}_5$



## VI.5. Propriétés physiques et caractéristiques des liaisons C–X

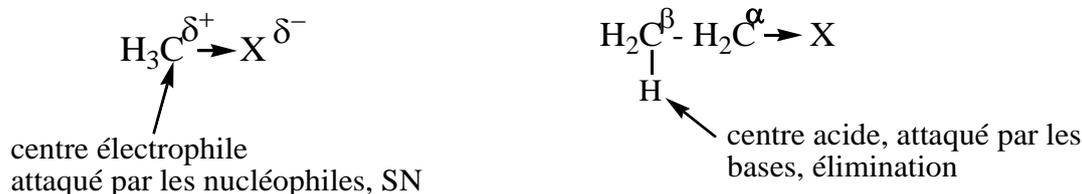
$\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-X}$	Å	E, kkal/mol	$\mu_{\text{D}}$	$\text{R}_{\text{D}}, \text{cm}^3$	$\text{I}_1^{\text{éV}}$
C–F	1,41	102	1,81	1,44	13,04
C–Cl	1,76	79	1,83	6,51	11,29
C–Br	1,91	66	1,79	9,38	10,53
C–I	2,10	54	1,60	14,61	9,54

Les données présentées ci-dessus montrent que la réactivité des halogénures d'alkyles est de l'ordre  $\text{RI} > \text{RBr} > \text{RCl} > \text{RF}$

## VI.6. Réactivité des halogénoalcanes

La liaison C–X est polarisée : l'électronégativité du C est faible par rapport à celle des halogènes : C = 2,5 ; I = 2,96 ; Br = 3,04 ; Cl = 3,16 ; F = 3,98. Le C se trouve déficitaire, porteur d'une charge  $\delta^+$  ; il est donc sujet à l'attaque de réactifs nucléophiles. Les liaisons C–H avoisinantes sont soumises à l'effet inductif-attractif de l'halogène, et prédisposées à se rompre en libérant  $\text{H}^+$  (H labile) sous l'action d'une base.

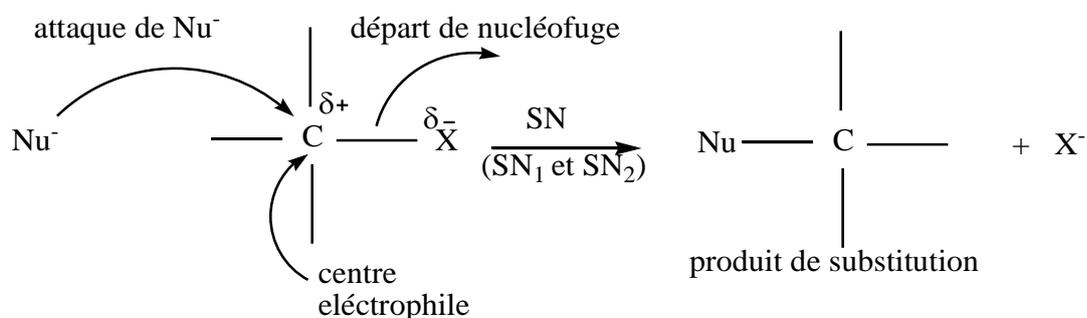
Plus précisément, les dérivés halogénés réagissent selon 2 types principaux de réactions : **réaction de substitution** de l'halogène par un autre atome ou groupe d'atomes et **réaction d'élimination** de l'halogène et d'un H porté par le carbone adjacent avec formation d'une double liaison C=C.



### VI.6.1. Réactivité sur le centre électrophile: SN

Les dérivés halogénés sont capables de réagir avec des entités possédant une paire d'électrons non liants (un anion ou une molécule neutre possédant un doublet libre, comme un atome d'azote par exemple) de façon à éliminer l'halogène en le remplaçant par cette nouvelle entité. C'est ce que l'on appelle une **substitution nucléophile**. Elle se déroule dans des conditions douces (sans élévation de la T°). Le nucléophile est noté Nu<sup>-</sup>. C'est une base de Lewis.

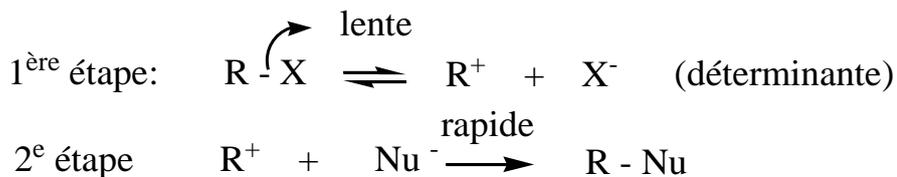
Sous l'effet d'un Nu<sup>-</sup>, la liaison C–X se rompt hétérolytiquement, libérant l'halogénure X<sup>-</sup>.



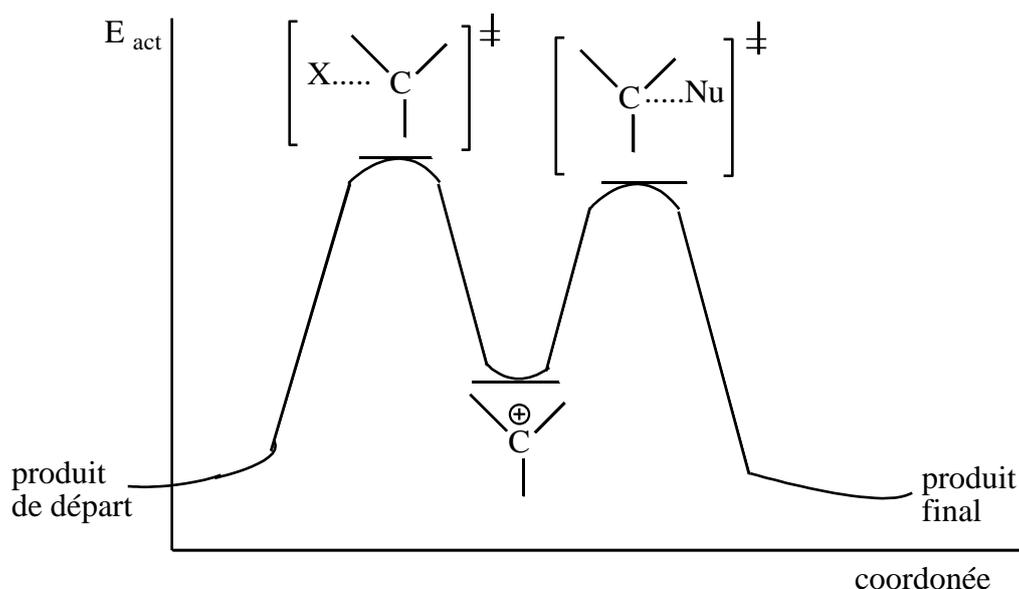
La SN peut s'accomplir selon 2 mécanismes : **SN1** et **SN2** qui diffèrent par la chronologie des 2 évènements principaux : la rupture de la liaison C–X et la formation de la nouvelle liaison C–Nu.

#### VI.6.1.1. Substitution nucléophile monomoléculaire ou d'ordre 1 (SN<sub>1</sub>)

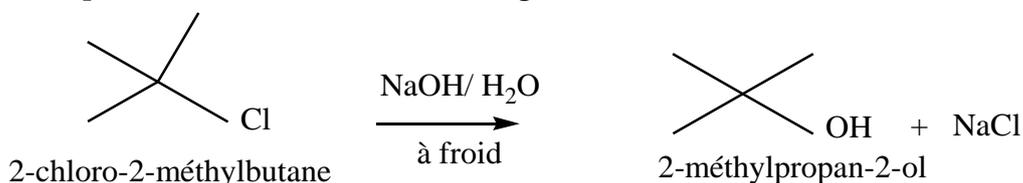
Elle s'effectue en 2 étapes : 1<sup>ère</sup> étape (ionisation) est la rupture de la liaison C–X qui produit un carbocation intermédiaire R<sup>+</sup> stable; et dans la 2<sup>nde</sup> étape celui-ci réagit avec le nucléophile Nu<sup>-</sup> pour donner le produit.



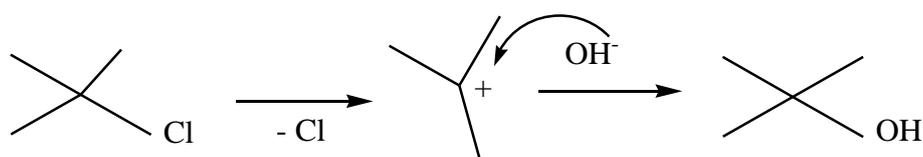
- L'étude cinétique, nous montre que la réaction de  $\text{S}_{\text{N}}1$  est d'ordre global 1:  
 $v = k [\text{RX}]$
- **Profil énergétique de la  $\text{S}_{\text{N}}1$**



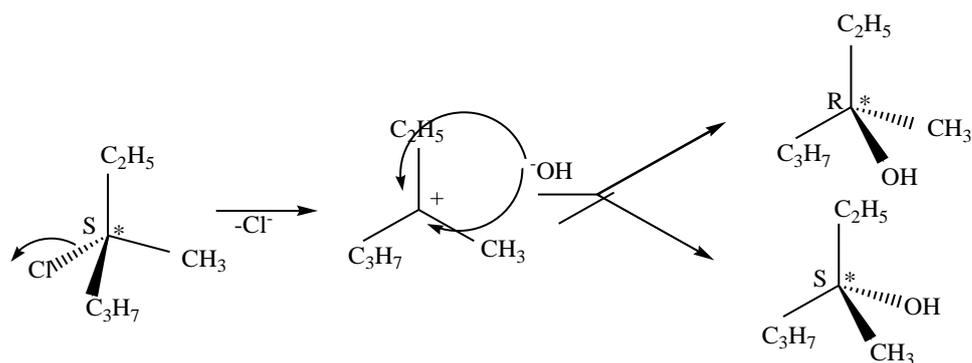
*Exemple* : substitution sur les halogénures tertiaires



Mécanisme  $\text{S}_{\text{N}}1$ :



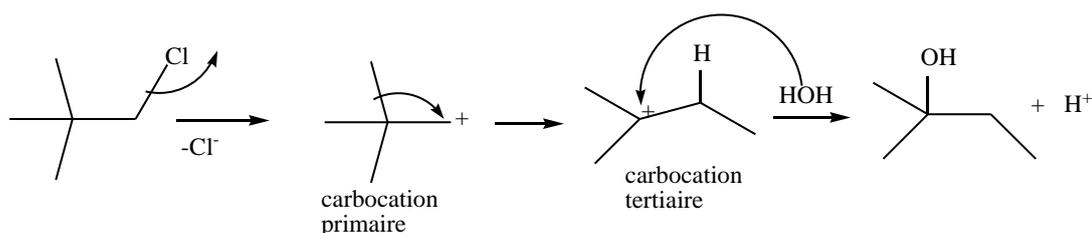
Lors de cette substitution, le dérivé halogéné est séparé en deux espèces. D'une part un carbocation, qui va réagir avec le nucléophile pour former le produit que l'on veut, d'autre part un ion halogène. Dans ce type de réaction, il n'y a pas de conservation de stéréochimie possible car on passe par un intermédiaire réactionnel qui n'est autre qu'un carbocation. Si la  $\text{S}_{\text{N}}1$  est faite sur un  $\text{C}^*$ , on forme un mélange racémique c'est-à-dire qu'il y a **racémisation**. La réaction est donc **non stéréospécifique**.



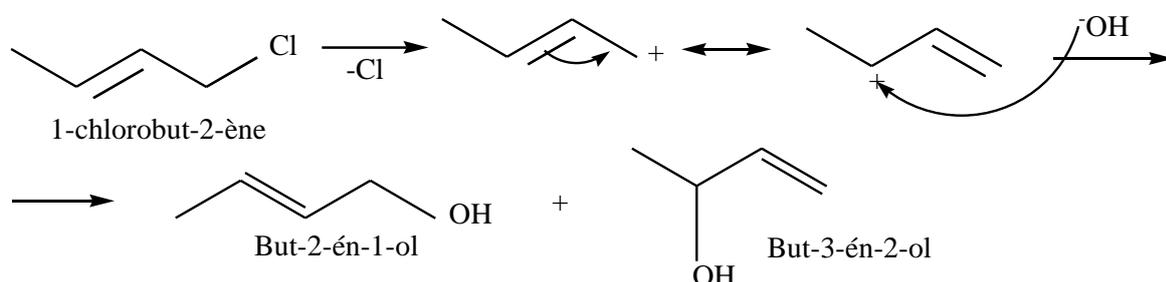
Les meilleurs solvants pour la réalisation de SN<sub>1</sub> sont des **solvants protiques** car ils permettent de solvater l'ion halogène par liaisons hydrogènes.

*Remarque: si la structure du C<sup>+</sup> formé le lui permet, il pourra se réarranger avant de donner le produit de substitution !!!!*

*Exemple 1 : le C<sup>+</sup> obtenu est primaire, il se réarrange en un C<sup>+</sup> tertiaire plus stable par migration d'un groupement alkyle.*



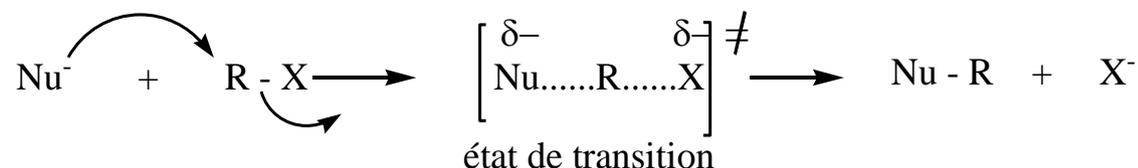
*Exemple 2 : lors de la substitution pour les systèmes allyliques, il se forme un C<sup>+</sup> qui va se réarranger grâce à la double liaison pour donner naissance à un mélange de deux composés.*



*Remarque: on peut aussi faire des substitutions sur des cycles aromatiques avec formation d'arènes intermédiaires. Ces espèces sont réactives et réagissent immédiatement avec le milieu !!!!*

### VI.6.1.2. Substitution nucléophile bimoléculaire ou d'ordre 2 (SN<sub>2</sub>)

C'est une réaction en un seul « acte concerté » car la rupture de la liaison C–X et la formation de la liaison C–Nu étant simultanées. Le Nu<sup>-</sup> s'approche du côté opposé au groupe partant (nucléofuge) et par attaque dorsale, la réaction passe par une étape de transition.

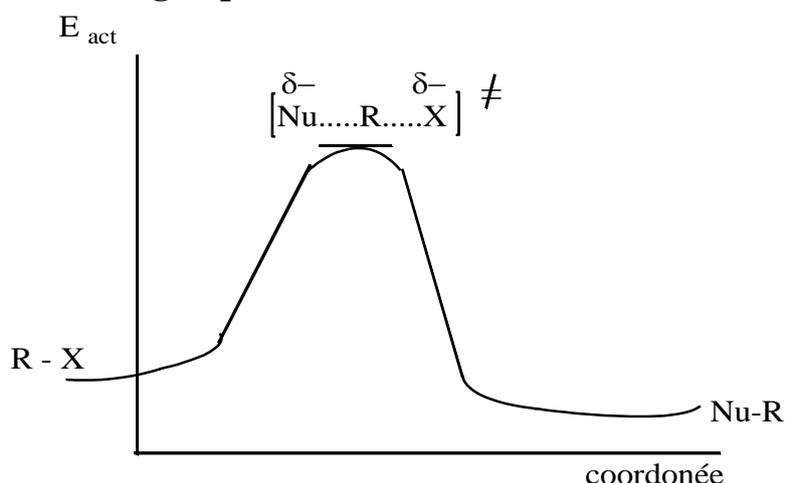


- L'étude cinétique nous montre que la réaction de SN<sub>2</sub> est d'ordre global 2 :  
 $v = d[\text{RNu}]/dt = k[\text{RX}][\text{Nu}^-]$  avec  $k = A \cdot e^{(-E_a/RT)}$  (**loi d'Arrhenius**)

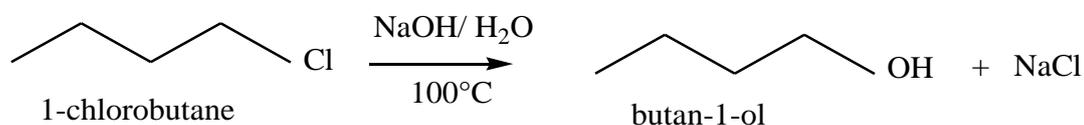
*A* - Facteur de fréquence ; *E<sub>a</sub>* - énergie d'activation (J.mole<sup>-1</sup>) ;

*R* - constante des gaz nobles (parfaits) ; *k* - constante de vitesse

- **Profil énergétique de la SN<sub>2</sub>**

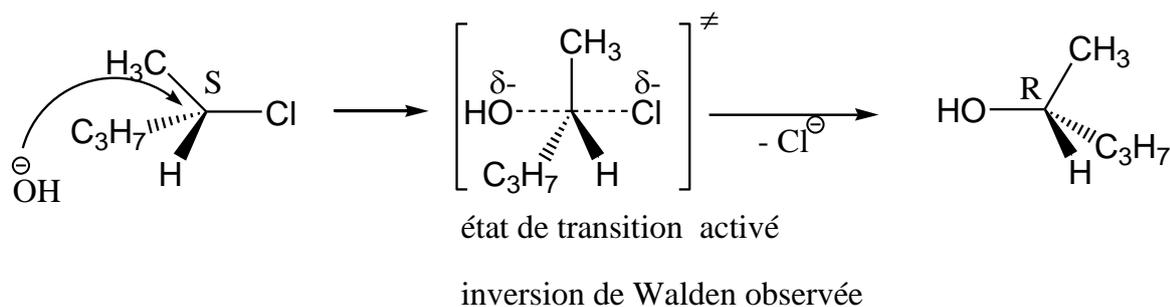


*Exemple* : substitution sur les halogénures primaires



Dans les conditions qui déterminent un mécanisme SN<sub>2</sub>, on constate que la réaction est **stéréospécifique** : un énantiomère du substrat donne un et un seul énantiomère du produit. La réaction s'accompagne toujours d'une inversion de configuration du C\* appelée inversion **de Walden (1896) (effet de parapluie)**.

**Toutefois, la configuration absolue du C\* change si et seulement si l'ordre de priorité des groupes est conservé lors du remplacement du nucléofuge par le nucléophile.**



La  $S_N2$  est plus aisée avec un halogénure d'alkyle primaire ( $CH_3-I$ ), qu'avec un dérivé halogéné primaire ( $CH_3CH_2-I$ ) et secondaire ( $(CH_3)_2CH-I$ ). En revanche pour des raisons d'encombrement stérique, *la réaction ne peut pas avoir lieu sur des dérivés halogénés tertiaires* ( $(CH_3)_3C-I$ ).

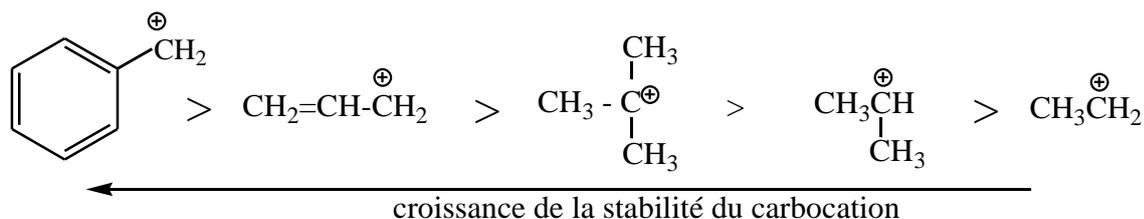
### VI.6.1.3. Facteurs orientant vers une $S_N1$ ou $S_N2$

#### ➤ Structure électronique et stérique du substrat

La  $S_N2$  est un mécanisme concerté où le site réactionnel se trouve entre le  $Nu^-$  et le groupe partant, donc:

- 1) plus la structure du substrat est complexe plus l'approche du  $Nu^-$  est difficile ;
- 2) plus le substrat est ramifié (plus le nombre des groupes alkyles est grand) plus la  $\delta^+$  sur le C est petite et plus la vitesse diminue.

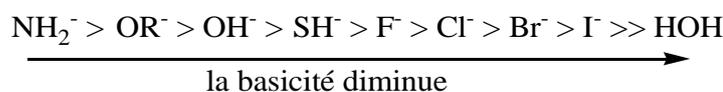
La  $S_N1$  se fait au travers d'un  $C^+$  qui, plus il est stable plus le déroulement de la réaction est facile.



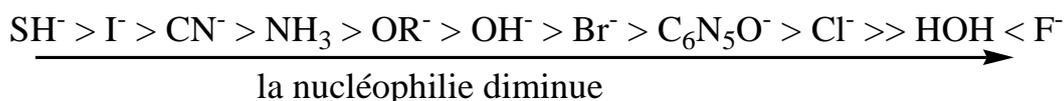
#### ➤ Nature et force du nucléophile

Un  $Nu^-$  a deux propriétés caractéristiques:

a) la *basicité* (affinité pour  $H^+$ )



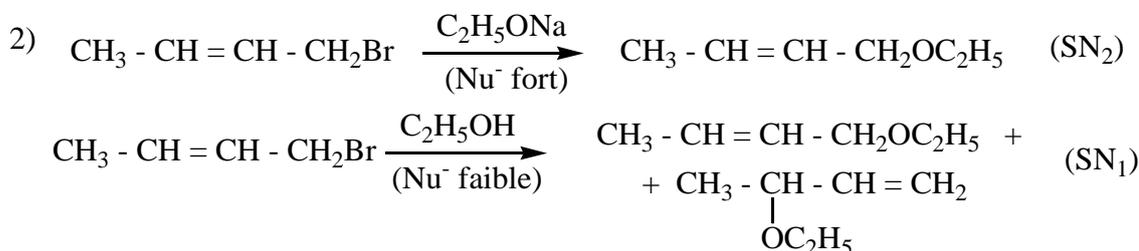
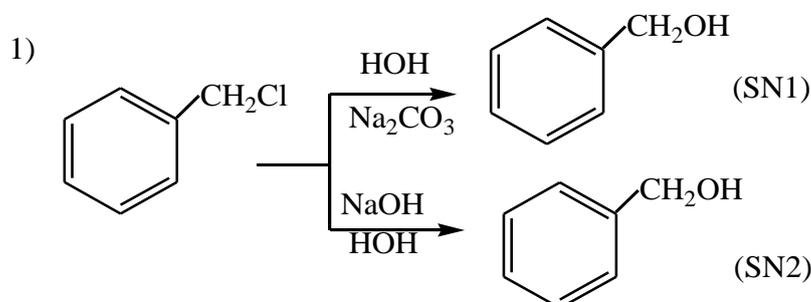
- b) la *nucléophilie* (affinité pour un noyau donc pour des charges positives sauf  $H^+$ )



La nucléophilie diminue avec la polarisabilité des ions. Les échelles de basicité et de nucléophilie sont identiques dans les solvants aprotiques.

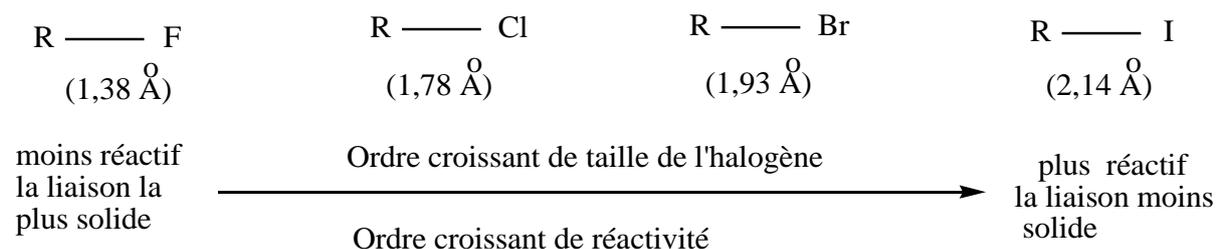
Le caractère du  $Nu^-$  n'influence pas la vitesse de la  $SN_1$  car le  $Nu^-$  participe au stade rapide. La vitesse de la  $SN_2$  dépend du caractère du  $Nu^-$  : plus le  $Nu^-$  est fort plus la  $SN_2$  se fait facilement.

Exemples :



### ➤ Nature du nucléofuge

Pour qu'une réaction de substitution ait lieu dans les meilleures conditions, il faut avoir un très bon *groupe partant* (GP). Pour qu'un groupe partant soit le meilleur possible, il faut que la liaison C-GP soit la plus faible possible. Cette liaison est la plus faible pour  $X = I > Br > Cl > F$  (plus l'halogène est gros et plus la liaison est faible).



*Remarque : l'ordre croissant de réactivité des R-X suit l'ordre croissant de taille de l'halogène et non de son électronégativité. L'iode plus gros (liaison C-I plus longue et plus fragile) est donc le meilleur nucléofuge que le fluor plus petit (liaison C-F plus courte et plus solide) !!!!!*

Les halogènes ne sont pas les seuls bons nucléofuges, d'autres groupes tels que les triflates  $-\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  (-OTf) ; tosylates  $\text{ArSO}_3^-$  ( $\text{Ar} = \text{p-MeC}_6\text{H}_4$ ) (-OTs) ; mésilates  $\text{MeSO}_3^-$  (-OMs) et autres sulfonates  $\text{RSO}_3^-$  sont de très bons groupes partants.

On peut donc classer les nucléofuges de la façon suivante :



*Remarque : des catalyseurs peuvent être utilisés non seulement pour faciliter le départ du nucléofuge mais également pour orienter la nature de la SN.*

Les ions  $\text{Ag}^+$  par exemple favorisent la  $\text{SN}_1$ .



### ➤ Nature du solvant

Le solvant joue un rôle important car il participe à l'ionisation et à la solvation des produits de départ et finaux. Les solvants peuvent être protiques et aprotiques.

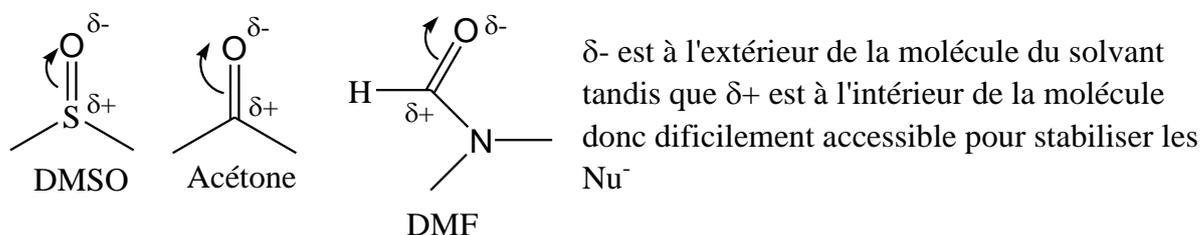
Les solvants protiques polaires ont une **constante diélectrique (ou électrique ou permittivité diélectrique) importante ( $\epsilon$ )** ; et possèdent des centres nucléophile et électrophile. Ils peuvent donc solvater les carbocations et les carboanions.

*Remarque : plus le solvant est polaire, plus  $\epsilon$  est importante et plus la rupture impliquant une libération de charge est facilitée. **La  $\text{SN}_1$  est donc favorisée par un solvant protique polaire : eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ), alcools (ROH), acides carboxyliques (RCOOH) notamment formique (HCOOH) et acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )***

Les solvants aprotiques possèdent un centre nucléophile et se subdivisent en :

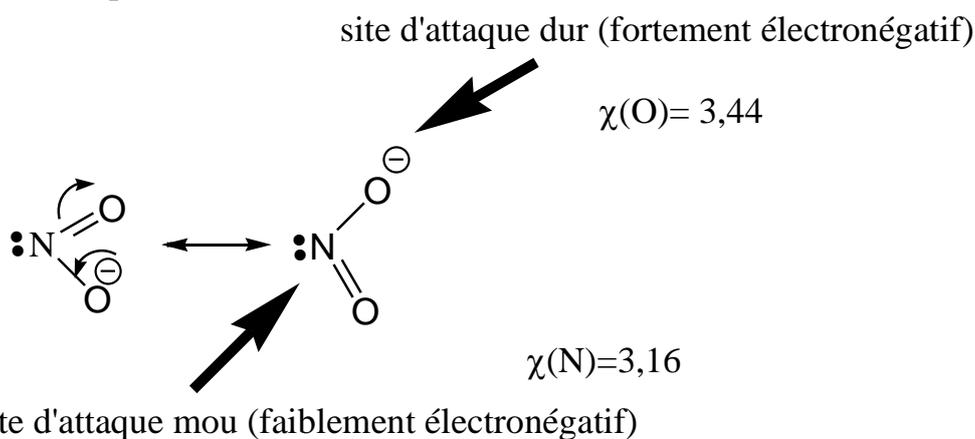
- polaires ( $\epsilon > 15$ ) : diméthylsulfoxyde (DMSO), diméthylformamide (DMF), tétrahydrofurane (THF), acétone ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ), acétonitrile ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )
- apolaires ( $\epsilon < 15$ ) : benzène, n-hexane, pentane, tétrachlorure de carbone ( $\text{CCl}_4$ )

*Remarque : les solvants aprotiques polaires renforcent la force du nucléophile en solvatant les cations sans solvater les nucléophiles. C'est pourquoi, ils favorisent la SN<sub>2</sub>!!!!*



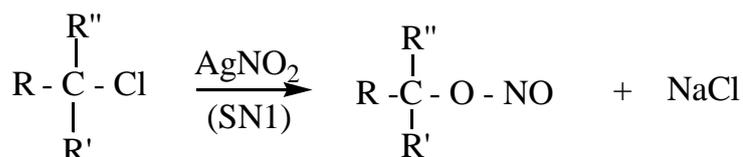
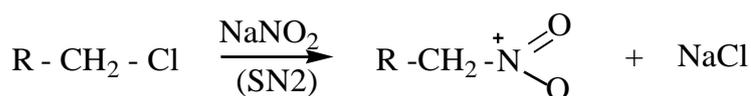
Un  $\text{Nu}^-$  **ambident** possède 2 centres d'attaques.

Par exemple -NO<sub>2</sub> :



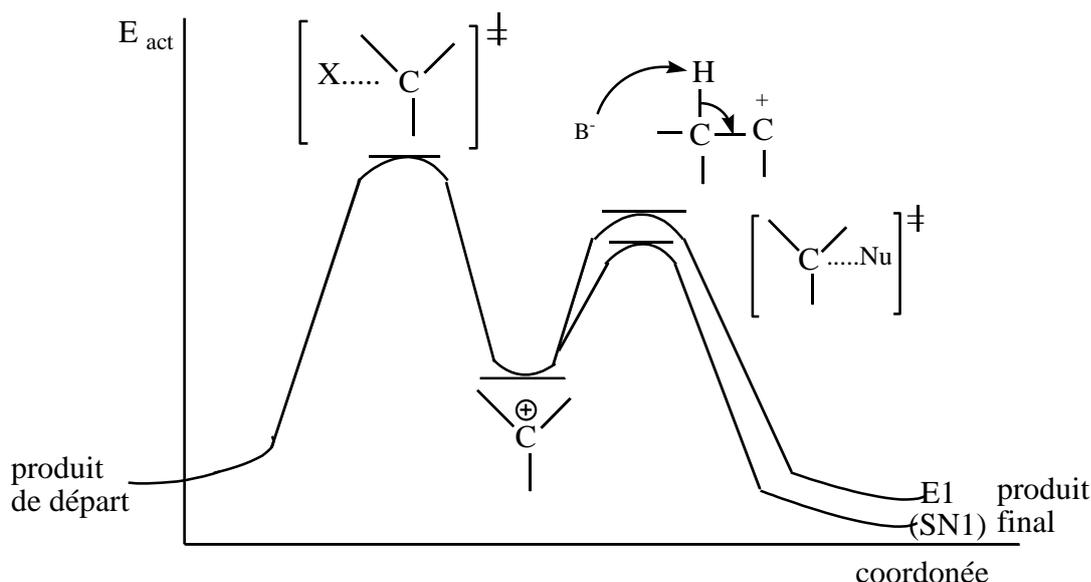
En SN<sub>1</sub>, le C<sup>+</sup> formé est une particule dure, NO<sub>2</sub> réagit par l'O dur.

En SN<sub>2</sub>, le C<sup>+</sup> n'est pas formé, donc NO<sub>2</sub> réagit par l'N mou.

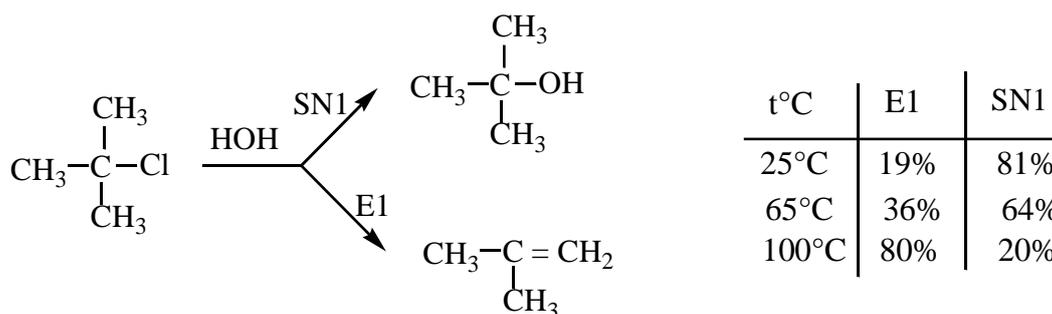




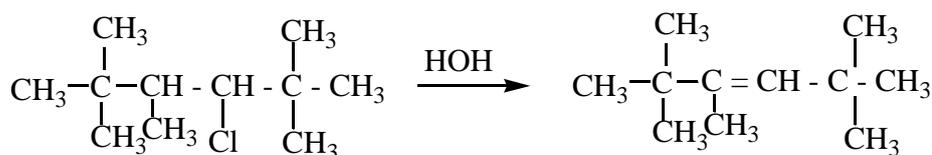
• **Profil énergétique de E1**



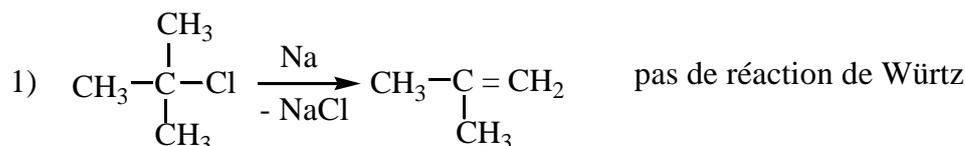
La E1 se passe dans des conditions plus rigoureuses que la SN<sub>1</sub> car l'énergie d'activation de la SN<sub>1</sub> est plus petite que celle de E1 ( $E_{act\ SN_1} < E_{act\ E1}$ ).

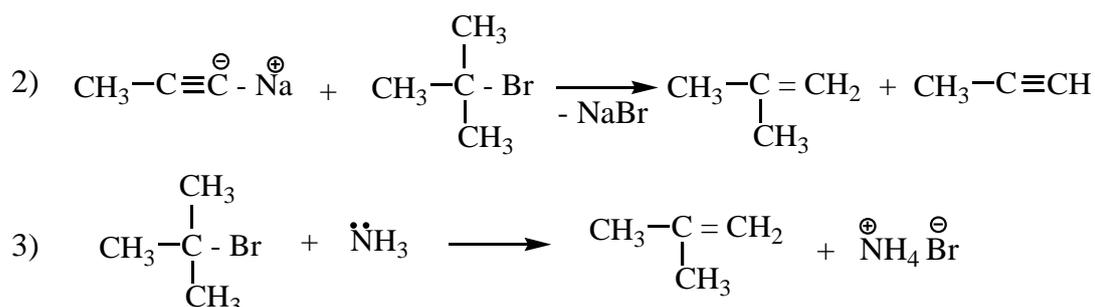


Hormis les températures élevées, la E1 est favorisée par les mêmes facteurs qui facilitent la SN<sub>1</sub>.

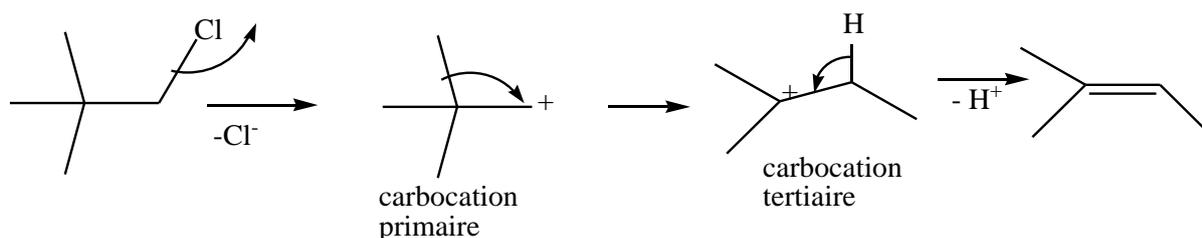


*Remarque : la E1 est observée avec des bases ou des métaux alcalins si le substrat est tertiaire !!!!*





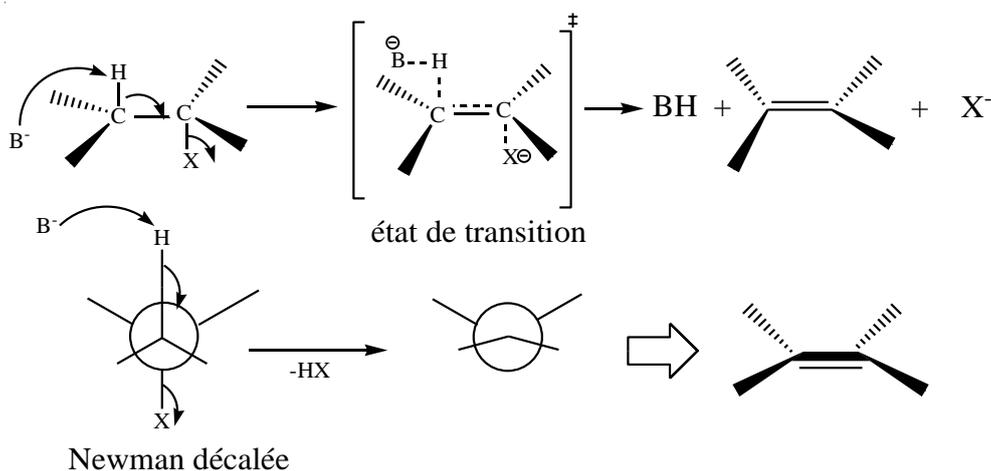
Tout comme en SN1, en E1 le C<sup>+</sup> formé peut se réarranger pour se stabiliser davantage avant la formation du produit d'élimination.



La E1 n'est pas stéréospécifique mais **stéréosélective** en raison de la possibilité de rotation interne existant dans le C<sup>+</sup>. Si l'alcène formé peut exister sous 2 stéréoisomères *Z* et *E*, on obtient un mélange dans lequel le *dia-E* est majoritaire en raison de sa plus grande stabilité.

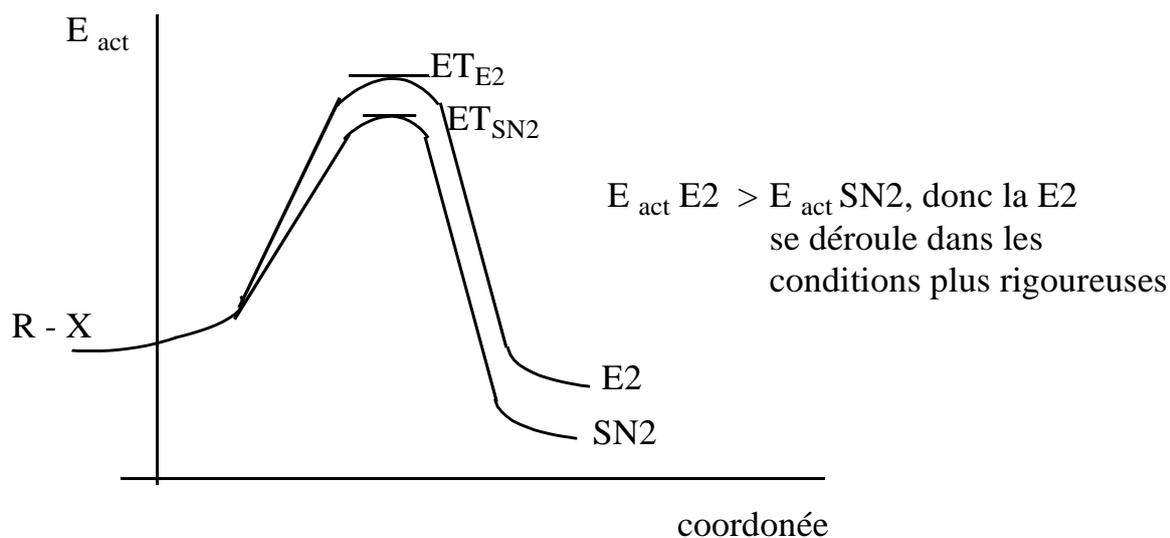
### VI.6.2.2. Elimination bimoléculaire ou d'ordre 2 (E2)

C'est une réaction d'ordre 2 avec  $v = k [\text{substrat}][\text{Base}]$  ; et se réalise en seule étape concertée. C'est **une trans-E (ou E-anti) stéréospécifique**.



L'état de transition a une géométrie particulière, dans laquelle les liaisons C-H et C-X sont coplanaires et antiparallèles.

• **Profil énergétique de la E2**



• **Facteurs influençant la proportion E2/SN2**

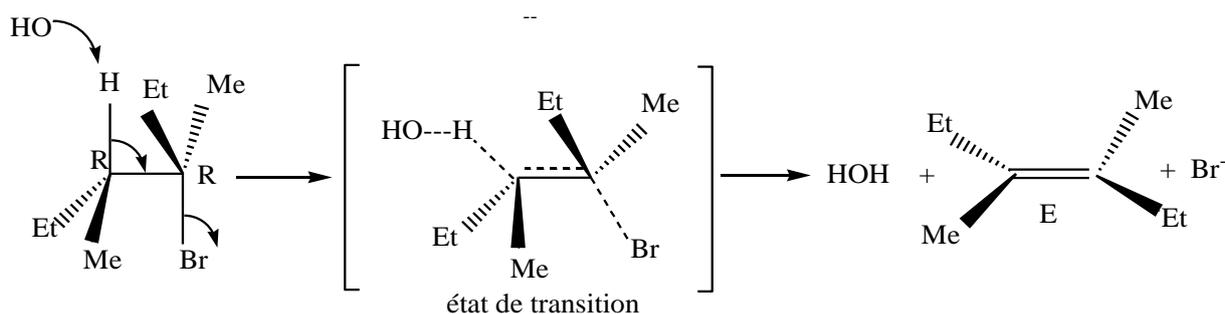
1) L'augmentation de la force de base oriente vers E2

	E2	SN2
HO <sup>-</sup>	71	29
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup>	80	20
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CO <sup>-</sup>	95	5

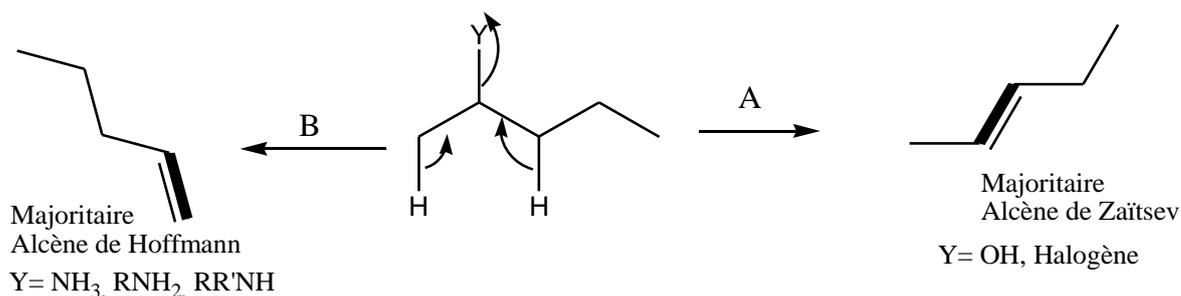
2) La polarité du solvant influence aussi sur la proportion E2/SN2:

	E2	SN2
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	71	29
HOH	10	90

La E2 est **stéréospécifique**, en ce sens qu'elle fournit un seul *dia-Z* ou *E* de l'alcène dont la configuration est déterminée par la configuration absolue R ou S des 2 C\* du substrat.



**Remarque : régiosélectivité de l'E2**



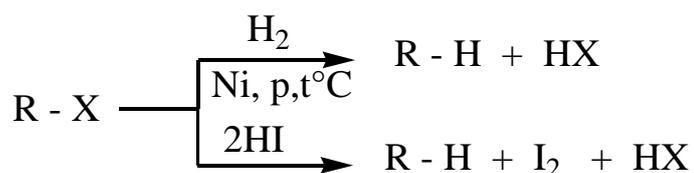
### VI.6.2.3. Compétition entre SN et E

Les réactions d'E et de SN sont compétitives. En règle générale, on obtient en fonction des conditions opératoires, l'E (ou la SN) avec en plus un produit issu de la réaction de SN (ou d'E).

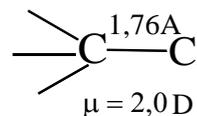
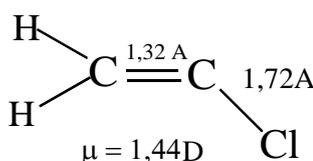
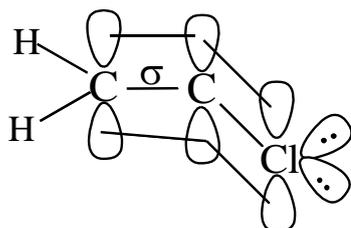
Le tableau ci-dessous résume en fonction du substrat halogéné, du solvant, du type de réactif et de la température, le type de réaction qui va avoir lieu de façon privilégiée. Les bases fortes favorisent l'E2 par rapport à l'E1, mais elles favorisent aussi l'élimination par rapport à la substitution. Dans un solvant non ionisant avec une concentration élevée en base forte, l'E2 prédomine par rapport à la SN2. A faibles concentrations en bases ou en l'absence de base, la déshydrohalogénéation d'un halogénoalcane tertiaire est réalisée selon une E1.

Type de réaction	Classe de l'halogénure	Solvant	Réactif	T°
SN1	3 <sup>re</sup> , 2 <sup>re</sup>	Polaire protique (eau, alcool...)	Nucléophile faible (eau, NaOH ou KOH dilués,	Basse
SN2	1 <sup>re</sup> , 2 <sup>re</sup>	Polaire aprotique (acétone, DMSO)	Nucléophile fort (NaOH ou KOH conc.)	Basse
E1	3 <sup>re</sup> , 2 <sup>re</sup>	Polaire protique (eau, alcool...)	Base faible (NH <sub>3</sub> , R-NH <sub>2</sub> , ROH)	Elevée
E2	1 <sup>re</sup> , 2 <sup>re</sup>	Polaire aprotique (acétone, DMSO)	Base forte (NaOH ou KOH conc., RO <sup>-</sup> , NH <sub>2</sub> <sup>-</sup> ,	Elevée

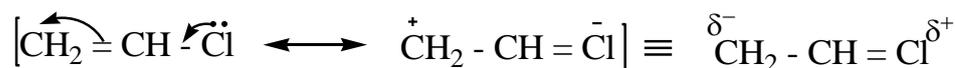
### VI.6.3. Réduction



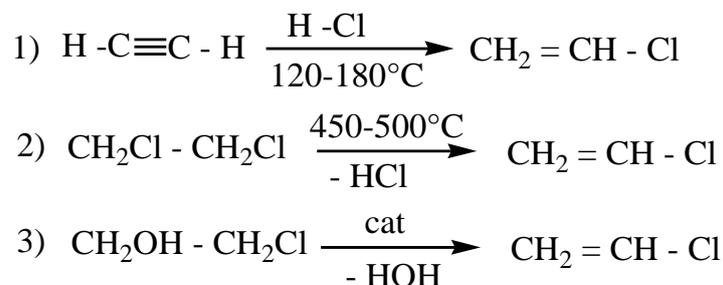
### VI.7. Halogénure de vinyle (CH<sub>2</sub> = CH - Cl)



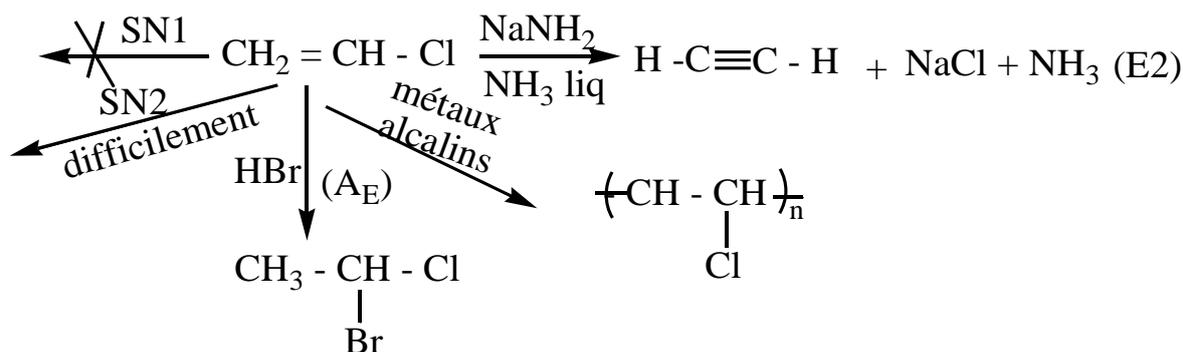
Le doublet électronique de Cl est conjugué avec la C=C, c'est pourquoi la charge sur Cl est partiellement positive et partiellement négative sur C.



### ➤ Méthodes d'obtention



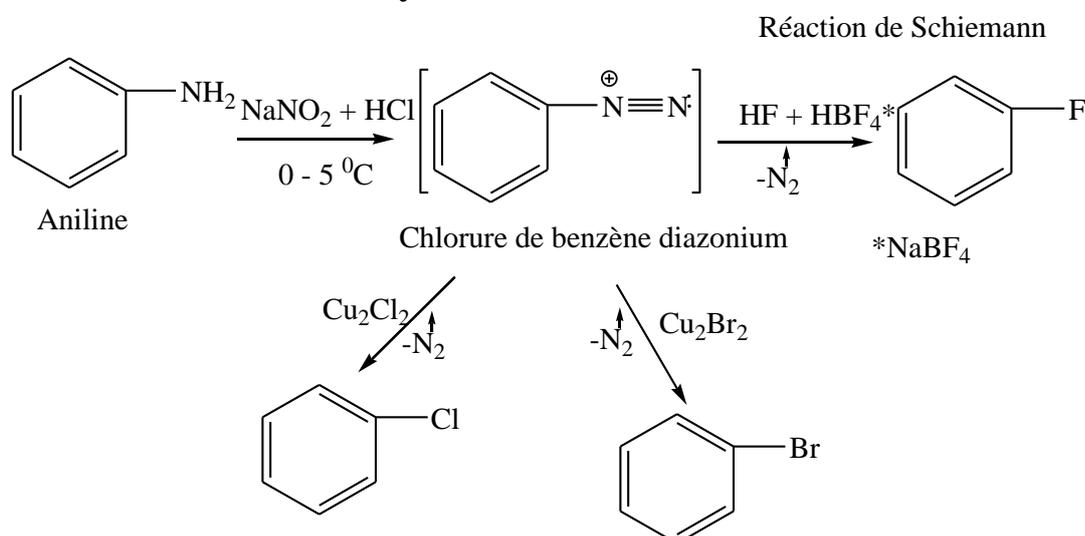
### ➤ Propriétés chimiques



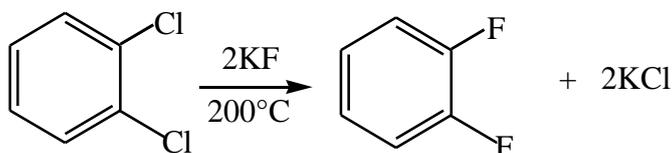
## VI.8. Halogénures d'aryle

### A. Méthodes d'obtention

#### A1. Réaction de Sandmeyer

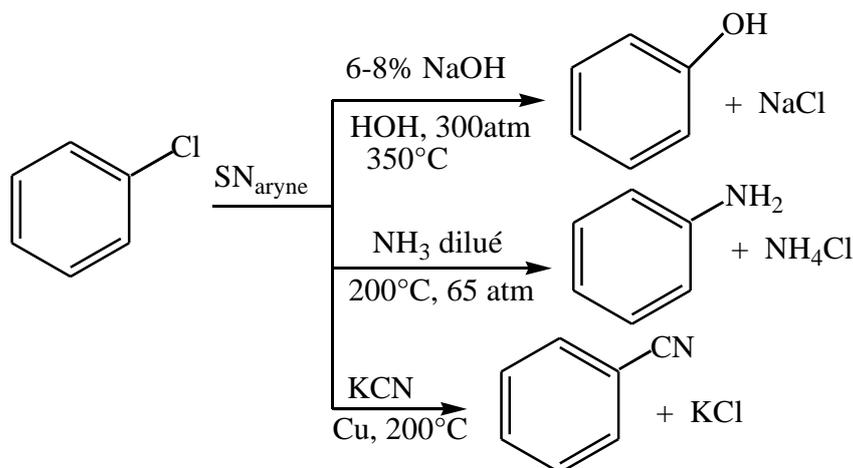


## A.2. Réaction d'échange

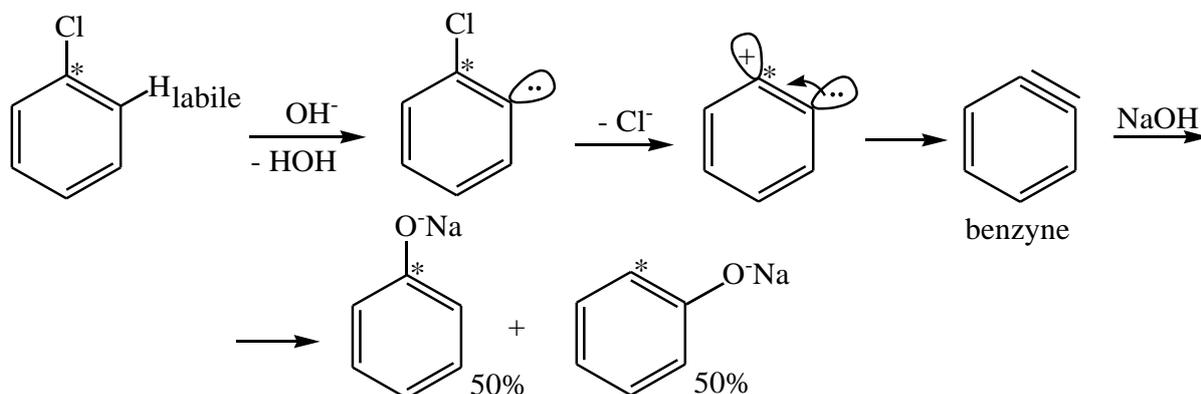


## B. Propriétés chimiques

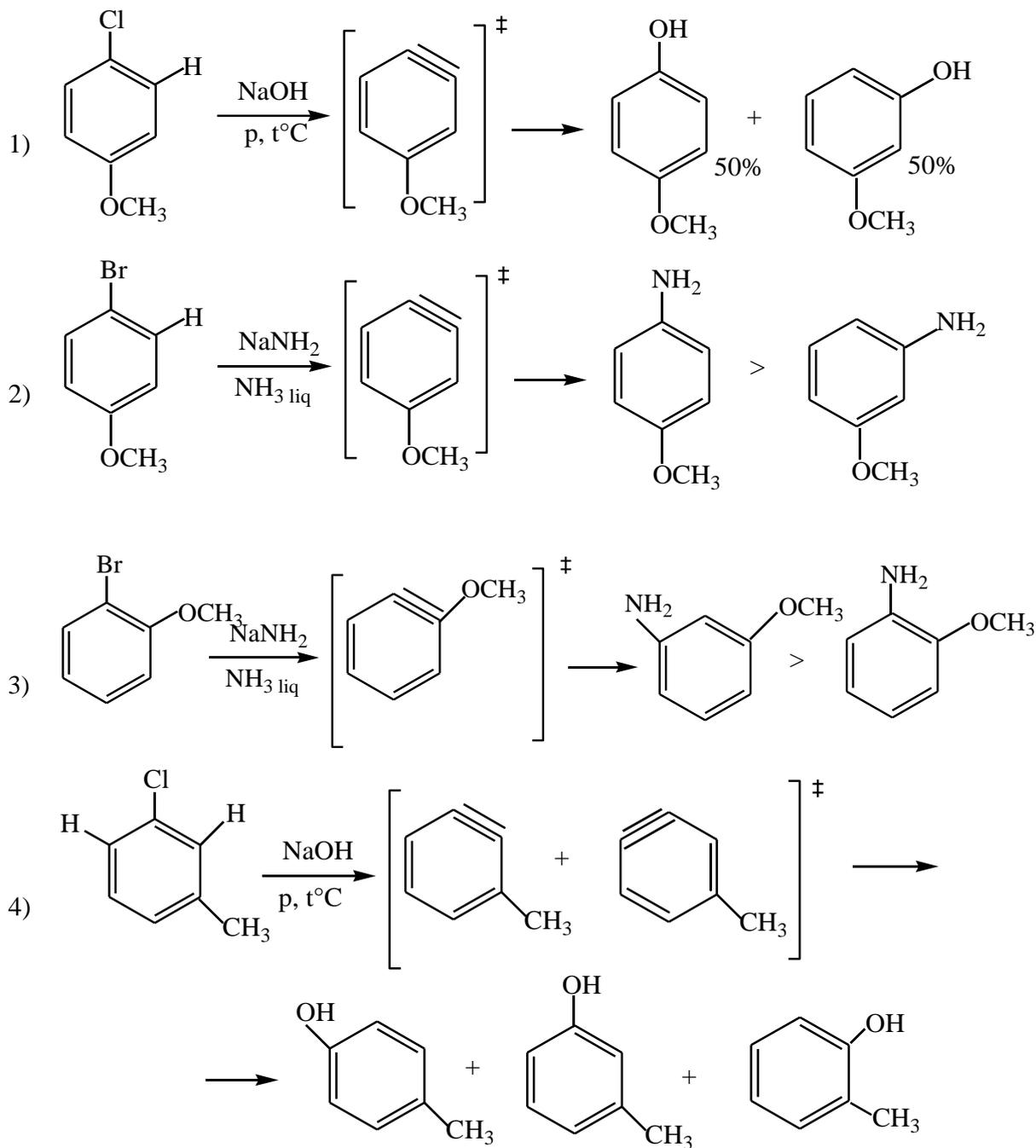
### B1. Substitution nucléophile aryne ( $\text{S}_{\text{N}}^{\text{aryne}}$ )



Tous ces produits sont formés par un mécanisme *élimination-addition*, étudié sur la synthèse du phénol de Dow. Après avoir marqué au  $^{14}\text{C}$  le centre C-1 du substrat, il a été trouvé dans le phénol obtenu que OH est à 50% sur le  $^{14}\text{C}$  et à 50% sur le C adjacent. Ce résultat se comprend si l'on admet que le chlorobenzène en milieu basique réagit d'abord par une élimination de HCl pour former le *déhydrobenzène* (benzyne) sur lequel NaOH s'additione au niveau de la triple liaison. Cela se produit sans *régiosélectivité*. Le produit d'addition est le 2-hydroxyphényl de sodium, mais ce composé est immédiatement réarrangé en phénate (phénolate) de Na.

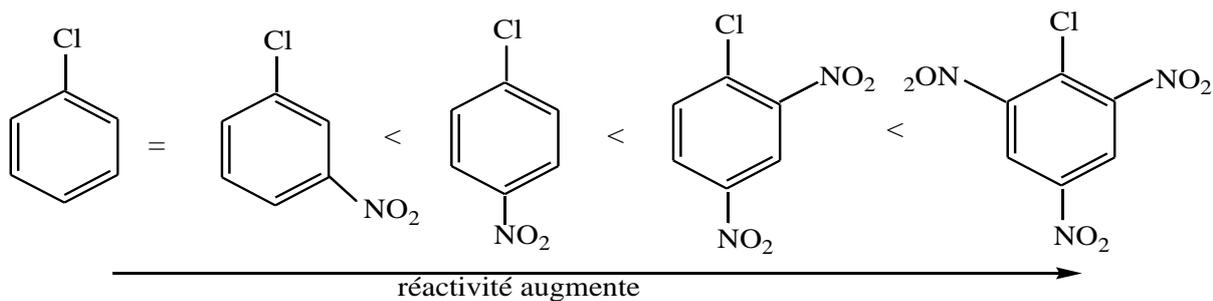


*Exemples :*

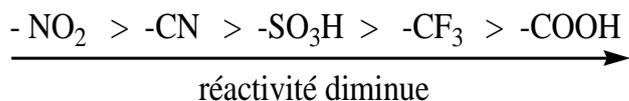
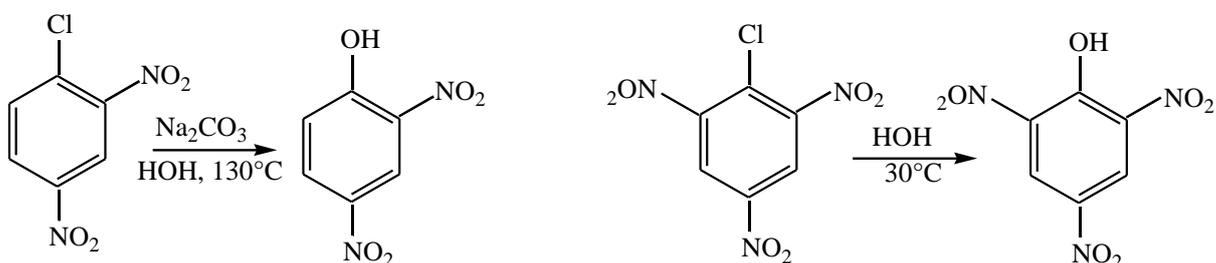


## B2. Substitution nucléophile aromatique (S<sub>N</sub>Ar)

Cette réaction se produit avec les halogénures d'aryle substitués aux positions *o*- ou *p*- par les groupements électro accepteurs (GEA).

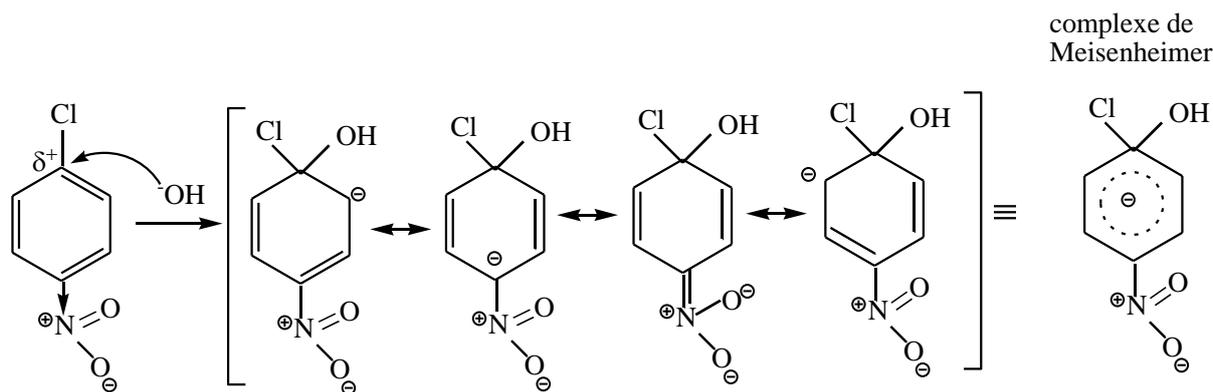


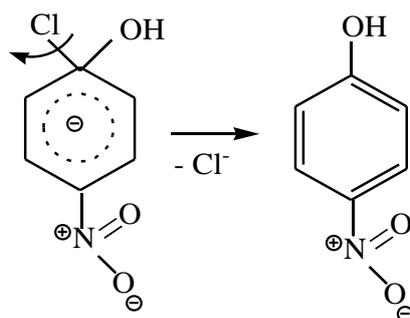
Plus le nombre des GEA est élevé dans le cycle, plus le composé est réactif en  $S_NAr$  ; la réaction est donc conduite dans des conditions moins rigoureuses.



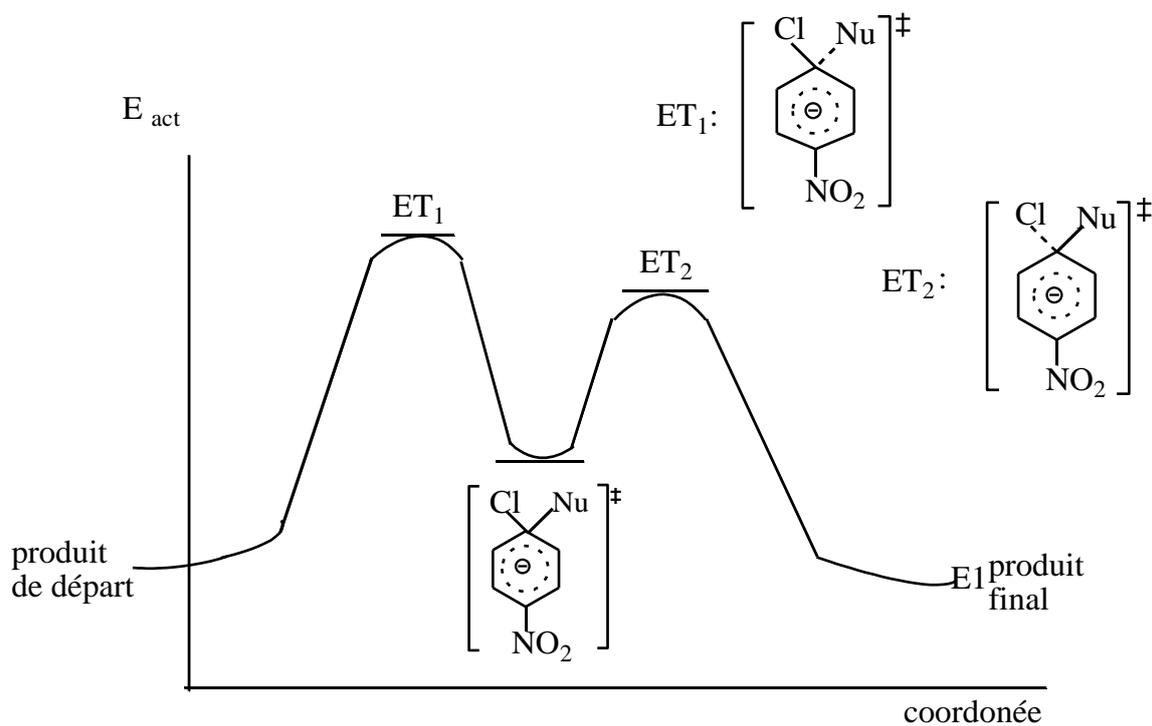
*Mécanisme :*

Contrairement à la réaction *élimination-addition* ( $S_NAr_{aryne}$ ), la  $S_NAr$  est une réaction *d'addition-élimination*

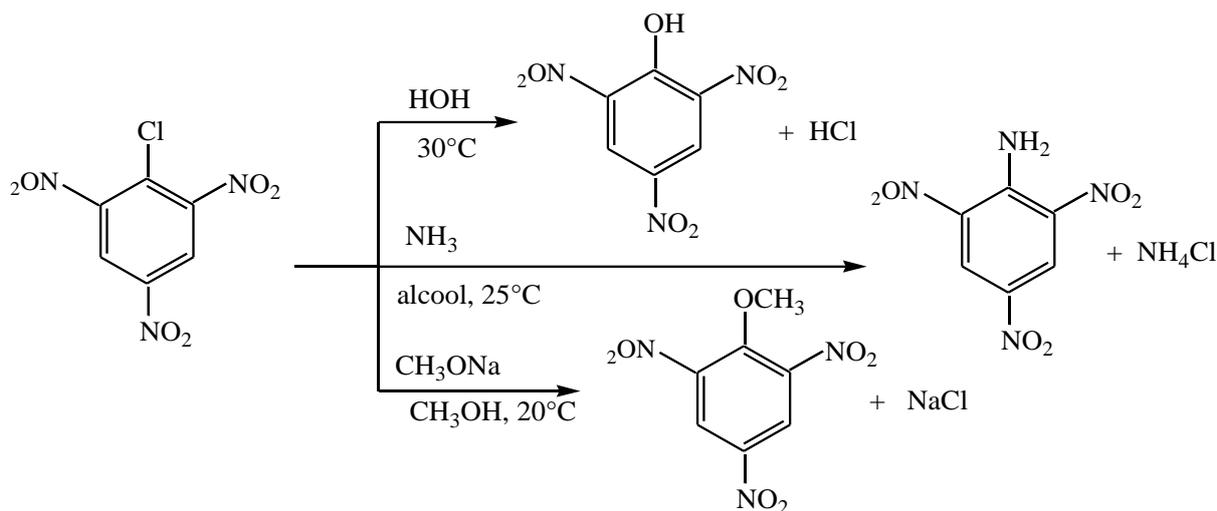




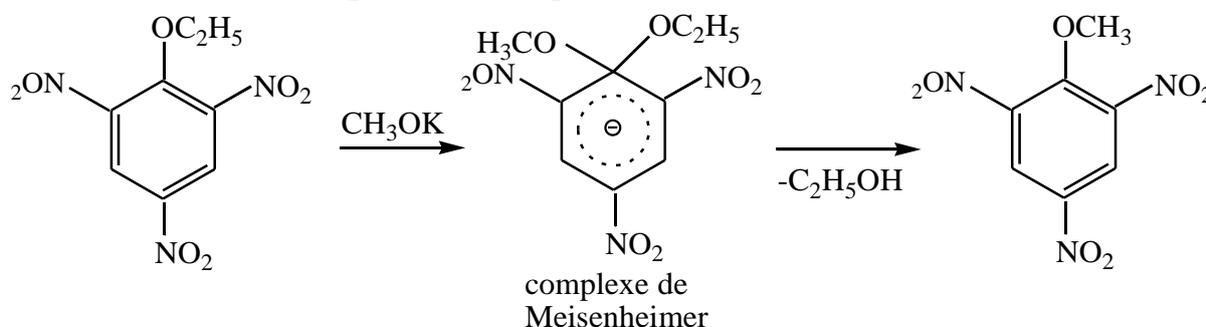
- C'est une réaction d'ordre 2, avec  $v = k[\text{ArCl}][\text{Nu}^-]$
- **Profil énergétique de la  $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$**



Les réactions suivantes montrent que la  $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$  se fait facilement avec un composé comportant 3 GEA, par exemple avec le 2,4,6-trinitrochlorobenzène :



L'intermédiaire réactionnel de la  $S_NAr$  est le complexe de Meisenheimer qui a été obtenu et caractérisé à partir du composé contenant aussi 3 GEA:



## VI.9. Composés organo-élémentaires

Ce sont des composés qui contiennent dans leurs molécules la liaison C-élément (sauf H, O, N, S et Halogénures). Ces liaisons sont polaires, et plus souvent le C est chargé négativement car son électronégativité ( $\chi$ ) est supérieure à celle de l'élément lié avec lui.

### *Electronégativité ( $\chi$ ) des éléments selon Pauling*

I			II			III		IV			V
Li	K	Na	Mg	Ca		B	Al	C	Si	Sn	P
1,09	0,9	0,8	1,2	1,0		2,0	1,5	<b>2,5</b>	1,7	1,7	2,1
Cu	Ag		Zn	Cd	Hg			Ti			
1,9	1,9		1,6	1,7	1,9			1,8			

Les résultats expérimentaux ont permis d'établir une règle empirique : **plus la différence entre  $\chi$  des éléments est grande plus la liaison qui les lie est ionique**. Ainsi, la liaison entre C-Na ( $\chi_C - \chi_{Na} = 2,5 - 0,8 = 1,7$ ) est plus ionique que la liaison entre C et Hg ( $\chi_C - \chi_{Hg} = 2,5 - 1,9 = 0,6$ ).

### Type de liaison et leur % d'ionicté

Type	%	Type	%	Type	%
C–K	51	C–Mg	35	C–Sn	12
C–Na	47	C–Al	22	C–Pb	12
C–Li	33	C–Zn	18	C–Hg	9
C–Ca	33	C–Cd	15		

#### VI.9.1. Composés organométalliques (COM)

Ce sont des composés qui contiennent dans leurs molécules la liaison C–Me.

##### A. Classification

- 1) COM propres (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Na, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Zn-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)
- 2) COM mixtes (CH<sub>3</sub>-MgCl, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-HgCl)
- 3) COM symétriques (CH<sub>3</sub>MgCH<sub>3</sub>)

##### B. Structure

Selon les types de liaisons, il existe 3 groupes des COM:

- 1) Les COM à liaison ionique avec ( $\Delta\chi=1,5 - 1,7$ ) très réactifs.

*Exemple : CH<sub>3</sub>Me (Na, K, Ru, Ca)*

- 2) Les COM à liaison covalente polaire réactifs.

*Exemple : CH<sub>3</sub>MeCl (Me= Mg, Li, Ag)*

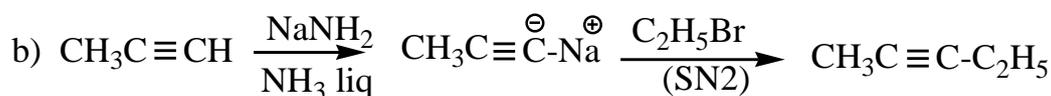
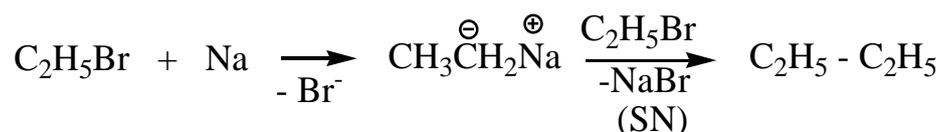
- 3) Les COM à liaison covalente non polaire inactifs.

*Exemple: CH<sub>3</sub>MeCH<sub>3</sub> (Me= Zn, Hg, Pb)*

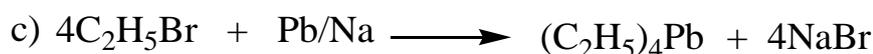
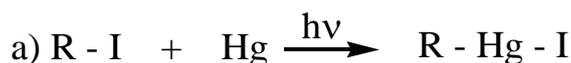
##### B. Méthodes d'obtention

###### • COM de haute réactivité

a) Réaction de Würtz



###### • COM inactifs



- **COM covalents** polaires qui intéressent beaucoup les chimistes organiciens, c'est pourquoi nous les prêterons plus d'attention.

## VI.9.2. Organomagnésiens mixtes ou réactifs de GRIGNARD

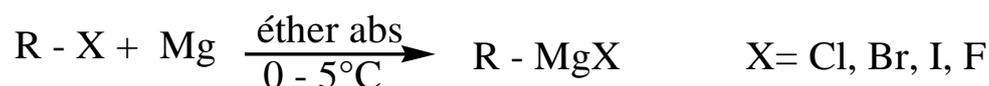
Pour la première fois, les organomagnésiens ont été obtenus en 1900 par le chimiste français Victor Grignard, à son honneur on les a nommés *réactifs de Grignard*. Il reçut le prix Nobel de chimie en 1912.

Ces réactifs ont permis de faire progresser considérablement la chimie organique.

### VI.9.1.1. Préparation

Des organomagnésiens ont pour formule générale **R-Mg-X** et n'existent pas à l'état naturel car ils sont des espèces très réactives ; doivent être générés et utilisés dans un milieu ne contenant pas d'eau, c'est-à-dire anhydre. En effet, H<sub>2</sub>O détruit le magnésien par réaction acido-basique.

Une méthode employée pour préparer les organomagnésiens repose sur une réaction suivante :

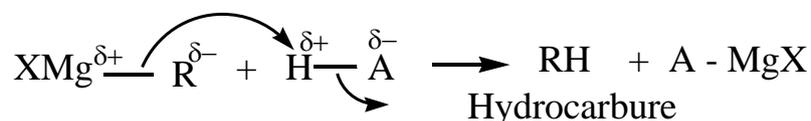


*Remarque : La réaction peut être activée par ajout de I<sub>2</sub>!!!!*

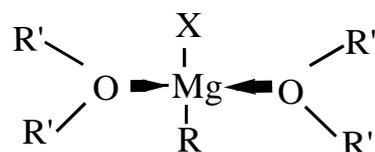
Comme solvant anhydre, l'on utilise de l'éther (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) fraîchement distillé (éther+Na+benzophénone = solution bleue), signe que l'éther qui se distille est anhydre). Il y a deux raisons d'utilisation de ce solvant :

1. Le solvant à utiliser ne doit pas contenir de **H<sup>+</sup>** susceptibles de réagir avec le magnésien et donc le détruire.

*C'est pourquoi ne jamais employer des solvants protiques comme H<sub>2</sub>O, HX (hydracides), ROH (alcools), RCO<sub>2</sub>H (acides carboxyliques), RC≡CH (alcynes vrais), NH<sub>3</sub> (ammoniac), RNH<sub>2</sub> (amines primaires).*



2. L'éther complexe le Mg le rendant ainsi plus stable. En effet, la liaison C-Mg est à la fois ionique et covalente, il en résulte un équilibre dit "**équilibre de Schlenk**" :



On utilise plus souvent l'éther ordinaire: Et - O - Et



### VI.9.1.2. Nomenclature

Un organomagnésien est nommé en désignant d'abord le nom de l'halogène suivi d'alkyle + magnésium :  $C_2H_5MgI$ - **iodure d'éthylmagnésium** ou bien **iodoéthanemagnésien**.

### VI.9.1.3. Réactivité

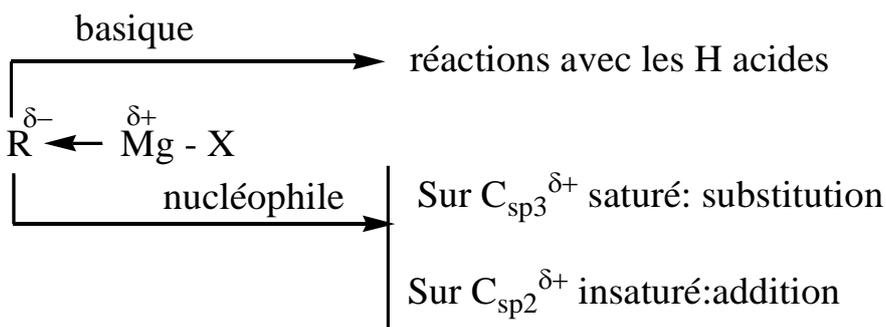
$R^{\delta-}Mg^{\delta+}X$  peut être considéré comme un carbanion.

Les réactions auxquelles il participe, l'organomagnésien subit la rupture hétérolytique de la liaison C-Mg :  $R^- Mg^+ X$ .

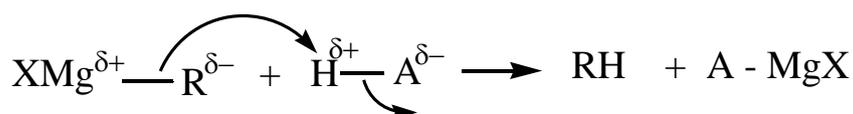
Aussi, les réactions des organomagnésiens peuvent-elles s'interpréter comme des réactions du groupe  $R^-$  qui possède un double caractère :

- *basique* : c'est une base très forte qui réagit avec tous les composés possédant un H labile

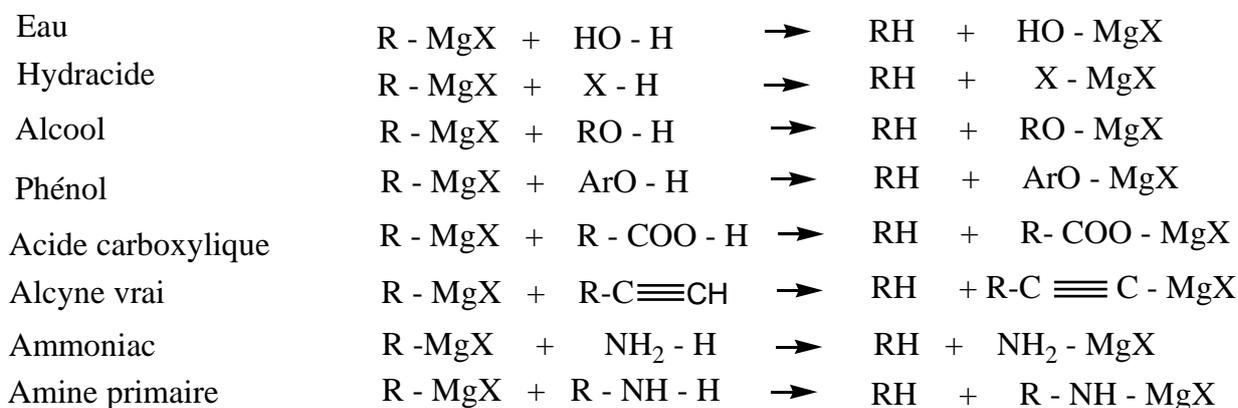
- *nucléophile* : il réagit facilement avec les composés possédant un *carbone déficitaire*. Si ce carbone est saturé, il en résulte une substitution, s'il est insaturé, il en résulte une addition.



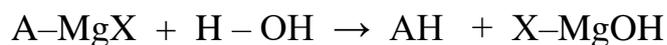
#### VI.9.1.3.1. Réactions avec les composés à H labile



Exemples:



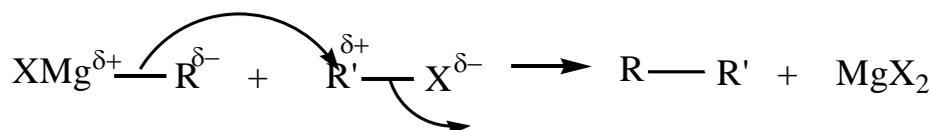
Les composés formés sont facilement hydrolysables, selon la réaction générale :



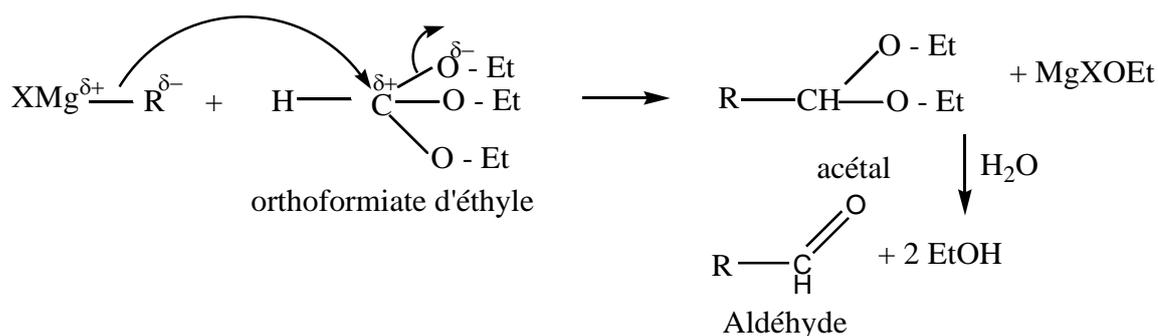
La seule de ces réactions qui présente un intérêt est celle des alcynes vrais, car elle donne un nouvel organomagnésien acétylénique, susceptible de donner ultérieurement toutes les réactions de synthèse des organomagnésiens.

### VI.9.1.3.1. Réactions de SN

a) avec les dérivés halogénés

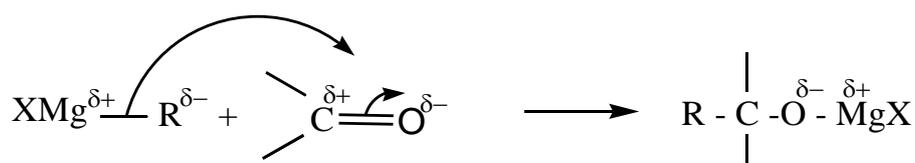


b) avec l'orthoformiate d'éthyle (réaction de Bodroux-Tchitchibabine)

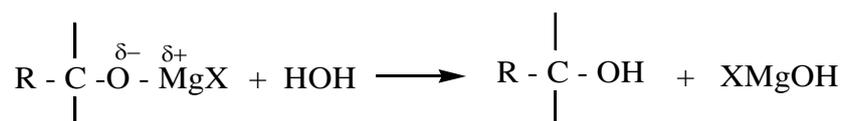


### VI.9.1.3.1. Réactions d'AN

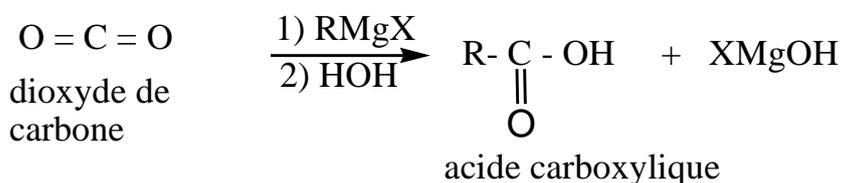
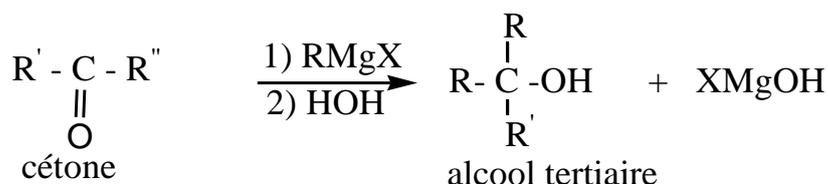
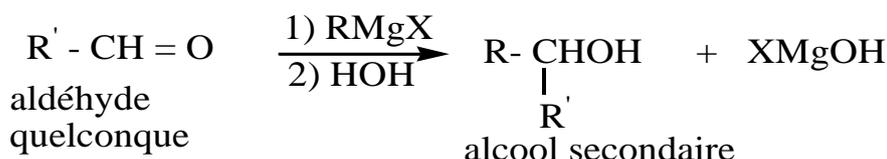
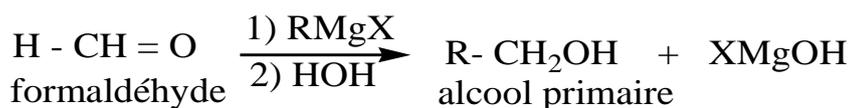
a) sur aldéhydes, cétones et dioxyde de carbone



Il se forme un alcoolate de magnésium dont l'hydrolyse donne naissance à un produit oxygéné:

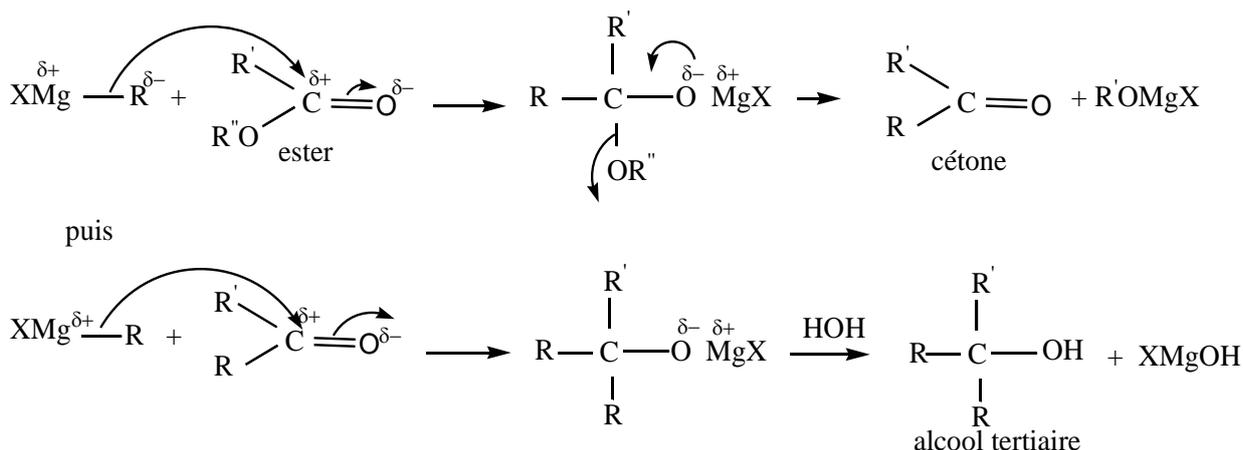


**Exemples:**



**b) sur les esters et chlorures d'acides**

Les **esters**,  $\text{R}-\text{COOR}'$  réagissent d'abord normalement par leur groupe carbonyle, comme les aldéhydes ou les cétones. Mais cette première étape d'addition est immédiatement suivie d'une seconde, au cours de laquelle s'élimine spontanément une molécule d'alcoolate de magnésium ( $\text{ROMgX}$ ) ; et il se forme une cétone. Celle-ci réagit alors à son tour avec l'organomagnésien, pour donner dans une troisième étape, un alcool tertiaire :



Les **chlorures d'acides** ( $\text{RCOCl}$ ) ou **anhydrides d'acides** ( $\text{RCO-O-CO-R}$ ) réagissent de la même façon que les esters ;  $\text{Cl}$  et  $\text{RCO}$  jouent le même rôle que le groupe  $\text{R}''\text{O}$  de ceux-ci. Il se forme donc d'abord une cétone, à la suite de l'addition-élimination détaillée ci-dessous :



## Chapitre VII. ALCOOLS

Un alcool est une substance organique dont l'un des  $Csp^3$  porte un OH (**fonction hydroxyle ou bien alcool**) de formule générale  $R - OH$ .

### VII.1. Classification

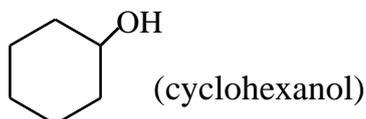
- **Selon le nombre de OH**

- Monoatomique -  $CH_3CH_2-OH$  (éthanol)
- Diatomique -  $HO-CH_2-CH_2-OH$  (éthylèneglycol)
- Triatomique -  $HO-CH_2-CH(OH)-CH_2-OH$  (glycérine ou glycérol)

-

- **Selon le caractère du radical**

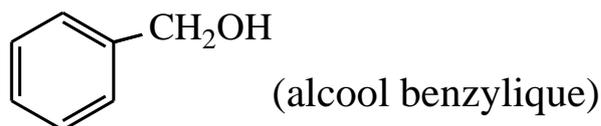
- Alcool saturé  $CH_3CH_2CH_2-OH$  (propan-1-ol)



- Alcool insaturé  $CH_2=CH-OH$  (alcool vinylique ou éno)

$CH_2=CH-CH_2-OH$  (alcool allylique)

$CH\equiv C-CH_2-OH$  (alcool propargylique)



- **Selon la position de l'OH**

Il existe 3 classes d'alcools :

**primaires** dont OH est porté par un C qui est lié à 2H

**secondaires** dont OH est porté par un C qui est lié à 1H

**tertiaires** dont OH est porté par un C qui n'est lié à aucun H

*Exemple :*

$CH_3OH$   
alcool nullaire

$R_1-CH_2-OH$   
alcools primaires

$R_1-\underset{\substack{| \\ R_2}}{CH}-OH$   
alcools secondaires

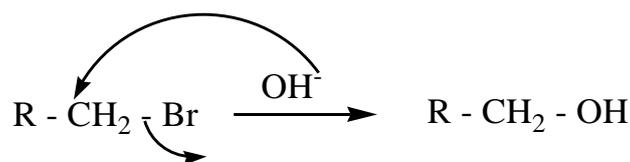
$R_1-\overset{\substack{| \\ R_3}}{\underset{\substack{| \\ R_2}}{C}}-OH$   
alcools tertiaires



c) **Fermentation des sucres** (on utilise des céréales, pomme de terre et d'autres produits contenant les glucides)

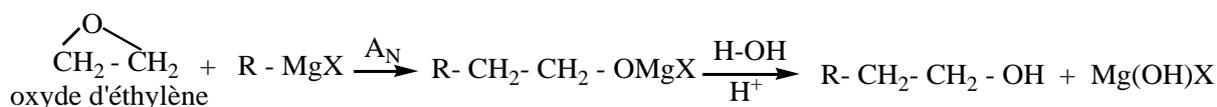
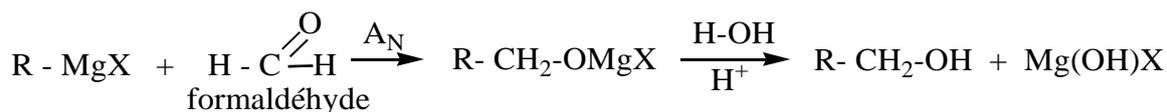


• **La synthèse des alcools à partir d'un dérivé halogéné** par SN. Ici le nucléophile (c'est-à-dire le groupe *entrant*) est OH<sup>-</sup> ; le nucléofuge (c'est-à-dire le groupe qui *part*) est Br (*Voir chapitre « Dérivés halogénés »*).

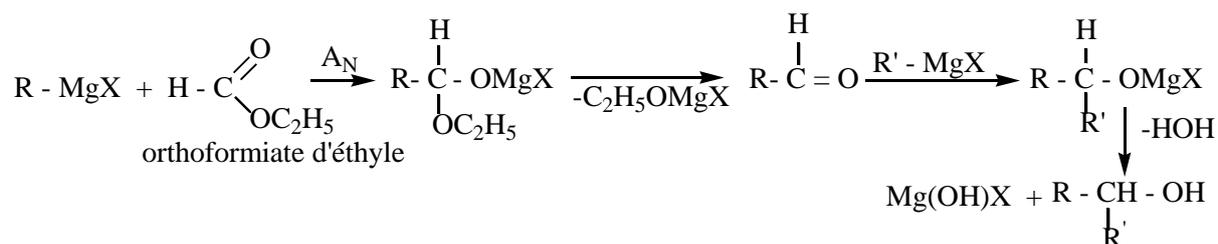
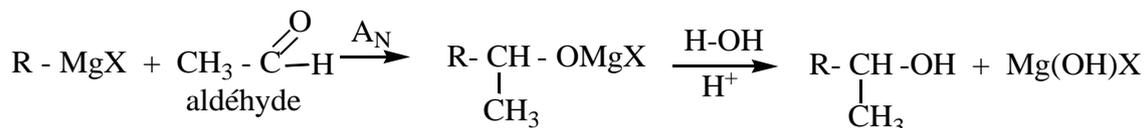


• **Synthèse des alcools à partir des réactifs de Grignard**

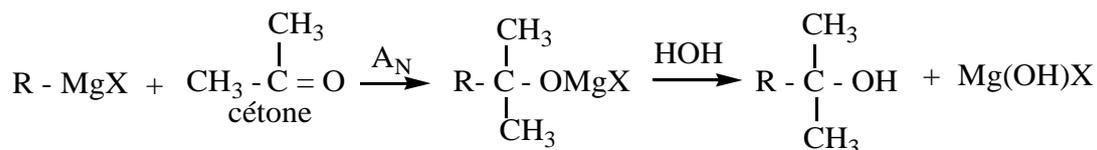
a) Alcools primaires



b) Alcools secondaires

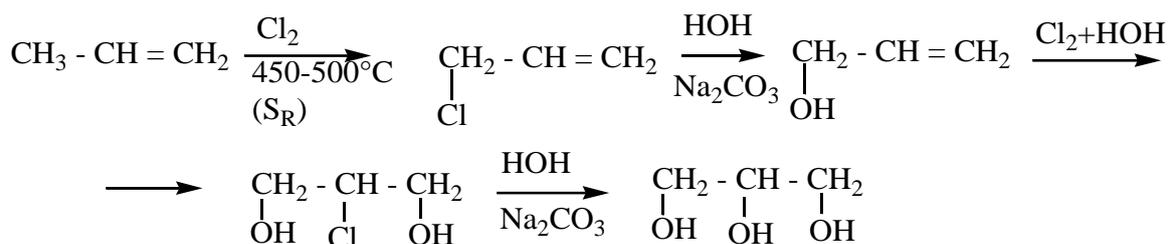


c) Alcools tertiaires





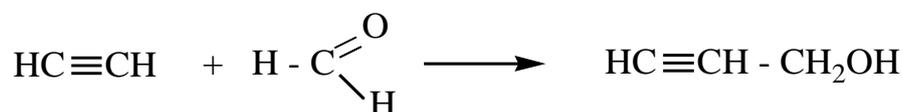
• **Méthode d'obtention de la glycérine**



• **Méthode d'obtention de l'alcool vinylique**



• **Méthode d'obtention de l'alcool propargylique**



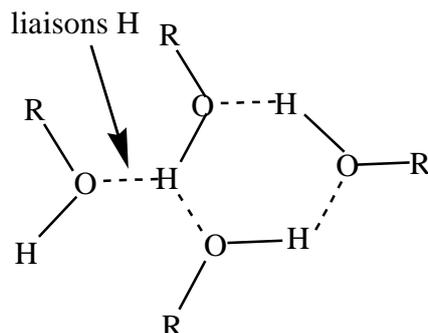
**VII.4. Propriétés physiques, liaison hydrogène**

*Caractéristiques des liaisons :*

	Å	E kkal/mol	$\mu_D$	$R_D$
C–O	1,44	85	1,3	1,54
C–H	0,96	110	1,51	1,33

Les caractéristiques physiques des liaisons C–H, C–O montrent qu'elles sont polaires, donc réactives. Les énergies d'ionisation des alcools indiquent qu'ils sont plus réactifs que de l'eau :  $I_{eV}^1$  (HOH)=12,6 ;  $I_{eV}^1$  (CH<sub>3</sub>OH) =10,8 ;  $I_{eV}^1$  (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) =10,5.

Les alcools ont des  $T_{eb}$  plus élevées que les alcanes correspondants, pourquoi? Toute l'explication réside dans la présence des **liaisons hydrogènes**. En effet pour avoir une ébullition, il faut apporter l'énergie nécessaire pour que le composé passe de l'état liquide à l'état gazeux.

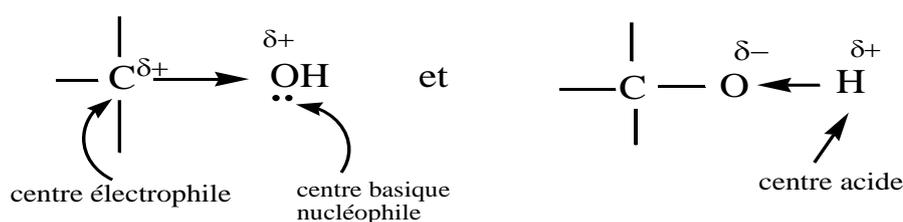


Mais dans le calcul de cette énergie, il faut aussi compter l'énergie nécessaire pour rompre les liaisons hydrogènes, l'énergie d'une telle liaison est de 5 à 6 kcal/mol (beaucoup moins que pour une liaison O-H covalente dont l'énergie est de 104 kcal/mol). Notons que dans les alcanes, halogénoalcanes, ainsi que dans les éthers, ces liaisons n'existent pas et donc les points d'ébullition sont moins élevés. Ici les liaisons H sont représentées en ligne pointillée.

Les premiers termes des alcools sont solubles dans l'eau, grâce à l'établissement de liaisons H mixtes, entre les groupes OH de molécules d'alcool et de H de l'eau. Mais cette solubilité baisse à mesure que la masse moléculaire augmente, car la partie hydrocarbonée de la molécule prend de plus en plus d'importance par rapport au groupe fonctionnel.

## VII.5. Réactivité des alcools

Deux caractéristiques du groupement fonctionnel des alcools déterminent leur réactivité : *la polarisation des liaisons C–O et C–H*, due à la forte électronégativité de l'oxygène, et la présence sur ce dernier de *deux doublets libres* :



Donc,

- en *milieu basique*, les alcools peuvent être déprotonés par rupture de la liaison O-H ;

- en *milieu acide* les alcools peuvent être protonés sur le doublet électronique libre de O et puis subir la rupture de liaison C–O ;

- avec les **Nu<sup>-</sup> (B<sup>-</sup>)** ils vont réagir, comme les dérivés halogénés selon les mêmes réactions SN1, SN2, E1, E2.

### VII.5.1. Propriétés acido-basiques des alcools

Les alcools sont des composés amphotères, c'est-à-dire qu'ils sont à la fois acide et base. Selon les conditions, les alcools peuvent réagir avec :

- **les bases**

Dans le cas de la déprotonation, l'alcool se transforme en sa base conjuguée, l'alcoolate, qui peut jouer le rôle de Nu<sup>-</sup> dans des réactions de SN :



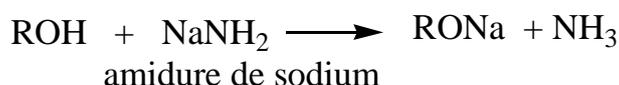
ou qui peut se comporter comme une base et déprotone divers composés organiques :



Les réactions avec NaOH en solution aqueuse sont toujours incomplètes puisque la base RO<sup>-</sup> est plus forte que la base OH<sup>-</sup> :



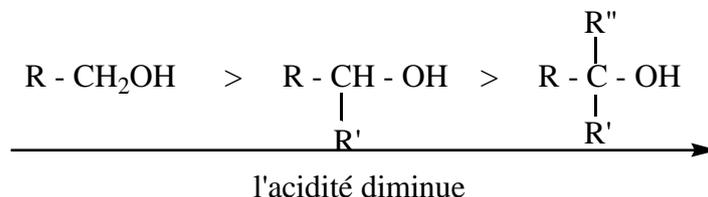
Pour former effectivement les alcoolates, il faut employer des bases plus fortes que RO<sup>-</sup>, comme NaNH<sub>2</sub>.



Les alcoolates peuvent également être obtenus par action d'un métal (Na, K) sur un alcool.



La réaction des alcools avec **Na** sert de test de leur acidité donc de leur classification. Plus le volume de H<sub>2</sub> dégagé est important plus la réaction est rapide et plus l'alcool est acide.



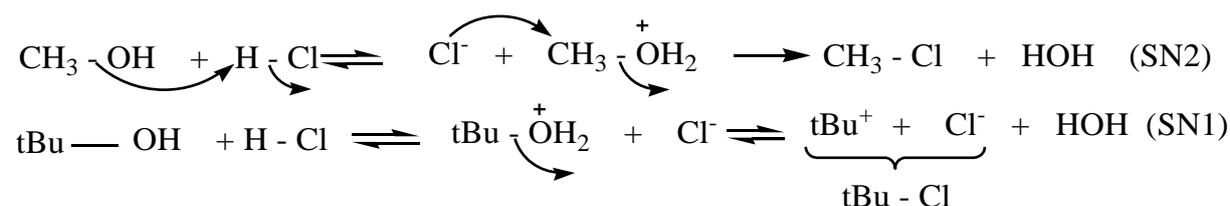
L'acidité des alcools dépend la polarisation de la liaison O-H et de la stabilité de l'alkoxy-anion ou alcoolate (RO<sup>-</sup>) (base conjugué).

#### • les acides

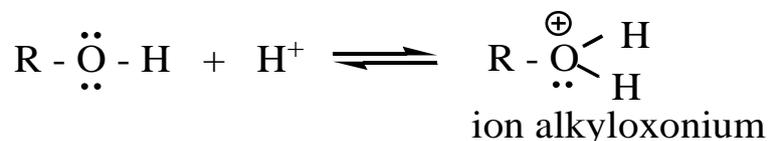
Il s'agit de réactions de substitution, correspondant au bilan général :



Les hydracides HX réagissent avec les alcools pour donner des dérivés halogénés:



Dans le cas de la protonation, on forme un ion alkyloxonium qui conduira à un carbocation qui pourra subir un réarrangement de façon à donner le carbocation le plus stable.



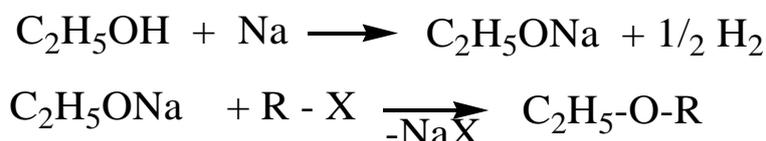
Le pKa de ROH est égal à 2, donc l'alcool est une base faible et son acide conjugué, l'ion alkyloxonium est un acide fort.

### VII.5.2. Caractère nucléophile des alcools

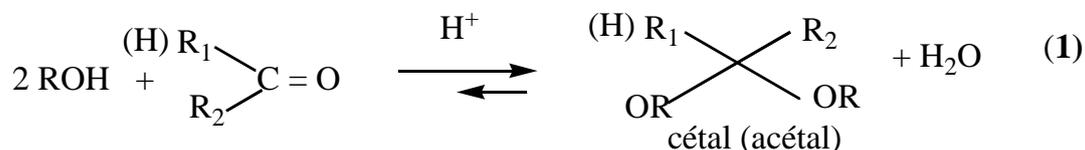
L'alcool est un Nu<sup>-</sup> qui réagit sur des atomes de C électrophiles des dérivés carbonyles (1) ou les dérivés d'acides carboxyliques (2) pour créer des liaisons C-O.

#### VII.5.2.1. Réaction de Williamson

Cette synthèse permet de préparer des éthers oxydes par des réactions de SN : c'est une O-alkylation. En général, le mécanisme de cette réaction est une SN<sub>2</sub>. L'agent de déprotonation de l'alcool peut être un métal alcalin (Na) ou une base forte.

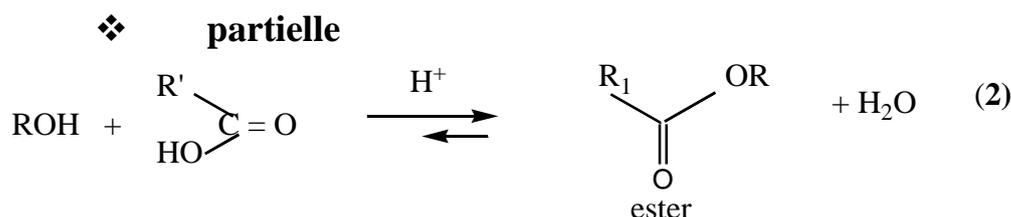


#### VII.5.2.2. Acétalisation, cétylisation

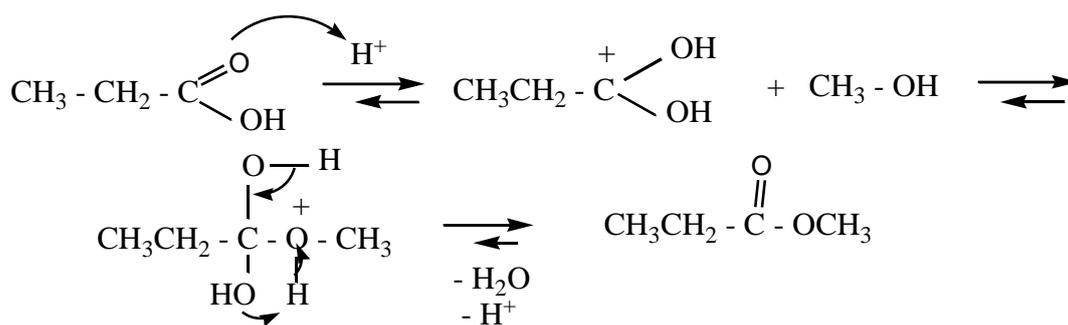


(Mécanisme voir dans le ch. Composés carbonyles)

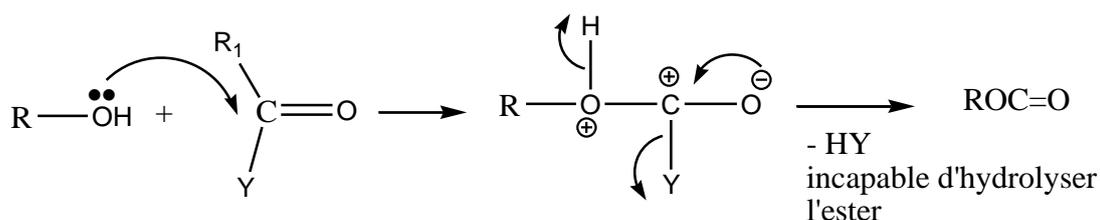
#### VII.5.2.3. Estérification



*Mécanisme :*



❖ **Totale**

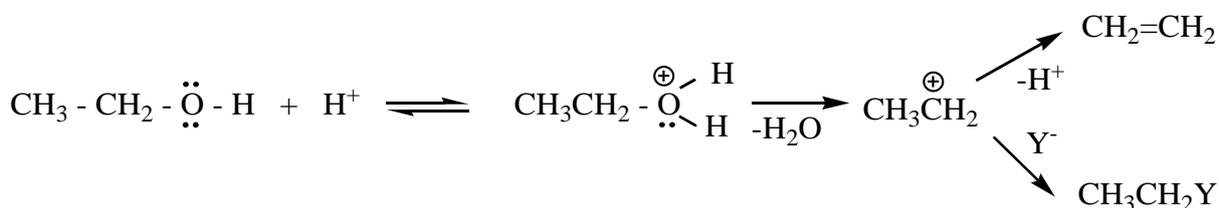


Y = Halogènes (Halogénures d'acides)

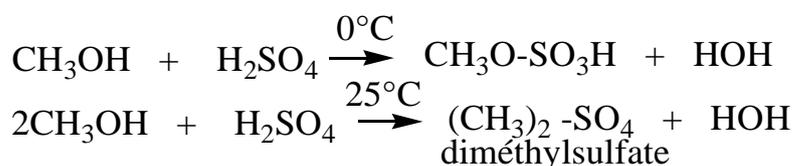
= OCOR<sub>2</sub> (anhydrides d'acide)

### VII.5.3. Caractère basique des alcools

L'alcool a des propriétés basiques et peut être protoné pour donner, après déshydratation, un carbocation qui évolue soit par E en alcène soit par SN en dérivé substitué :



#### VII.5.3.1. Obtention d'éthers des acides minéraux

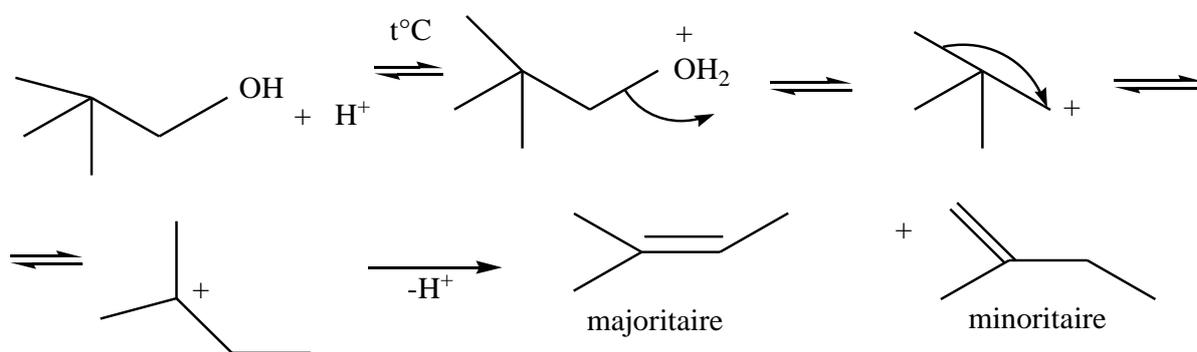


#### VII.5.3.2. Déshydratation des alcools : Elimination

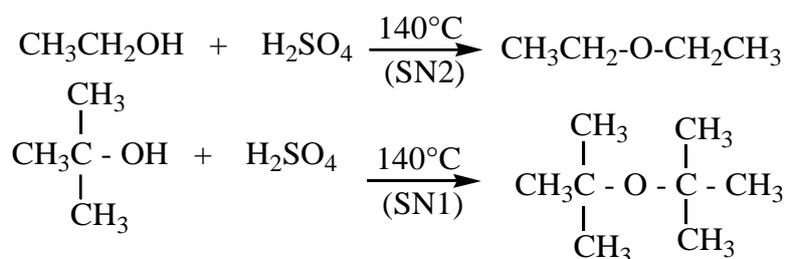
a). Un alcool peut facilement être déshydraté en présence d'acide (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 170°C, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à 160°C ; AlCl<sub>3</sub>, 400°C), si l'alcool est tertiaire ou secondaire c'est une E1, il y aura alors formation d'un carbocation (qui peut se réarranger) et on obtiendra un alcène.

L'alcool primaire se déshydrate selon E2. Si plusieurs alcènes peuvent être formés, la déshydratation est **régiosélective** et la **règle de Zaitsev** s'applique :

l'alcène le plus substitué se forme majoritairement. La formation d'alcène est une **déshydratation intramoléculaire**.

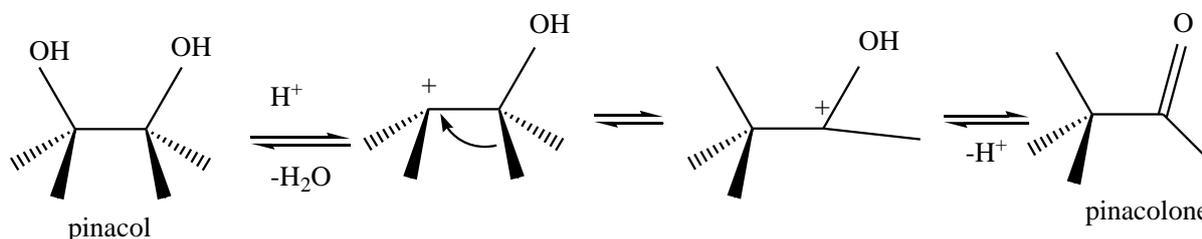


Dans certaines conditions ( $\text{AlCl}_3$ ,  $250^\circ\text{C}$  ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $140^\circ\text{C}$ ) 2 molécules d'alcools peuvent se déshydrater afin de former une fonction éther (SN), on parle alors de déshydratation *intermoléculaire*.



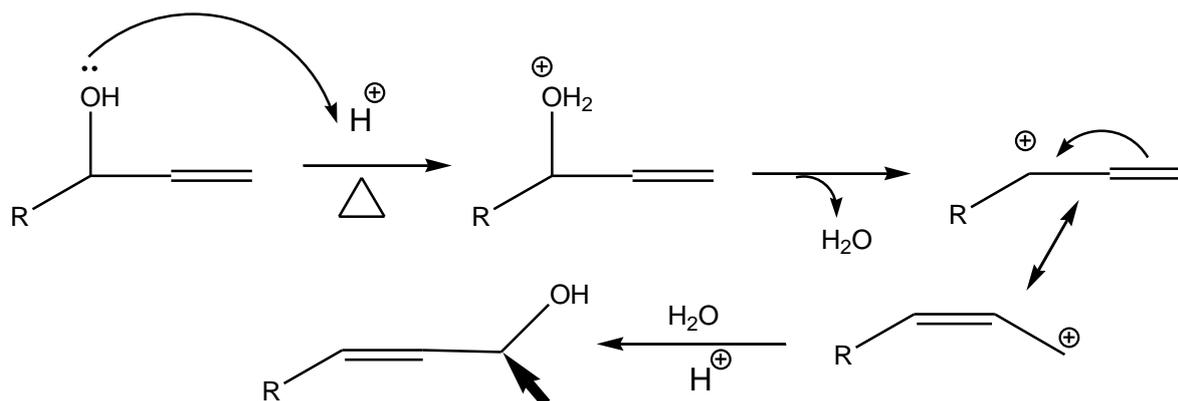
### b). Cas des diols vicinaux : transposition pinacolique

Le carbocation formé se réarrange de façon à être le plus stable possible. En général, l'ordre de migration des groupements est le suivant :  $-\text{Ph} > -\text{R} > -\text{H}$ . Le groupe phényle ayant une bonne aptitude à la migration. Mais de toute façon, migrera le substituant le plus volumineux qui dans tous les cas, formera le carbocation le plus stable.

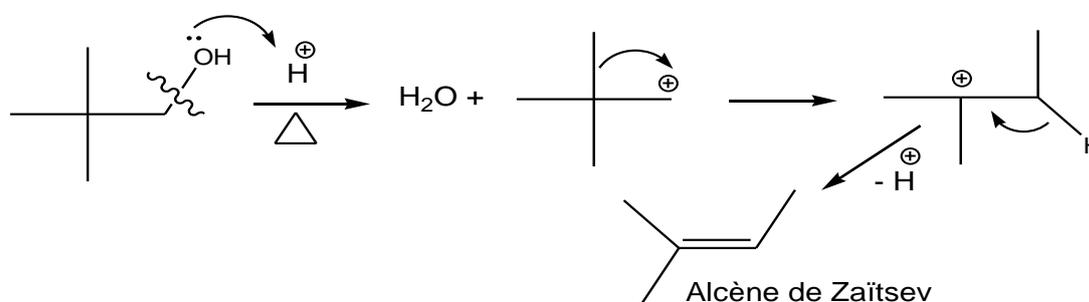


Observer pour la 1<sup>ère</sup> fois sur un pinacol par FITTIG en 1860.

### c). Cas des alcools allyliques : transposition allylique



**d). Cas de l'alcool néopentylique : transposition néopentylique (Wagner-Meerwein)**

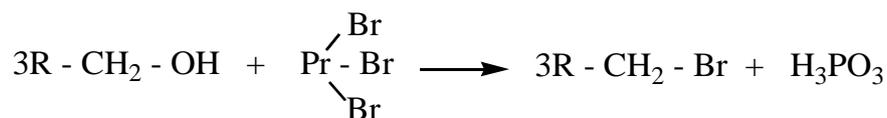


**VII.5.3.3. Halogénéation des alcools : Substitution**

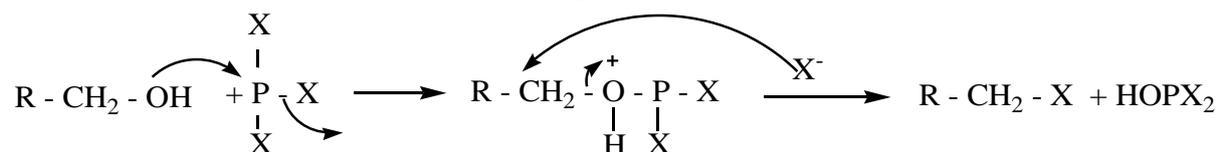
L'halogénéation permet de remplacer OH par un halogène (Cl, Br, I, F).

Les agents d'halogénéation (halogénants) sont :  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{SOCl}_2$ , ... (agents de chloration) ;  $\text{PBr}_3$  (agent de bromation).

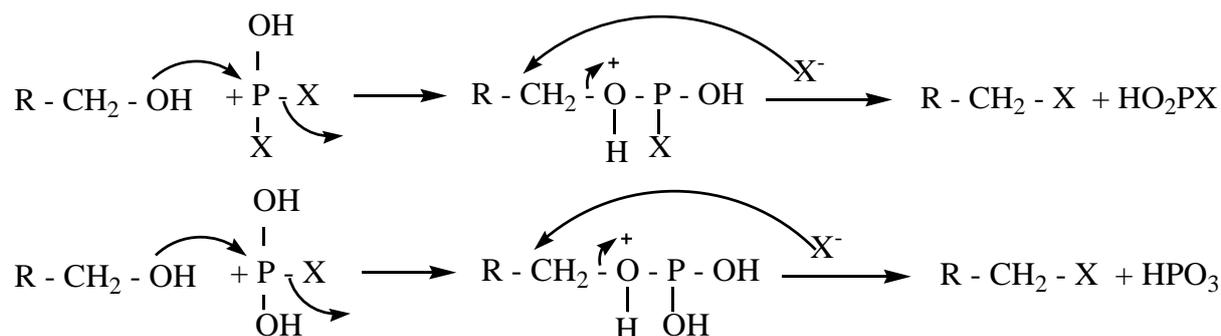
**a) Halogénéation d'alcools par trihalogénure de phosphore**



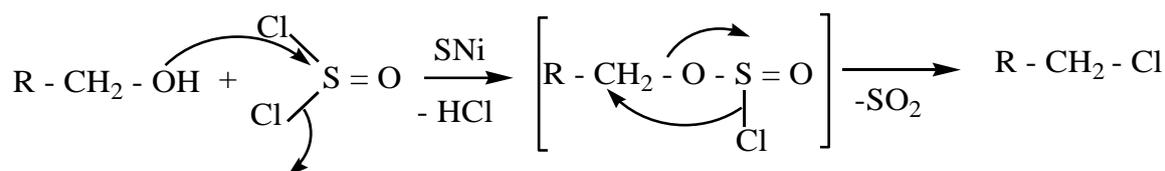
*Mécanisme d'halogénéation par  $\text{PX}_3$*  : c'est un mécanisme en 2 étapes. Dans la seconde étape l'ion  $\text{X}^-$  formé au cours de la première étape agit comme un  $\text{Nu}^-$ , aidé par  $\text{HOPBr}_2$  qui est un excellent groupe partant :



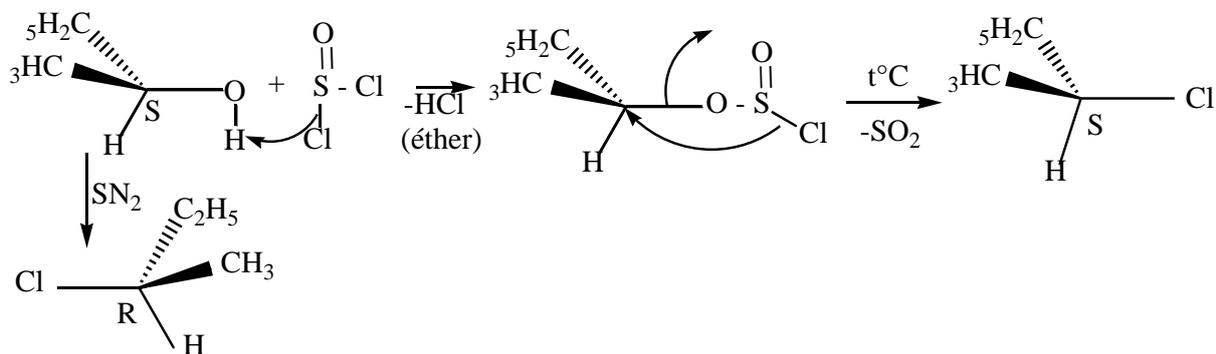
$\text{HOPBr}_2$  réagit à son tour avec la deuxième molécule d'alcool :



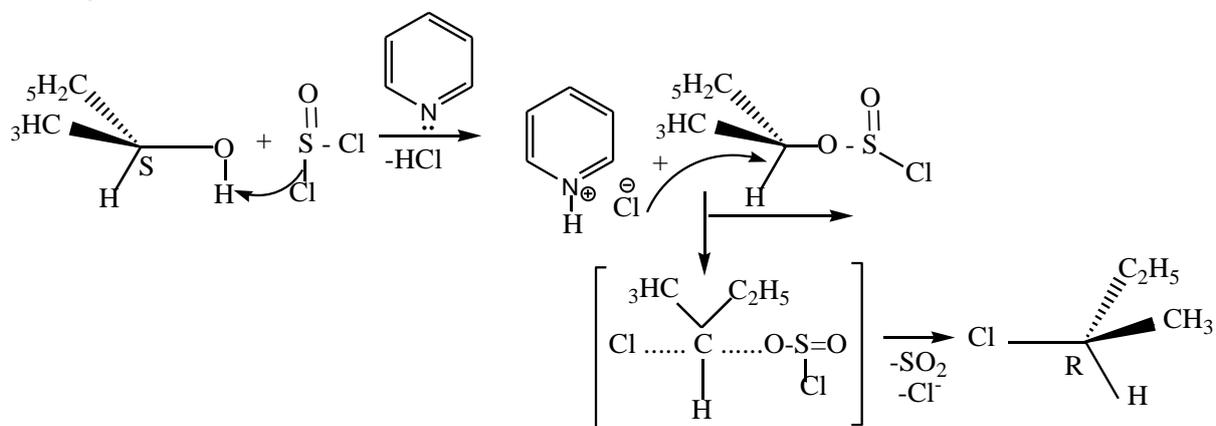
b) Mécanisme d'action de  $\text{SOCl}_2$  :



Exemple de chloration d'un alcool sur un  $\text{C}^*$  : dans le cas d'une  $\text{S}_{\text{N}}2$  classique, on observe une inversion de configuration (attention à l'ordre de priorité pour la détermination de la configuration  $R$  ou  $S$ ). Dans le cas de  $\text{S}_{\text{N}}i$ , on observe une rétention de configuration.



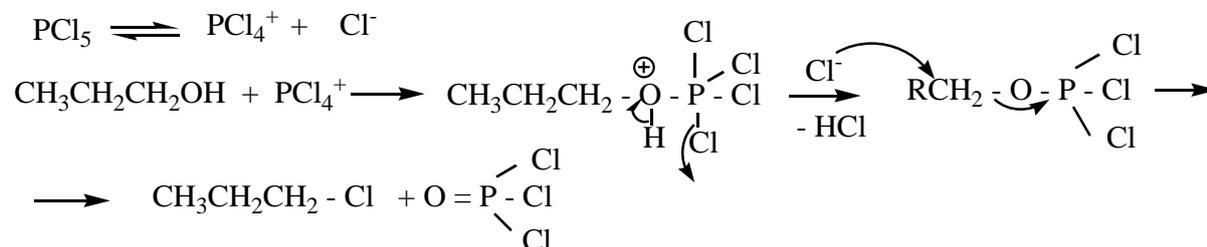
Cette réaction se fait selon  $\text{S}_{\text{N}}2$  dans la *pyridine* avec l'inversion de configuration de l'alcool.



### c) Halogénéation d'alcools par un pentahalogénure de phosphore (SN<sub>2</sub>)



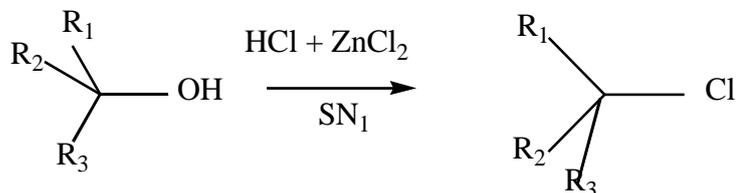
*Mécanisme :*



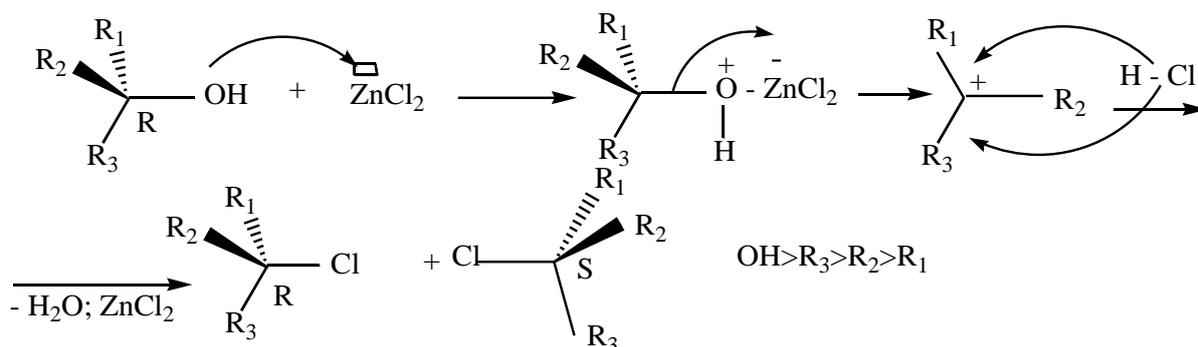
L'alcool ayant un centre asymétrique subit dans cette réaction une inversion de configuration.

#### VII.5.3.4. Halogénéation par le réactif de Lucas (test de Lucas)

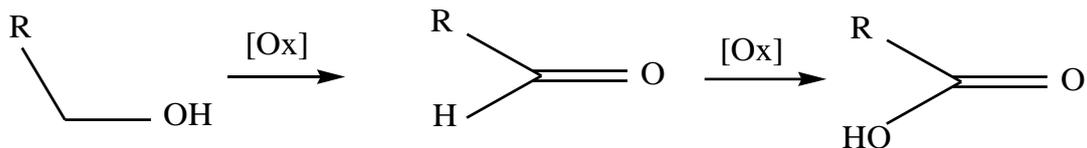
C'est une réaction qui permet d'identifier la classe d'alcool. L'alcool primaire ne réagit pas, le secondaire réagit lentement - la formation d'un halogénure s'observe au bout de 5 min par l'apparition de 2 couches bien distinctes (milieu hétérogène). L'alcool tertiaire réagit instantanément avec formation.



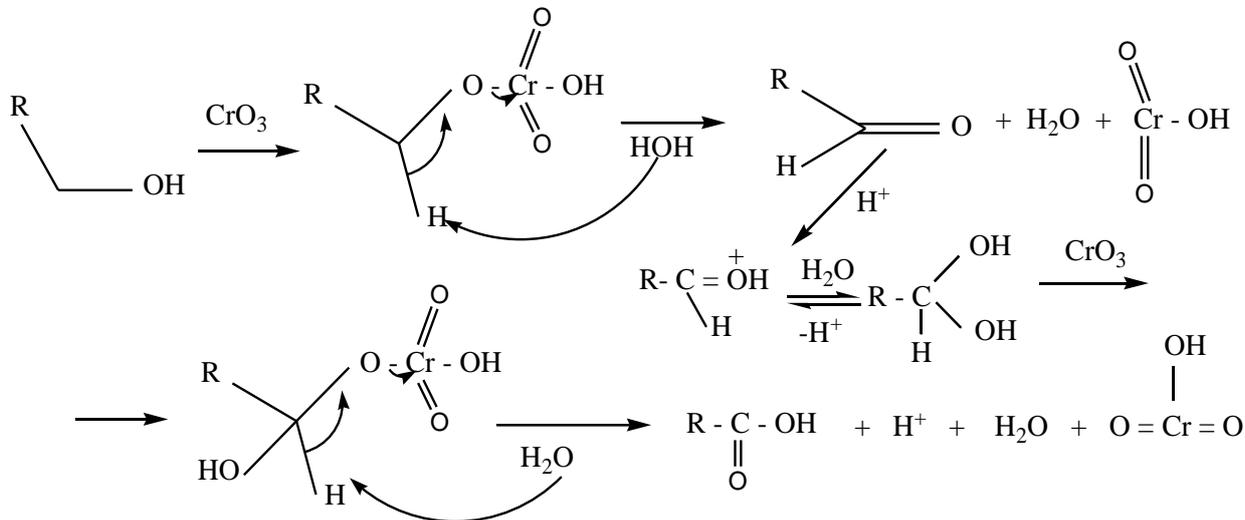
*Mécanisme :*



- Les alcools primaires s'oxydent (conditions de Jones : CrO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Acétone,) en acide carboxylique via l'aldéhyde.



*Mécanisme d'oxydation par le réactif de Jones :*

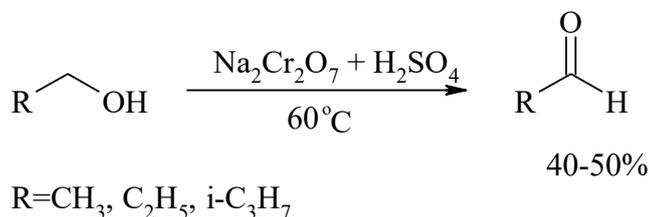


Pour éviter de former l'acide carboxylique, on utilise des conditions opératoires plus douces : réactif de Collins :  $\text{CrO}_3$ , Pyridine ;  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $t^\circ$  ;  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $15\text{-}20^\circ\text{C}$  et  $\text{MnO}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ .

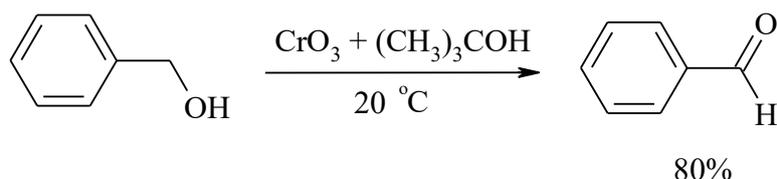
- ✓  $\text{MnO}_2$  est un oxydant spécifique, il oxyde seulement la fonction OH :



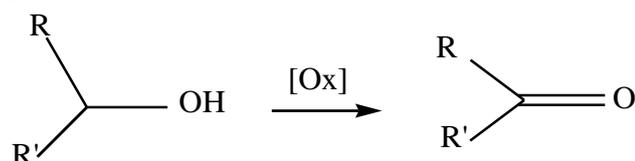
- ✓ Lors de l'oxydation des alcools primaires en aldéhydes avec du dichromate de sodium et d'acide sulfurique, l'aldéhyde formé peuvent être immédiatement éliminée par distillation, car sa température de l'ébullition est généralement plus basse que l'alcool initial.



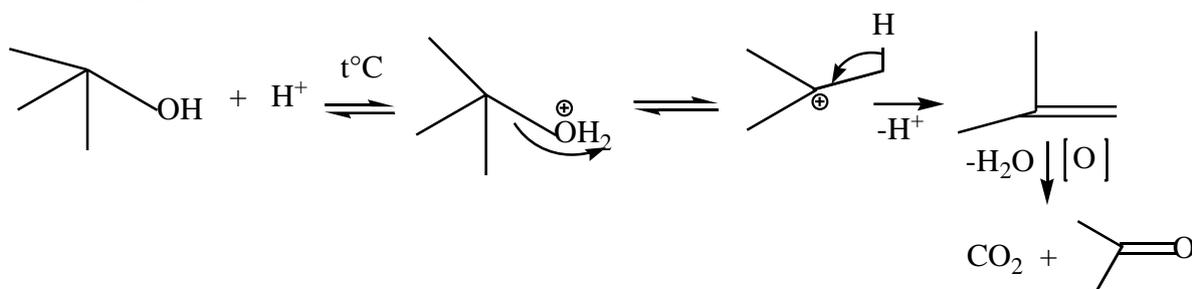
- ✓ Pour l'obtention des aldéhydes de la  $T_{\text{eb}}$  plus élevés, on utilise comme l'oxydant l'ester de t-butyle de l'acide chromique (obtenu à partir de  $\text{CrO}_3$  et de *tert*-butanol):



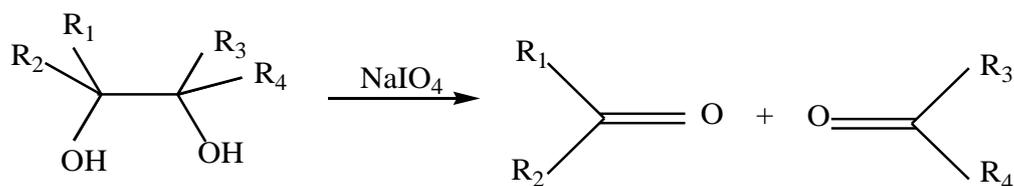
- Dans les (CrO<sub>3</sub>, conditions de Jones H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Acétone) et par des oxydants classiques (KMnO<sub>4</sub>, H<sup>+</sup>/OH<sup>-</sup>, t°C ; K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) **les alcools secondaires** s'oxydent en cétone.



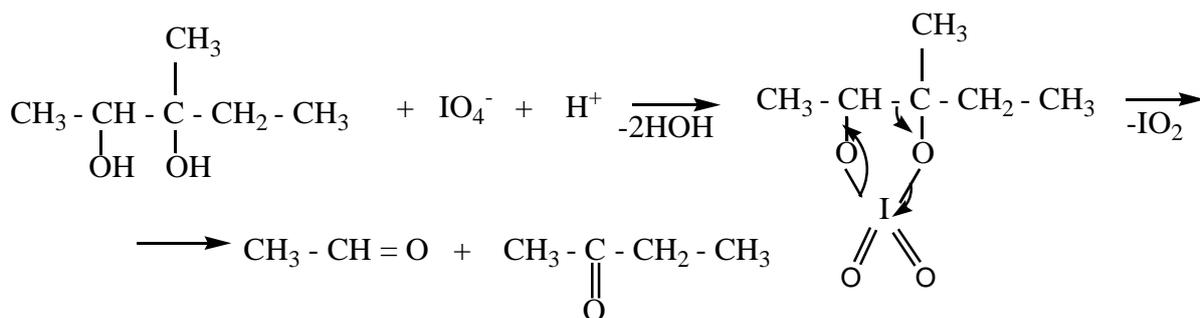
- Les **alcools tertiaires** ne s'oxydent pas mais en milieu acide, ils se déshydratent pour donner naissance aux alcènes qui ultérieurement s'oxydent.



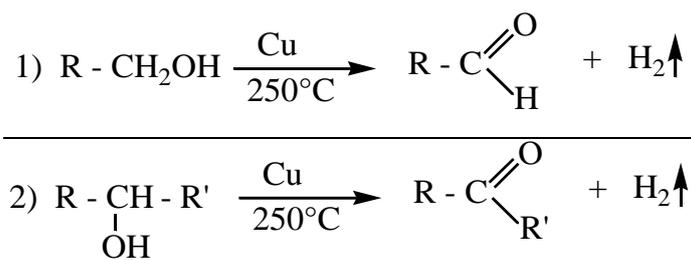
- L'oxydation des **diols vicinaux** par le périodate de sodium (ou l'acide périodique) a pour but de faire une coupure oxydante, c'est-à-dire que la liaison entre les deux fonctions OH se rompt et il se forme 2 composés carbonylés (aldéhyde et/ou cétone et ce, en fonction de la nature des groupements R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>).



*Mécanisme :*



### VII.5.4. Déshydrogénation des alcools



## Chapitre VIII. COMPOSES CARBONYLES

Sous le nom de dérivés carbonylés sont regroupés les aldéhydes et les cétones qui ont le même groupe fonctionnel  $-C=O$ , appelé *groupe carbonyle ou oxo*.

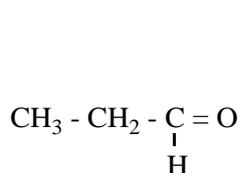


### VIII.1. Nomenclature

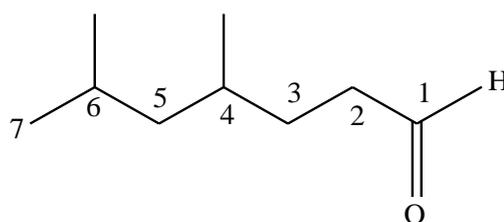
Le nom d'un *aldéhyde acyclique* est formé en ajoutant la terminaison **-al** au nom de la chaîne carbonée principale. Le carbone du groupe  $\text{CH=O}$  porte toujours l'indice numérique 1.

**Groupe principal :**

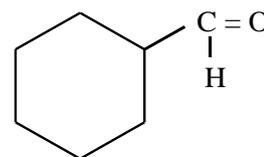
Suffixe = **-al**  
**-carbaldéhyde**



propanal



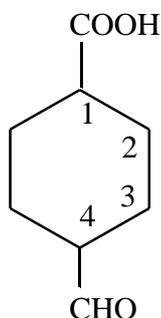
4,6-diméthylheptanal



cyclohexanecarbaldéhyde

Le suffixe **-al** est utilisé lorsque le C du groupe aldéhyde fait partie de la chaîne carbonée de base (chaîne ou cycle principal). Le suffixe **-carbaldéhyde** est utilisé lorsque le C du groupe aldéhyde ne fait pas partie de la chaîne carbonée de base.

**Groupe secondaire :** Préfixe = **formyl-**



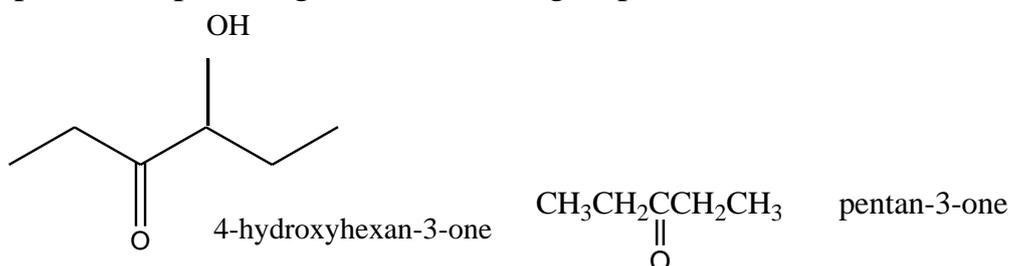
Acide 4-formylcyclohexanecarboxylique

Groupe principal : acide carboxylique  $\Rightarrow$  acide ...carboxylique

Groupe secondaire : aldéhyde  $\Rightarrow$  formyl-

Groupe de base : cyclohexane

Le nom d'une *cétone* se forme en ajoutant la terminaison **-one**, précédée d'un indice de position, à celui de l'hydrocarbure correspondant. La chaîne principale est la plus longue contenant le groupe **C=O**.

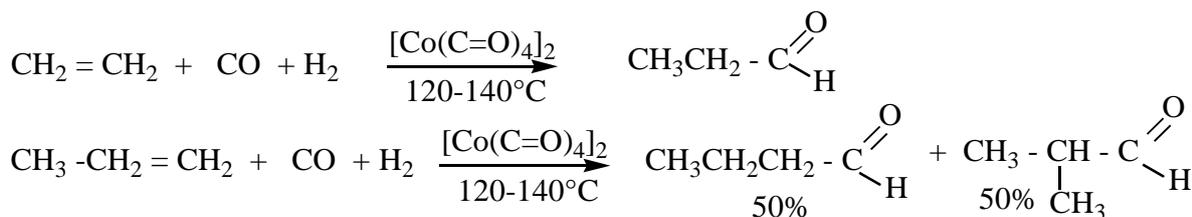


Le préfixe **oxo** est utilisé lorsque le C du groupe cétone ne fait pas partie du groupe de base.

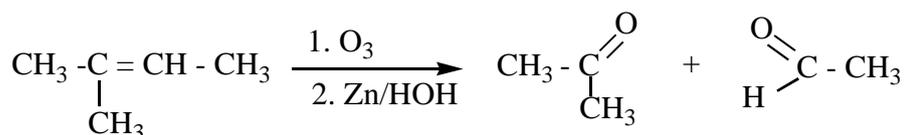


## VIII.2. Préparation

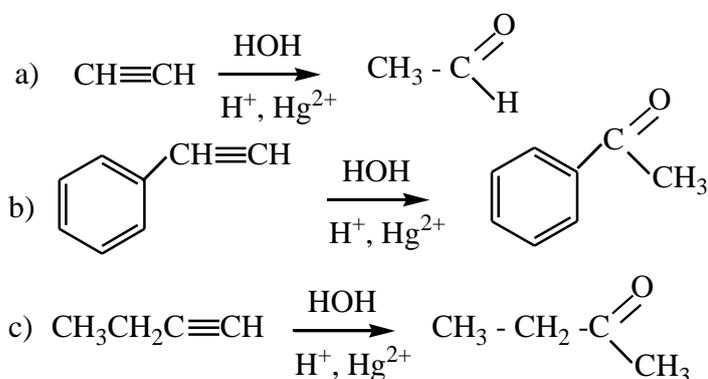
### VIII.2.1. A partir des alcènes et gaz à eau



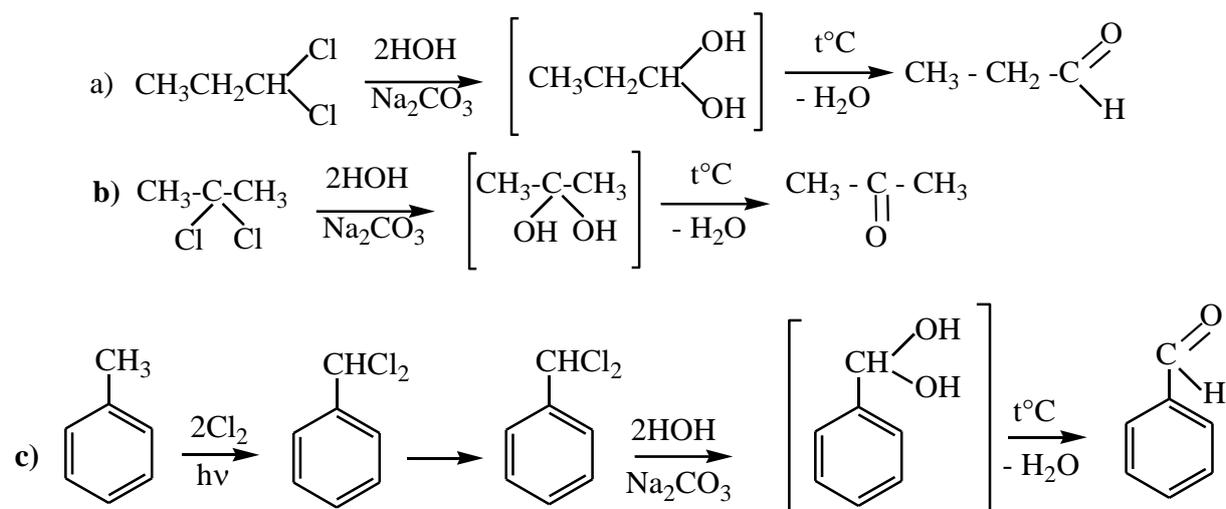
### VIII.2.2. Ozonolyse (voir chap. Alcènes)



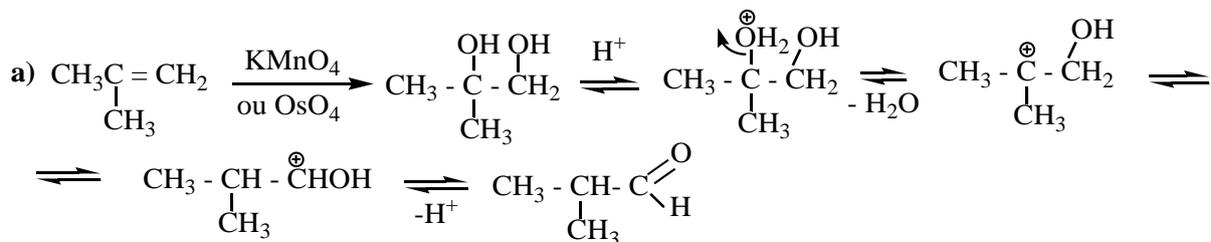
### VIII.2.3. Hydratation d'un alcyne : réaction de Koutchérov (voir chap. Alcynes)



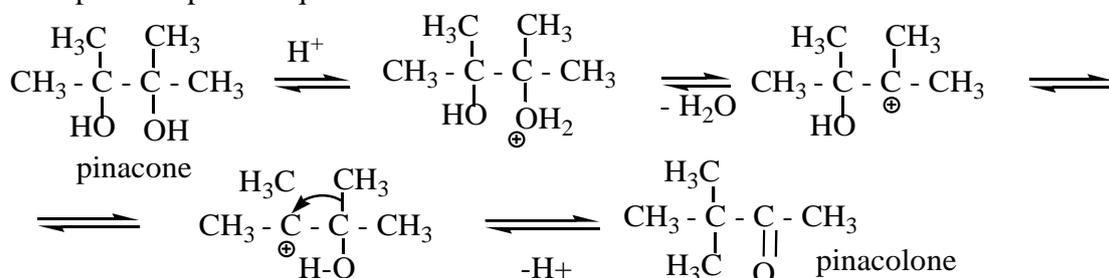
### VIII.2.4. A partir des halogénoalcanes géminés



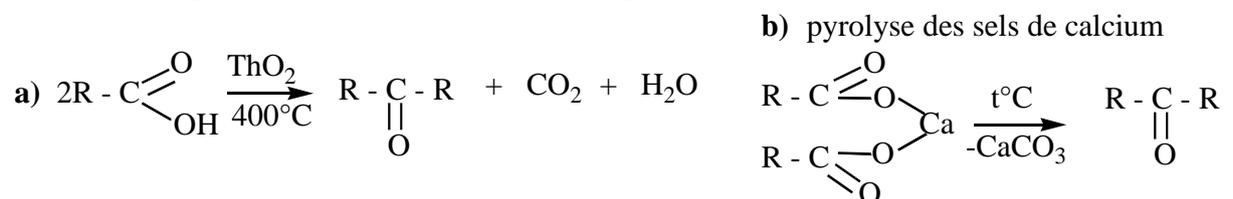
### VIII.2.5. A partir des 1,2-diols



b) transposition pinacolique



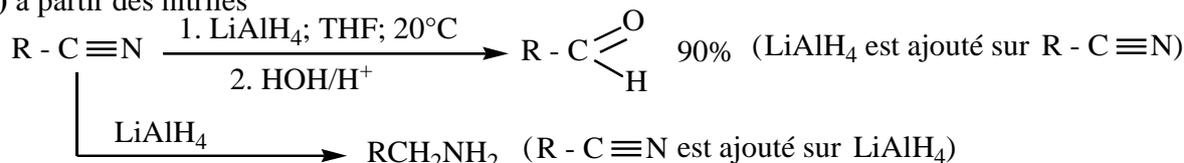
### VIII.2.6. A partir des acides carboxyliques et ses dérivés



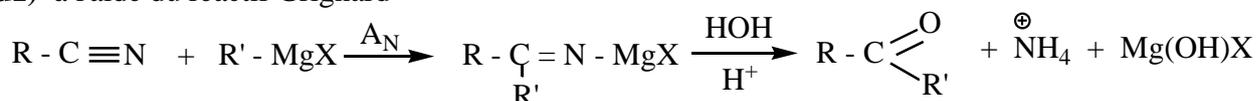
c) à partir des chlorures d'acide selon Rosenmund (1918)



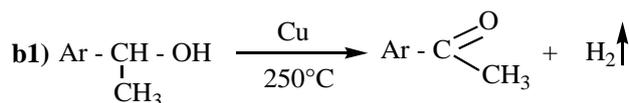
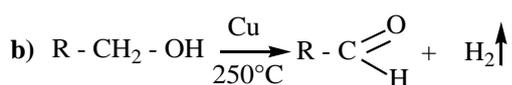
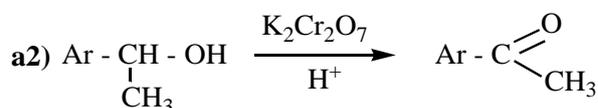
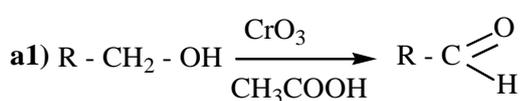
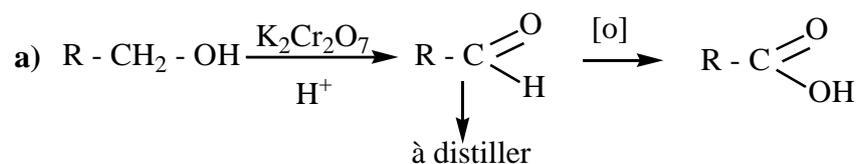
d) à partir des nitriles



d1) à l'aide du réactif Grignard



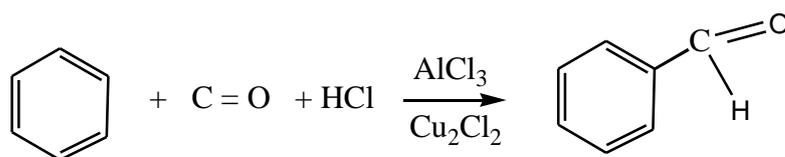
### VIII.2.7. Oxydation des alcools (voir chap. Alcools)



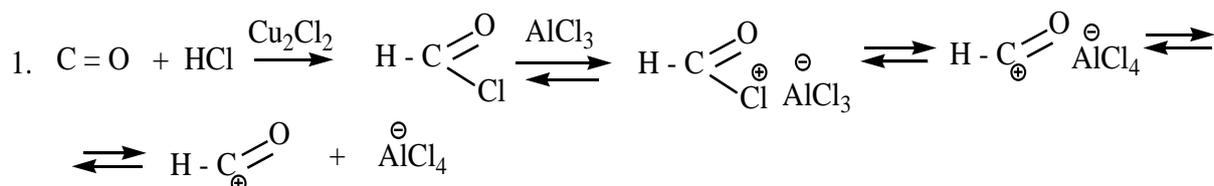
### VIII.2.8. Obtention des composés carbonylés aromatiques

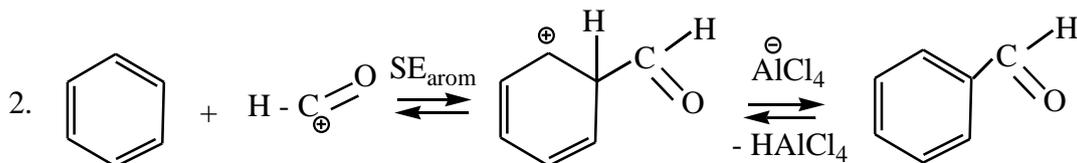
#### VIII.2.8.1. Réaction de Gattermann-Koch (1897)

C'est la formylation des hydrocarbures aromatiques sous l'action de l'oxyde de carbone et du chlorure (ou bromure) d'hydrogène en présence d'acide de Lewis ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{AlI}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ) activé par  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ .



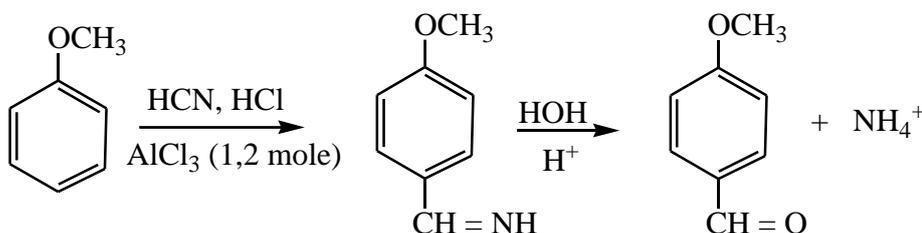
Mécanisme:



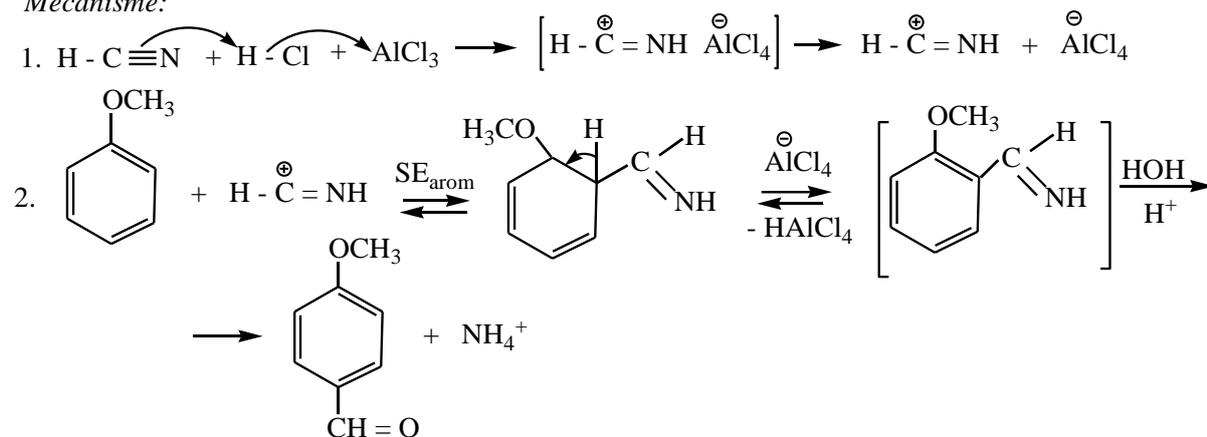


### VIII.2.8.2. Réaction de Gattermann

C'est la formylation des phénols ou de leurs dérivés éthers sous l'action du cyanure d'hydrogène et du chlorure d'hydrogène en présence d'acide de Lewis ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ).

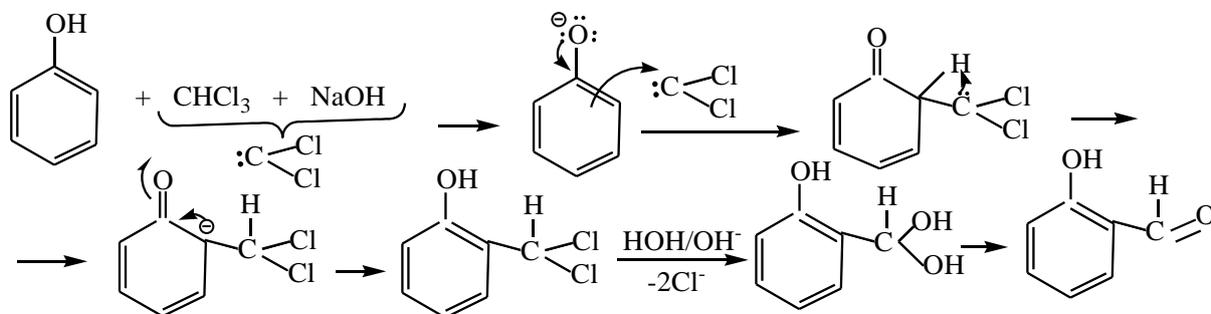


Mécanisme:

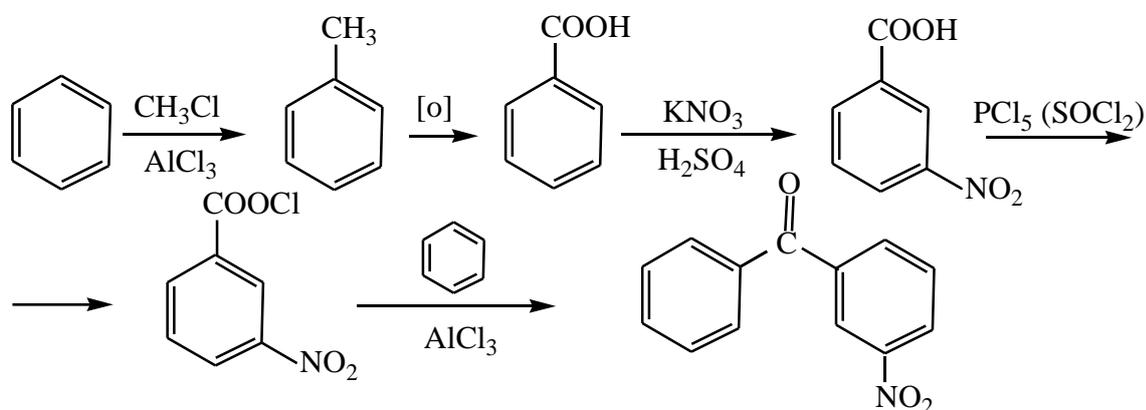
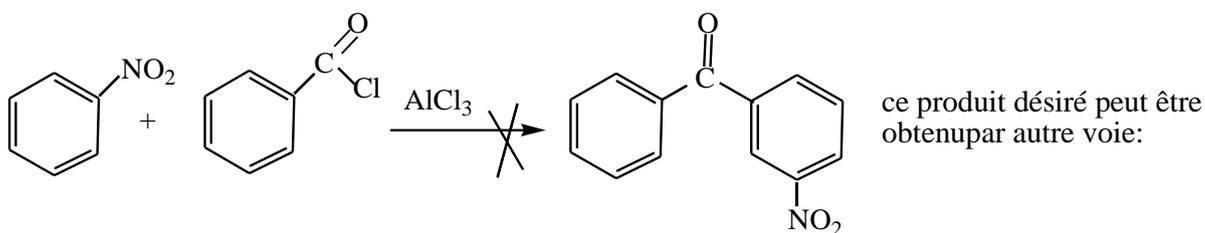
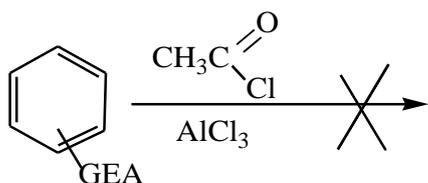
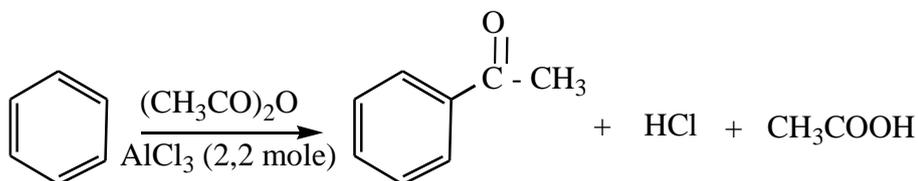
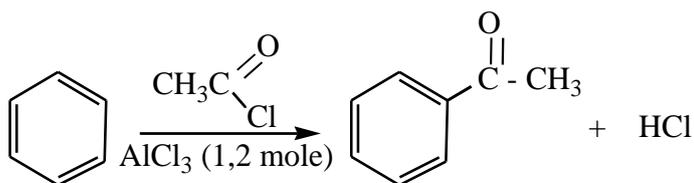


### VIII.2.8.3. Réaction de Reimer-Tiemann

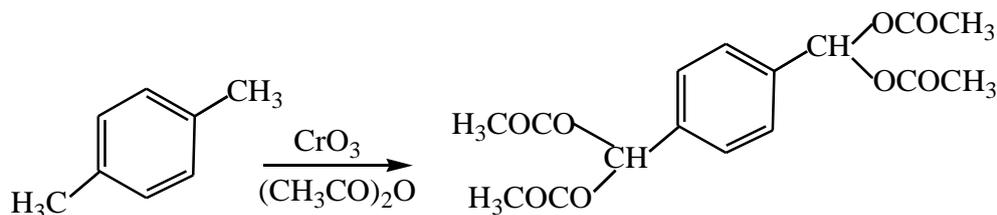
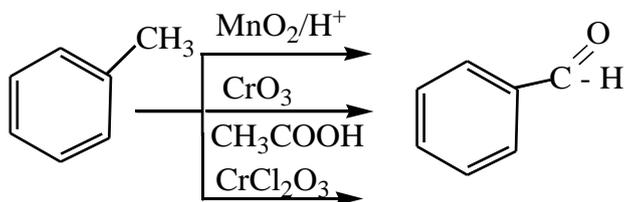
C'est une formylation des phénols par le chloroforme en milieu alcalin.



### VIII.2.8.4. Réaction de Friedel-Crafts



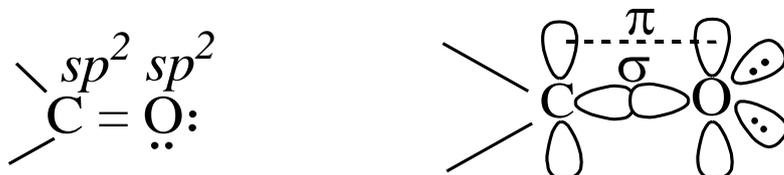
### VIII.2.9. Réaction d'oxydation



### VIII.3. Structure – Réactivité

Les éléments structuraux déterminant la réactivité des aldéhydes et des cétones sont :

- L'existence d'une liaison  $\sigma$  et d'une liaison  $\pi$  entre C et O
- La présence de deux doublets libres sur O



➤ La différence d'électronégativité entre C et O, entraînant la polarisation de la double liaison et un effet inductif-attractif sur les liaisons voisines.

	Å	E (kcal/mol)	$\mu_D$	$R_D$
C = O	1,12	177	2,8	3,32
C = C	1,34	147,5	0-0,49	4,17

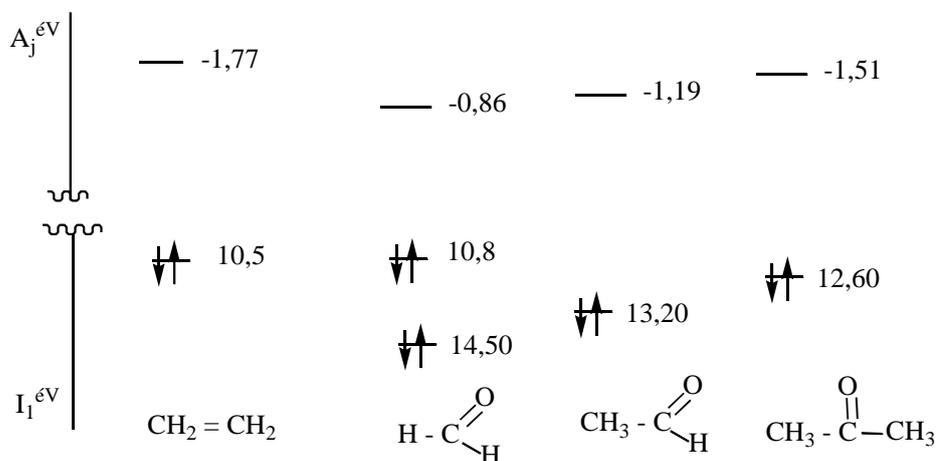
Les caractéristiques physico-chimiques de la double C=O indiquent que les dérivés carbonyles possèdent un moment dipolaire.



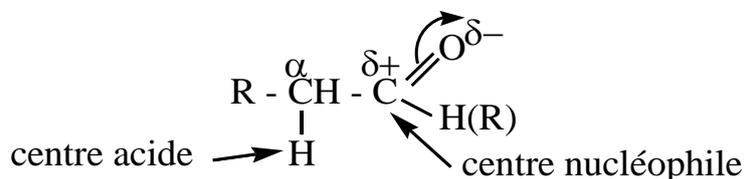
Le doublet d'électrons  $\pi$  de cette double liaison est délocalisé et les formes mésomères font clairement apparaître un carbone électrophile au pied de l'atome d'oxygène.

Les calculs quantiques donnent des valeurs de la charge sur O (-0,448), sur C (+0,448) assez grandes, donc la liaison C=O est une liaison réactive.

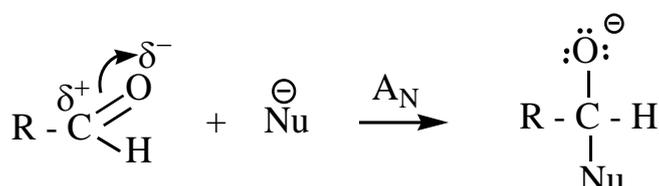
Cette réactivité est indiquée aussi par les caractéristiques énergétiques (affinité électronique (A) et potentiel d'ionisation (I)) :



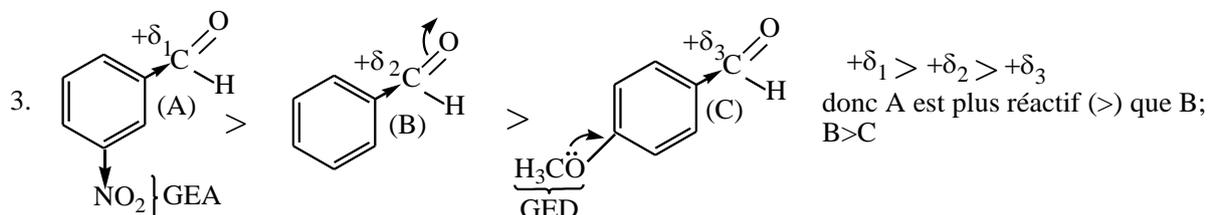
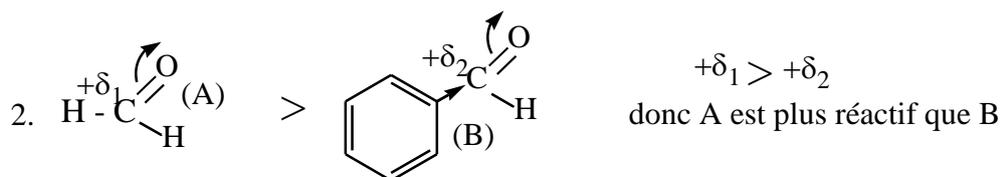
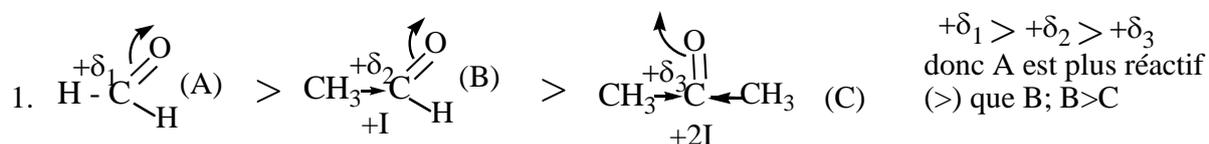
Au regard de ces valeurs, il est évident que l' $A_N$  est une réaction caractéristique pour le carbonyle et que la fonction aldéhyde est plus réactive que celle cétonique. Ainsi, les composés carbonylés présentent les centres réactifs suivants :



### VIII.3.1. Réactions sur le centre nucléophile : addition nucléophile ( $A_N$ ) sur le carbonyle ( $C=O$ )

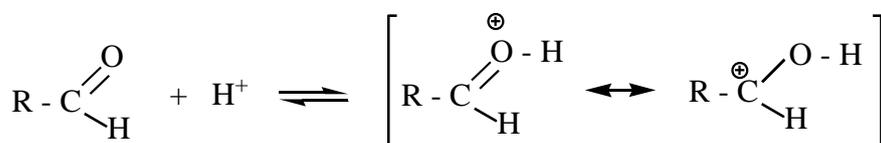


La nature du composé carbonylé et la force du nucléophile influencent la vitesse de l' $A_N$ . Ainsi, plus  $\delta^+$  est grande plus l' $A_N$  est facile, et  $\delta^+$  dépend de la structure du  $C=O$  : les GEA augmentent  $\delta^+$  et les GED diminuent  $\delta^+$ .

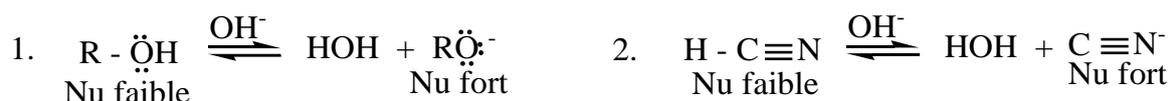


La **catalyse** accélère aussi la vitesse de l' $A_N$ .

- La catalyse **acide** augmente  $+\delta$  sur l'atome de C

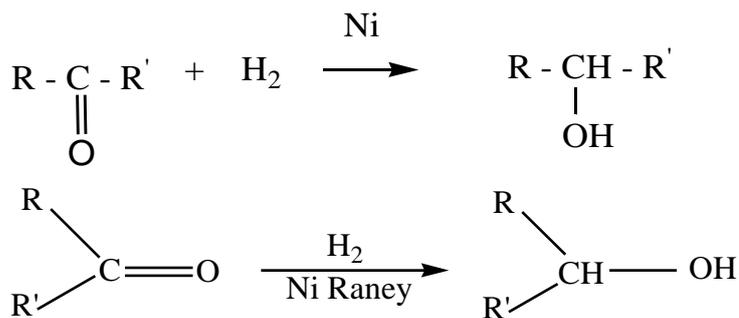


- La catalyse **basique** fait accroître la force de Nu<sup>-</sup>

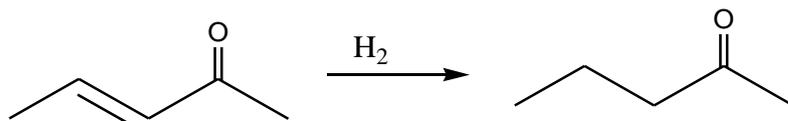


### VIII.3.1.1. Addition de dihydrogène H<sub>2</sub> (réduction)

Un aldéhyde fournit un alcool primaire et une cétone fournit un alcool secondaire.

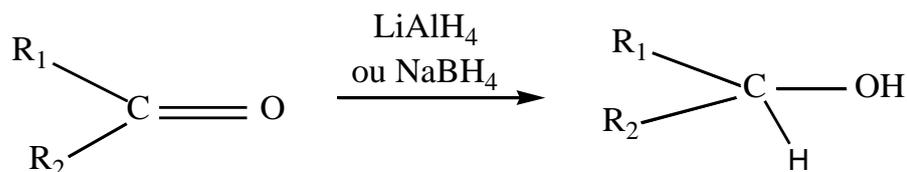


Les cétones α, β-insaturées se réduisent partiellement ; il est plus facile de réduire la double liaison C=C que la C=O par H<sub>2</sub>.

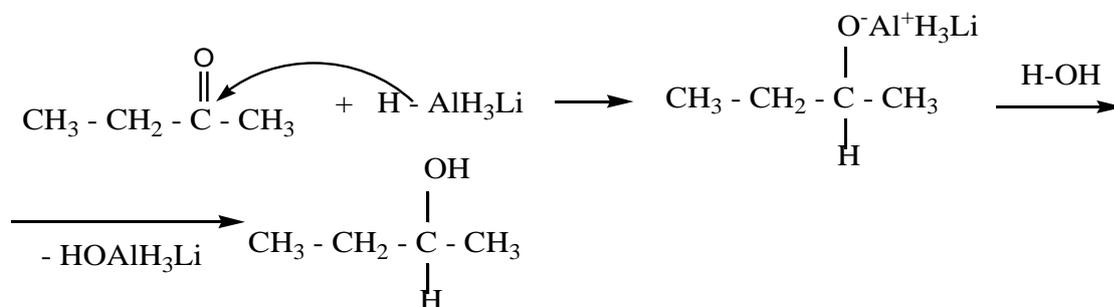


### VIII.3.1.2. Addition d'ions hydrure (H<sup>-</sup>) : réduction

L'ion hydrure est fourni par le tétrahydruoborate de sodium (NaBH<sub>4</sub>) et le tétrahydruoaluminatate de lithium (LiAlH<sub>4</sub>). Le produit obtenu est hydrolysé.

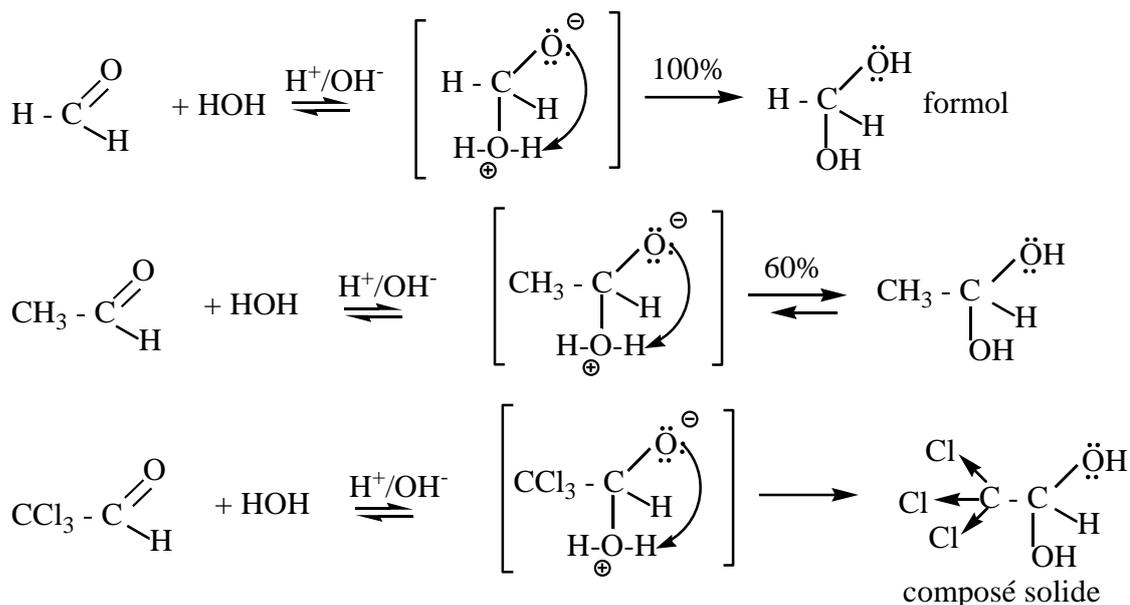


*Mécanisme*



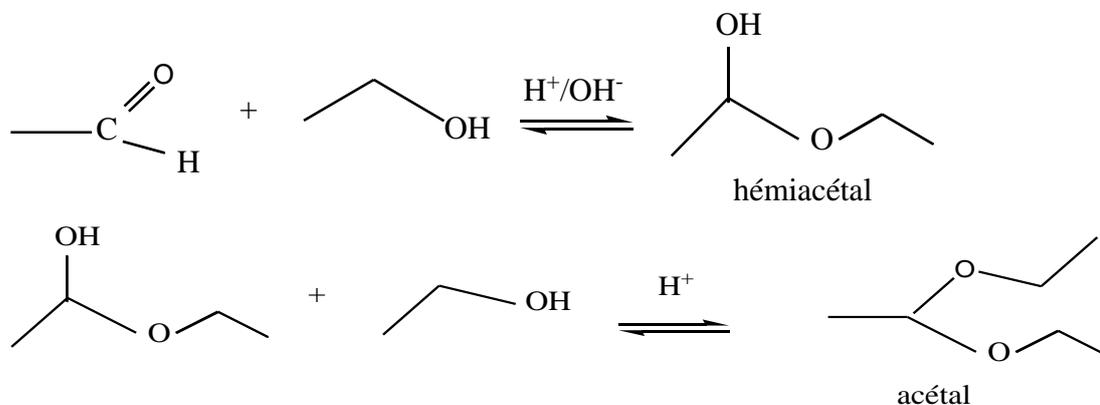
Une molécule de LiAlH<sub>4</sub> réduit 4 molécules de composés carbonylés. Les aldéhydes se réduisent en alcools primaires et les cétones en alcools tertiaires.

### VIII.3.1.3. A<sub>N</sub> d'eau (hydratation)

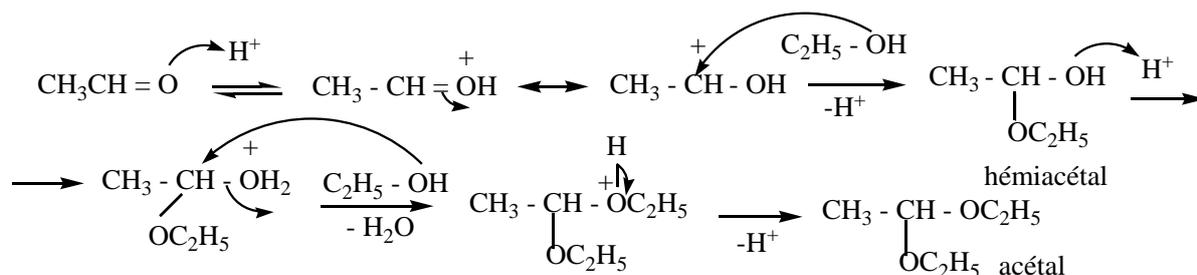


### VIII.3.1.3. A<sub>N</sub> d'alcools (acétalisation).

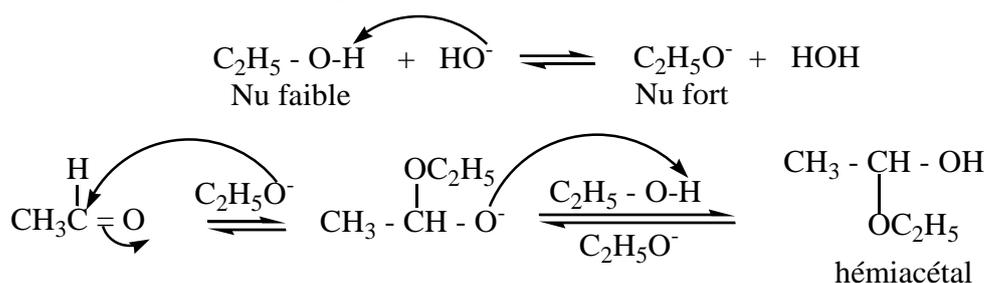
Les aldéhydes s'additionnent sur les alcools pour donner un **hémiacétal** instable qui peut ensuite se condenser avec une autre molécule d'alcool pour donner un **acétal**.



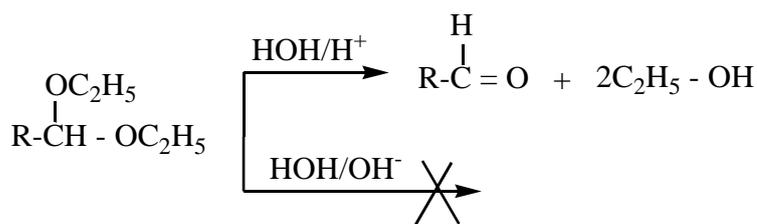
➤ *en milieu acide*



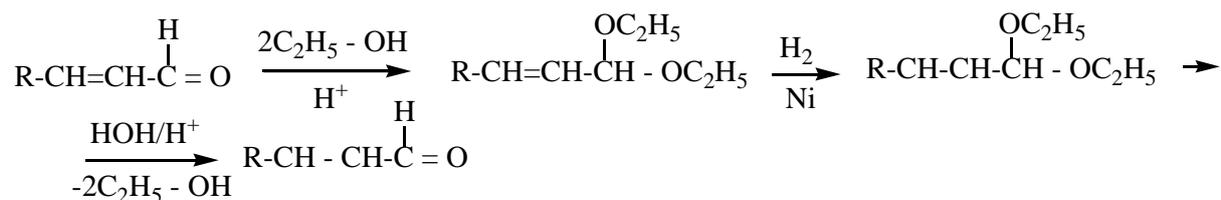
➤ *en milieu basique* réaction s'arrête à la formation de l'hémicétal



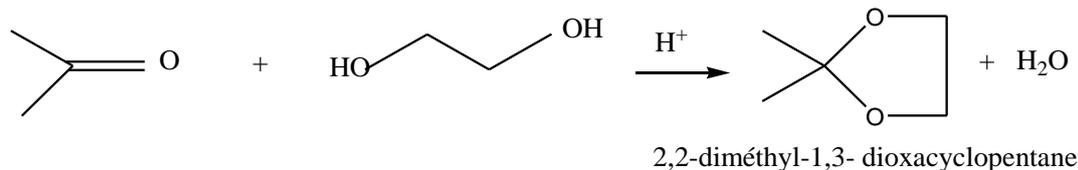
La réaction d'acétalisation est utilisée souvent pour la protection de C=O car elle s'hydrolyse facilement.



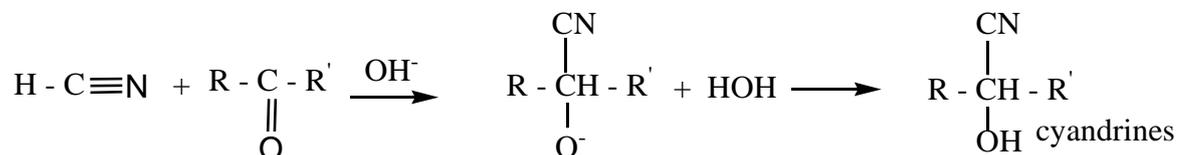
Grâce à cette propriété, les aldéhydes saturés peuvent être synthétisés à partir d'aldéhydes insaturés.



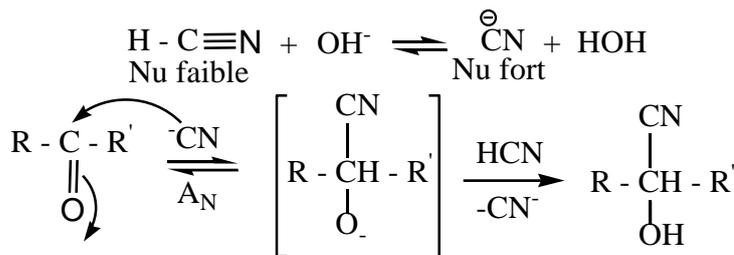
Les cétones ne donnent pas d'hémicétals et cétals acycliques. Par contre, la formation de cétals cycliques est possible avec  $\alpha$ -diols (glycols).



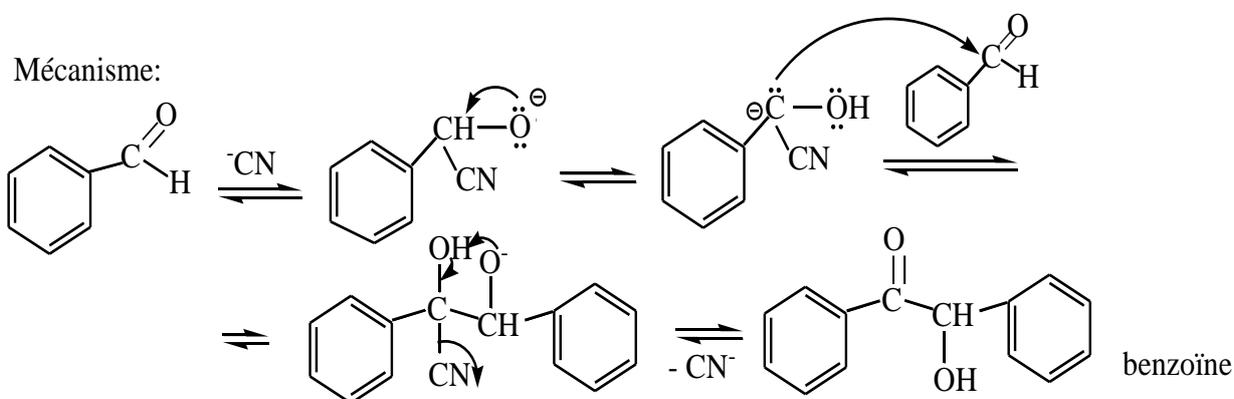
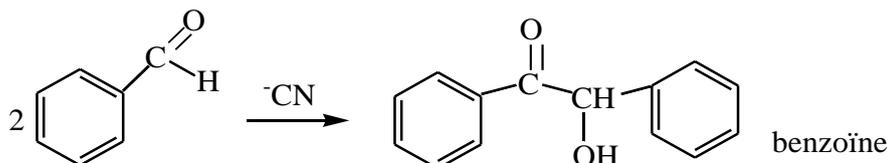
### VIII.3.1.5. A<sub>N</sub> du cyanure d'hydrogène



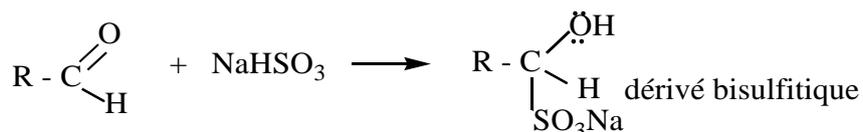
Cette réaction se déroule aisément avec les aldéhydes et cétones aliphatiques, cétones cycliques. Dans le cas des cétones mixtes (Ar-CO-R), la réaction se déroule avec un faible rendement. Sur les cétones aromatiques (Ar-CO-Ar), HCN ne s'additionne pas.



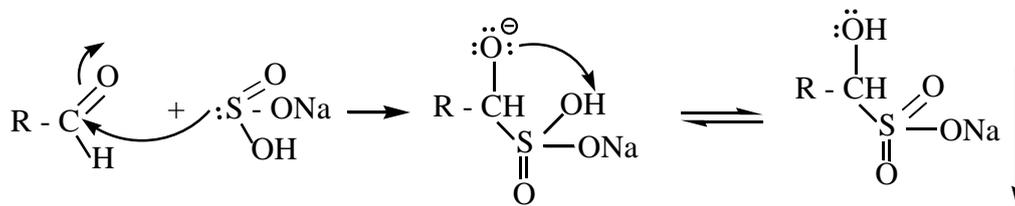
Les aldéhydes aromatiques dans les conditions de cette réaction forment des benzoïnes : c'est la **transposition benzoïne**.



### VIII.3.1.6. A<sub>N</sub> des S-Nu

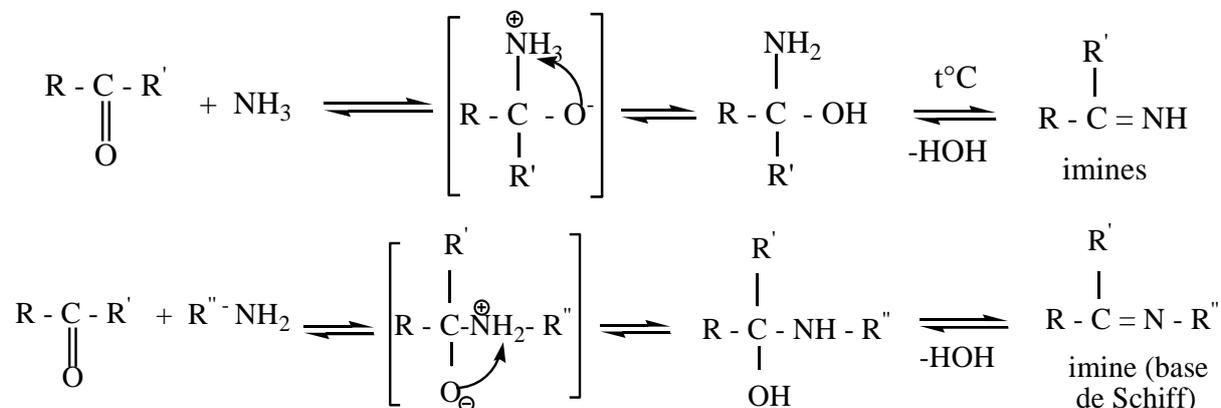


Cette réaction est utilisée pour extraire les composés carbonylés de la masse réactionnelle, car ses dérivés bisulfite sont des produits solides.

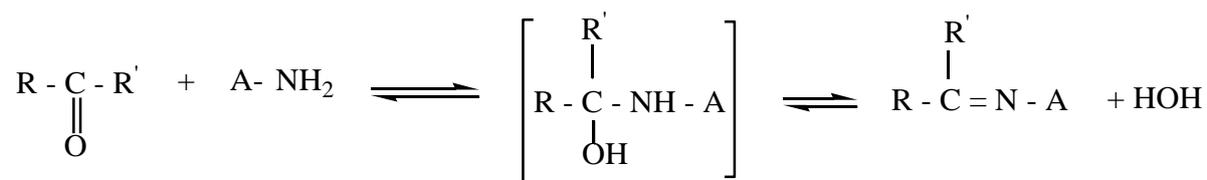


### VIII.3.1.7. $A_N$ d'amines et réactifs azotés divers

L'ammoniac et les amines primaires  $R-NH_2$  donnent avec les aldéhydes et les cétones des **imines**, à la suite d'une addition sur le  $C=O$  conduisant dans un premier temps à un aminoalcool.

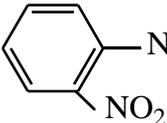
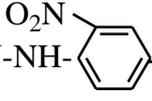


La même réaction est possible avec divers composés azotés de la forme  $A-NH_2$  selon le bilan :

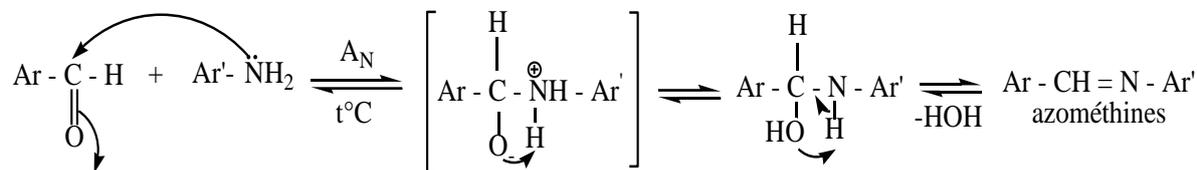


L'intérêt principal de ces réactions est de conduire à des dérivés généralement cristallisés et faciles à obtenir purs, très utiles pour contribuer à la caractérisation et l'identification d'un aldéhyde ou d'une cétone par la détermination de leur point de fusion.

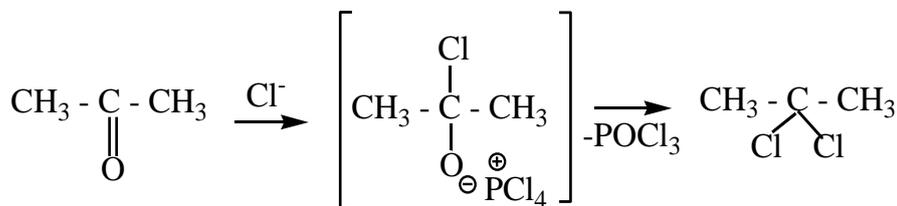
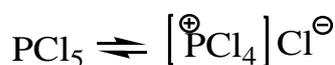
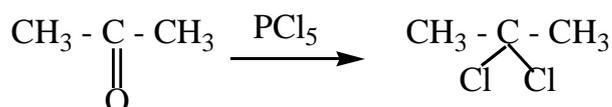
#### Exemples:

A	réactif	produit
HO -	hydroxylamine	$R-C(R')=N-OH$ (Oxime)
$H_2N-$	hydrazine	$R-C(R')=N-NH_2$ (hydrazone)
$C_6H_5-NH-$	phénylhydrazine	$R-C(R')=N-NH-C_6H_5$ (phénylhydrazone)
$O_2N-$  $-NH-$	2,4-dinitro phénylhydrazine	$R-C(R')=N-NH-$  2,4-dinitro phénylhydrazone

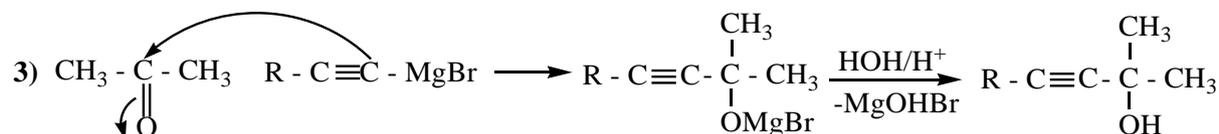
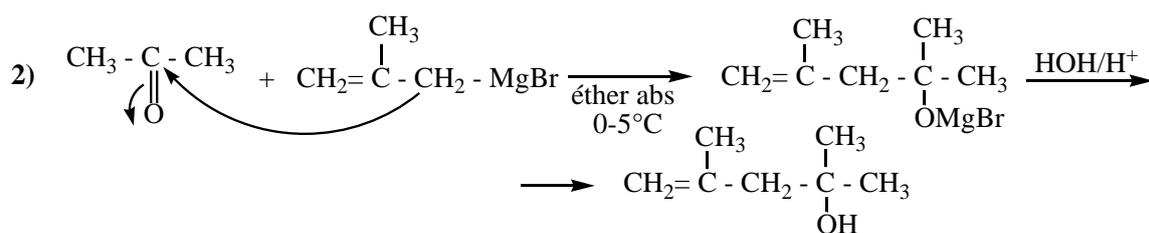
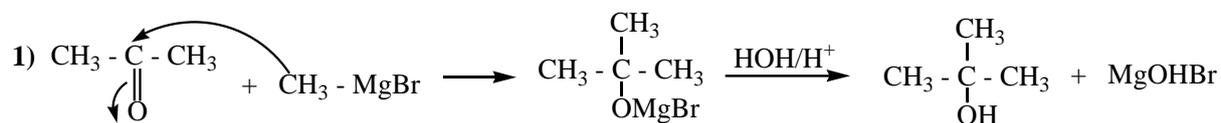
Les aldéhydes aromatiques réagissent avec les amines aromatiques en donnant les azométhines, ces derniers sont utilisés pour fabriquer des luminophores.



### VIII.3.1.8. Réaction avec PCl<sub>5</sub>

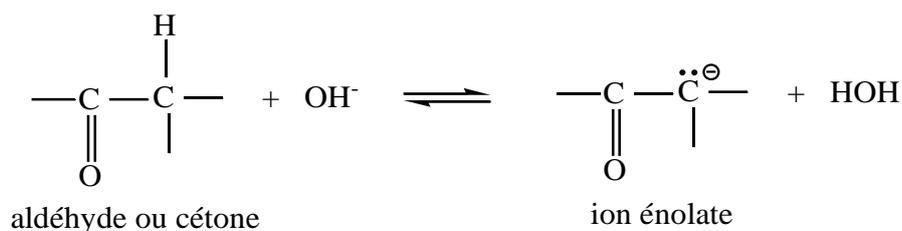


### VIII.3.1.9. Réaction avec les réactifs de Grignard



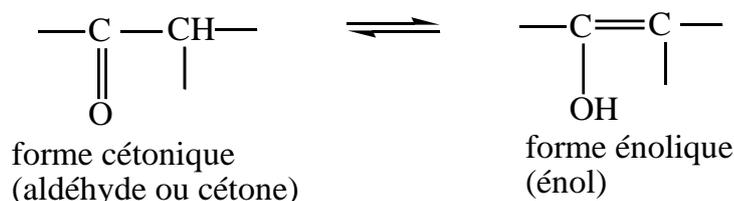
### VIII.3.2. Réactions liées à la mobilité d'H en position α du carbonyle

Les atomes d'H portés par un C en α du C=O sont labiles (acides) et peuvent être arrachés par une base (OH<sup>-</sup>, RO<sup>-</sup>, NH<sub>2</sub><sup>-</sup>).

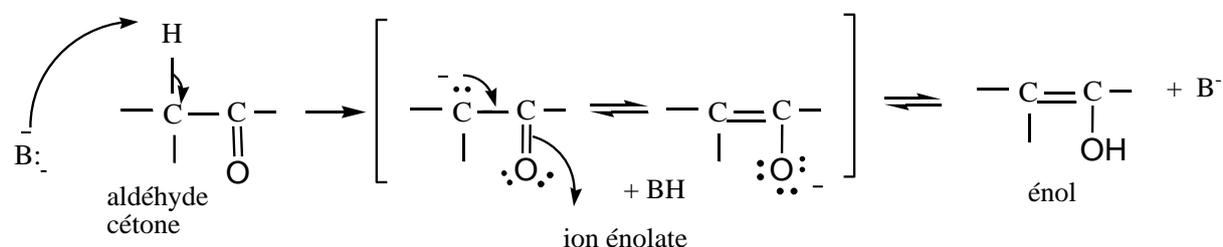


### VIII.3.2.1. Equilibre céto-énolique

Les aldéhydes et cétones peuvent exister sous deux formes *tautomères* en équilibre l'une avec l'autre : la forme *cétonique* et *énolique* :



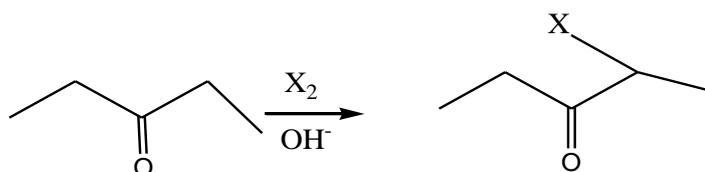
L'établissement de l'équilibre à partir de l'une des deux formes, très lent en milieu neutre, est catalysé par les bases ou par les acides. En **milieu basique**, la transformation réciproque des deux formes tautomères s'effectue par l'intermédiaire de l'ion énolate, selon le mécanisme suivant :



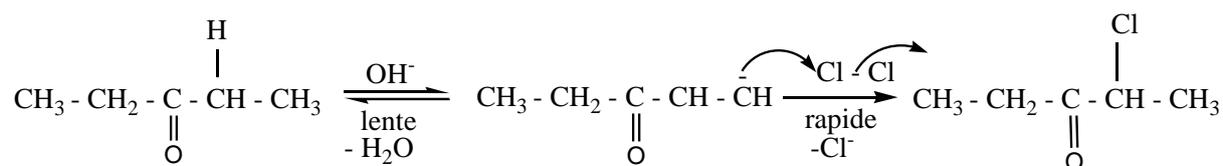
### VIII.3.2.2. Halogénéation

Il s'agit de substituer un ou plusieurs H en  $\alpha$  de CO par un ou plusieurs halogènes. Cette réaction peut se faire en milieu basique ou acide. Les résultats seront différents.

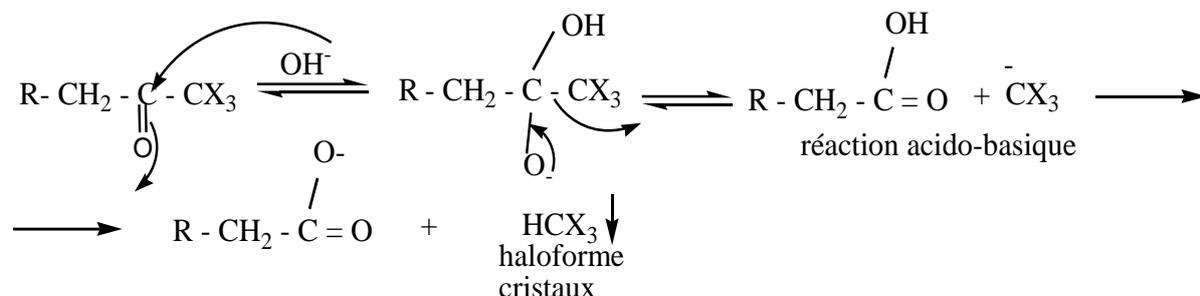
- **En milieu basique**



*Mécanisme :*



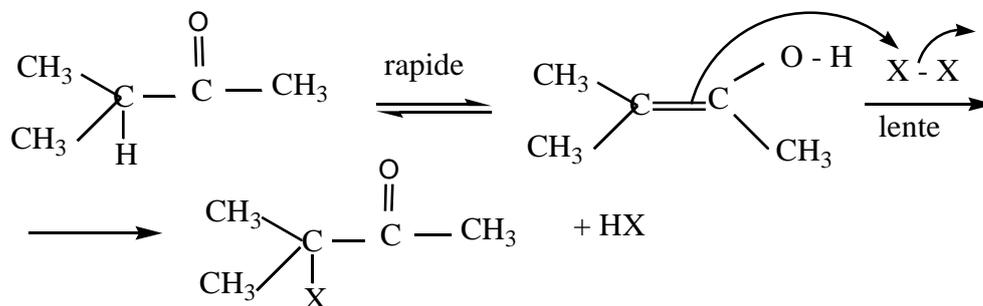
Si la cétone est méthylée, on aboutit à substituer tous les 3 H<sub>α</sub> de R-CH<sub>2</sub>COCX<sub>3</sub> en milieu basique, ce composé est détruit de la manière suivante :



Cette réaction est un test caractéristique des cétones méthylées : c'est la **réaction haloforme (réaction de Lieben)**.

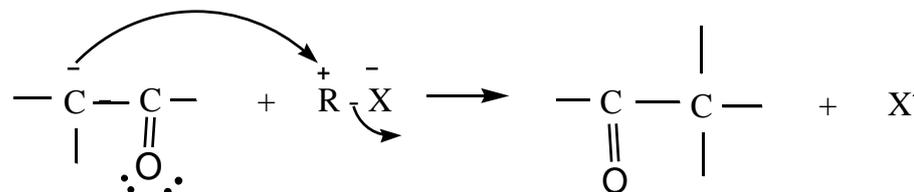
**- En milieu acide**

L'halogénéation ne se fait qu'une seule fois en milieu acide. L'addition de X<sub>2</sub> se fait sur l'énol. L'énol le plus stable se forme.

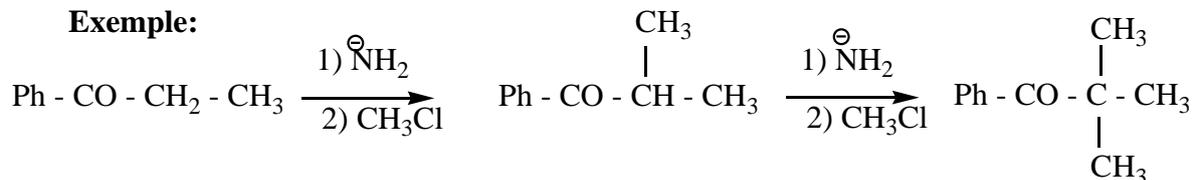


### VIII.3.2.3. Alkylation

L'ion énolate formé est un Nu<sup>-</sup> et peut donner des réactions de substitution avec des dérivés halogénés : c'est une alkylation en α de C=O.

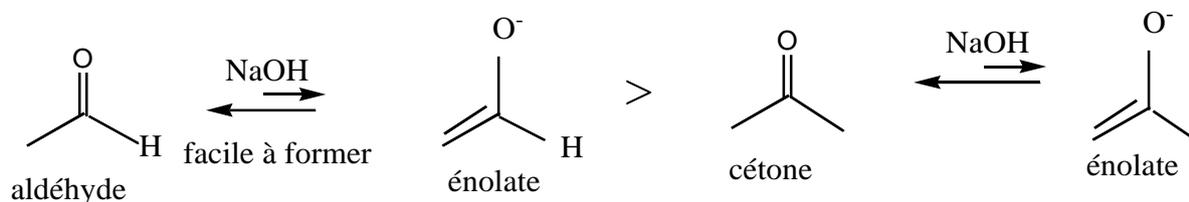


**Exemple:**

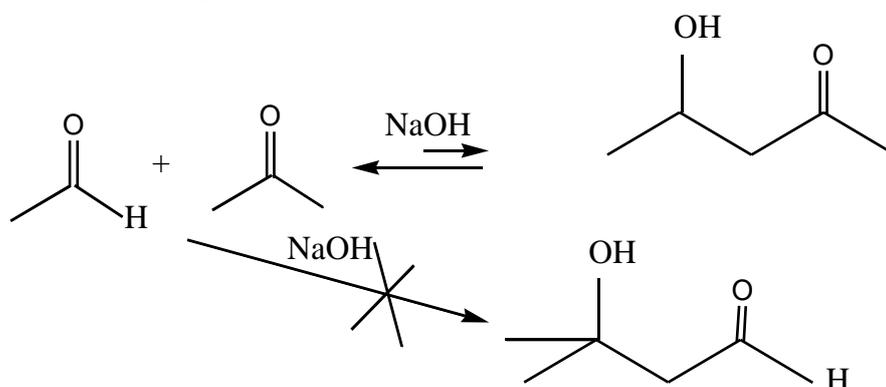


### VIII.3.2.4. Aldolisation – Cétolisation - Crotonisation

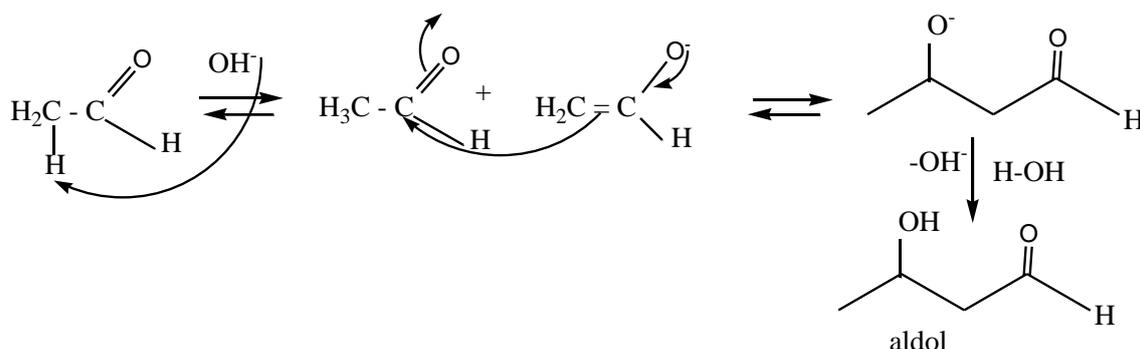
La réaction d'aldolisation – crotonisation est une réaction d'autocondensation qui permet la formation d'une liaison C-C. Les aldéhydes sont plus réactifs que les cétones car la forme énol de l'aldéhyde (énolate) est plus facile à former que celle de la cétone.



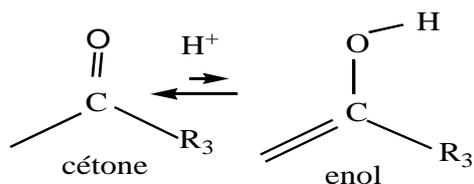
Cependant, l'énolate de la cétone est plus réactif (il est plus nucléophile) que l'énolate de l'aldéhyde. Il y aura donc attaque de l'énolate de la cétone sur le carbone de l'aldéhyde.

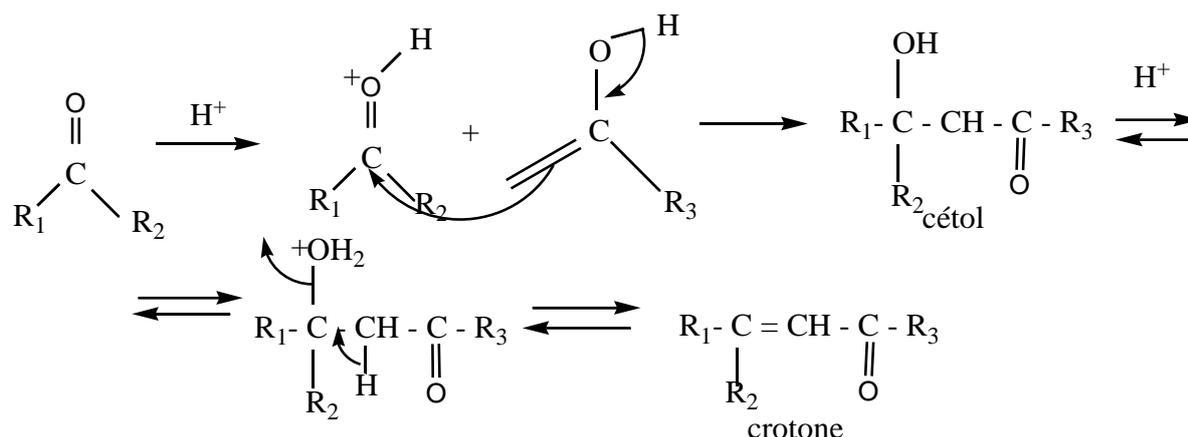


➤ Mécanisme en milieu basique :



➤ Mécanisme en milieu acide

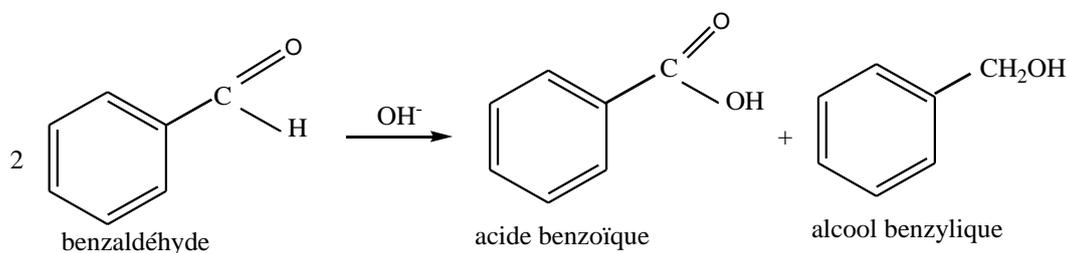




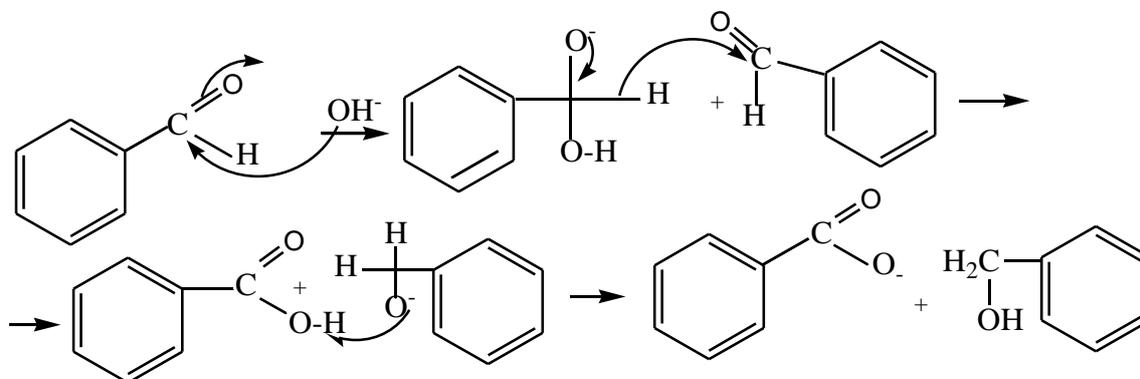
En milieu acide, aldol (cétol) obtenu se déshydrate en donnant un produit de crotonisation.

### VIII.3.3. Réaction de Cannizzaro

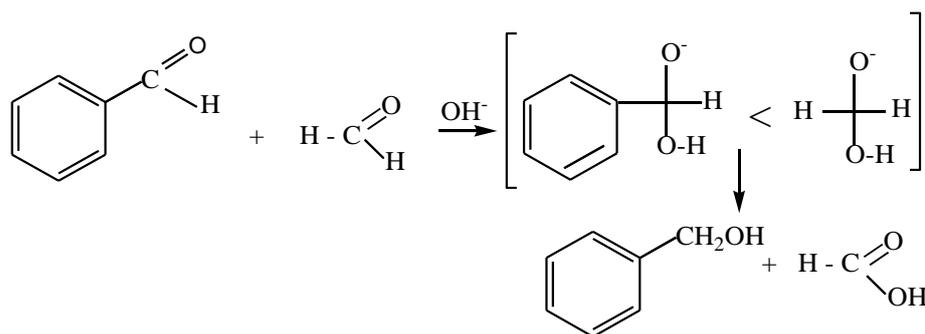
C'est une réaction de dismutation (oxydo-réduction) qui se produit en milieu basique lorsque le dérivé carbonyle n'est pas énolisable (absence de H-acides sur le C en position  $\alpha$ ).  $OH^-$  ne peut jouer son rôle de base et se comporte en nucléophile.



*Mécanisme :*



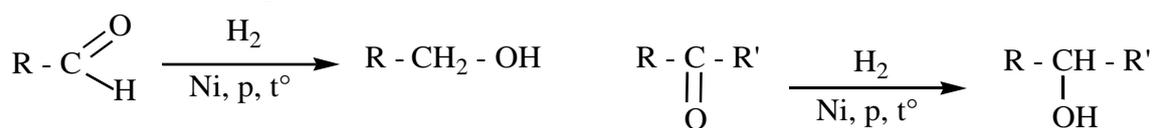
• Réaction de Cannizzaro croisée



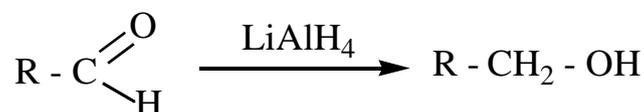
La réaction de Cannizzaro ne s'effectue pas avec les benzaldéhydes dans lesquels H en *ortho* ou *para* est substitué par un GED (ex : *p*-aminobenzaldéhyde; *o*-hydroxybenzaldéhyde).

VII.3.4. Réduction

1. Réduction par H<sub>2</sub>



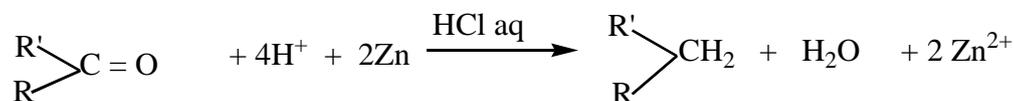
2. Réduction par les hydrures



3. Réduction du carbonyle en méthylène.

3.1. Réduction de Clemmensen (1913)

Cette réaction consiste à chauffer un composé carbonyle avec un sel de Zn dans une solution de HCl.

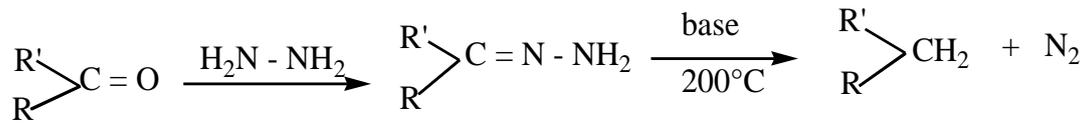


Le mécanisme de cette réduction n'a pas encore élucidé complètement.

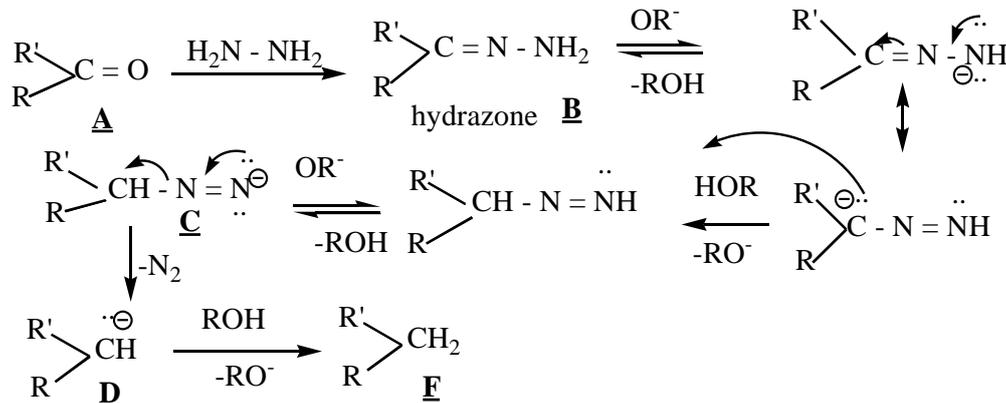
3.2. Réduction de Wolff-Kishner (1911-1912)

C'est une réduction de cétones passant par l'intermédiaire d'une hydrazine. Cette réduction se compose des réactions partielles suivantes : (1) formation de l'hydrazone **B**; (2) tautomérisation de l'hydrazone en composé azo (**C**) en

présence d'une base (RONa; (3) élimination E2 avec libération de N<sub>2</sub> ; (4) protonation du carbanion obtenu (**D**) avec formation de l'alcane (**F**).

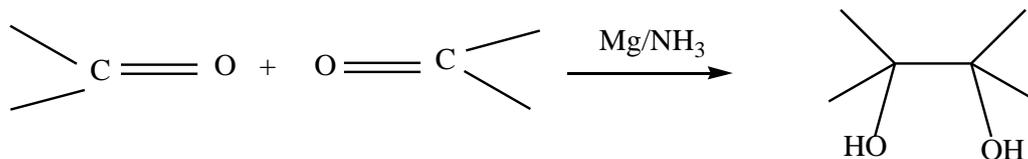


*Mécanisme :*



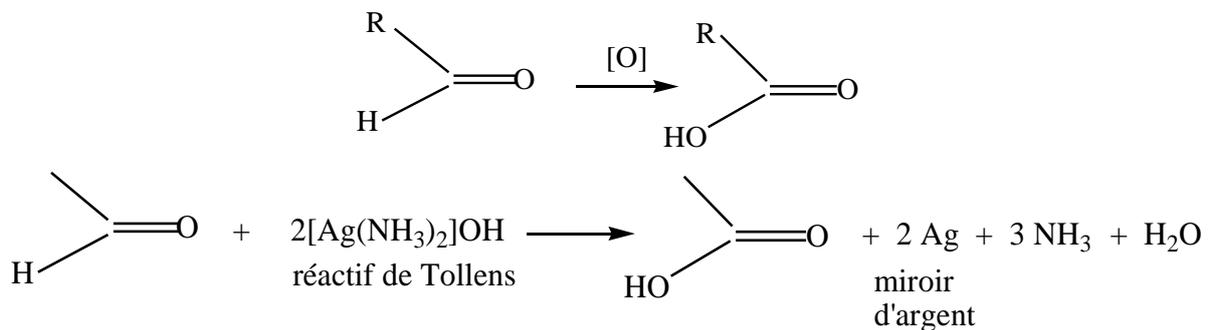
#### 4. Réduction par les métaux

C'est une réaction de duplication avec formation d'un diol.

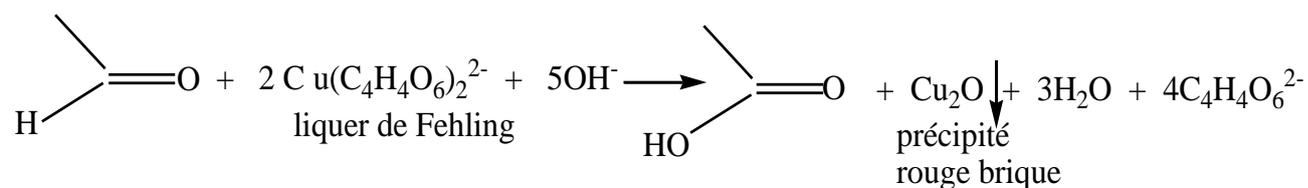


### VIII.3.5. Oxydation

- Les **aldéhydes** s'oxydent facilement en acide carboxyliques. De nombreux oxydants courants (KMnO<sub>4</sub>, CrO<sub>3</sub>), même faibles (réactif de Tollens et liqueur de Fehling), pourront effectuer cette transformation.



L'argent se dépose en film sur les parois du réacteur : c'est l'expérience du « miroir d'argent ».



Les deux dernières réactions sont des **tests** caractéristiques et elles sont utilisées en analyse qualitative des aldéhydes.

- Les **cétones** demeurent très résistantes vis-à-vis des oxydants classiques. Toutefois, dans des conditions rigoureuses, elles se dégradent en acides carboxyliques selon le principe de **Popov**.

