

Table des matières

INTRODUCTION.....	5
Chapitre I. HYDROCARBURES SATURES (ALCANES).....	7
I.1. Généralités	7
I.2. Conception de l'hybridation sp^3 (ou tétragonale)	10
I.3. Principales sources	11
I.4. Propriétés physiques	12
I.5. Isométrie.....	14
I.5.1. Stéréoisométrie de conformation : Conformères.....	16
I.5.2. Représentations spatiales des molécules	16
I.6. Nomenclature	20
I.7. Procédés d'obtention.....	24
I.8. Propriétés chimiques des alcanes. Réactivité.....	26
I.8.1. Substitution radicalaire (S_R).....	27
I.8.2. Sélectivité de la S_R	30
I.9. Effets électroniques dans les molécules organiques	31
I.9.1. Effet inductif (I)	31
I.9.2. Effet mésomère(M)	32
I.9.3. Compétition entre I et M	33
I.9.4. Hybride de résonance.....	34
I.9.5. Influence de I et de M sur l'acido-basicité.....	35
Chapitre II. HYDROCARBURES INSATURES (ALCENES).....	37
II.1. Généralités	37
II.2. Conception de l'hybridation sp^2 (ou trigonale).....	37
II.3. Etat naturel. Propriétés physiques.....	38
II.4. Nomenclature.....	39
II.5. Isométrie	40
II.5.1. Isométrie structurale	40
II.5.2. Isométrie géométrique: diastéréoisomérie Z et E	40
II.6. Préparation des alcènes.....	44
II.6.1. Craquage du pétrole (de la fraction pentanique).....	44
II.6. 2. Déshydrogénation des alcanes	44
II.6.3. Déshydratation catalysée des alcools.....	44
II.6.4. Préparations par réactions d'élimination ionique	44
II.6.5. Déshalogénéation stéréospécifique des dérivés dihalogénés vicinaux	45

II.6.6. Hydrogénation des hydrocarbures insaturés	45
II.7. Propriétés chimiques.....	45
II.7.1. Réactions d'addition électrophile (A_E)	47
II.7.2. Hydrogénation (réduction): <i>Cis</i> - Addition catalytique	59
II.7.3. Addition des boranes : hydroboration (réaction de Brown, 1956).....	61
II.7.4. Oxymercuration : A_E	62
II.7.5. Addition radicalaire (A_R) régiosélective de HBr en présence de peroxyde ($ROOR'$).....	63
II.7.6. Substitution radicalaire (S_R) sur un carbone allylique (C en position α de la double liaison $C=C$).....	64
II.7.7. Bromation par N-bromosuccinimide (NBS) (réaction de Wohl- Ziegler).....	65
II.7.8. Réactions d'oxydation	65
II.7.9. Hydroformylation (réaction de Roelen, 1938).....	70
Chapitre III. HYDROCARBURES INSATURES (ALCYNES ou ACETYLENIQUES)	71
III.1. Généralités.....	71
III.1.2. Conception de l'hybridation <i>sp</i> (ou digonale).....	72
III.1.3. Etat naturel	73
III.3. Nomenclature	74
III.4. Procédés d'obtention	75
III.4.1. Préparation industrielle de l'acétylène (éthyne) (Vêler, 1862)	75
III.4.2. Pyrolyse du méthane (méthode industrielle)	75
III.4.3. Préparation d'alcyne par double élimination (E2) basocatalysée de dihalogénoalcane. 75	
III.4.4. Préparation d'alcyne disubstitués par alkylation d'alcyne	76
III.4.5. Préparation par le réactif de Grignard	76
III.4.6. Préparation à partir de cétone	76
III.5. Propriétés chimiques	77
III.5.1. Réactivité.....	77
III.5.2. Acidité faible des alcyne vrais	78
III.5.3. Réactivité des alcyne comme nucléophiles	79
III.5.4. Nucléophilie de la triple liaison: A_E	80
III.5.5. Réduction de la $C\equiv C$	85
III.5.6. Oxydation de la $C\equiv C$	88
III.5.7. Réactions d'isomérisation	89
III.5.8. Réactions de polymérisation.....	89
Chapitre IV. COMPOSES CARBOCYCLIQUES (CYCLOALCANES ET CYCLOALCENES).....	90
IV.1. Définition	90

IV.2. Nomenclature	90
IV.3. Méthodes d'obtention.....	90
IV.3.1. Réaction de Würtz.....	90
IV.3.2. A partir des sels de calcium.....	90
IV.3.3. Cyclisation de l'ester malonique	91
IV.3.4. Cyclisation de Diekman	91
IV.3.5. Hydrogénation catalytique du benzène	91
IV.4. Isomérie.....	91
IV.4.1. Isomérie structurale.....	91
IV.4.2. Isomérie stérique	92
IV.5. Propriétés chimiques	96
Chapitre V. LE BENZENE ET SES DERIVES	99
V.1. Définition.....	99
V.2. Benzène	99
V.2.1. Structure	99
V.2.2. Classification et nomenclature.....	100
V.2.3. Notion d'aromaticité.....	103
V.2.4. Propriétés chimiques. Réactivité	107
Chapitre VI. HALOGENURES D'ALKYLES OU HALOGENOALCANES	124
VI.1. Généralités	124
VI.2. Nomenclature systématique	125
VI.3. Applications des dérivés halogénés.....	126
VI.4. Méthodes de préparation	127
VI.4.1. Halogénéation radicalaire des alcanes	127
VI.4.4. Halogénéation des hydrocarbures insaturés	129
VI.4.5. Halogénéation d'alcools	130
VI.4.6. Halogénéation de dérivés carbonyles.....	131
VI.5. Propriétés physiques et caractéristiques des liaisons C–X.....	132
VI.6. Réactivité des halogénoalcanes.....	132
VI.6.1. Réactivité sur le centre électrophile: SN	132
VI.6.2. Réactivité sur le centre acide C _β : β-élimination (E)	140
VI.6.3. Réduction	147
VI.7. Organomagnésiens mixtes ou réactifs de GRIGNARD	147
Chapitre VII. ALCOOLS	154
VII.1. Classification	154

VII.2. Nomenclature.....	155
VII.3. Préparation.....	155
VII.3.1. Préparation du méthanol.....	155
VII.3.2. Principales méthodes d'obtention de l'éthanol (esprit de vin).....	156
VII.3.3. La synthèse des alcools à partir d'un dérivé halogéné par SN.....	157
VII.3.4. Synthèse des alcools à partir des réactifs de Grignard.....	157
VII.3.5. Réduction des dérivés carbonylés.....	158
VII.4. Propriétés physiques, liaison hydrogène.....	159
VII.5. Réactivité des alcools.....	160
VII.5.1. Propriétés acido-basiques des alcools.....	161
VII.5.2. Caractère nucléophile des alcools.....	162
VII.5.3. Caractère basique des alcools.....	164
VII.5.4. Oxydation des alcools.....	169
VII.5.4. Déshydrogénation des alcools.....	172
Chapitre VIII. COMPOSES CARBONYLES.....	173
VIII.1. Nomenclature.....	173
VIII.2. Préparation.....	174
VIII.2.1. A partir des alcènes et gaz à eau.....	174
VIII.2.2. Ozonolyse (voir chap. Alcènes).....	174
VIII.2.3. Hydratation d'un alcyne : réaction de Koutchérov (<i>voir chap. Alcynes</i>).....	174
VIII.2.4. A partir des halogénoalcanes géminés.....	175
VIII.2.5. A partir des 1,2-diols.....	175
VIII.2.6. A partir des acides carboxyliques et ses dérivés.....	176
VIII.2.7. Oxydation des alcools (<i>voir chap. Alcools</i>).....	176
VIII.2.8. Obtention des composés carbonylés aromatiques.....	177
VIII.2.9. Réaction d'oxydation.....	179
VIII.3. Structure – Réactivité.....	179
VIII.3.1. Réactions sur le centre nucléophile : Addition Nucléophile (A_N) sur le carbonyle ($C=O$).....	181
VIII.3.2. Réactions liées à la mobilité d'H en position α du carbonyle.....	189
VIII.3.3. Réaction de Cannizzaro.....	193
VIII.3.4. Réduction.....	194
VIII.3.5. Oxydation.....	195

INTRODUCTION

La **chimie organique** se définit maintenant simplement par l'étude des composés à base de *carbone* autre que les oxydes, les cyanures, les carbonates et les carbures qui par tradition relèvent de la chimie minérale. On l'appelle également la *chimie du carbone*. La raison pour laquelle il existe autant de composés carbonés est la capacité du carbone de former des liaisons covalentes avec lui-même et donc de former de nombreuses chaînes de différentes longueurs, ainsi que des cycles de différentes tailles. La plupart des composés organiques sont fort sensibles à la chaleur et se décomposent généralement au-dessus de 200°C. Ils ont tendance à être peu solubles dans l'eau, en tout cas moins solubles que les sels inorganiques. En revanche, et à l'inverse de tels sels, ils ont tendance à être solubles dans les solvants organiques tels que l'éther ou l'alcool. D'une manière générale, on peut retenir que les semblables (molécules plus ou moins polaires, protiques etc.) dissolvent les semblables. 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. Ce sont des chaînes de carbone qui peuvent être modifiées par des groupes fonctionnels.

Composés aliphatiques

- Les composés carbonés (*hydrocarbures*) tels que les alcanes, cycloalcanes, alcènes, alcynes et les allènes
- Les composés oxygénés tels que les alcools, alcools allyliques, alcools homoallyliques, éthers, époxydes, oximes, cétals et les hémi-cétals, acétals et hémi-acétals, cétones cétones α - β -insaturés, énols, aldéhydes, acides carboxyliques et leurs dérivés (esters et les lactones, amides et les lactames, halogénures d'acyles, anhydrides), cétènes, isocyanates, ortho-esters et les glucides
- Les composés azotés : amines, imines, énamines, nitriles, iso-nitriles, amides et les lactames, isocyanates, oximes, azotures
- Les composés halogénés : halogénures d'acyles et dérivés halogénés

- Les composés phosphorés ou phosphines

Composés aromatiques

Les composés aromatiques contiennent un cycle d'atomes de carbone du genre de celui du benzène ou similaire. Si le cycle contient un atome autre que du carbone, on parle d'*hétérocycle*.

- Les composés du benzène : benzène et ses dérivés benzoïdes (benzènes polycycliques), fullerènes, phénols, amines aromatiques
- Les hétérocycles : pyridine, furane, thiophène, pyrrole, porphyrine, chlorine

On peut également citer les composés issus d'autres branches reliées à la chimie organique tels que les polymères, composés organo-métalliques, ylures de phosphore, bases très forte, hydrures , ions amidures et les ions alcoolates.

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)).

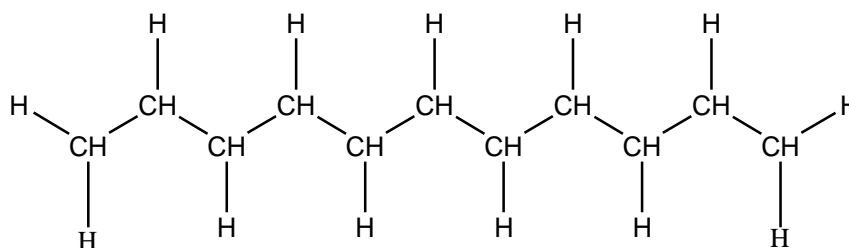
De tous les hydrocarbures, les alcanes sont les plus riches en H car étant complètement saturés ; d'où leur nom d'*hydrocarbures saturés*. On les appelle aussi *paraffines* ou encore *hydrocarbures de la série grasse*.

✓ Les formules générales sont :

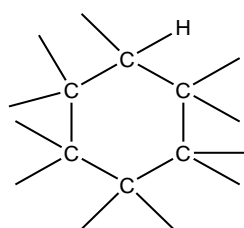
C_nH_{2n+2} en série acyclique (alcanes) ; $n \in \mathbb{N}^*$ (entier naturel non nul)

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 (σ) 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.

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.

Les **caractéristiques** d'une liaison covalente, telles que la direction, la saturation, la polarité et la polarisabilité, jouent un rôle crucial dans les propriétés chimiques et physiques des composés organiques. Voici un peu plus de détails sur chacune de ces caractéristiques :

1. **Direction** : Les liaisons covalentes ont une orientation spécifique dans l'espace, ce qui influence la géométrie moléculaire et la forme des molécules.

2. **Saturation** : Cela se réfère au nombre de liaisons covalentes qu'un atome peut former. Par exemple, le carbone peut former quatre liaisons covalentes, ce qui lui permet de créer des structures complexes.

3. **Polarité** : La polarité d'une liaison covalente dépend de la différence d'*électronégativité* entre les atomes impliqués. Une liaison polaire a une distribution inégale des électrons, créant des pôles partiellement chargés.

4. **Polarisabilité** : C'est la capacité d'une molécule à se polariser en réponse à un champ électrique externe. Une haute polarisabilité peut influencer les interactions entre les molécules, comme les forces de Van der Waals.

Ces caractéristiques sont essentielles pour comprendre comment les molécules interagissent entre elles et réagissent dans différentes conditions chimiques.

La **différence d'électronégativité (ΔEN)** entre deux atomes est cruciale pour déterminer la nature de la liaison covalente :

1. **Liaison covalente non polaire** : Si la différence d'électronégativité entre les deux atomes est très faible (généralement $\Delta EN < 0,5$), les électrons sont partagés de manière égale, et la liaison est non polaire.

2. **Liaison covalente polaire** : Si la différence d'électronégativité est modérée (généralement entre 0,5 et 1,7), les électrons sont partagés de manière inégale, créant des pôles partiellement chargés. Cela rend la liaison polaire.

3. **Liaison ionique** : Si la différence d'électronégativité est très grande (généralement $\Delta EN > 1,7$), les électrons sont transférés d'un atome à l'autre, formant des ions. Bien que ce ne soit pas une liaison covalente, c'est important de noter cette transition.

Ces concepts sont essentiels pour comprendre la réactivité et les propriétés des molécules.

Comment expliquer l'électronégativité (EN) ?

L'électronégativité (EN) est une grandeur sans unité qui mesure la capacité d'un atome à attirer les électrons vers lui dans une liaison covalente. Voici quelques points clés :

1. **Définition** : L'électronégativité est une mesure de la tendance d'un atome à attirer les électrons partagés dans une liaison chimique.

2. **Échelle de Pauling** : L'échelle la plus couramment utilisée pour mesurer l'électronégativité est l'échelle de Pauling, où le fluor a la valeur la plus élevée (environ 4.0).

3. **Caractéristique d'un élément** : Chaque élément chimique a une valeur d'électronégativité spécifique, ce qui aide à prédire la nature des liaisons qu'il formera avec d'autres atomes.

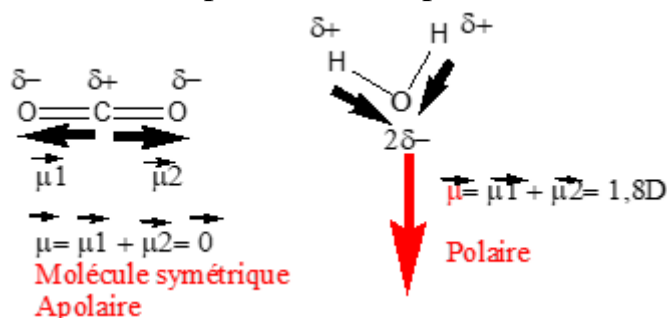
4. **Impact sur les liaisons** : Une grande différence d'électronégativité entre deux atomes conduit à une liaison polaire, tandis qu'une petite différence conduit à une liaison non polaire.

La **polarité** d'une molécule dépend non seulement de la différence d'électronégativité entre les atomes (ΔEN), mais aussi de la structure spatiale de la molécule, y compris les angles de liaison. Voici pourquoi :

1. **Structure géométrique** : La disposition des atomes dans l'espace influence la distribution des charges partielles. Par exemple, une molécule linéaire comme le dioxyde de carbone (CO_2) est non polaire malgré des liaisons polaires, car les dipôles se compensent.

2. **Angles de liaison** : Les angles entre les liaisons déterminent la forme de la molécule. Par exemple, l'eau (H_2O) a une forme coudée avec un angle de liaison de $104,5^\circ$, ce qui crée une distribution asymétrique des charges et rend la molécule polaire.

3. **Moment dipolaire** : La somme vectorielle des moments dipolaires individuels des liaisons détermine le moment dipolaire global (μ) de la molécule. Une molécule avec un moment dipolaire net est polaire.



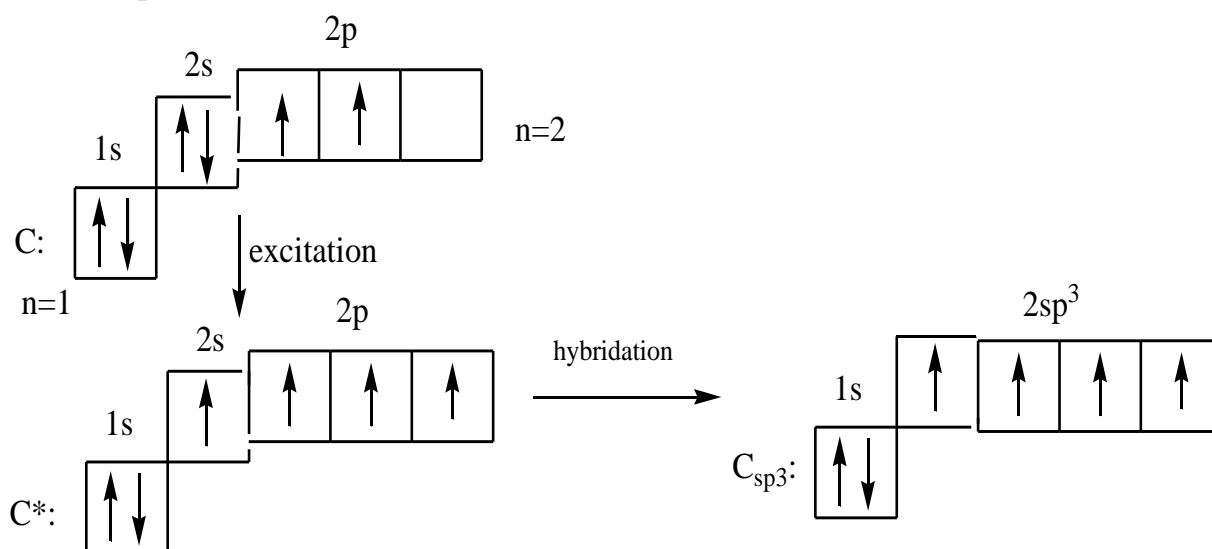
Ces facteurs sont essentiels pour comprendre la réactivité et les interactions des molécules dans différents environnements chimiques.

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

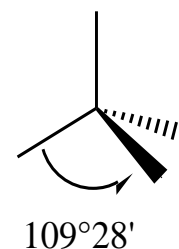
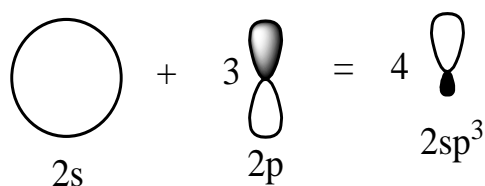
L'**hybridation** est l'interaction entre des orbitales atomiques (OA) de valeurs d'énergie proches (au sein de la même couche électronique), menant à la formation de nouvelles orbitales "hybrides" (OM), identiques en *forme* et en *énergie*.

L'atome de carbone, avec ses **6 électrons**, a une configuration électronique de couche externe (ou couche de valence) à l'état fondamental de $2s^2 2p^2$. Cela signifie que le carbone a 2 électrons non appariés, ce qui ne correspond pas à la situation réelle dans ses composés organiques où il est tétravalent, c'est-à-dire avec 4 électrons célibataires.

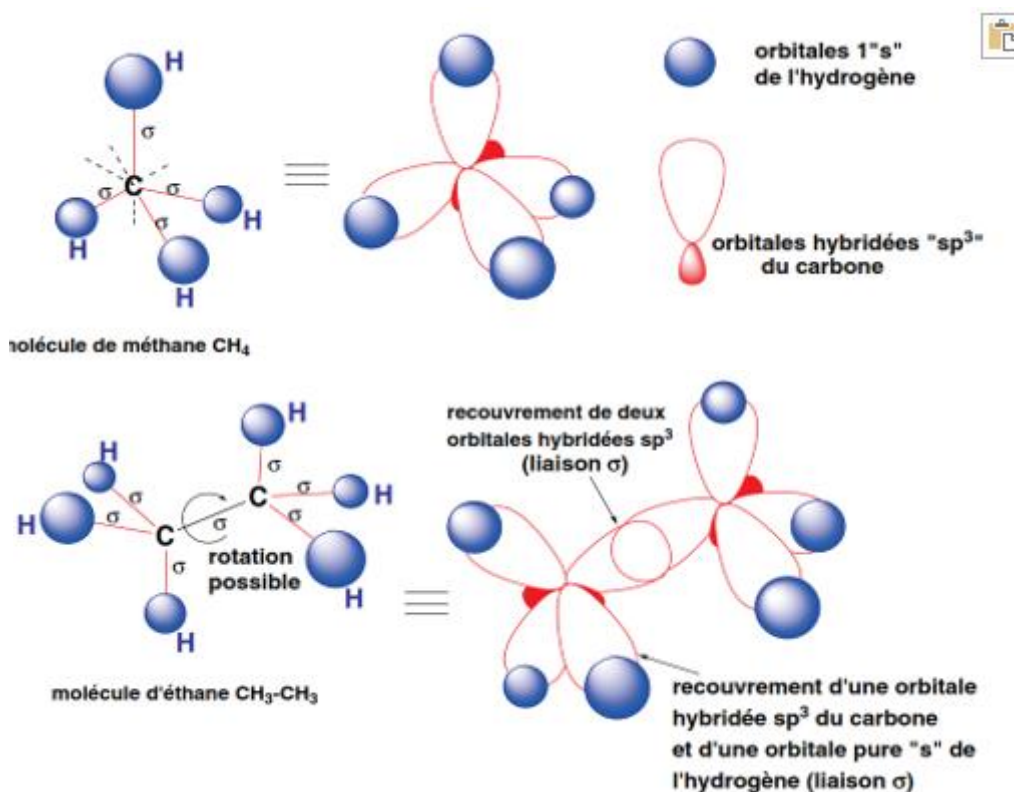
Pour faire concorder la théorie aux résultats expérimentaux, Linus Pauling (1901) a introduit le concept mathématique de l'**hybridation** des orbitales atomiques (OA). Cela implique le **recouvrement d'une OA s et de 3 OA p, aboutissant à la formation de 4 orbitales atomiques hybrides (OAH) identiques, également appelées orbitales moléculaires (OM)**. Chacune de ces orbitales forme des angles tétraédriques ($109^\circ 28'$ ou $109^\circ 5'$) avec les orbitales voisines. Les molécules adoptent une forme de zigzag pour maintenir l'angle tétraédrique.



La configuration électronique d'un C_{sp³} 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 **tétragonale (ou tétraédrique)**.



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

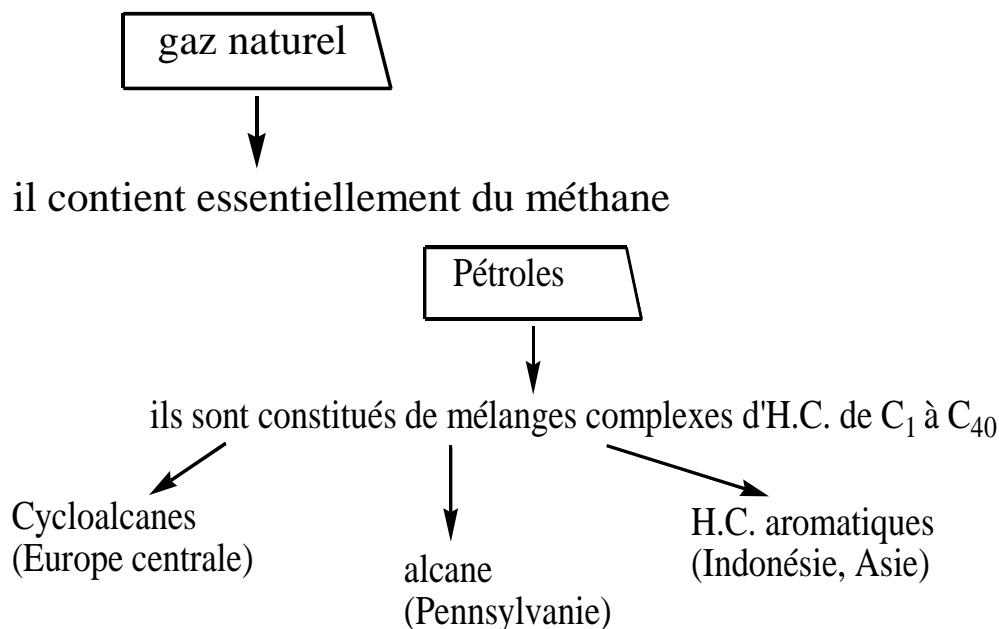


1.3. Principales sources

Les principales sources d'hydrocarbures sont :

1. **Pétrole** : C'est la source d'hydrocarbures la plus connue et la plus utilisée. Il est extrait du sous-sol et raffiné pour produire des carburants comme l'essence, le diesel et le kérosène.
2. **Gaz naturel** : Composé principalement de méthane, le gaz naturel est utilisé pour le chauffage, la production d'électricité et comme carburant pour certains véhicules.
3. **Charbon** : Bien que moins utilisé aujourd'hui en raison de son impact environnemental, le charbon reste une source importante d'hydrocarbures, principalement pour la production d'électricité.

Ces ressources sont des énergies fossiles, formées à partir de la décomposition de matières organiques sur des millions d'années. Elles jouent un rôle crucial dans l'économie mondiale, mais leur utilisation pose des défis environnementaux importants, notamment en termes de pollution et de changement climatique.



Alcanes obtenus par raffinage du pétrole

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

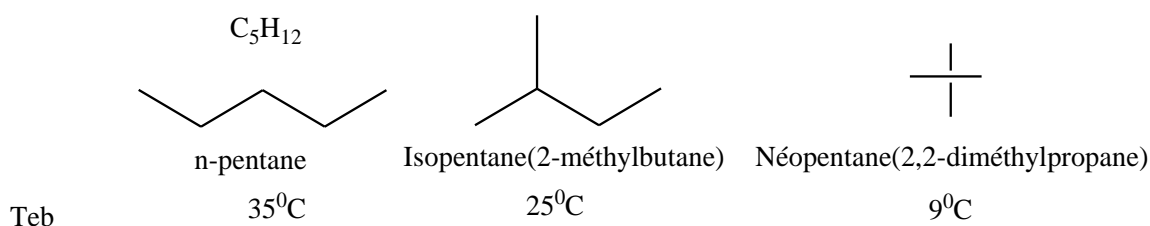
I.4. Propriétés physiques

Les hydrocarbures saturés possèdent plusieurs propriétés physiques distinctes. Voici quelques-unes des principales :

1. Points de fusion et d'ébullition : Les points de fusion (T_f) et d'ébullition (T_{eb}) des alcanes augmentent généralement avec la longueur de la chaîne carbonée. Les alcanes à chaîne courte sont souvent des **gaz** à température

ambiante (du méthane (C₁) au butane (C₄)), tandis que ceux à chaîne plus longue sont des **liquides** (du pentane (C₅) à l'hexadécane (C₁₆)) ou des **solides** (de C₁₇ et au-delà).

Dans la série homologue, les températures d'ébullition (T_{eb}) et de fusion (T_f) augmentent, ainsi que la densité relative. Pour les composés de même masse, la T_{eb} des hydrocarbures ramifiés est moins élevée que celle des hydrocarbures non ramifiés.

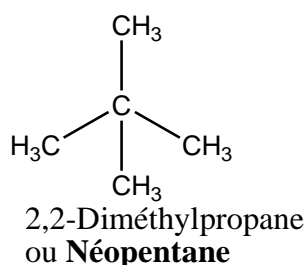


2. **Solubilité** : Les alcanes sont non polaires et, par conséquent, insolubles dans l'eau mais solubles dans les solvants organiques non polaires comme l'hexane ou le benzène.

3. **Densité** : Les alcanes ont une densité inférieure à celle de l'eau, ce qui signifie qu'ils flottent lorsqu'ils sont mélangés avec de l'eau.

4. **Viscosité** : La viscosité des alcanes augmente avec la longueur de la chaîne carbonée. Les alcanes à chaîne longue sont plus visqueux que ceux à chaîne courte.

5. **Dureté** : Les alcanes sont des molécules dures par rapport aux hydrocarbures insaturés ; leur dureté (η) est élevée (théorie des OM). Une définition quantitative de la **dureté chimique** est $\eta = (I_1 - A_1)/2$ où I₁ est le potentiel d'ionisation et A₁ 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 !!!!

Ces propriétés influencent leur utilisation dans diverses applications industrielles et domestiques.

Miscibilité : La capacité de deux liquides à se mélanger pour former un mélange homogène. Si les liquides ne se mélangent pas, ils forment un mélange hétérogène.

Hydrocarbures et eau : Les hydrocarbures sont apolaires et insolubles dans l'eau. En raison de leur densité inférieure à celle de l'eau ($d < 1$), ils flottent à la surface, formant deux phases distinctes : les hydrocarbures au-dessus et l'eau en dessous.

Ces propriétés sont cruciales pour comprendre le comportement des hydrocarbures dans divers environnements, notamment en cas de déversements de pétrole

I.5. Isomérie.

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

Les trois principaux types d'isoméries se distinguent par la manière dont les atomes sont arrangés dans les molécules:

1. **Isoméries structurales** : Les isomères structuraux ont la même formule brute, mais leurs atomes sont connectés différemment. Cela peut inclure des variations dans la chaîne carbonée (*isomérie de chaîne carbonée*), la position des groupes fonctionnels (*isomérie de position*) ou la nature des groupes fonctionnels (*isomérie de fonction*).

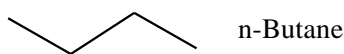
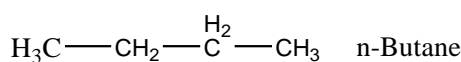
2. **Isoméries géométriques planes** : Aussi appelées isoméries cis-trans, elles se produisent lorsque des groupes d'atomes sont disposés différemment autour d'une double liaison ou d'un cycle. Par exemple, dans une double liaison carbone-carbone, les groupes peuvent être du même côté (cis) ou de côtés opposés (trans).

3. **Isoméries stériques (stéréoisoméries)** : Ces isomères ont la même formule brute et la même séquence de liaisons, mais diffèrent par l'orientation spatiale des atomes. Les stéréoisomères incluent les énantiomères (isomères miroirs non superposables) et les diastéréoisomères (isomères non miroirs). Les stéréoisomères peuvent être de **configuration** ou de **conformation**.

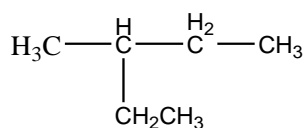
Chacun de ces types d'isoméries peut entraîner des propriétés physiques et chimiques distinctes, influençant ainsi le comportement des substances dans différentes conditions.

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

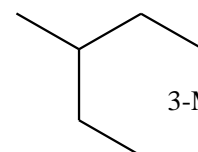
Exemple d'alcane normal et ramifié



Représentation stylisée



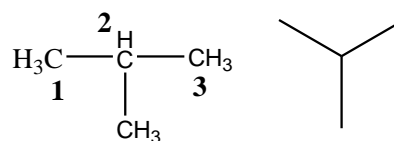
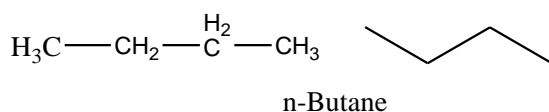
3-Méthylpentane



3-Méthylpentane

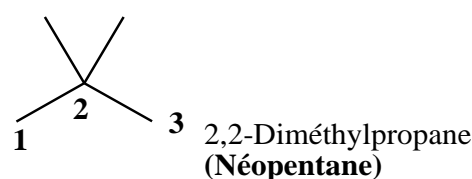
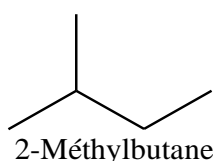
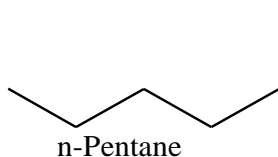
Représentation stylisée

Le méthane (CH_4), l'éthane (C_2H_6) et le propane (C_3H_8) n'ont pas d'isomères. Le butane (C_4H_{10}) en a 2 : butane normal (n-Bu) et l'isobutane (isoBu), l'alcane ramifié le plus simple :



2-Méthylpropane
(Isobutane)

On connaît 3 isomères du pentane (C_5H_{12})



Remarque :

Le nombre d'isomères augmente avec le nombre d'atomes de carbone dans une molécule. Cela s'explique par le fait que plus il y a d'atomes de carbone, plus il y a de façons différentes de les arranger, que ce soit en chaînes linéaires ou ramifiées, ou encore en différentes configurations spatiales.

Cette augmentation du nombre d'isomères avec le nombre d'atomes de carbone est une caractéristique importante en chimie organique, car elle influence les propriétés physiques et chimiques des composés.

Alcane	Nombre théorique d'isomères
Hexane	5
Heptane	9
Octane	18
Nonane	35
Pentadécane($\text{C}_{15}\text{H}_{32}$)	4347
Triacotane($\text{C}_{30}\text{H}_{62}$)	4 000 000 au moins

I.5.1. Stéréoisomérisation de conformation : Conformères

On appelle stéréoisomérisation de conformation **la relation existante entre 2 structures se déduisant l'une de l'autre par rotation des liaisons σ (simples)**. Ces structures sont dites conformères. La libre rotation de la liaison σ C–C fait que les substituants liés à ces carbones sont susceptibles d'occuper des positions différentes les uns par rapport aux autres. Le passage d'un conformère à un autre 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

La représentation de Cram, également connue sous le nom de projection de Cram, est une méthode utilisée pour représenter la configuration spatiale des molécules, en particulier les molécules chirales. Voici quelques points clés sur cette représentation :

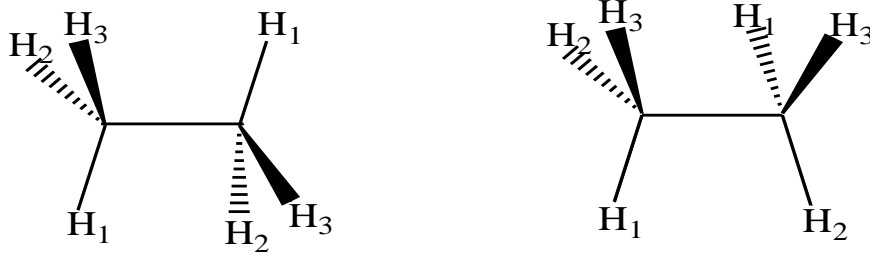
1. **Visualisation en 3D** : La projection de Cram permet de visualiser la disposition tridimensionnelle des atomes autour d'un centre chiral.

2. **Lignes et coins** : Les liaisons sont représentées par des lignes, avec des coins indiquant les atomes. Les liaisons en **avant** du plan sont représentées par des lignes épaisses ou en **coin plein**, tandis que celles en **arrière** du plan sont représentées par des lignes en pointillé ou en **coin hachuré**.

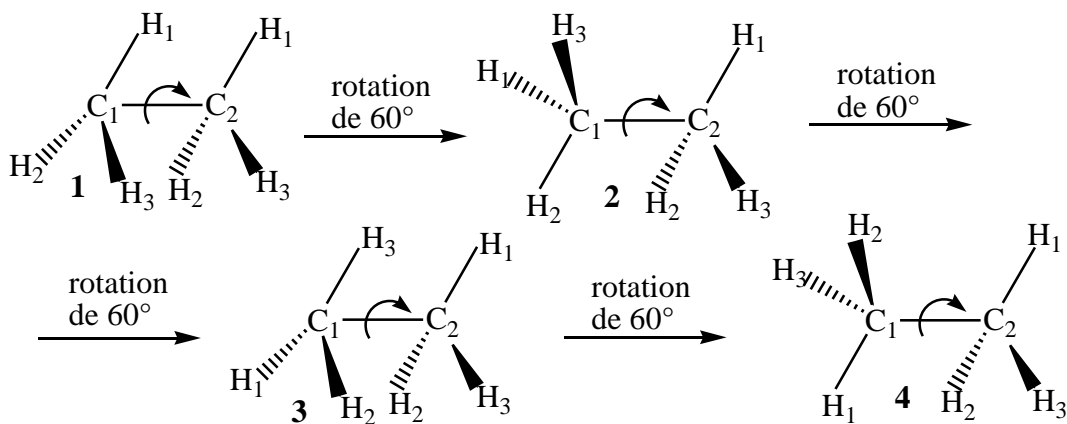
3. **Centre chiral** : Le centre chiral est généralement un atome de carbone lié à quatre substituants différents. La projection de Cram aide à déterminer la configuration absolue (R ou S) de ce centre chiral.

4. **Utilisation en chimie organique** : Cette méthode est couramment utilisée en chimie organique pour représenter les stéréoisomères et comprendre les réactions stéréospécifiques.

Voici un exemple d'une projection de Cram pour une molécule de **l'éthane** :



Autour de liaison C–C, il y a une rotation en permanence, les deux CH₃-peuvent donc occuper une infinité de positions, c'est-à-dire que la molécule existe sous forme d'une infinité de conformères.

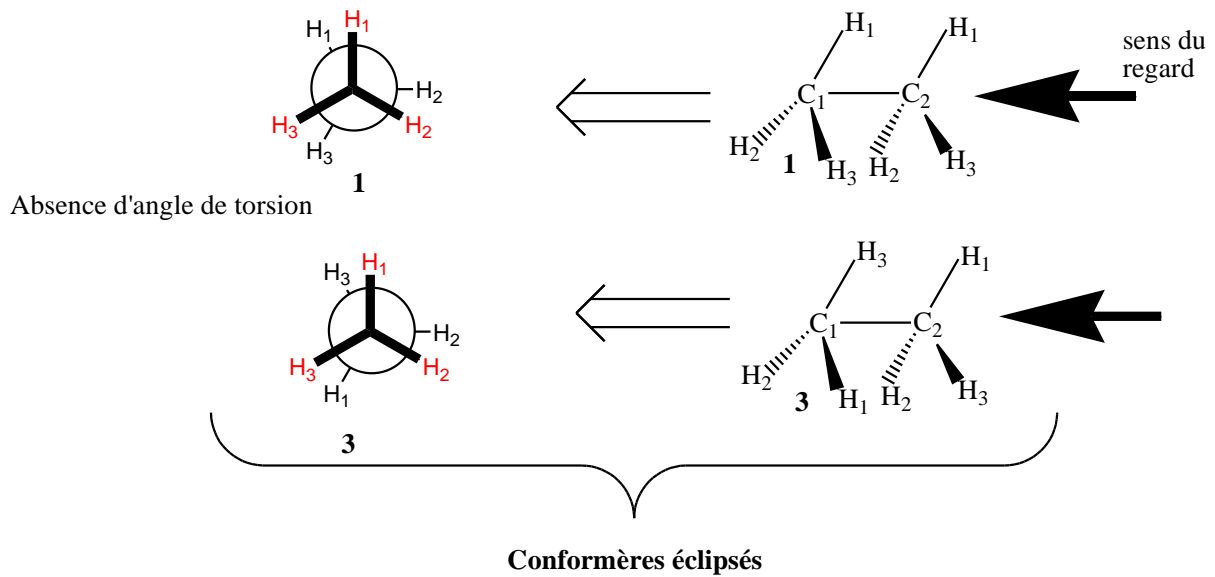


B. Représentation (projection) de Newmann.

La projection de Newman est une méthode utilisée en chimie organique pour visualiser la conformation des molécules, en particulier les alcanes et autres composés avec des liaisons simples. Voici les points clés de cette représentation :

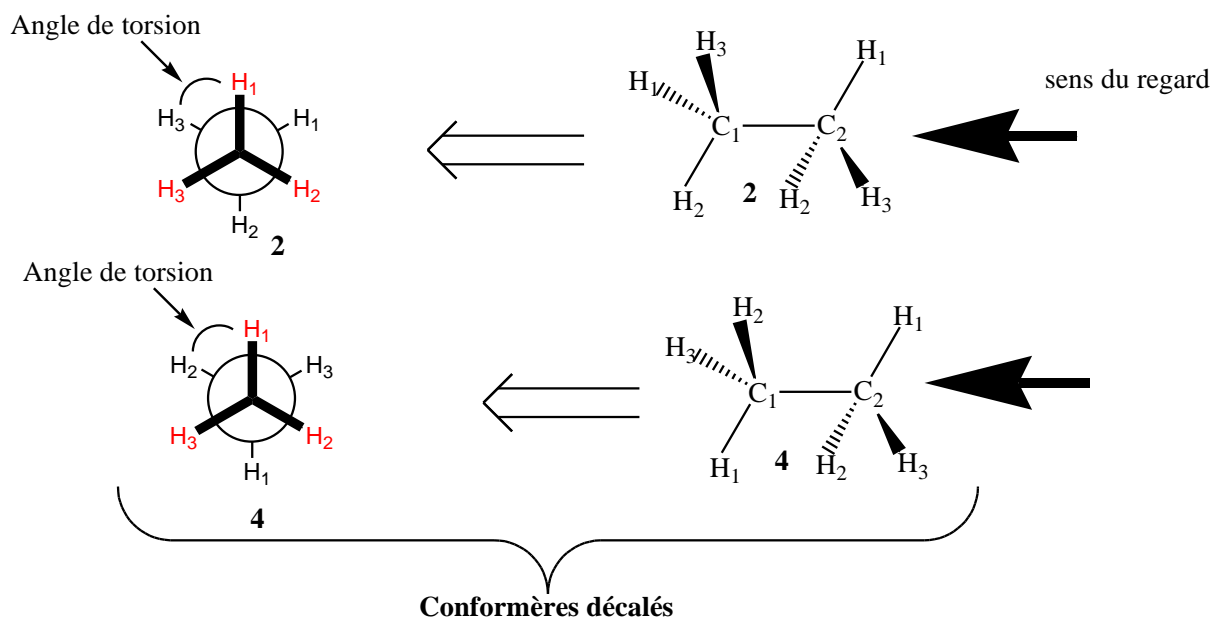
1. **Vue axiale** : La projection de Newman montre la molécule en regardant le long de l'axe d'une liaison carbone-carbone.
2. **Atomes en avant et en arrière** : L'atome de carbone le plus proche de l'observateur est représenté par un point ou un cercle, tandis que l'atome de carbone à l'arrière est représenté par un cercle plus grand.
3. **Substituants** : Les substituants attachés aux carbones sont représentés par des lignes qui partent des cercles. Les lignes peuvent être orientées de manière à montrer les différentes conformations (éclipsée, décalée, etc.).
4. **Conformations** : La projection de Newman est particulièrement utile pour analyser les différentes conformations d'une molécule, comme les conformations éclipsée et décalée, et pour comprendre les interactions stériques entre les substituants.

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 C₁ sont plus ou moins éloignés de ceux portés par C₂.

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

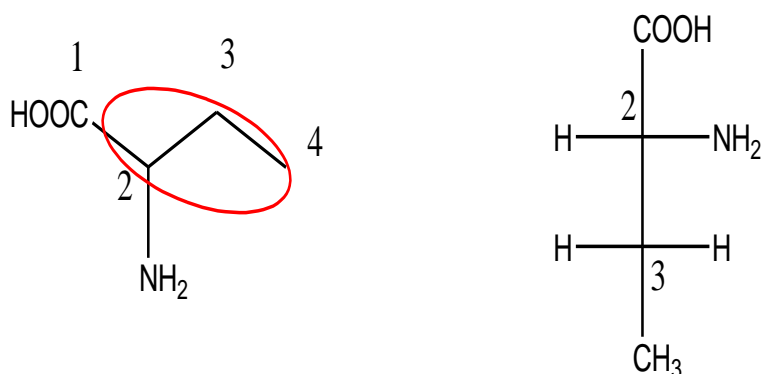
La projection de Fischer est une méthode utilisée pour représenter les molécules organiques en deux dimensions, tout en conservant les informations stéréochimiques. Voici les points clés de cette représentation :

Disposition des atomes : Les atomes sont disposés de manière à ce que les liaisons horizontales représentent les liaisons qui sortent du plan de la page vers l'observateur, et les liaisons verticales représentent celles qui s'éloignent de l'observateur.

Utilisation pour les sucres et les acides aminés : Cette méthode est particulièrement utile pour représenter les sucres et les acides aminés, permettant de distinguer les isomères optiques.

Configuration absolue : La projection de Fischer aide à déterminer la configuration absolue (D ou L) des molécules chirales, en particulier pour les composés biologiques.

Voici un exemple simplifié d'une projection de Fischer pour un acide aminé :

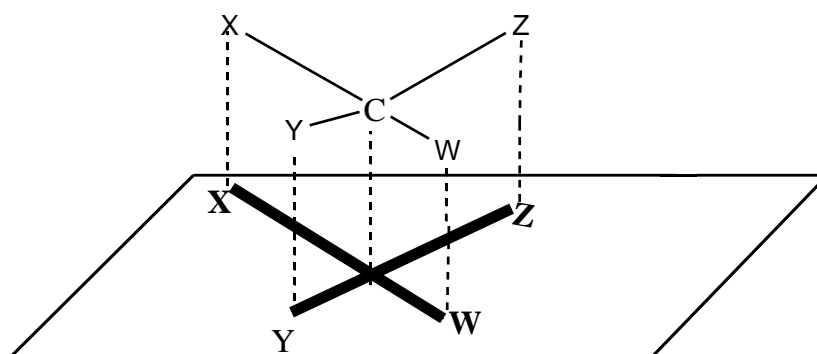


Par convention

- 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)

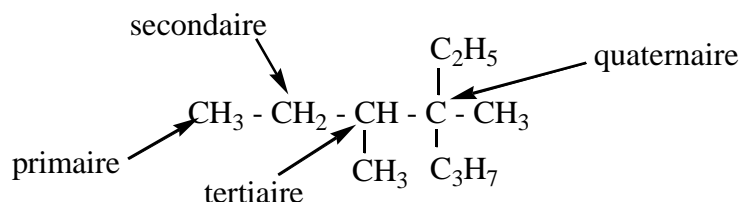
- Les liaisons verticales pointent en arrière du plan de projection,
- Les liaisons horizontales sont en avant du plan de projection.

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



Types d'atomes de carbone dans les alcanes :

1. **Carbone primaire (1°)** : Lié à un seul autre atome de carbone.
2. **Carbone secondaire (2°)** : Lié à deux autres atomes de carbone.
3. **Carbone tertiaire (3°)** : Lié à trois autres atomes de carbone.
4. **Carbone quaternaire (4°)** : Lié à quatre autres atomes de carbone.



Ces classifications sont importantes pour comprendre la réactivité et la structure des hydrocarbures.

1.6. Nomenclature

La nomenclature en chimie organique est essentielle pour nommer les composés de manière systématique et sans ambiguïté. Voici quelques-unes des principales nomenclatures utilisées pour les composés organiques :

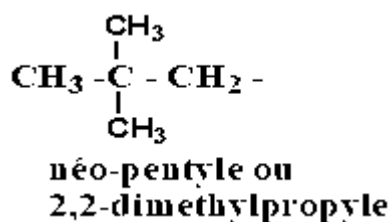
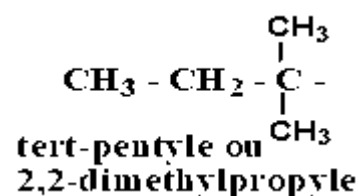
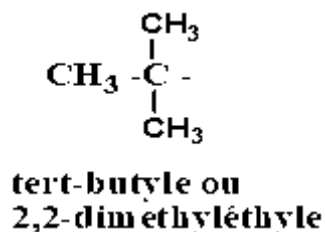
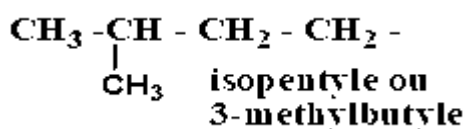
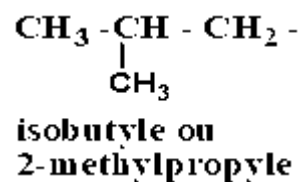
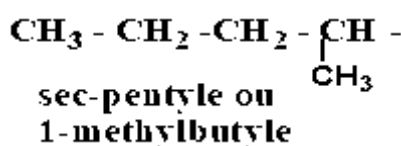
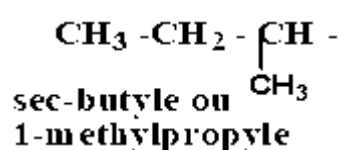
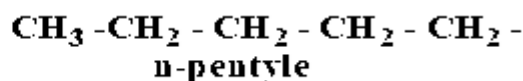
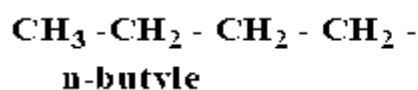
1. **Nomenclature IUPAC** ou nomenclature **systématique (officielle)**: La méthode standardisée par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) permet de donner un nom unique à chaque composé chimique en se basant sur sa structure moléculaire.

2. **Nomenclature triviale** : Utilisée pour des composés courants, cette nomenclature repose sur des noms historiques ou usuels, comme l'acide acétique pour l'acide éthanoïque ou l'acétone pour propanone.

Une nomenclature de **noms triviaux** qui concerne des composés dont les noms donnés dans le tableau ci-dessous :

Nombre de C	Alcane.	Formule de H.C.	Nom radical alkyle	Formule d'alkyles
5	Pentane	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH ₃	Pentyle	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH ₂ -
6	Hexane	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CH ₃	Hexyle	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CH ₂ -
7	Heptane	CH ₃ -(CH ₂) ₅ -CH ₃	Heptyle	CH ₃ -(CH ₂) ₅ -CH ₂ -
8	Octane	CH ₃ -(CH ₂) ₆ -CH ₃	Octyle	CH ₃ -(CH ₂) ₆ -CH ₂ -
9	Nonane	CH ₃ -(CH ₂) ₇ -CH ₃	Nonyle	CH ₃ -(CH ₂) ₇ -CH ₂ -
10	Décane	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -CH ₃	Décanyle	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -CH ₂ -
11	Undécane	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -CH ₃	Undécanyle	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -CH ₂ -
12	Dodécane	CH ₃ -(CH ₂) ₁₀ -CH ₃	Dodécanyle	CH ₃ -(CH ₂) ₁₀ -CH ₂ -
20	Eicosane	CH ₃ -(CH ₂) ₁₈ -CH ₃	Eicosanyle	CH ₃ -(CH ₂) ₁₈ -CH ₂ -
21	Heneicosane	CH ₃ -(CH ₂) ₁₉ -CH ₃	Heneicosyle	CH ₃ -(CH ₂) ₁₉ -CH ₂ -
22	Docosane	CH ₃ -(CH ₂) ₂₀ -CH ₃	Docosanyle	CH ₃ -(CH ₂) ₂₀ -CH ₂ -
30	Triacontane	CH ₃ -(CH ₂) ₂₈ -CH ₃	Triacontyle	CH ₃ -(CH ₂) ₂₈ -CH ₂ -

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

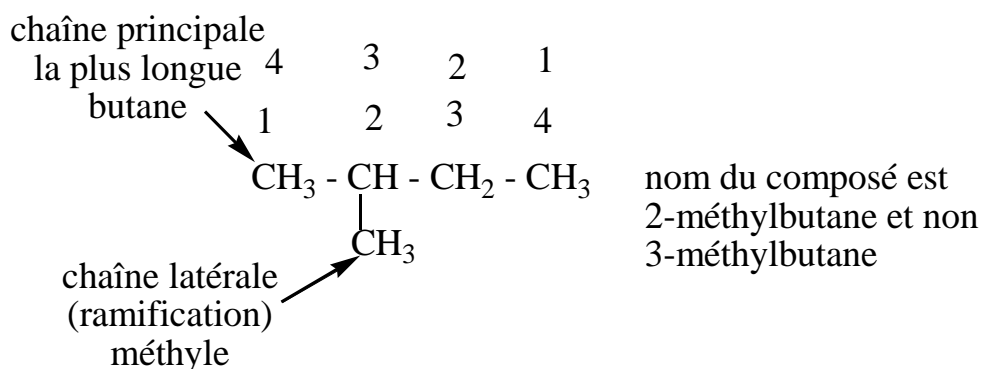


✓ Pour nommer les alcanes ramifiés, il faut indiquer la position et la nature des groupes alkyles:

a) Repérer la chaîne carbonée la plus longue (chaîne principale)

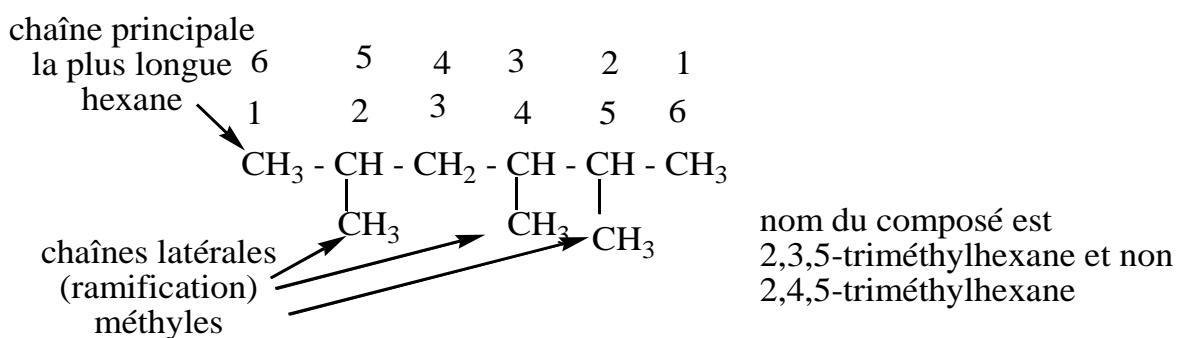
b) Désigner la chaîne latérale (ramification) par le nom du groupe alkyle approprié qui précède celui de la chaîne principale

c) Numérotter 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.

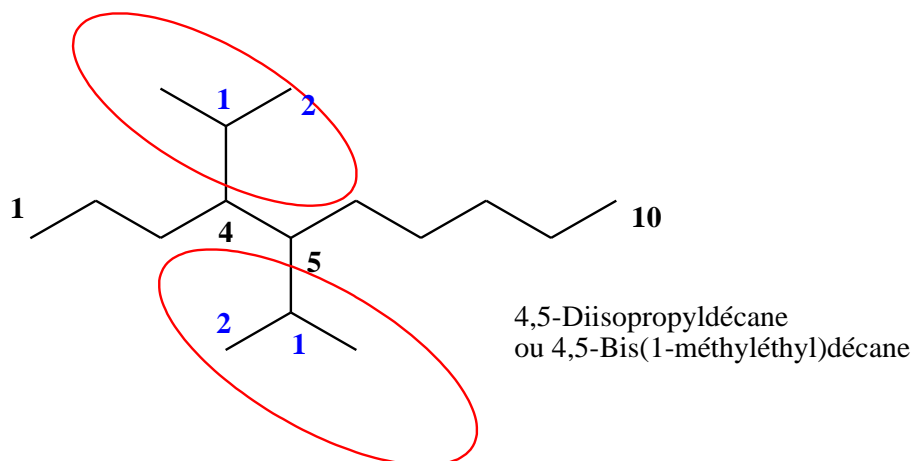


Dans le cas où la chaîne principale porte plusieurs substituants :

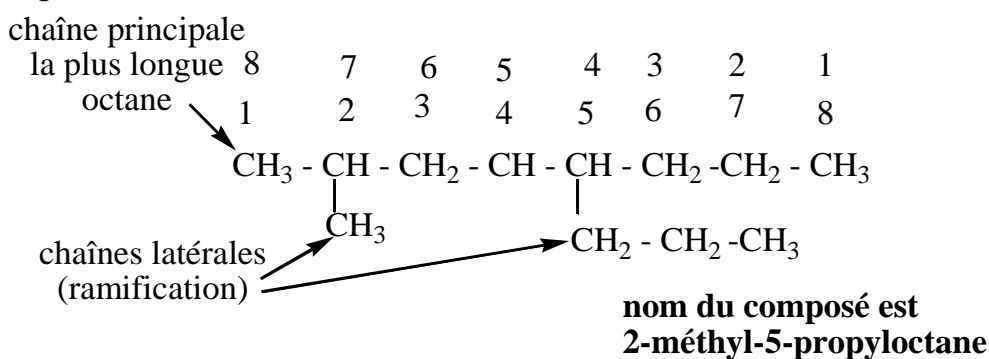
➤ de même nature (identique), on utilise des préfixes grecs **Di-** (2), **Tri-** (3), **Tétra-** (4),... et autant d'indices séparés par des virgules, mais ces préfixes n'interviennent pas dans l'ordre alphabétique.



Lorsque les substituants identiques sont eux-mêmes ramifiés, on emploie les préfixes **Bis-** (2) ; **Tris-** (3), **Tétrakis-** (4),...



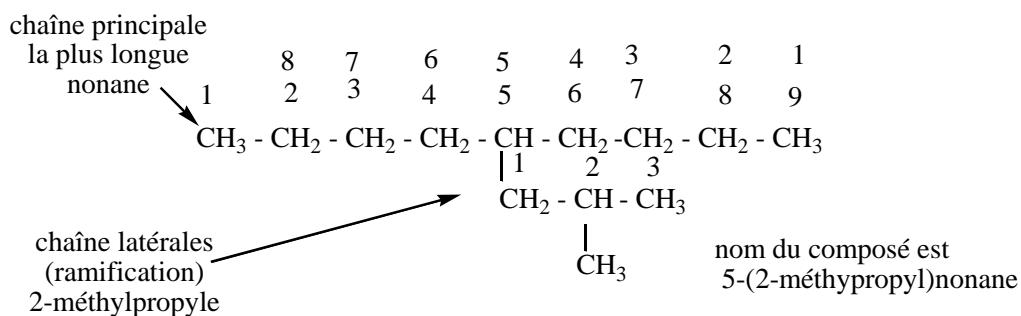
➤ de nature différente, les ramifications sont données dans l'ordre alphabétique.



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

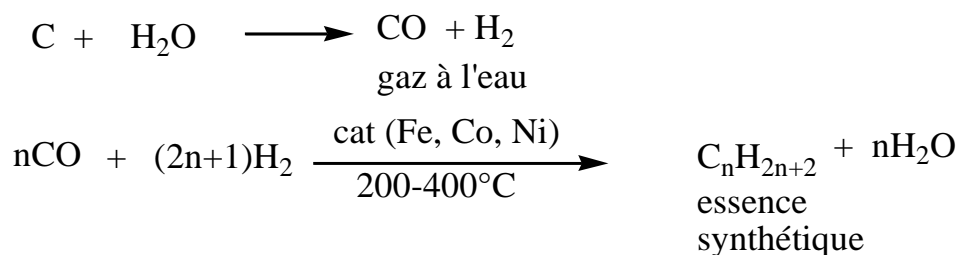
➤ Le nom de cette ramification correspond à celui de la chaîne la plus longue de la ramification, précédé des noms et des indices numériques des substitutions de celle-ci.

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



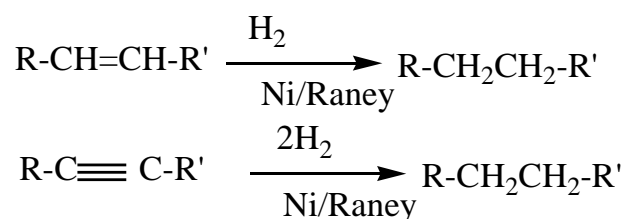
I.7. Procédés d'obtention

- A l'échelle industrielle des alcanes sont obtenus principalement à partir du pétrole et du gaz naturel.
- La **méthode Fischer-Tropsch**, développée par les chimistes allemands Franz Fischer et Hans Tropsch en 1925, est un procédé industriel permettant de synthétiser des hydrocarbures à partir du coke (obtenu par pyrolyse de la houille) via le **gaz à l'eau** (monoxyde de carbone (CO) + hydrogène (H₂)).

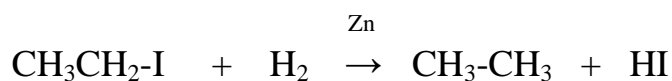


Les alcanes peuvent être obtenus par plusieurs procédés chimiques. Voici quelques méthodes courantes :

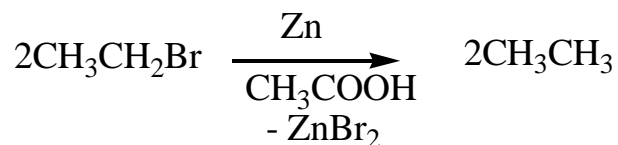
• **Hydrogénation des alcènes** : Cette méthode consiste à ajouter de l'hydrogène à un alcène en présence d'un catalyseur (comme le nickel, le palladium ou le platine) pour former un alcane.



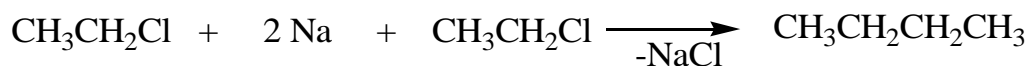
• **Réduction des halogénures d'alkyle** : Les halogénures d'alkyle peuvent être réduits en alcanes en utilisant des agents réducteurs comme le zinc en présence d'acide chlorhydrique :



ou par hydrogénation chimique :



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

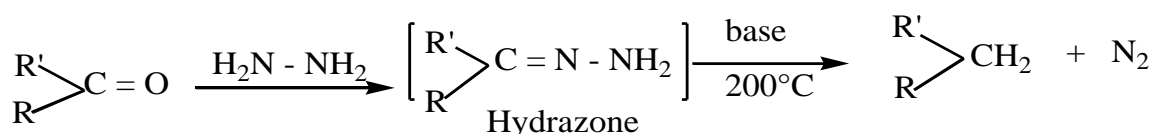


- **Réduction de dérivés carbonylés :**

a) **Réaction de Clemmensen :** Cette méthode utilise un amalgame de zinc et de l'acide chlorhydrique bouillant pour réduire les cétones ou les aldéhydes en alcanes (**moins utilisée à cause de la toxicité du Hg**)

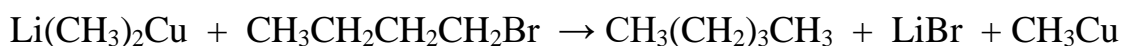
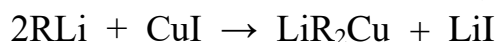


b) **Réaction de Wolff (1912) – Kischner (1911) :** action de l'hydrazine en présence d'une base forte ($\text{H}_2\text{N} - \text{NH}_2/\text{KOH}$)



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

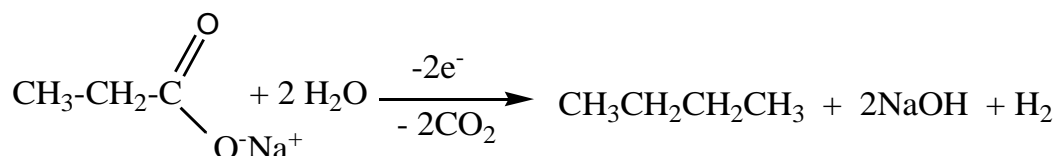
- **Synthèse de Corey-House :** Cette méthode implique la réaction des cuprates de dialkylolithium avec des halogénures d'alkyle pour former des alcanes.



- **Décarboxylation des acides carboxyliques :** Les acides carboxyliques peuvent être décarboxylés pour former des alcanes en présence de chaleur et d'un catalyseur (NaOH). Par exemple, l'acide acétique (CH_3COOH) peut être décarboxylé pour produire du méthane (CH_4).

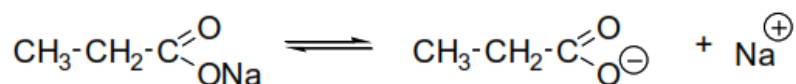


- **Electrolyse de Kolbe** des sels d'acides carboxyliques en solution aqueuse:

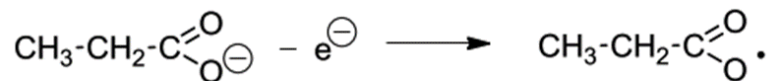


Mécanisme :

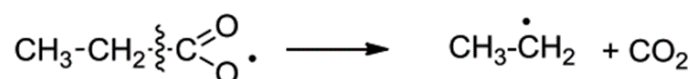
Le sel en solution aqueuse se dissocie :



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



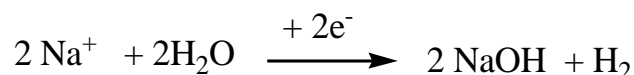
Les radicaux se décomposent ensuite au niveau de la liaison-β, formant des radicaux alkyle et du dioxyde de C :



Les radicaux alkyles se combinent pour former un alcane :



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



I.8. Propriétés chimiques des alcanes. 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 σ très solides**, avec des énergies de liaison élevées, ce qui les rend difficiles à rompre.

2. Les **liaisons σ sont peu ou pas polaires** car la différence d'électronégativité entre le carbone (2,55) et l'hydrogène (2,20) est faible. Cela se traduit par un moment dipolaire (μ_D) nul ou très petit.

3. Les **liaisons σ peu polarisables** car les électrons des liaisons σ sont peu mobiles. La réfraction (R), qui mesure la capacité des substances chimiques à se polariser sous des influences externes, est faible dans le cas des alcanes.

	Longueur, Å	E, kkal/mole	Moment dipolaire, μ_D	Réfraction, R, cm^3
C-C	1,54	82,6	0	1,25
C-H	1,09	98	0,3	1,69

Ces caractéristiques expliquent pourquoi les alcanes sont si stables et réagissent peu avec d'autres substances chimiques.

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_R)** telle que l'halogénéation (bromation et chloration) et **l'oxydation [O]**.

Ces réactions montrent que, malgré leur stabilité, les alcanes peuvent être transformés en d'autres composés sous des conditions appropriées.

I.8.1. Substitution radicalaire (S_R)

La S_R 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 hv ou par lumière UV)

La S_R est un mécanisme en chaîne à 3 étapes :

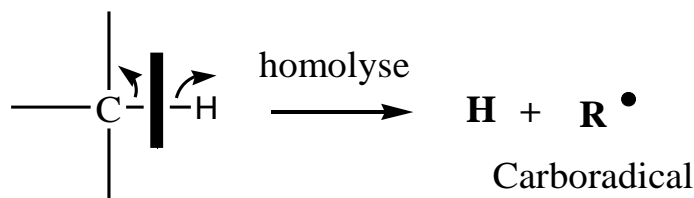
1. Initiation (amorçage) : déclenchement de la réaction par la formation de radical libre (**RL**) par coupure homolytique (ou homolyse) de la liaison σ du réactif sous l'effet d'un précurseur.

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

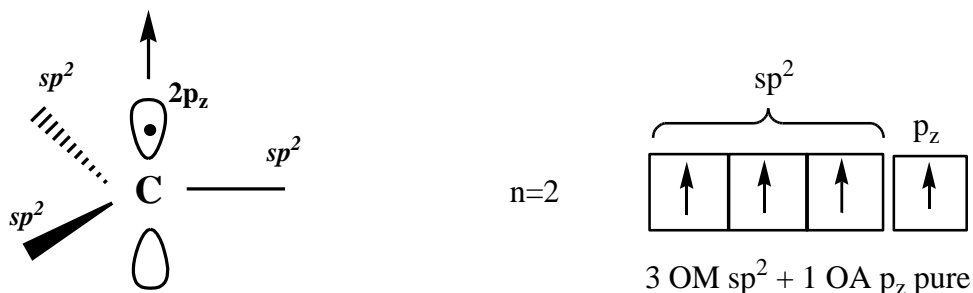
3. Terminaison (arrêt) : recombinaison de **RL** et/ou **R•** pour former des produits non radicalaires.

❖ Le carboradical (R•)

Un R• est un intermédiaire réactionnel.



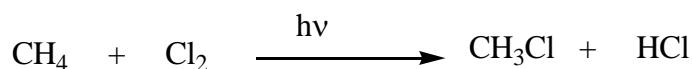
(1) **R•** est hybridé sp²(ou hybridation trigonale) et sa géométrie est donc plane. Sa configuration électronique est **2(sp²)³ 2p¹** :



Attention !!! •CF₃ tétraédrique donc hybridé sp³.

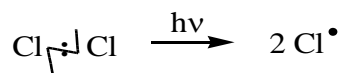
(2) R• a un caractère électrophile (OA 2p_z contient 1e⁻ célibataire) et est électriquement neutre (pas chargé) mais déficient en e⁻. Il est stabilisé par +I, +M.

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

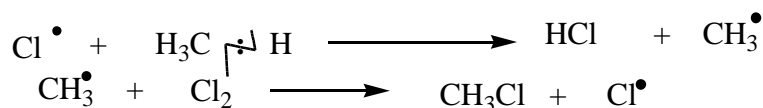


Mécanisme :

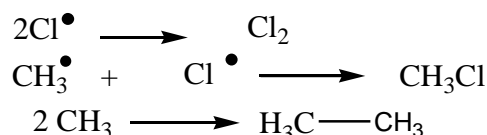
a) Initiation



b) Propagation



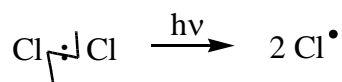
c) Terminaison



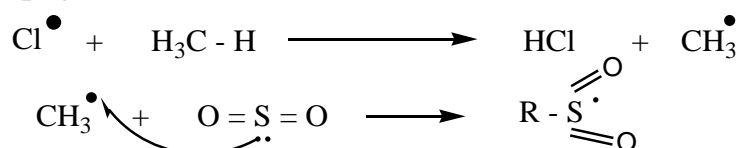
Remarque : réaction impossible avec F₂ et I₂ !!!!!

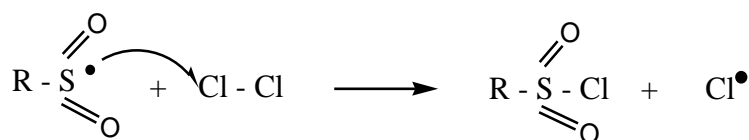
I.8.1.2. Chlorosulfonation (introduction de chlorure de sulfonyle)

a) Initiation

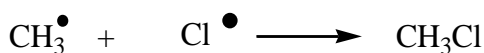
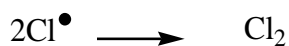


b) Propagation

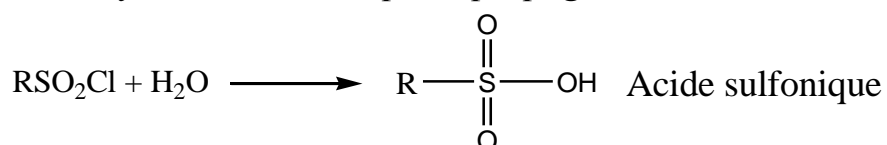




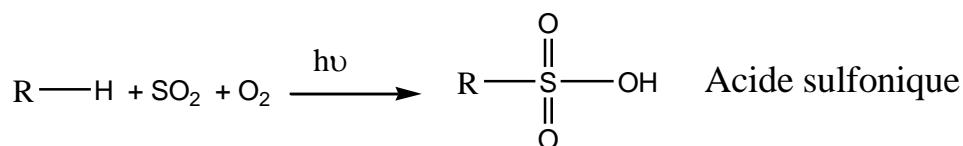
c) Terminaison



Remarque : réaction possible avec les alcanes linéaires à C₁₃ et C₁₇. Les alcanes ramifiés inhibent l'étape de propagation !!!!!



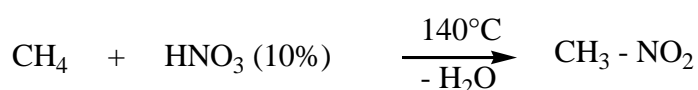
I.8.1.3. Sulfooxydation



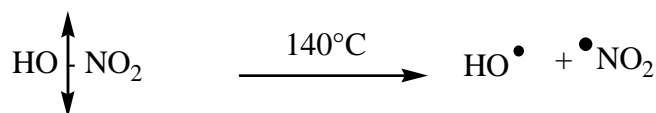
Remarque : La sulfochloration et la sulfooxydation des RH ont une valeur pratique car elles permettent d'obtenir des sels d'acide sulfonique qui trouvent emploi dans l'obtention de détergents !!!!!

I.8.1.4. Nitration (introduction de nitro) (réaction de Konovalov)

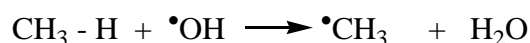
La réaction de Konovalov, découverte en 1888, permet d'introduire un groupe nitro (-NO₂) dans une molécule d'hydrocarbure, ce qui est particulièrement utile pour modifier les propriétés chimiques des composés organiques.



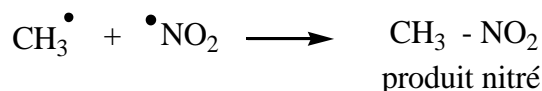
a) Initiation



b) Propagation



c) Terminaison

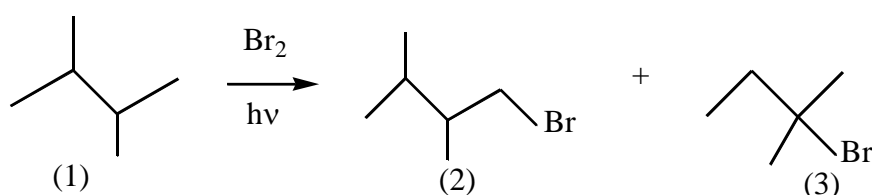


Remarque : dans cette suite réactionnelle, la régénération des radicaux n'a pas lieu. Ce n'est donc pas une réaction en chaîne et les radicaux sont à recréer par chauffage continu de HNO_3 !!!!!

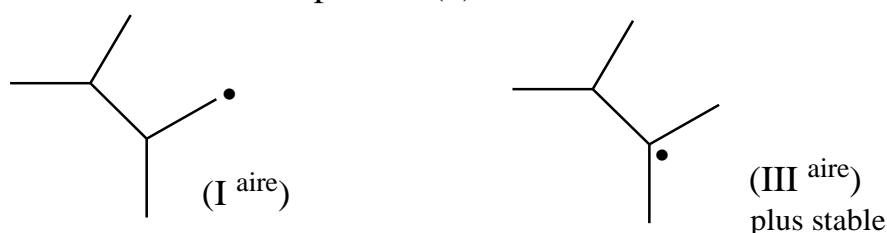
I.8.2. Sélectivité de la S_R

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).

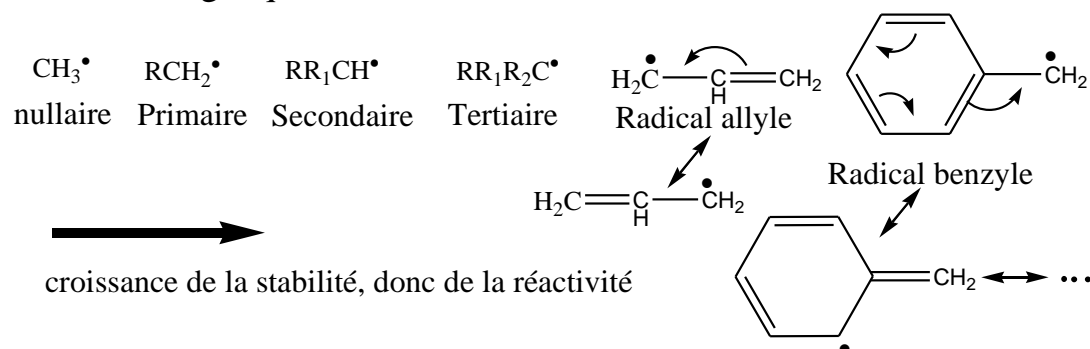


Les produits (2) et (3) sont respectivement obtenus à 54% et 46%. Dans le produit (1), il y a 12 H primaires qui sont chacun responsable de la formation du produit (2) de $54/12 = 4,5\%$. Les 2 H portés par les 2 C tertiaires sont chacun responsable de la formation du produit (3) de $46/2 = 23\%$.



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.

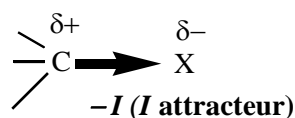


I.9. Effets électroniques dans les molécules organiques

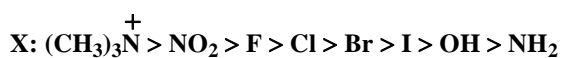
Au cours des réactions chimiques, il se produit une redistribution des électrons de valence; c'est pourquoi le sens, l'aisance et les mécanismes des réactions dépendent de la structure électronique des molécules qui y prennent part. La présence dans une liaison chimique d'atomes de nature différente par l'électronégativité (**grandeur caractérisant l'aptitude d'un élément chimique à attirer vers lui des e⁻ 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*)

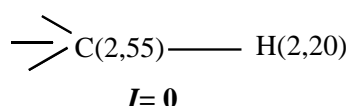
C'est un **déplacement** (ou transfert) statique de la densité électronique (symbolisé par la flèche) le long de la liaison σ provoquant une polarisation (apparition de charges partielles) de cette dernière par différence d'**électronégativité**. En d'autres termes, *I* peut être défini comme étant la capacité d'un atome ou groupe d'atomes à polariser une liaison σ . 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**) :



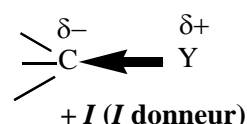
La densité électronique se transmet du C vers X plus électronégatif.
X est donc électroaccepteur



—————> décroissance de - *I*



I = 0

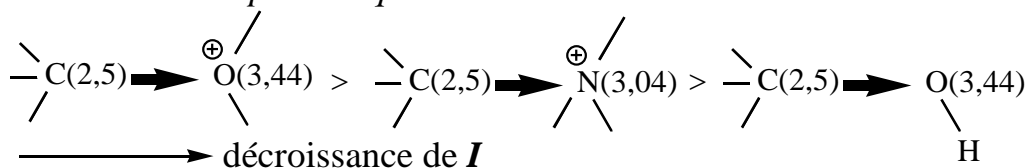


La densité électronique se transmet vers le C car Y étant moins électronégatif. Y est donc électrodonneur

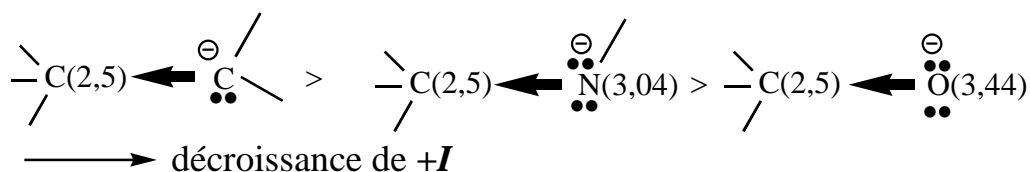


—————> croissance de + *I*

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



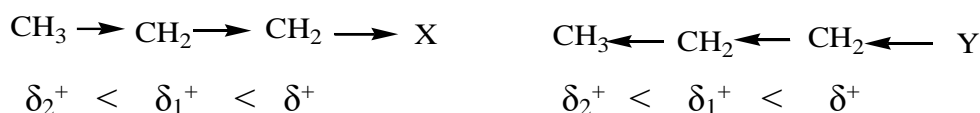
*Les atomes moins électronégatifs chargés négativement ont **I** plus fort:*



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^{ème} liaison.



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

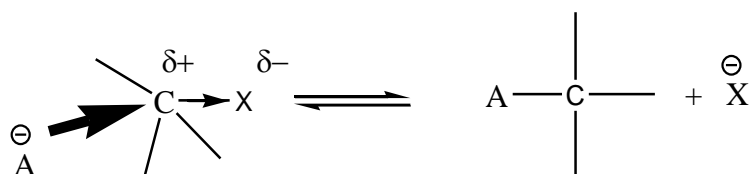


Schéma d'une réaction de substitution

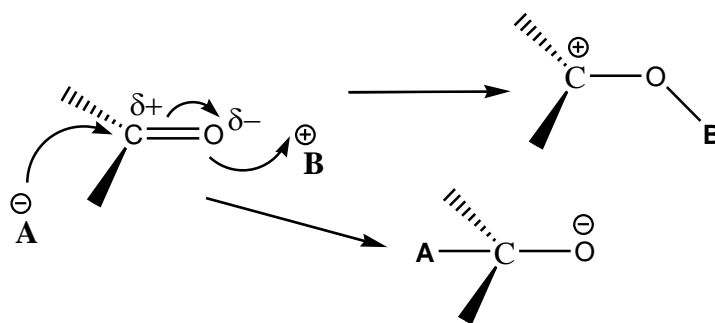
I.9.2. Effet mésomère (*M*)

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.

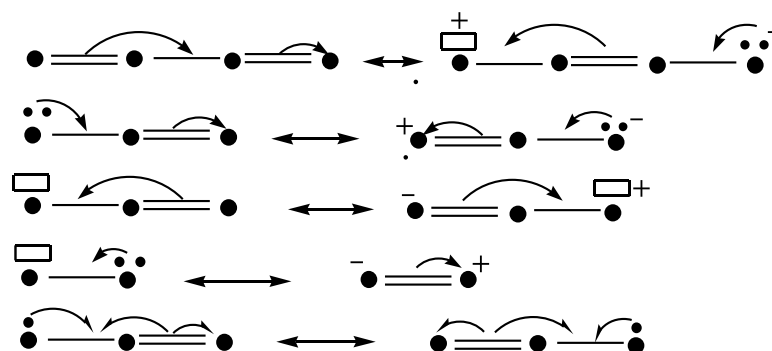
Autrement défini, *M* est un transfert des électrons *p* ou π favorisé par l'électronégativité relative des atomes liés à travers un système conjugué.



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

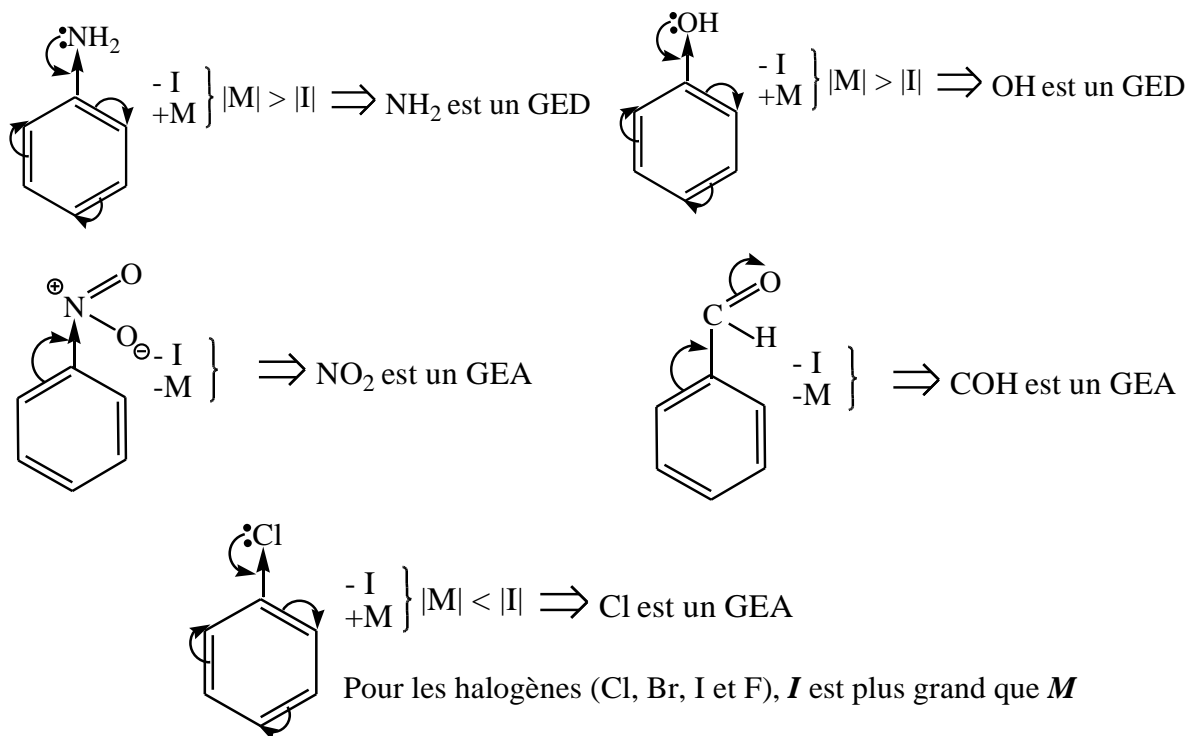


Exemples de systèmes conjugués



I.9.3. Compétition entre I et M

Les effets Inductif (I) et Mésonère (M) manifestent toujours ensemble. Mobilité des électrons p et π est plus grande que mobilité des électrons σ . 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) :

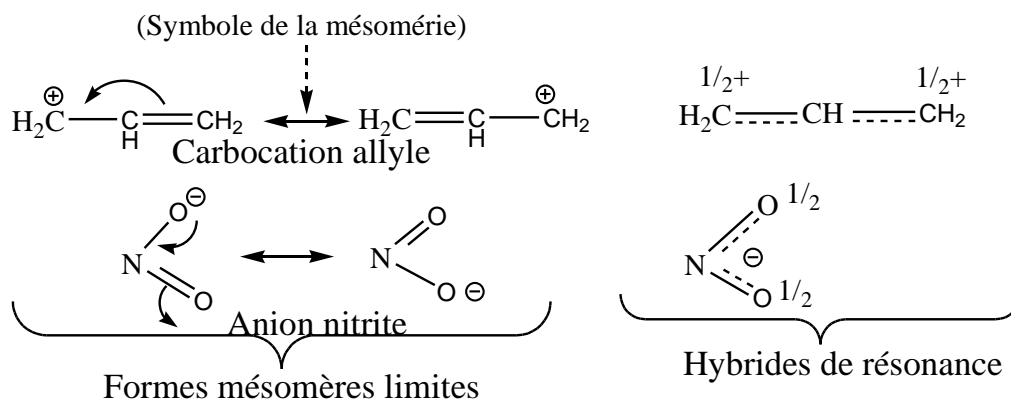


En conclusion :

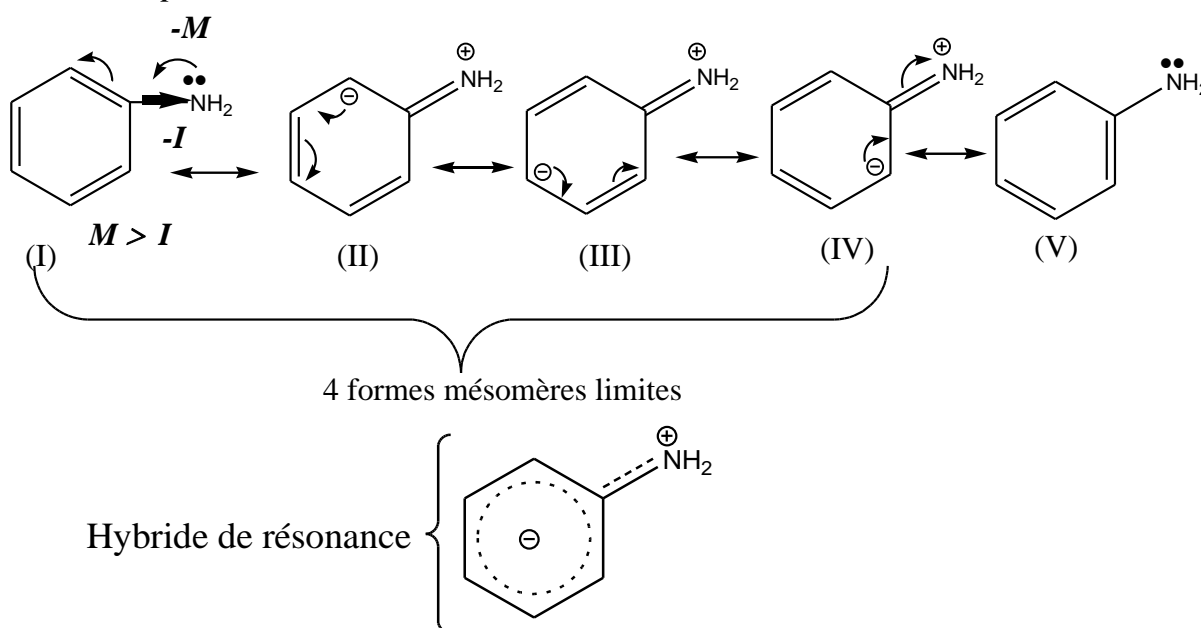


I.9.4. Hybride de résonance

L'hybride de résonance est formé à partir des différentes **structures mésomères limites**, où les électrons sont localisés. Cet hybride est plus stable sur le plan énergétique que chacune des formes mésomères individuelles, car il représente une délocalisation des électrons sur l'ensemble de la molécule, réduisant ainsi l'énergie globale. En d'autres termes, la délocalisation des électrons dans l'hybride de résonance permet une meilleure stabilisation de la molécule.



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 a d'autant plus de poids qu'elle est peu chargée.
- Une forme mésomère chargée a d'autant plus de poids lorsque que les charges sont éloignées.
- Les structures (I) et (V), qui sont équivalentes ont plus de poids et sont donc plus représentatives 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

Les effets électroniques inductif et mésomère jouent un rôle crucial dans l'acido-basicité des molécules. Voici comment chacun de ces effets influence cette propriété :

1. Effet inductif (I) :

- **Effet -I (attracteur)** : Les groupes attracteurs d'électrons, comme les halogènes, augmentent l'acidité d'une molécule en attirant les électrons vers eux. Cela stabilise la charge négative sur l'anion formé après la perte d'un proton (H^+), rendant la dissociation plus favorable.
- **Effet +I (donneur)** : Les groupes donneurs d'électrons, comme les groupes alkyles, diminuent l'acidité en repoussant les électrons. Cela augmente la densité électronique autour du site acide, rendant la perte d'un proton moins favorable.

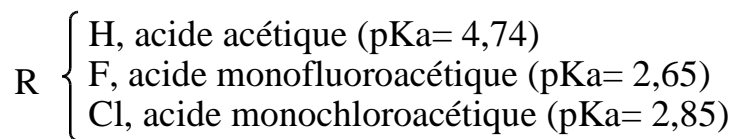
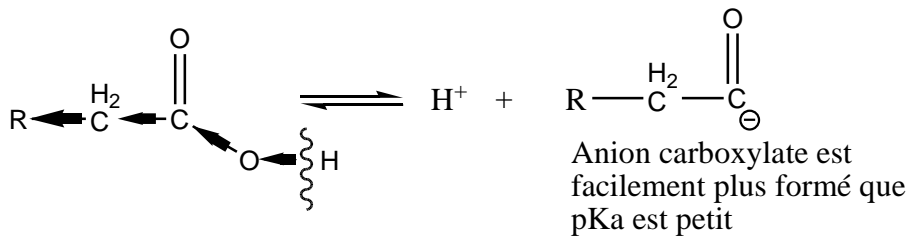
2. Effet mésomère (M) :

○ **Effet +M (donneur) :** Les groupes qui peuvent donner des électrons par résonance, comme les groupes hydroxyles (-OH) ou amines (-NH₂), diminuent l'acidité en stabilisant la forme basique de la molécule par délocalisation des électrons.

○ **Effet -M (attracteur) :** Les groupes qui peuvent attirer des électrons par résonance, comme les groupes carbonyles (C=O) ou nitriles (C≡N), augmentent l'acidité en stabilisant la charge négative sur l'anion formé après la perte d'un proton.

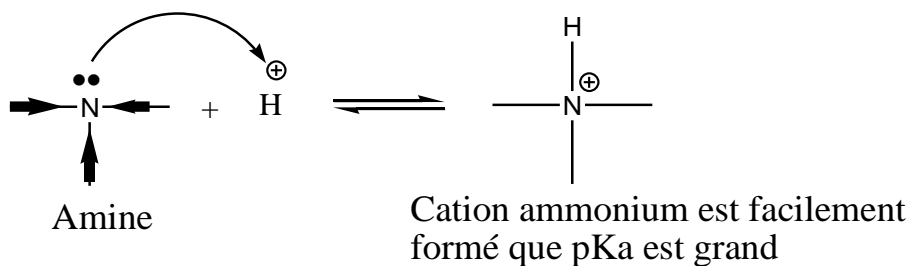
En résumé, les effets inductif et mésomère modifient la distribution électronique au sein de la molécule, influençant ainsi sa capacité à libérer ou à accepter des protons, et par conséquent, son acido-basicité.

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 ₃ NH ₂	(CH ₃) ₂ NH	(CH ₃) ₃ N
pKa	10,66	10,73	9,81

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

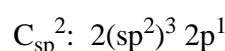
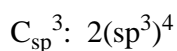
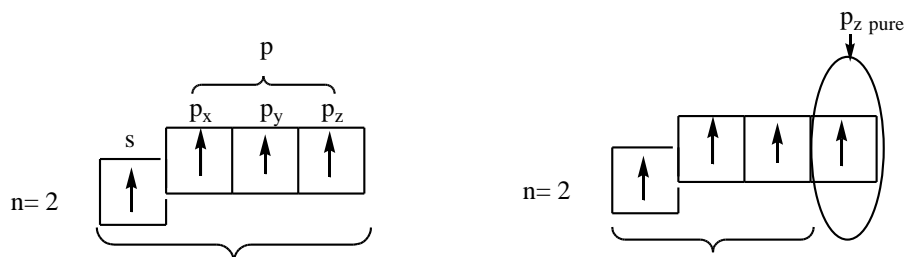
Chapitre II. HYDROCARBURES INSATURES (ALCÈNES)

II.1. Généralités

Les alcènes, aussi appelés oléfines, sont des hydrocarbures insaturés caractérisés par la présence d'une *double* liaison carbone-carbone (C=C). Cette double liaison leur confère des propriétés chimiques distinctes par rapport aux alcanes, qui sont des hydrocarbures saturés. 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).

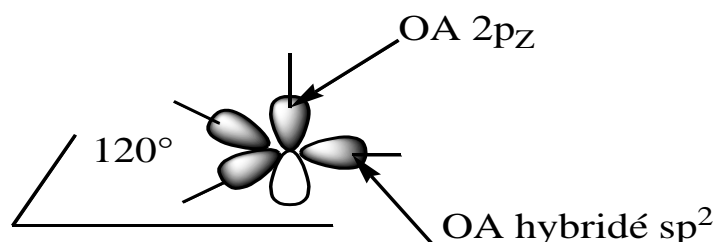
II.2. Conception de l'hybridation sp^2 (ou trigonale)

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

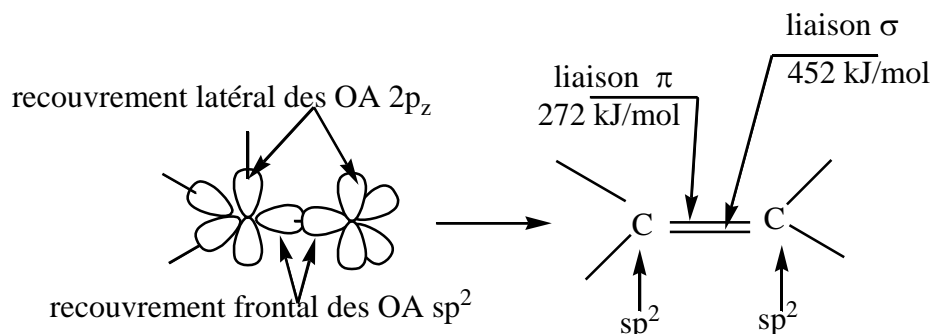


La géométrie trigonale plane des atomes de carbone C_{sp^2} (ou trigonal) avec 3 OAM disposées dans le même plan et formant entre elles des angles de 120° , permet la formation de trois liaisons sigma (σ) dans le même plan. L'orbite atomique OA p_z non hybridée (pure), perpendiculaire au plan, participe à la formation de la liaison pi (π). La liaison π étant d'énergie ($E_\pi = 65$ kcal/mole) plus faible et donc **plus réactive** que la liaison σ ($E_\sigma = 108$ kcal/mole). Cette réactivité accrue de la liaison π explique pourquoi les alcènes peuvent facilement subir des réactions d'addition. Lors de ces réactions, la double liaison ($\sigma + \pi$) est transformée en une liaison σ , libérant ainsi des électrons pour former de nouvelles liaisons.

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



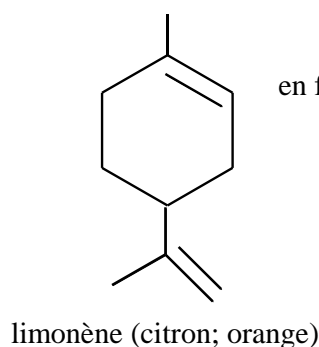
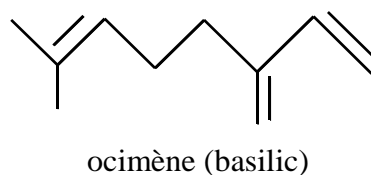
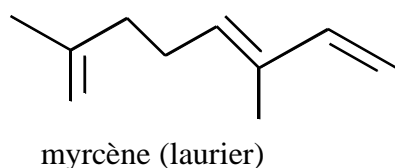
• **Structure de la double liaison C = C**



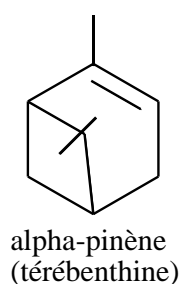
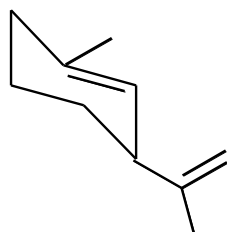
II.3. Etat naturel. Propriétés physiques

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

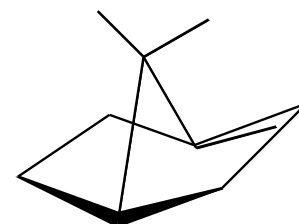
- Les alcènes non ramifiés sont obtenus par craquage des pétroles ;
- Les alcènes ramifiés, cycliques et polyènes sont bio synthétisés et très présents dans le règne végétal. Ce sont les terpènes et les terpénoïdes (**métabolites secondaires**) produits par les plantes :



en forme spatiale:



en forme spatiale:



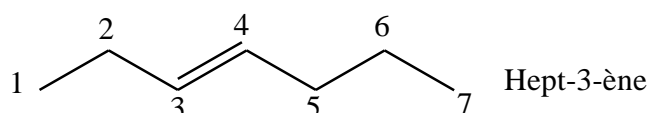
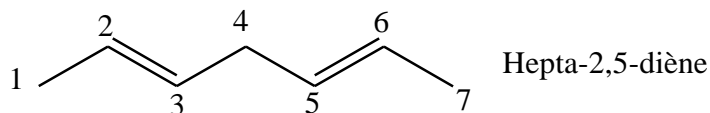
Les propriétés physiques des alcènes sont proches de celles des alcanes. Les T_{eb} des premiers homologues C_2 à C_4 sont basses (valeurs négatives). Ce sont des gaz dans les conditions normales de P et de T° .

- 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

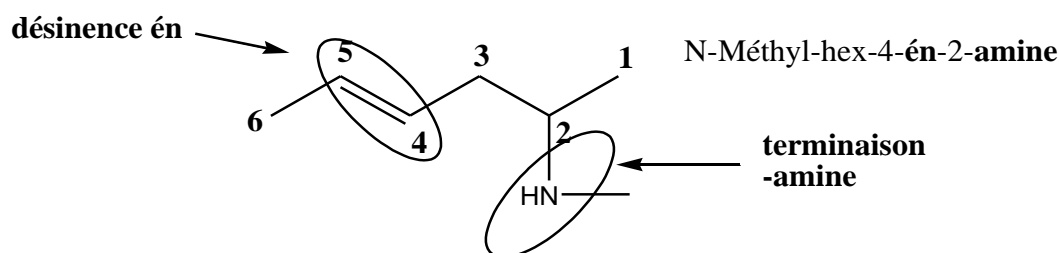
II.4. Nomenclature

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" :



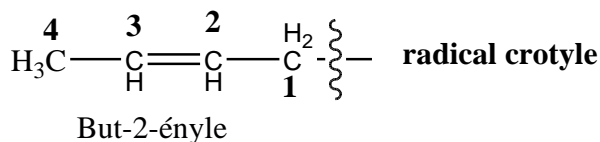
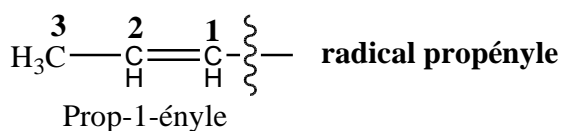
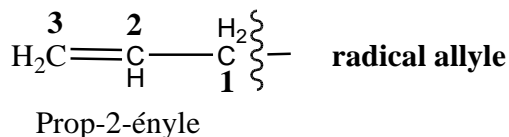
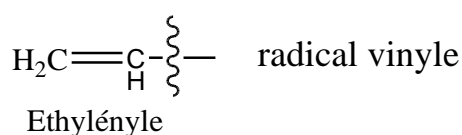
Remarque :

a) Noms particuliers des 1^{ers} 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:



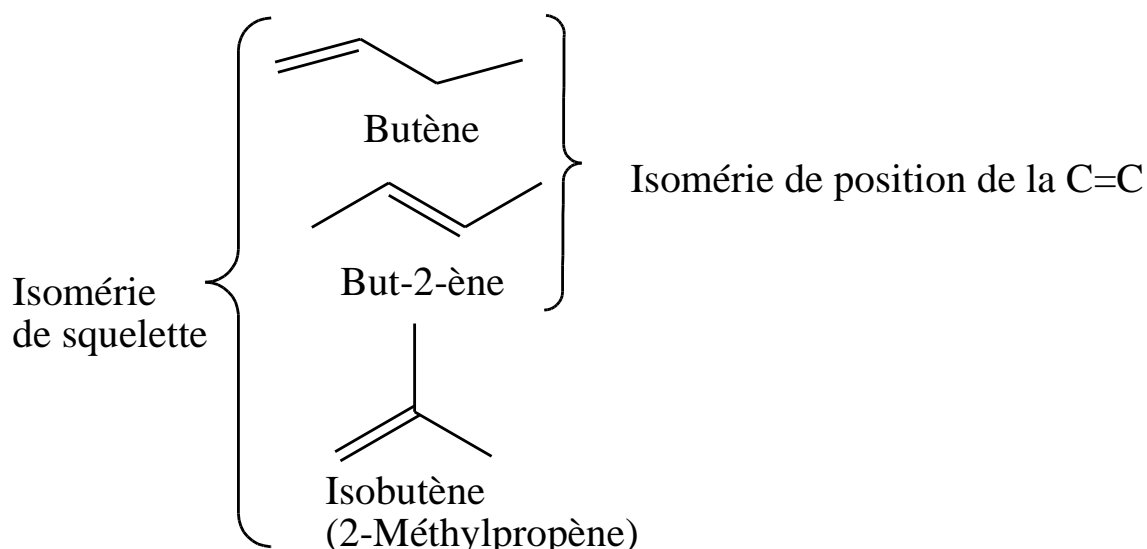
II.5. Isomérisation

Les alcènes peuvent présenter deux types d'isomérisation : **isomérisation structurale** et **isomérisation géométrique (ou cis-trans)**. Ces deux types d'isomérisation contribuent à la diversité des composés chimiques et à leurs propriétés uniques.

II.5.1. Isomérisation structurale

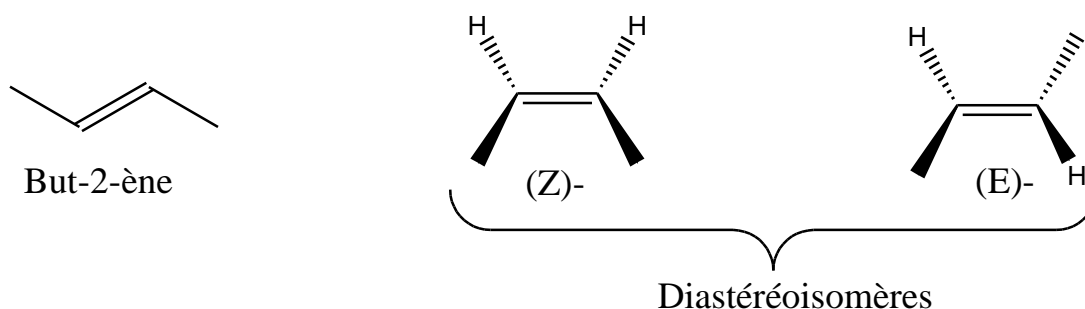
Le premier alcène qui peut posséder des isomères est le butène (C_4H_8), qui peut exister sous plusieurs formes isomériques en raison de ces deux types d'isomérisation :

1. **L'isomérisation du squelette carboné** : Cela se produit lorsque la chaîne principale de carbone est arrangée différemment.
2. **L'isomérisation de position de la double liaison** : Ici, la double liaison est située à différentes positions dans la chaîne carbonée. Par exemple, le but-1-ène a la double liaison entre le premier et le deuxième carbone, tandis que le but-2-ène a la double liaison entre le deuxième et le troisième carbone.



II.5.2. Isomérisation géométrique: diastéréoisomérisation Z et E

L'isomérisation géométrique, également appelée diastéréoisomérisation Z et E, se produit lorsque deux carbones liés par une double liaison portent chacun des substituants différents. Voici un exemple avec le but-2-ène :



Les deux stéréoisomères géométriques du but-2-ène sont donc :

1. **cis-2-butène** : les groupes méthyle (CH₃) sont du même côté de la double liaison. (**Z-2-butène**) : les substituants de plus haute priorité sur chaque carbone de la double liaison sont du même côté.
2. **trans-2-butène**: les groupes méthyle (CH₃) sont de côtés opposés de la double liaison. (**E-2-butène**) : les substituants de plus haute priorité sur chaque carbone de la double liaison sont de côtés opposés.

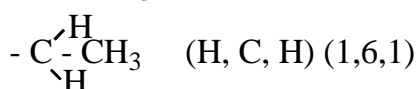
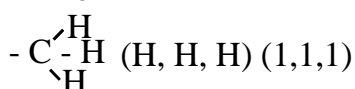
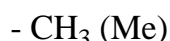
Ces isomères ont le même enchaînement d'atomes mais une disposition spatiale différente, ce qui leur confère des propriétés physiques et chimiques distinctes.

Pour déterminer la stéréochimie (**Z** ou **E**) de la double liaison C=C, on utilise les règles de priorité de **Cahn-Ingold-Prelog (CIP)**. Selon ces règles, on classe les substituants de chaque carbone de la double liaison en fonction de leur numéro atomique. On classe les atomes directement liés au carbone portant la double liaison.

Les règles de priorité de (CIP)

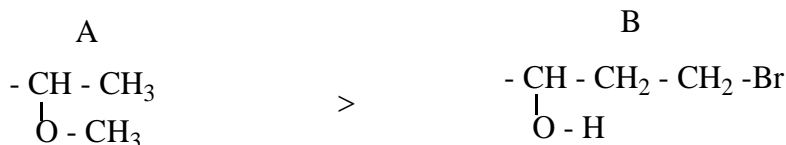
1. Un atome de numéro atomique (NA) plus élevé est prioritaire sur un autre de NA moins élevé : $^{53}\text{I} > ^{35}\text{Br} > ^{17}\text{Cl} > ^9\text{F} > ^8\text{O} > ^6\text{C} > ^1\text{H}$

2. Lorsque les deux atomes directement liés à un atome central ont la même priorité, on examine les atomes suivants auxquels ils sont liés. On continue ce processus jusqu'à ce qu'on trouve une différence dans les priorités.



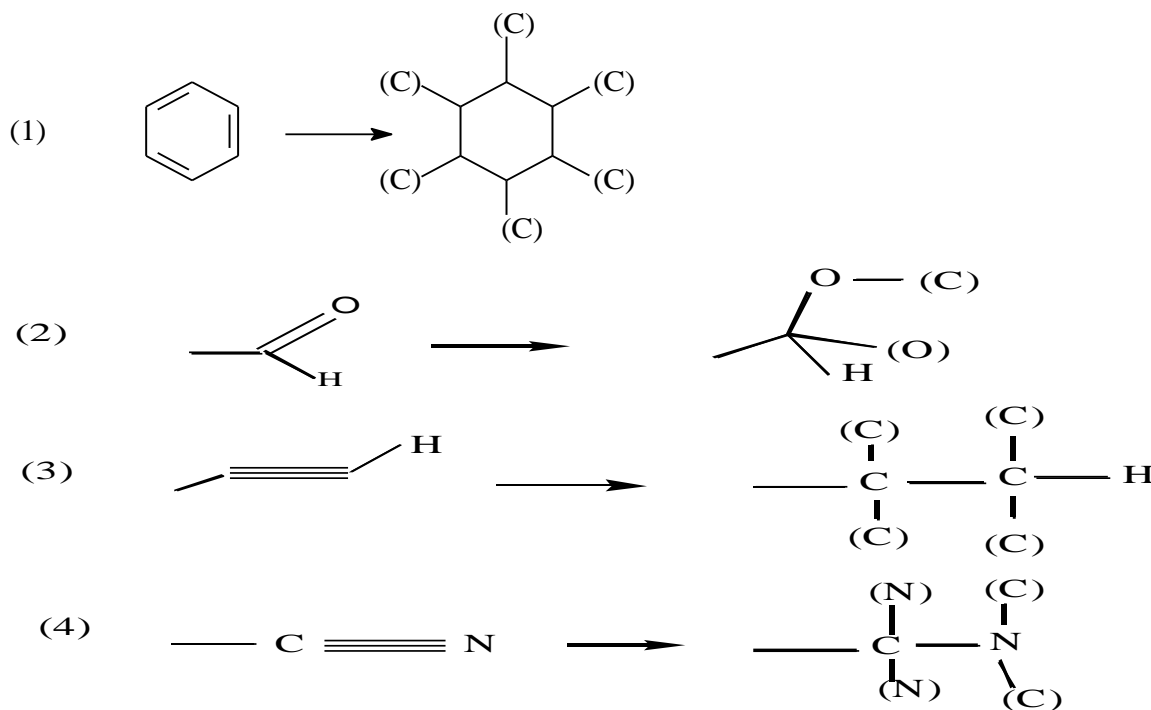
Et a priorité sur Me.

3. Si le long d'une chaîne, on atteint une bifurcation où les atomes directement liés sont identiques, on continue à comparer les atomes suivants dans chaque chaîne. Si les deux séries d'atomes sont identiques et qu'on ne peut pas conclure immédiatement, on choisit le chemin qui mène à l'atome de plus haute priorité.

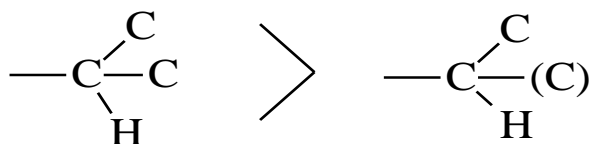
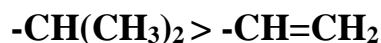


Dans les séries A et B (H,C,O) sont identiques, on compare alors -O-C et -O-H

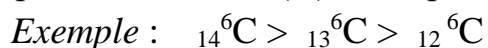
4. Les liaisons multiples sont traitées comme des liaisons simples répétées. Par exemple, une double liaison C=C est considérée comme deux liaisons simples C-C pour la comparaison.



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



5. Si les atomes directement liés sont identiques, on compare les isotopes. L'isotope avec la masse atomique la plus élevée a la priorité la plus élevée. Par exemple, le deutérium (D) a une priorité plus élevée que l'hydrogène (H).



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

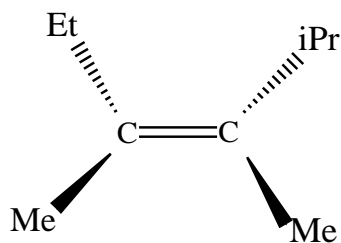
7. Un substituant de configuration absolue R est prioritaire sur celui de configuration absolue S.

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

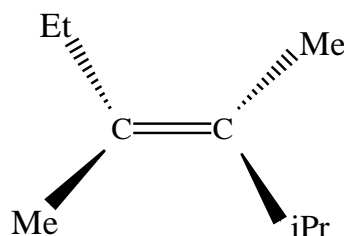
Comment détermine-t-on les stéréodescripteurs Z/E ?

• 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**

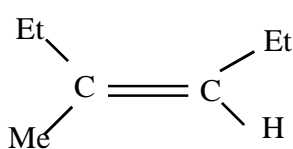


diastéréoisomère **E**

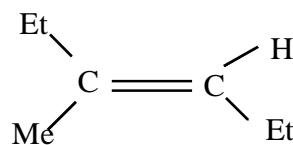
Remarque 1 : si 2 C_{sp^2} portent des substituants identiques, on peut utiliser la stéréodescription *cis/trans* (2 substituants identiques disposés du même côté de la double C=C implique une configuration *cis*-; de part et d'autre de la C=C implique une configuration *trans*-). Toutefois, cette stéréodescription 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

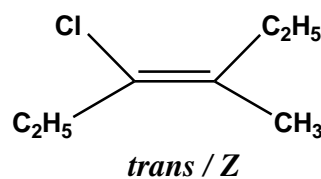
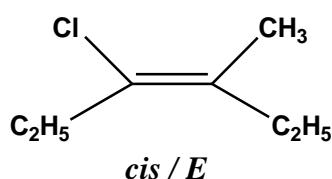


diastéréoisomère *cis* ou bien **Z**

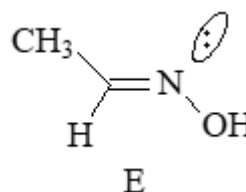
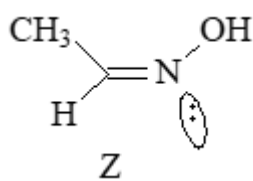


diastéréoisomère *trans* ou bien **E**

Attention !!! *cis*- n'est pas toujours *Z*- et, *trans*- n'est pas toujours *E*-



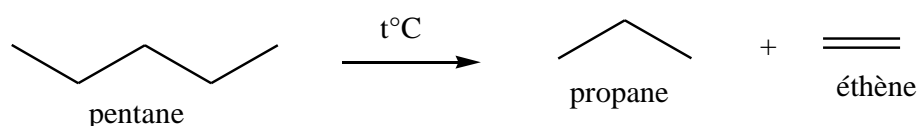
Remarque 3 : les stéréodescripteurs Z/E s'appliquent aussi avec C=N-R dans les oximes (R=OH) et dans les imines (R≠ OH) !!!!



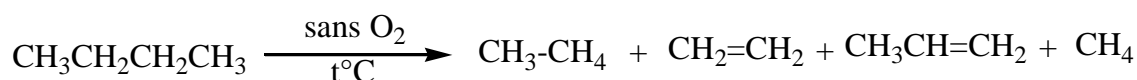
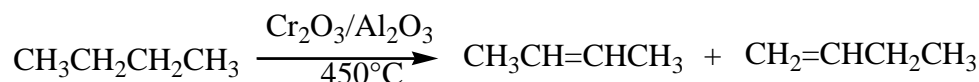
II.6. Préparation des alcènes

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

Le craquage thermique ou catalytique du pétrole est une méthode industrielle importante pour produire des alcènes. Lors du craquage, les hydrocarbures lourds sont chauffés à haute température, ce qui provoque la rupture des liaisons chimiques et la formation de molécules plus petites, y compris des alcènes comme l'éthylène et le propylène.

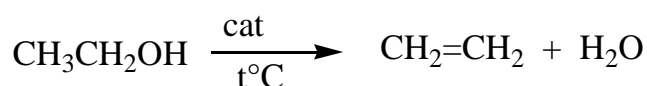


II.6.2. Déshydrogénation des alcanes



II.6.3. Déshydratation catalysée des alcools

Cette méthode consiste à éliminer une molécule d'eau d'un alcool pour former un alcène. Par exemple, la déshydratation de l'éthanol produit de l'éthylène. Cette réaction est souvent catalysée par des acides forts comme l'acide sulfurique.

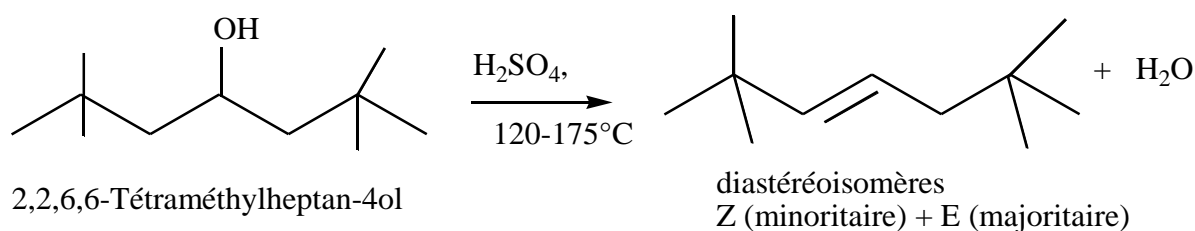


Catalyseurs : Al₂O₃, ThO₂, 350°C (méthode industrielle)

: H₂SO₄, H₃PO₄, ZnCl₂, 170-180°C (méthode en laboratoire)

II.6.4. Préparations par réactions d'élimination ionique

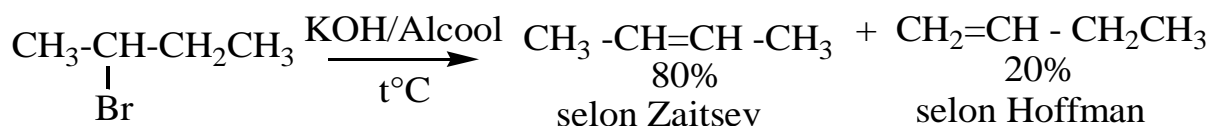
II.6.4.1. Déshydratation acido-catalysée des alcools



Le mécanisme (voir le chapitre « Alcools »)

II.6.4.2. Déshydrogénation baso-catalysée d'halogénoalcane

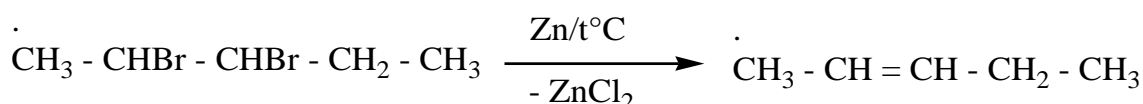
En éliminant un halogène et un atome d'hydrogène d'un halogénoalcane, on peut obtenir un alcène. Cette réaction est généralement réalisée en présence d'une base forte.



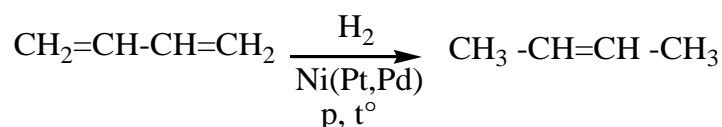
Le mécanisme (voir le chapitre « Dérivés halogénés »)

II.6.5. Déshalogénéation stéréospécifique des dérivés dihalogénés vicinaux

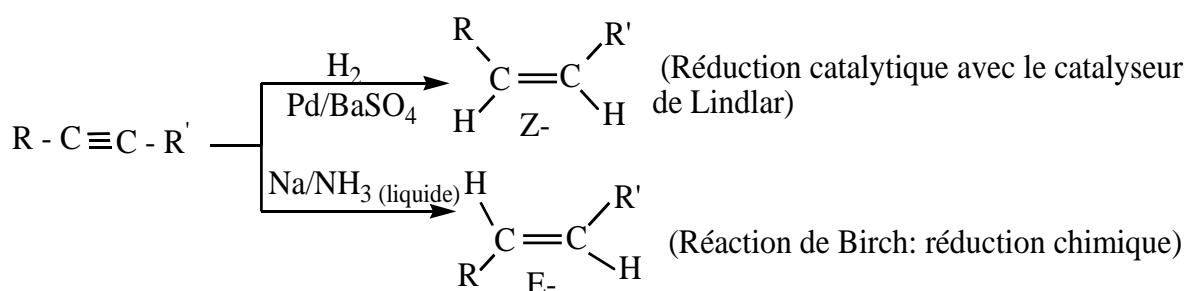
L'avantage de cette méthode est la formation d'un seul alcène.



II.6.6. Hydrogénation des hydrocarbures insaturés



Les alcynes peuvent être partiellement hydrogénés pour former des alcènes :



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.

	CH_3CH_3	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 = \text{CH}_2$	$(\text{CH}_3)_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$	
$I_1(\text{eV})$	11,6	10,5	10,03	9,2	
		Å	E kkal/mole	μ	R_D
CH_3-CH_3		1,54	83	0	1,25
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$		1,34	145	0	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:

- La double liaison (C=C) est **lipophile**, ce qui signifie qu'elle a une affinité pour les environnements non polaires. Cela influence sa solubilité et son comportement dans les réactions chimiques, notamment dans les solvants organiques.
- La **géométrie plane** de la C=C est due à la nature des orbitales p qui se chevauchent pour former la liaison π . Cette planéité empêche la rotation autour de la double liaison, ce qui confère une rigidité structurelle aux molécules contenant des doubles liaisons. Cette rigidité influence également la réactivité chimique, car les réactifs doivent approcher la double liaison dans un plan spécifique pour réagir.
- Les électrons π de la C=C sont riches en densité électronique, ce qui la rend **nucléophile**. Cela signifie qu'elle peut attaquer des particules électrophiles (riches en charge positive) et des radicaux libres, facilitant des réactions comme l'addition électrophile (AE) et l'addition radicalaire (AR).

• La liaison π est plus faible que la liaison σ , avec une énergie de liaison d'environ 263 kJ/mol (63 kcal/mol). Cette relative faiblesse permet à la C=C de **s'ouvrir facilement**, ce qui est exploité dans les réactions **d'oxydation ménagées**, où des conditions douces suffisent pour rompre la liaison π .

• La rupture des liaisons σ et π combinées nécessite beaucoup plus d'énergie (347 kJ/mol pour la liaison σ et 263 kJ/mol pour la liaison π). Cela rend la double liaison C=C relativement résistante aux conditions sévères, nécessitant des réactions **d'oxydation brutales** pour rompre ces liaisons.

Ces caractéristiques expliquent pourquoi les alcènes sont réactifs dans certaines conditions et stables dans d'autres, ce qui est crucial pour leur utilisation dans diverses réactions chimiques.

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

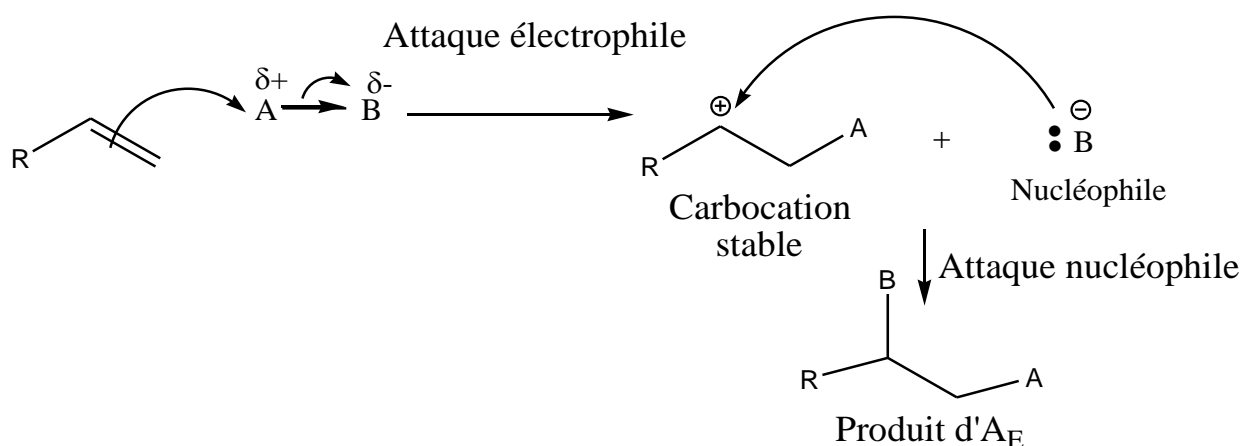
Le mécanisme d' A_E se déroule en 2 étapes: **formation du carbocation stable** suivie de **l'attaque du nucléophile**.

1. Formation du carbocation

Dans cette première étape, l'alcène réagit avec un électrophile (souvent un acide fort comme HBr ou HCl). L'électrophile se fixe sur la double liaison de l'alcène, ce qui entraîne la formation d'un carbocation intermédiaire. La stabilité de ce carbocation est cruciale et dépend de la nature des substituants autour de la double liaison. Les carbocations tertiaires sont plus stables que les carbocations secondaires, qui sont eux-mêmes plus stables que les carbocations primaires.

2. Attaque du nucléophile

Dans la deuxième étape, le nucléophile (par exemple, l'ion bromure ou chlorure) attaque le carbocation formé, conduisant à la formation du produit final. Cette étape est généralement rapide et conduit à la formation d'un produit additionné.

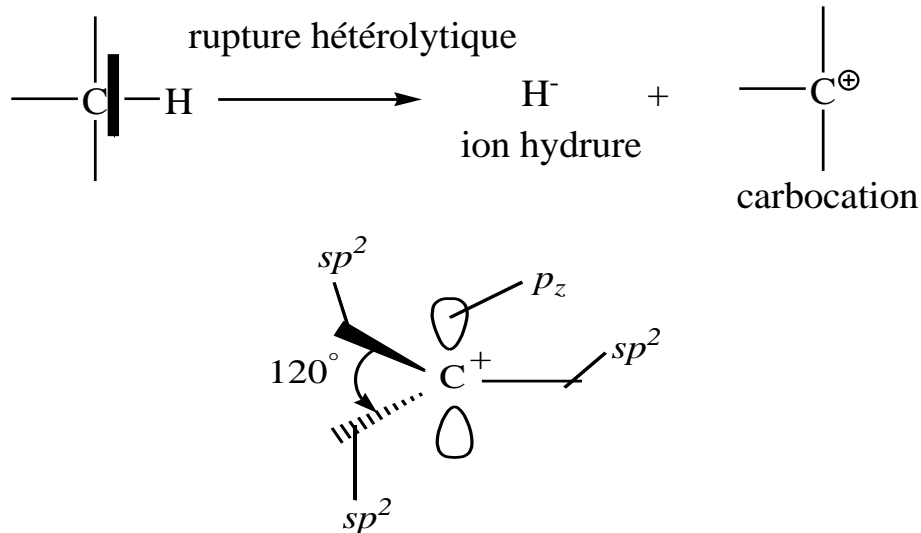


Remarque :

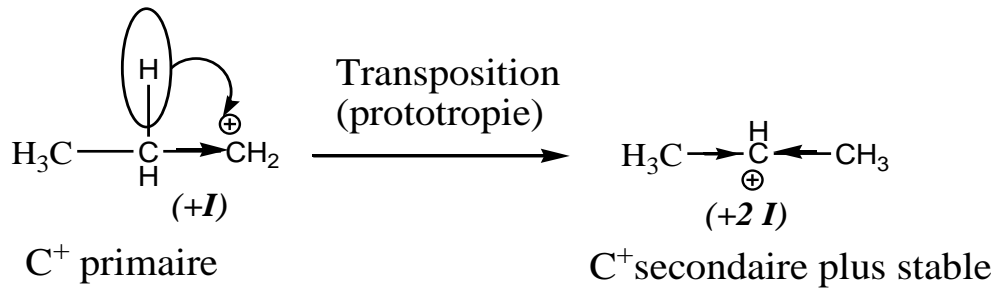
1. Un électrophile (E^+) est une espèce chimique qui possède une lacune électronique. Elle est généralement chargée positivement.
2. Un nucléophile (Nu^-) est une espèce chimique riche en électrons. Elle peut être chargée négativement ou bien posséder un doublet électronique libre.

▪ Structure du carbocation (C^+)

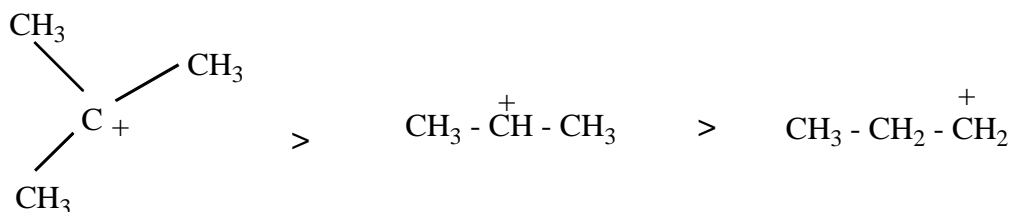
Un C^+ est un intermédiaire réactionnel plan dont le C possède une charge positive (orbitale atomique p vacante). Il est hybridé sp^2 de configuration $2(sp^2)^3 2p^0$. C'est un acide de Lewis (capable d'accepter un doublet d' e^-).



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

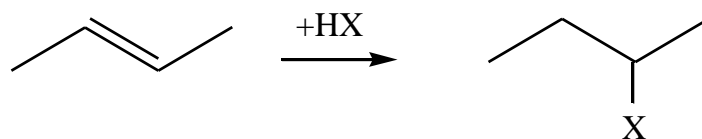


Un C^+ alkyle tertiaire est plus stable qu'un secondaire, lui-même plus stable qu'un primaire.



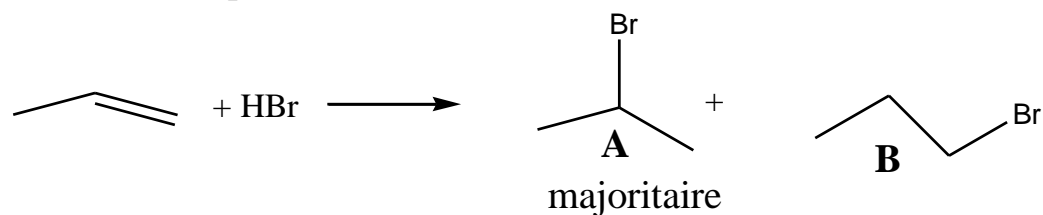
II. 7.1.1. A_E d'hydrogénéhalogène (HX) : hydrohalogénéation

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

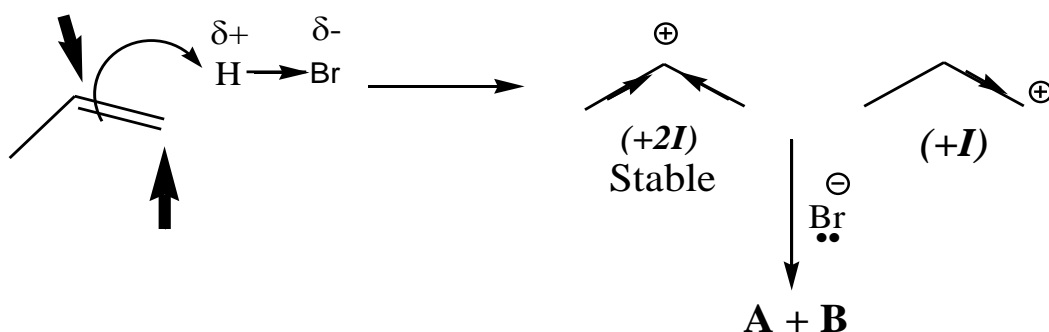


Remarque : Pour un alcène dissymétrique, cette réaction est **régiosélective** (qui fournit un isomère majoritaire parmi les autres possibles).

Exemple 1 : l' A_E de HBr sur le propène conduit à la formation 2 dérivés bromés isomères de position.

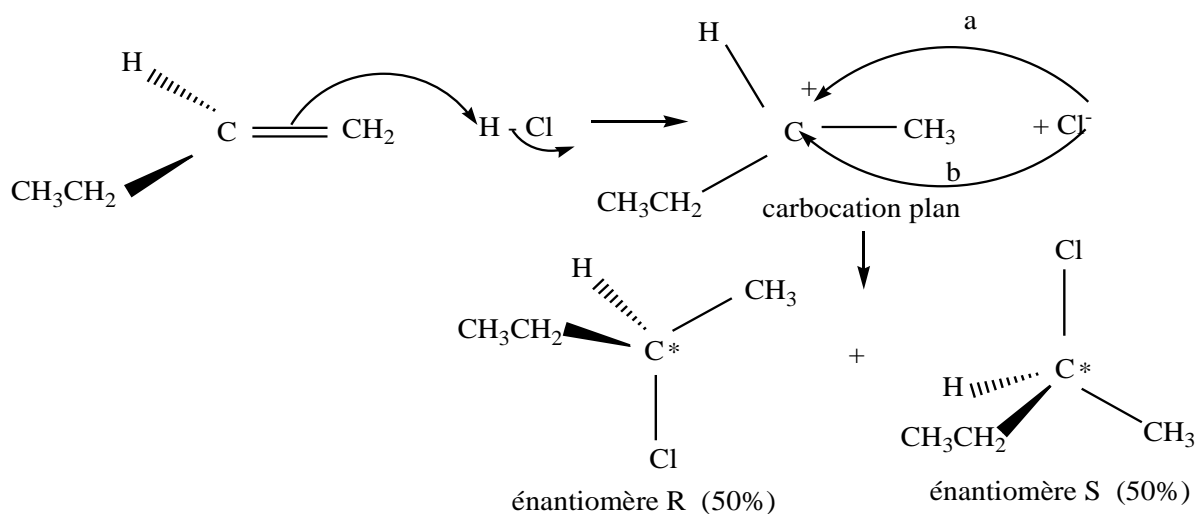


Mécanisme :



Lors de la première étape, H^+ 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^+ le plus stable. Cette régiosélectivité sous contrôle cinétique, est connue sous le nom de règle de **Markovnikov** : *H^+ se fixe sur C doublement lié le plus hydrogéné.*

Exemple 2 : A_E régiosélective de HCl sur le butène engendre le 2-chlorobutane racémique.



Les énantiomères R et S sont des stéréoisomères optiques.

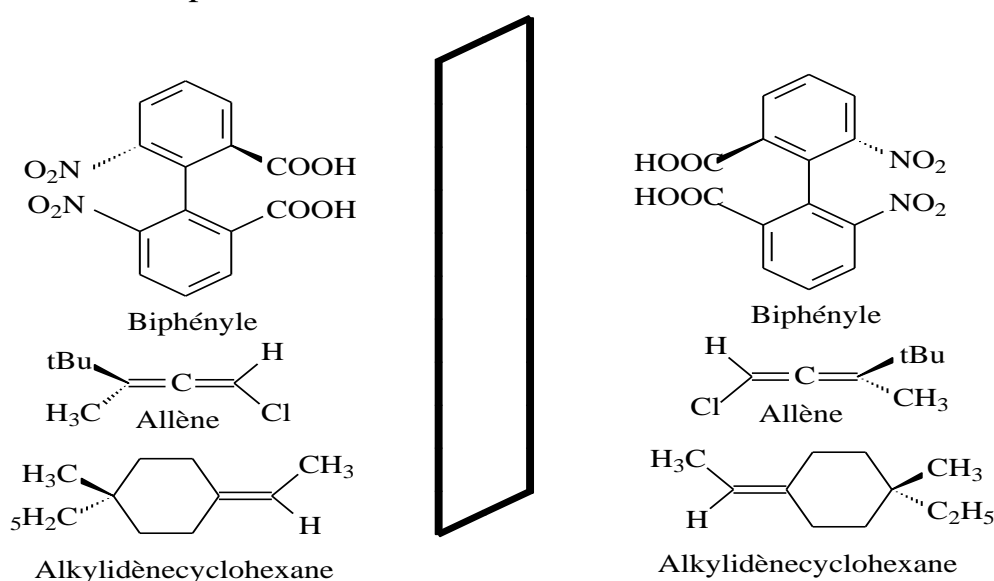
3. Isomérisme optique

L'isomérisme optique se produit autour d'un **C asymétrique (C*)**. Un C_{sp^3} 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**.

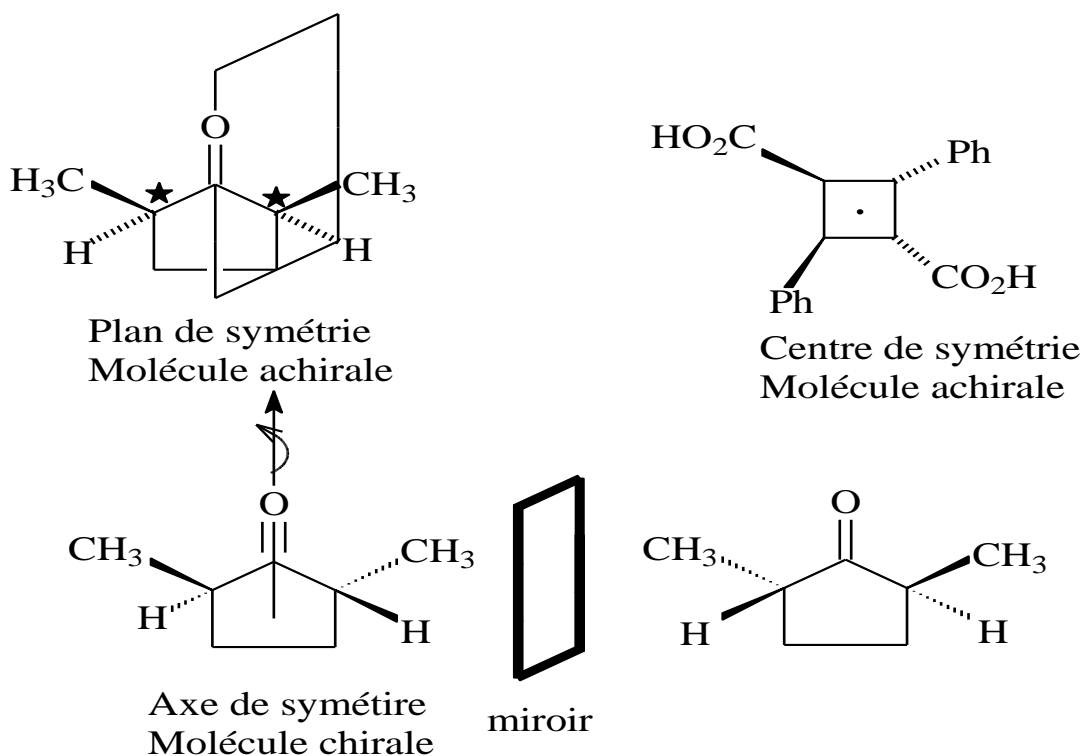
Une molécule est **chirale** si elle n'est pas superposable à son image dans un miroir (*condition nécessaire et suffisante*). Pour savoir si une molécule est chirale, il faut vérifier si elle possède un carbone asymétrique. Si la molécule possède un carbone asymétrique, il faut ensuite vérifier si elle possède un plan de symétrie. Si la molécule possède un plan de symétrie, alors elle est achirale. Sinon, elle est chirale. Cette asymétrie est à l'origine de l'**activité optique** (pouvoir rotatoire. Une molécule est optiquement active si elle peut faire tourner le plan de la lumière polarisée. Cela est généralement observé avec des molécules chirales. Elles ont les mêmes propriétés physiques hormis leur pouvoir rotatoire spécifique opposé. Tout énantiomère est chiral et donc optiquement actif. Les molécules chirales ont les mêmes propriétés chimiques en dehors des réactions chimiques faisant intervenir le centre chiral.

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.

- **Pas nécessaire** : Une molécule peut être chirale sans avoir de **C***. Par exemple, certaines molécules peuvent être chirales en raison de leur structure globale ou de la disposition de leurs atomes, même sans **C***.

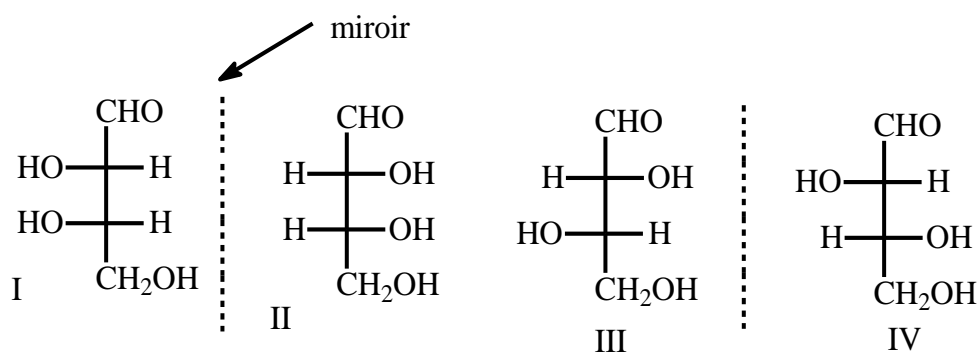


- **Pas suffisante** : La présence d'un carbone asymétrique ne garantit pas que la molécule soit chirale. Si la molécule possède un plan de symétrie ou un centre de symétrie, elle peut être achirale malgré la présence d'un C*.



Deux isomères optiques d'une molécule possédant plusieurs C* sont des **diastéréoisomères** s'ils ne sont pas énantiomères.

Exemple :

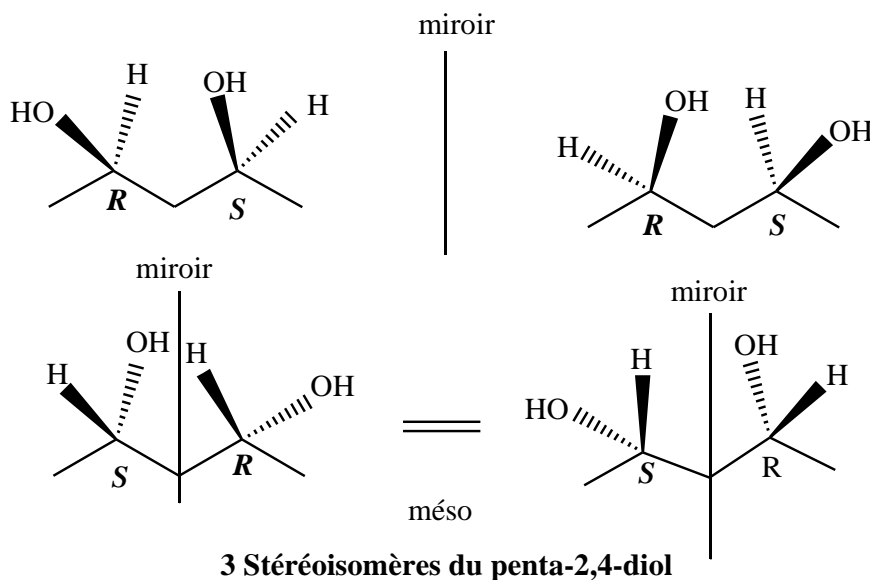


Des 4 stéréoisomères optiques du composé à 2 C*, les paires (I, II) et (III, IV) sont des énantiomères tandis que les structures I, III, IV et II, III, IV sont des diastéréoisomères. Pour n C*, on a **2ⁿ stéréoisomères optiques (règle de Pasteur)**.

4. Forme méso

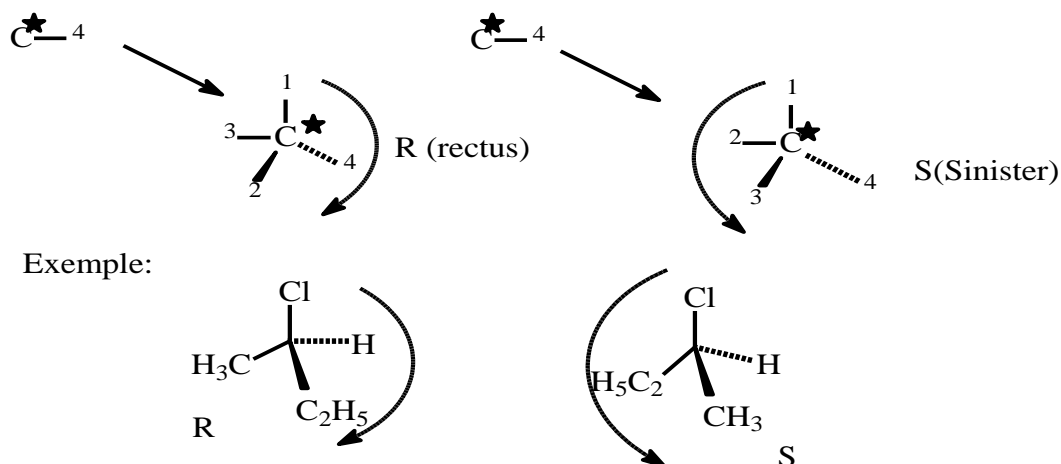
Un isomère **méso** est un stéréoisomère possédant un nombre pair d'atomes de C* et un plan de symétrie interne : son image dans un miroir lui est superposable, il est **achiral**. L'existence de l'isomère méso réduit le nombre de stéréoisomères d'une unité: **$2^n - 1$ stéréoisomères possibles.**

Exemple du penta-2,4-diol :



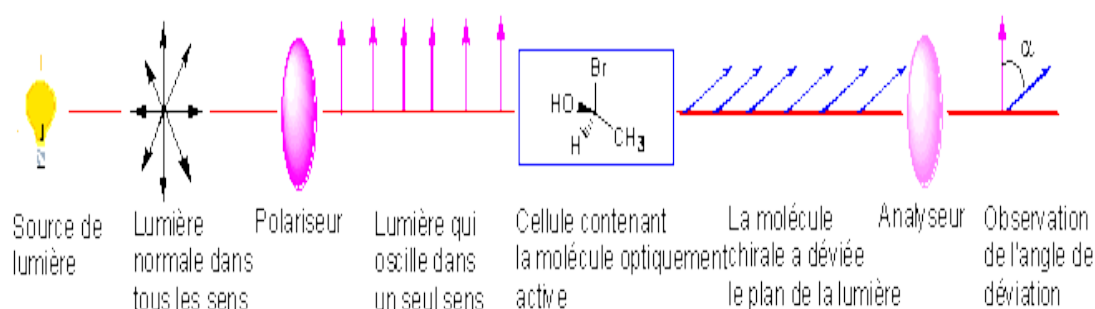
5. Stéréodescripteurs R/S des stéréoisomères optiques

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



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.

- Une molécule peut être chirale et optiquement inactive. Ce sont 2 propriétés distinctes. En effet, un mélange racémique contient des quantités égales des deux énantiomères (les deux images miroir non superposables) d'une molécule chirale. Bien que chaque énantiomère soit optiquement actif, leurs effets sur la lumière polarisée se compensent mutuellement, rendant le mélange globalement optiquement inactif.

Définition de quelques notions utilisées en stéréochimie optique

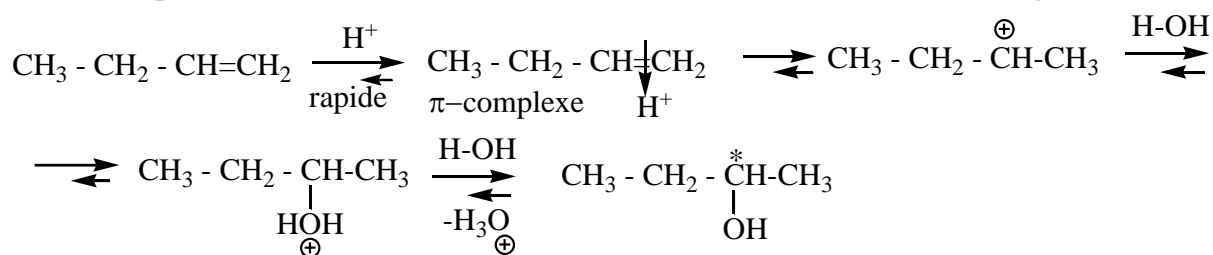
- Un racémique est un mélange équimolaire d'énantiomères et est optiquement inactif (noté \pm) donc achiral.
- Une racémisation est une réaction au cours de laquelle un racémique est formé.
- Les épimères sont des diastéréoisomères qui ne diffèrent que par la configuration absolue d'un seul C*.
- La résolution est une réaction qui permet de séparer les énantiomères d'un 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.

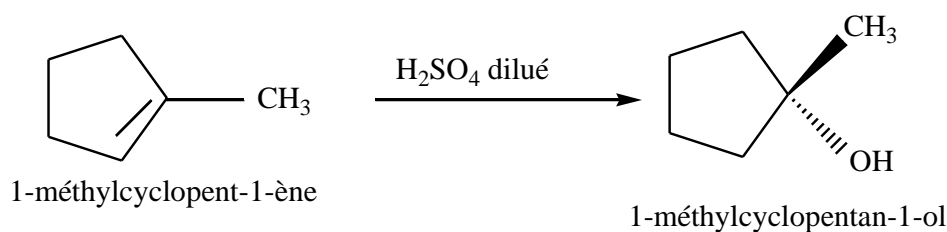
II.7.1.2. A_E de H₂O (hydratation) par catalyse acide : A_E régiosélective

La réaction d'hydratation acide des alcènes suit une régiosélectivité dictée par la règle de Markovnikov. En gros, l'ion hydrogène se fixe sur le carbone le plus riche en hydrogènes, tandis que le groupe hydroxyle (-OH) se fixe sur le carbone le plus substitué. Cela donne un alcool, souvent le produit majoritaire.

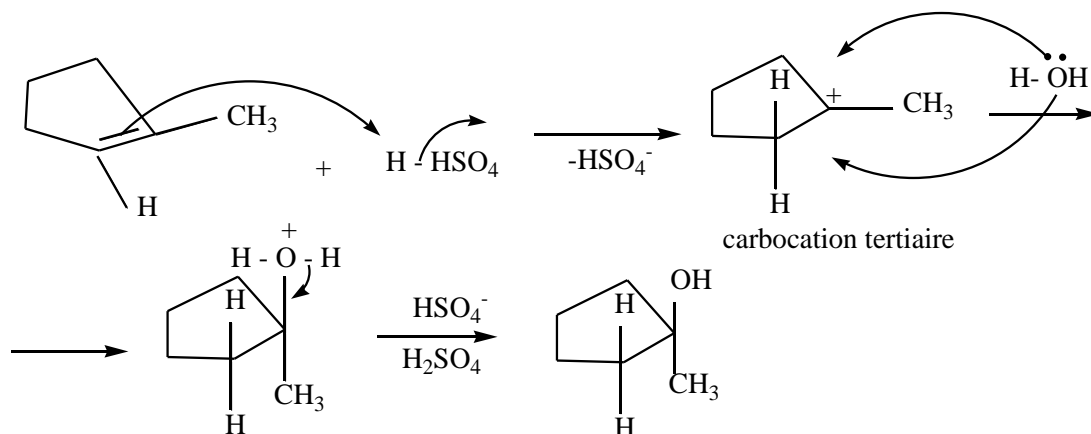
L'acide fournit l'ion H⁺ qui se fixe sur l'alcène, créant un carbocation. Puis l'eau attaque ce carbocation, conduisant à la formation de l'alcool régiosélectif.



Exemple : Préparation régiosélective du 1-méthylcyclopentanol



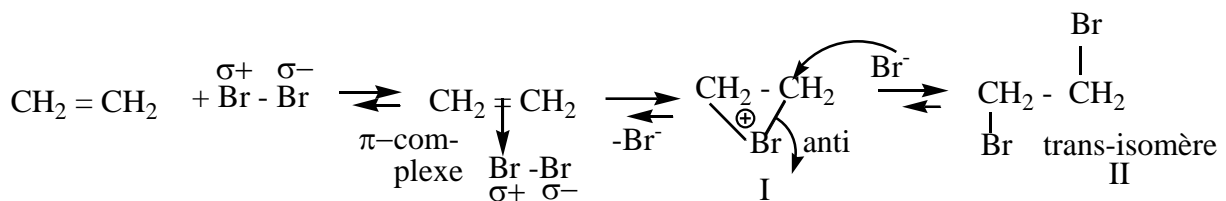
Mécanisme :



II.7.1.3. A_E de Cl₂ ou Br₂ (dihalogénéation): (Trans-A_E diastéréospécifique)

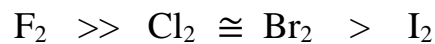
La dihalogénéation des alcènes avec Cl₂ ou Br₂ conduit à une addition *trans*, due à un intermédiaire appelé ion halonium.

- Formation de l'ion halonium** : L'alcène réagit avec un atome de Cl₂ ou Br₂, formant un ion halonium cyclique (I). Cette étape est rapide et concertée, empêchant les atomes d'halogène de se fixer du même côté.
- Ouverture de l'ion halonium** : L'ion halonium est attaqué par un ion halogénure (Cl⁻ ou Br⁻) de l'autre côté de la molécule. Cela conduit à la formation d'un produit *trans* (II), où les deux halogènes sont ajoutés sur des côtés opposés de la double liaison.



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

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

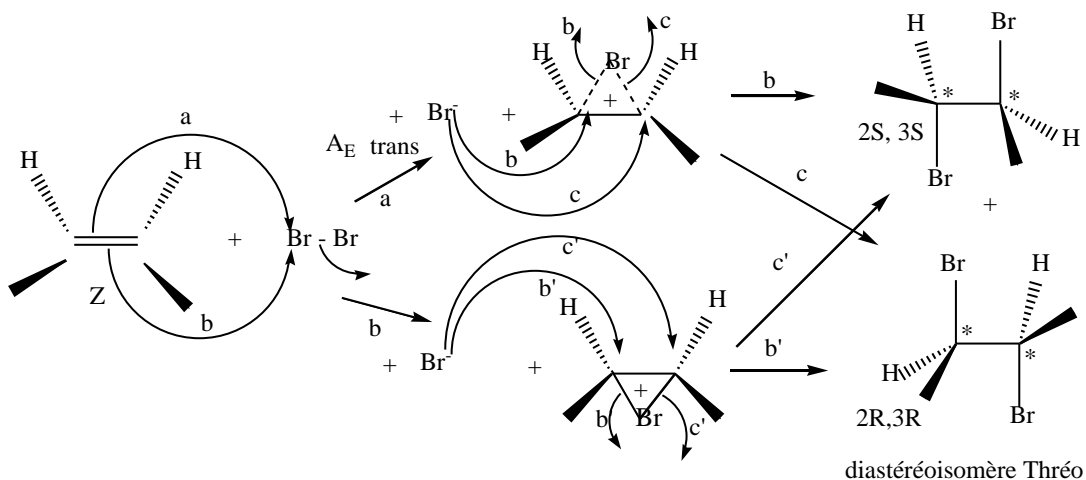


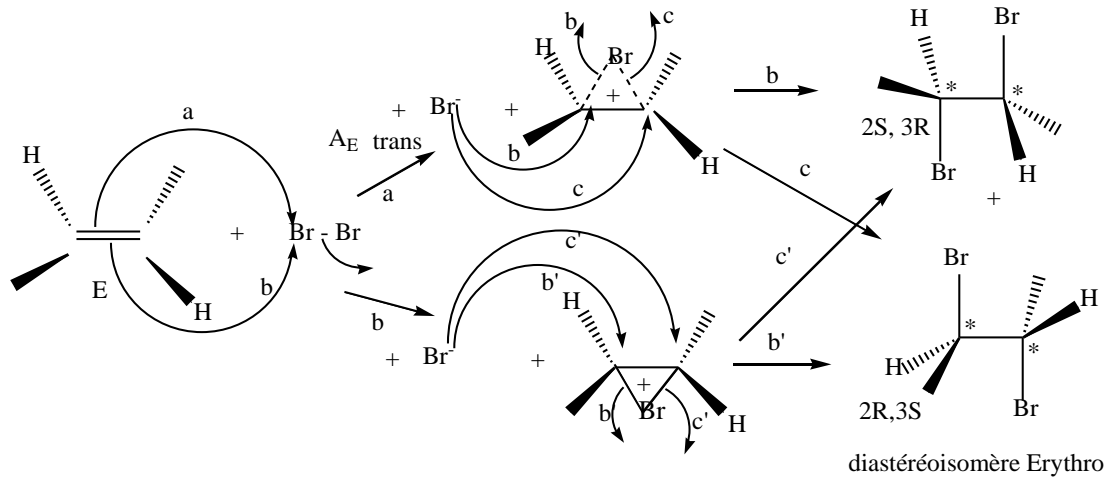
← vitesse de la réaction

Où A₁ est l'affinité électronique.

•Cas du but-2-ène

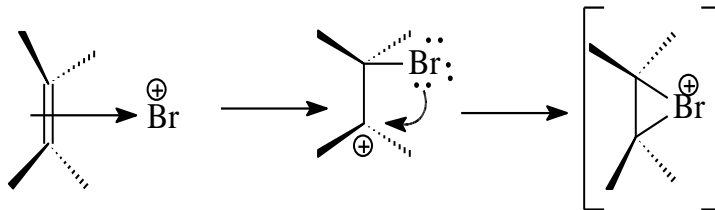
La dihalogénéation du but-2-ène est une A_E **diastéréospécifique** car elle transforme 2 alcènes stéréoisomères en 2 produits de stéréochimie différente.





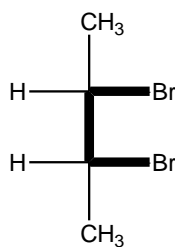
La *trans*-halogénéation des diastéréoisomères (ou tout simplement **dia-**) **E** et **Z** conduit respectivement à une paire d'énantiomères **Erythro** et **Thréo**.

Comment se forme l'ion bromonium ponté?



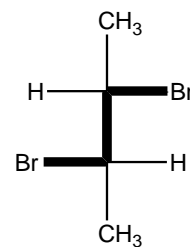
- **Diastéréoisométrie *Erythro* / *Thréo***

Selon Fischer



Erythro

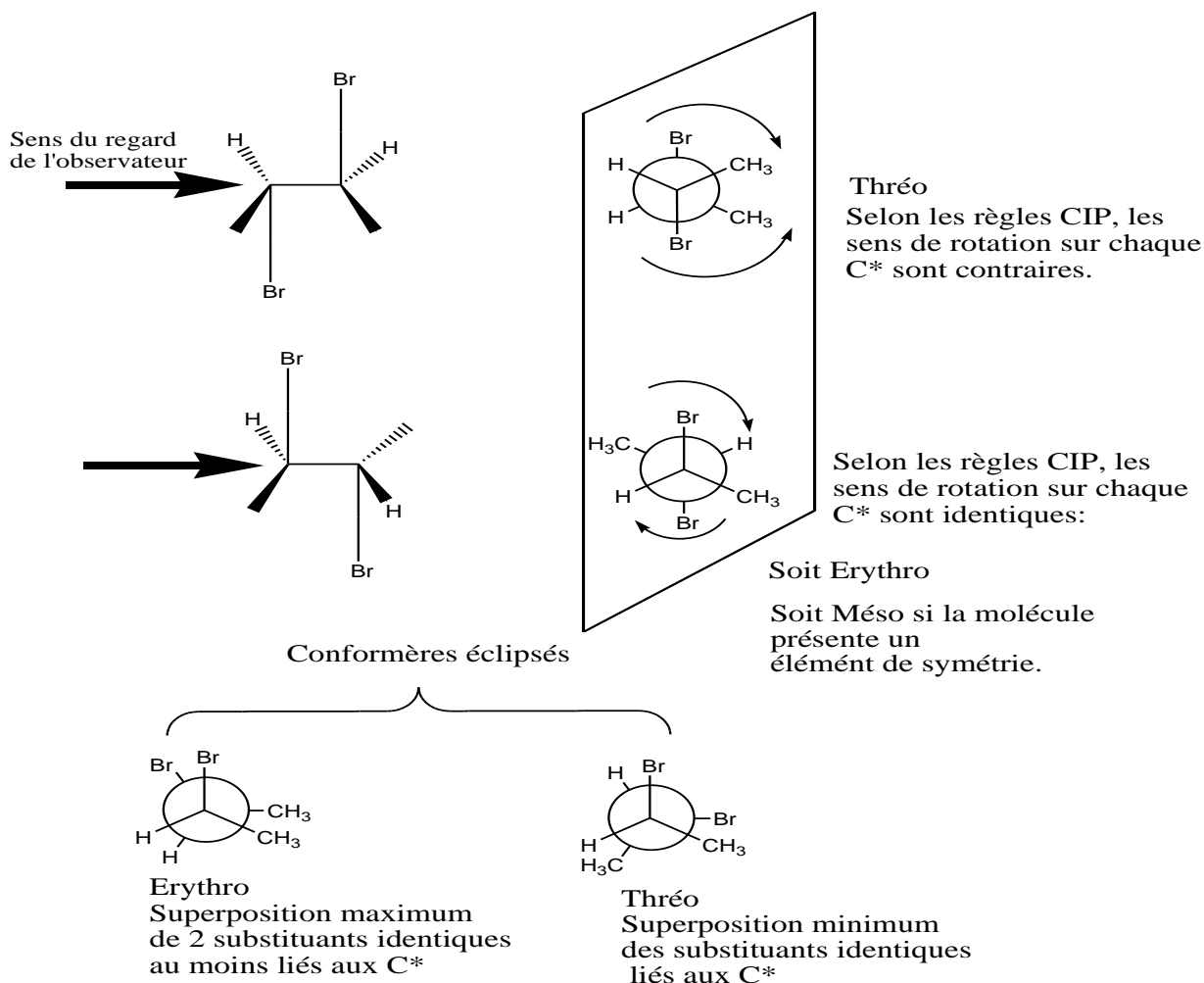
Au moins 2 substituants identiques des C* disposés du même côté de la liaison C*-C*



Thréo

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

Selon Newman

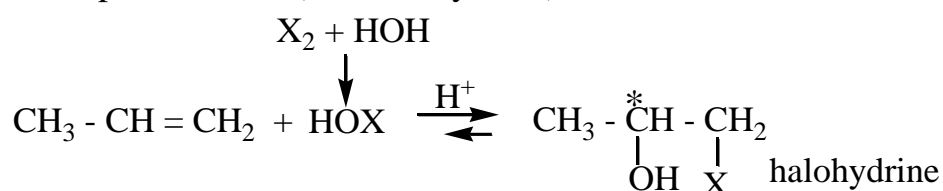


Remarques :

- 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.

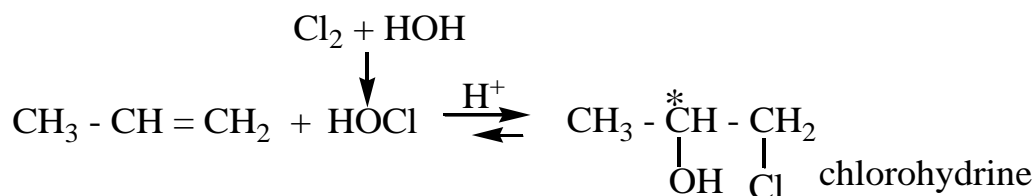
II.7.1.4. A_E de l'acide hypohalogéneux (HOX)

L'addition électrophile de l'acide hypohalogéneux (HOX) à un alcène se déroule de manière similaire à d'autres additions halogénées, mais avec une particularité. HOX se dissocie en HO⁻ et X⁺ (X étant un halogène comme le chlore ou le brome), et l'alcène réagit d'abord avec le X⁺ pour former un ion halonium intermédiaire. Cet ion halonium est ensuite attaqué par l'ion hydroxyle (HO⁻) pour donner le produit final (une halohydrine).



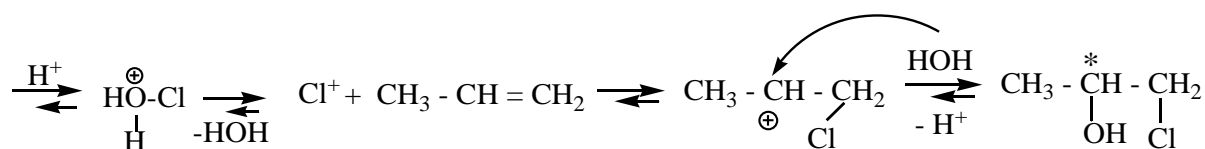
Il est à noter que l'halonium formé lors de la bromation est cyclique, alors que l'ion chloronium est linéaire.

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



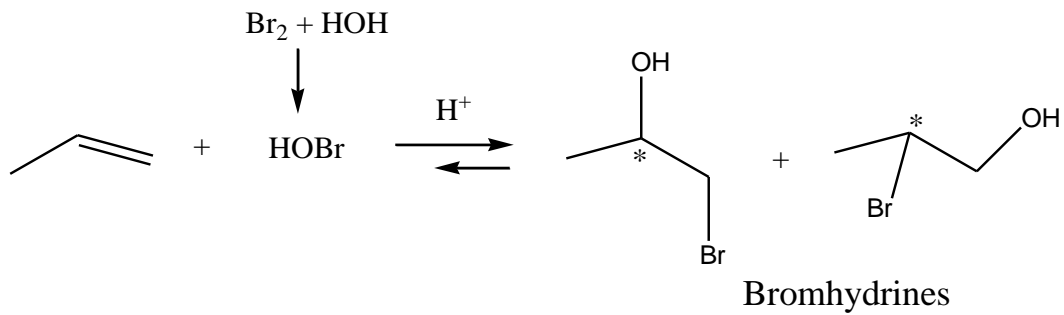
Mécanisme :

Cl⁺ semble trop petit pour former l'ion chloronium ponté. L'orientation de l'attaque de H₂O est déterminée par la stabilité du C⁺.

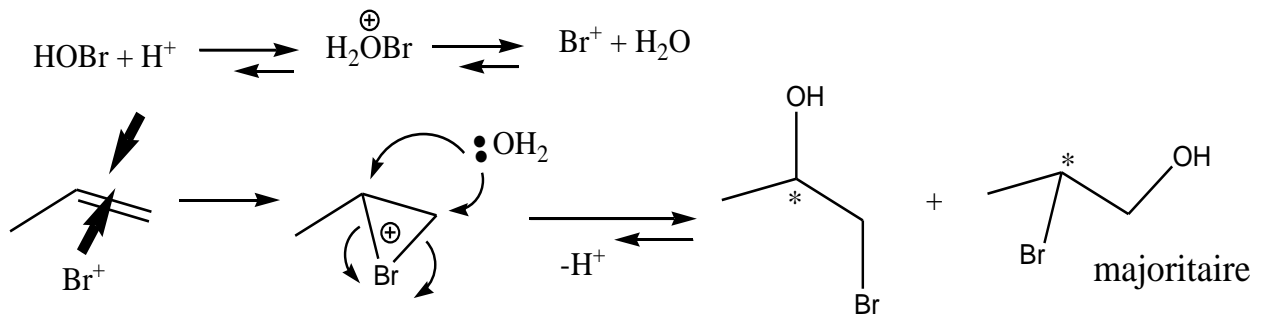


II.7.1.4.2. Cas de l'acide hypobromeux (HOBr)

Pour l'acide hypobromeux (HOBr), le mécanisme implique que le bromure plus volumineux (Br⁺) forme un ion bromonium ponté. Ce pontage conduit à une **addition électrophile *trans-stéréospécifique* (*trans-A_E*)**. En clair, les deux groupes (Br et OH) se fixent sur des côtés opposés de l'alcène, garantissant ainsi une addition stéréospécifique.

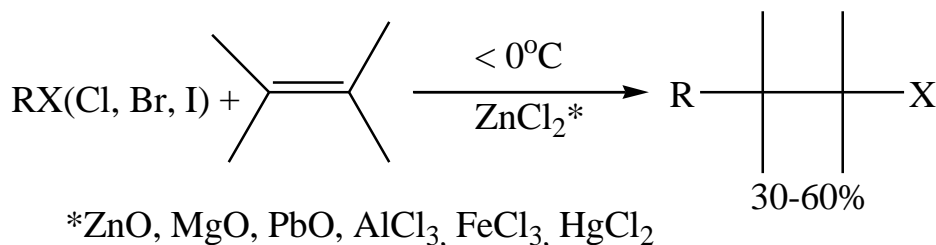


Mécanisme :



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

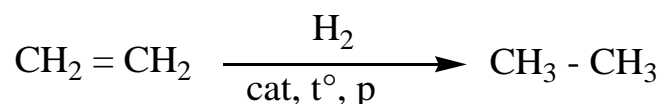
II.7.1.5. A_E d'halogénoalcanes RX (ou halogénures d'alkyles) (réaction de Boutlérov-Eltékov)



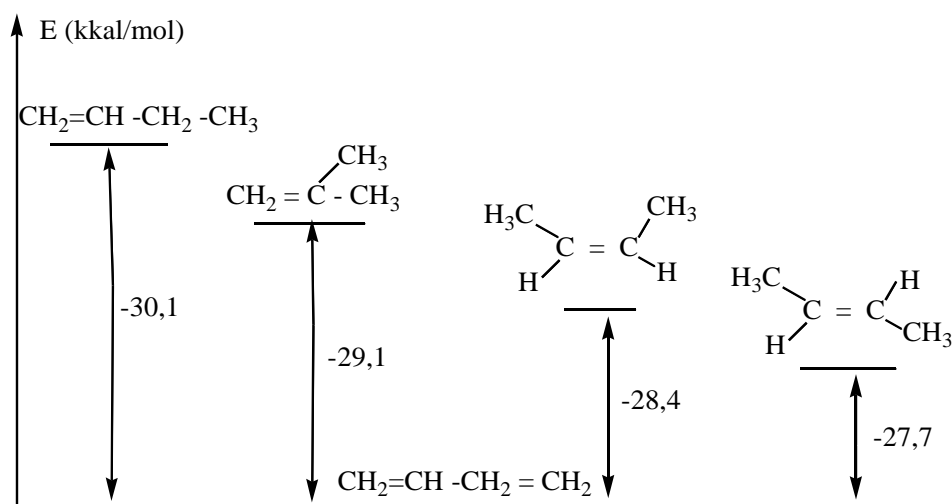
Remarque : la réaction est de type Markovnikov et intéresse entre autres les RX ayant plus de 2 atomes de C !!! !!!

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

La réaction d'hydrogénation (réduction) des alcènes par addition catalytique de H₂ utilise des catalyseurs tels que, **Pt ou Ni de Raney**. Cette réaction est généralement cis-addition, signifiant que les atomes d'hydrogène s'ajoutent du même côté de la double liaison.

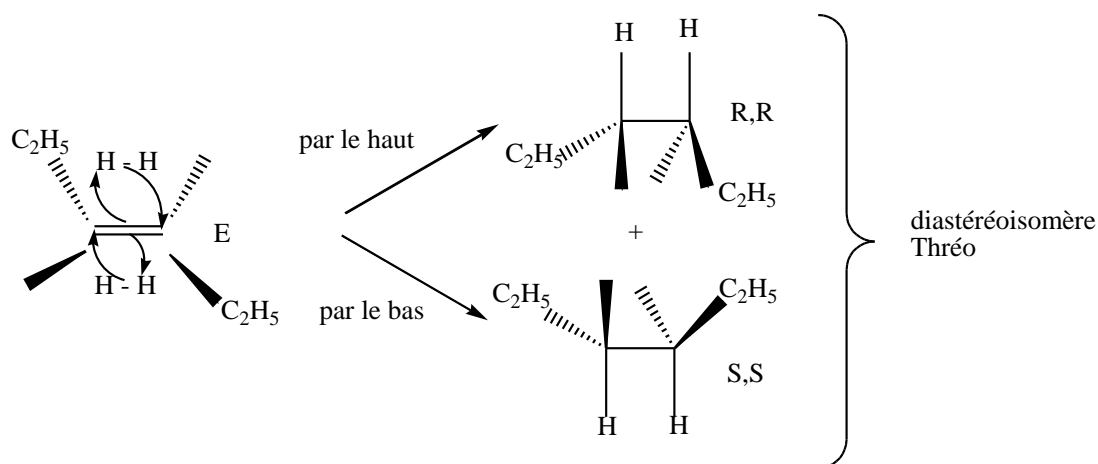


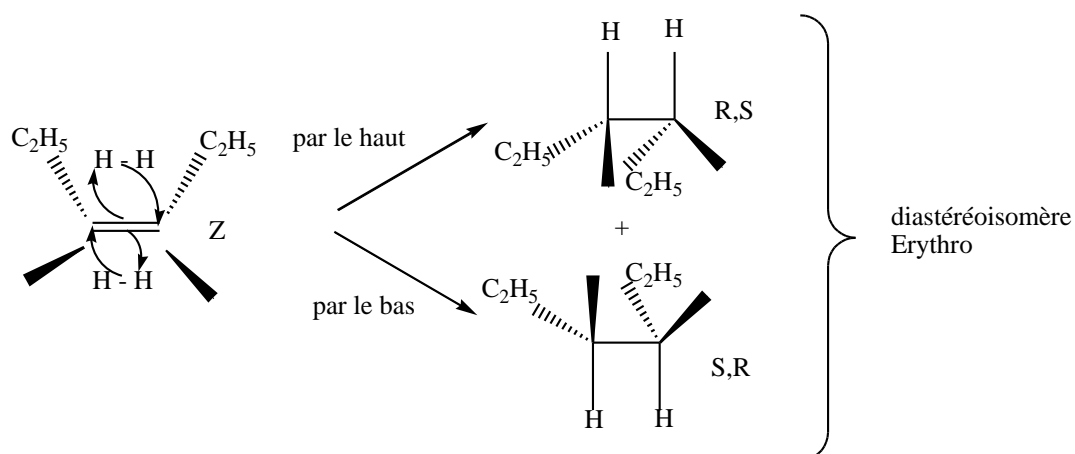
Elle est souvent utilisée pour analyser la structure des alcènes et leurs caractéristiques énergétiques. En mesurant l'énergie dégagée lors de la transformation, on peut déterminer quel alcène a été formé. Par exemple, le butadiène peut se transformer en différents alcènes par addition de H_2 , et l'énergie dégagée aide à identifier le produit final.



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 H_2 , il suffit de regarder le côté le moins encombré du substrat.



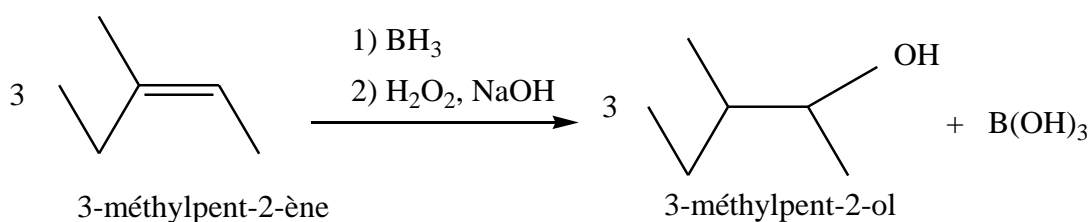


Remarque :

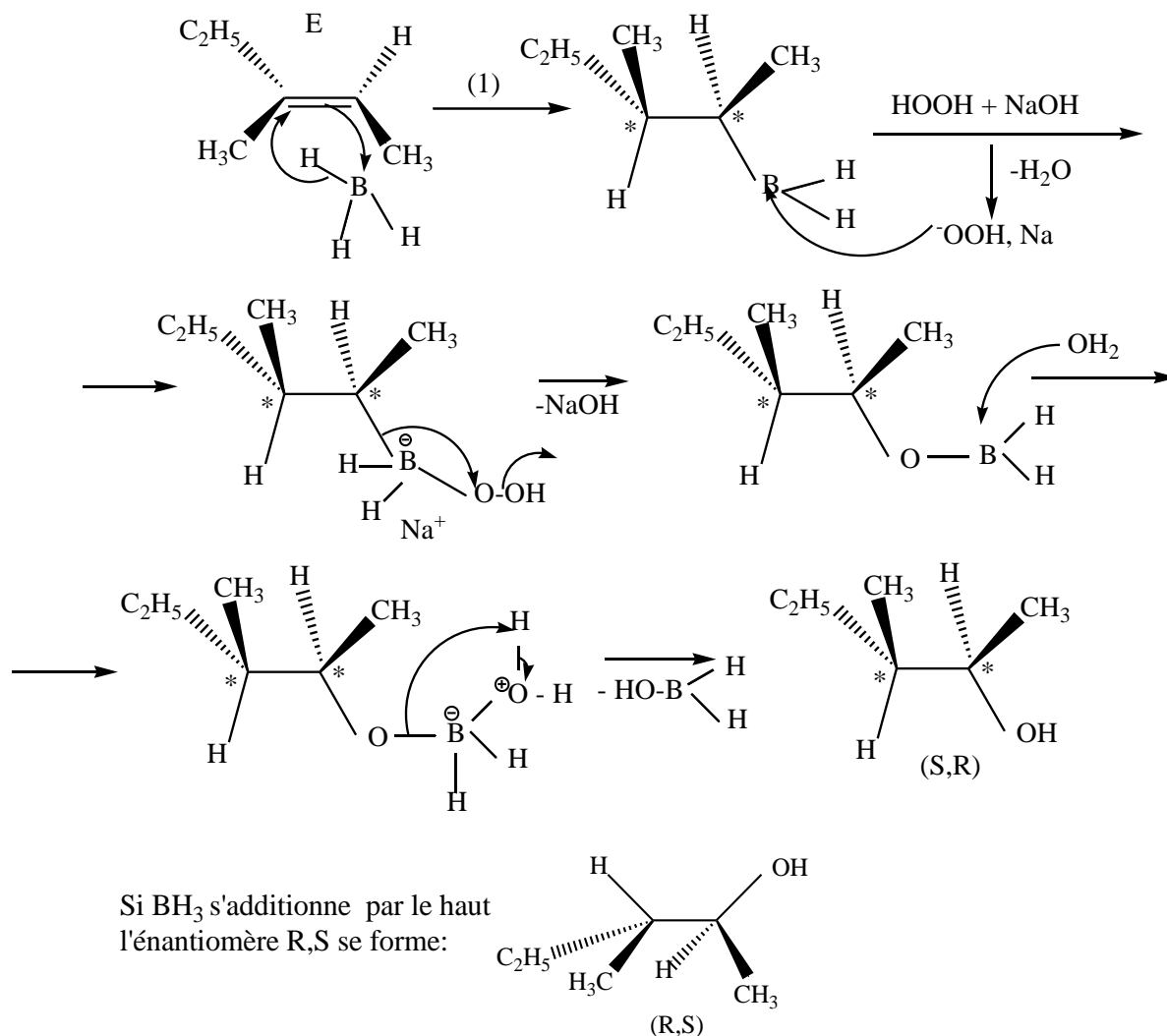
- le diastéréoisomère (E) conduit aux dia- *like*
- le diastéréoisomère (Z) conduit aux dia- *unlike*

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. En d'autres termes, on obtient l'alcool le moins substitué car le bore se fixe sur le carbone le moins encombré de la double liaison C=C.



Mécanisme :

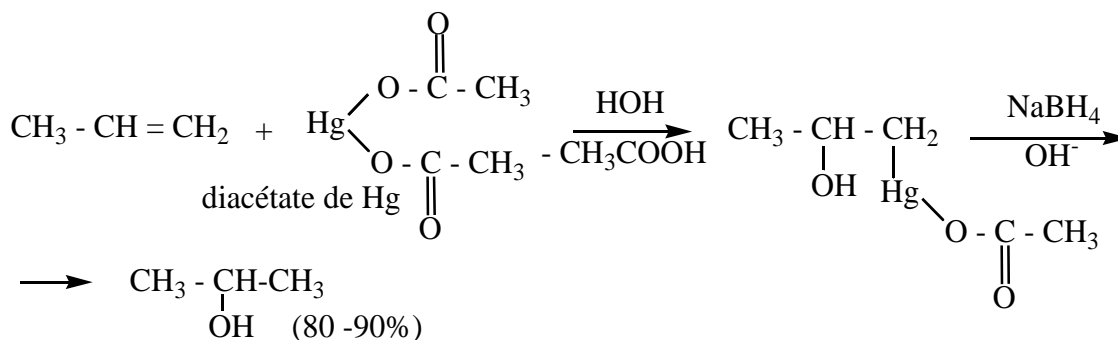


Remarque :

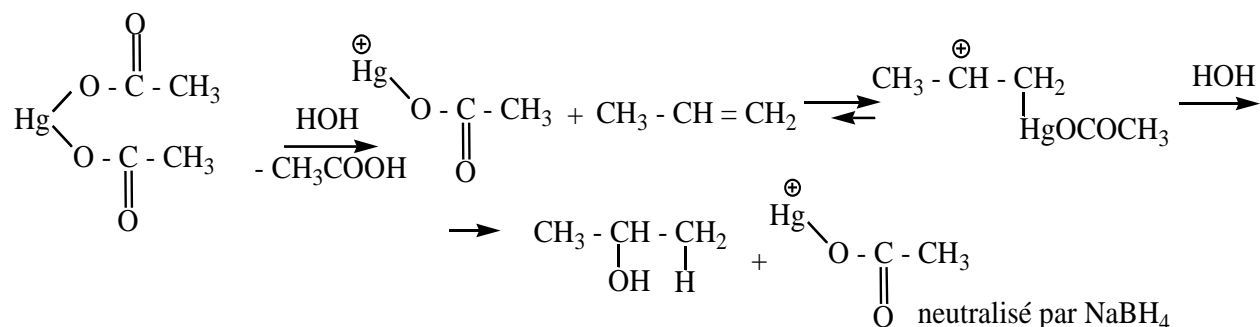
- le *dia-* (*E*) donne le couple de *dia-unlike*
- le *dia-* (*Z*) forme le couple de *dia-like*

II.7.4. Oxymercuration : A_E

Cette réaction permet d'obtenir des alcools avec une régiosélectivité de type Markovnikov.

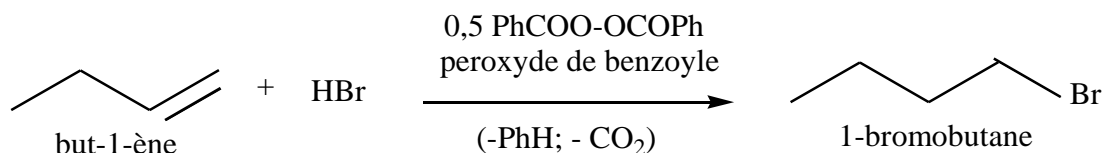


Mécanisme :



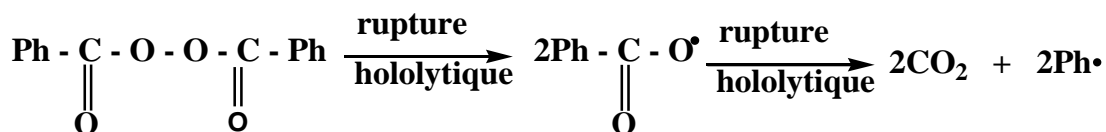
II.7.5. Addition radicalaire (A_R) régiosélective de HBr en présence de peroxyde (ROOR')

L'addition radicalaire régiosélective de HBr en présence de peroxyde (ROOR') est un processus **unique en chimie organique**. Cette réaction suit la règle **d'anti-Markovnikov**, en présence d'initiateurs de R•, l'effet **Karasch-Mayo** inverse le sens d'addition (type Markovnikov) de HBr sur une oléfine dissymétrique.

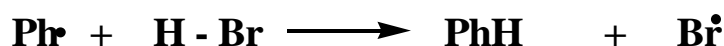


Mécanisme A_R en chaîne :

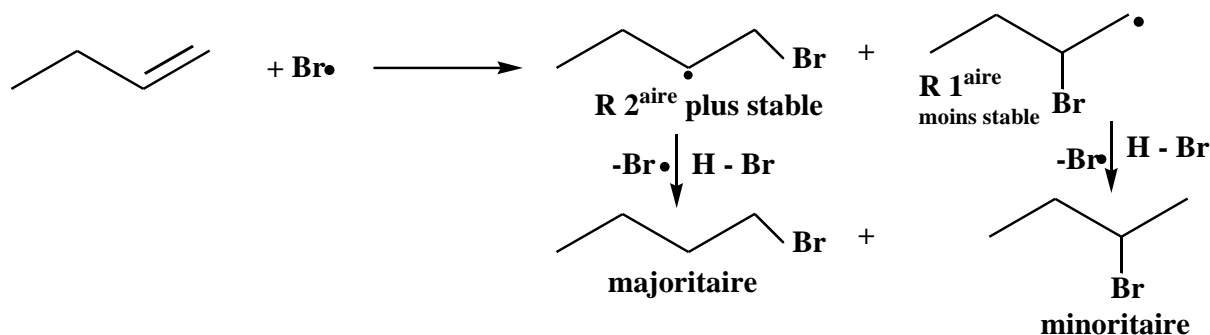
1. **Initiation** : Le peroxyde se décompose en radicaux libres.



2. **Propagation** : Un radical attaque la molécule de HBr pour former un bromure radicalaire (Br•).



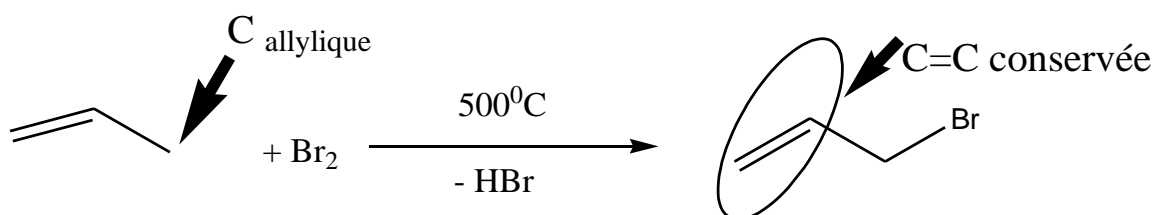
3. **Addition** : Ce bromure radicalaire ajoute à l'alcène pour former un radical alkyle, qui réagit ensuite avec une autre molécule de HBr pour donner le produit final.



La régiosélectivité suit la règle **d'anti-Markovnikov**, car le radical bromure se fixe au carbone le **moins substitué** de la double liaison C=C. Cette approche permet de former des produits qui seraient difficiles à obtenir par d'autres méthodes d'addition.

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

II.7.6. Substitution radicalaire (S_R) sur un carbone allylique (C en position α 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.

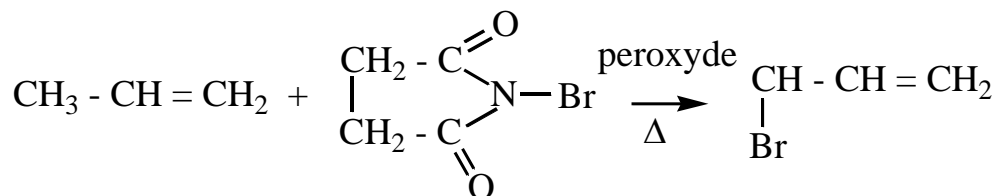
La substitution radicalaire (S_R) sur un carbone allylique (carbone en position α par rapport à une double liaison C=C) est un mécanisme clé en chimie organique.

1. **Initiation** : Un radical initiateur (comme les peroxydes) génère des radicaux libres.
2. **Propagation** : Un radical attaque le carbone allylique, formant un radical allylique stable.
3. **Substitution** : Ce radical allylique réagit avec un halogène (comme Cl_2 ou Br_2) pour former le produit de substitution allylique.

Cette réaction est particulièrement **régiosélective** en raison de la **stabilité du radical allylique** intermédiaire, souvent utilisé pour introduire des groupes fonctionnels en position α par rapport à une double liaison.

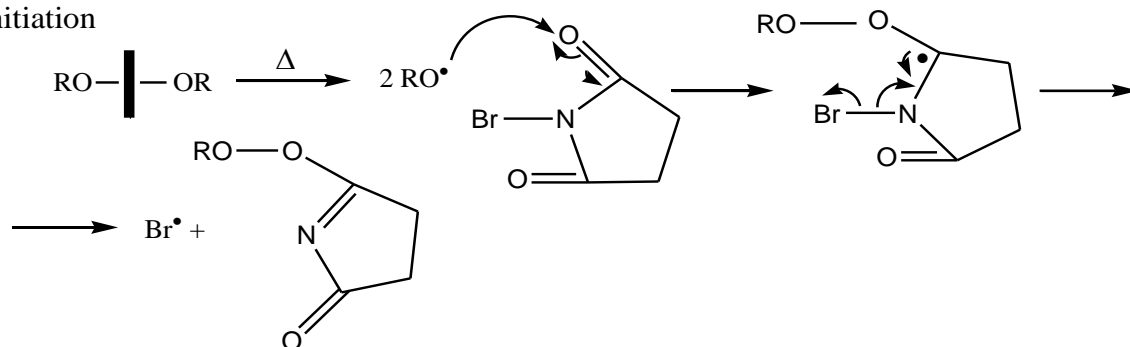
II.7.7. Bromation par N-bromosuccinimide (NBS) (réaction de Wohl-Ziegler)

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

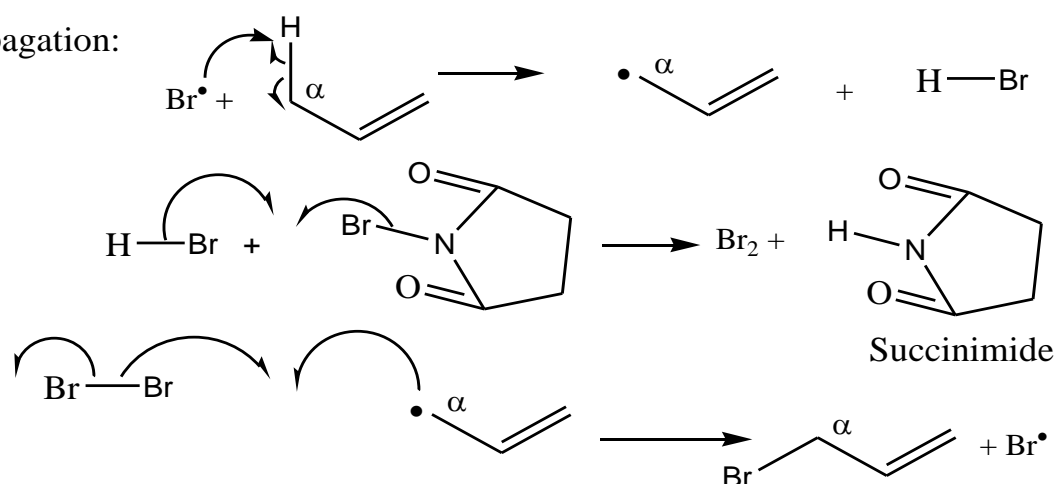


Mécanisme :

Initiation



Propagation:



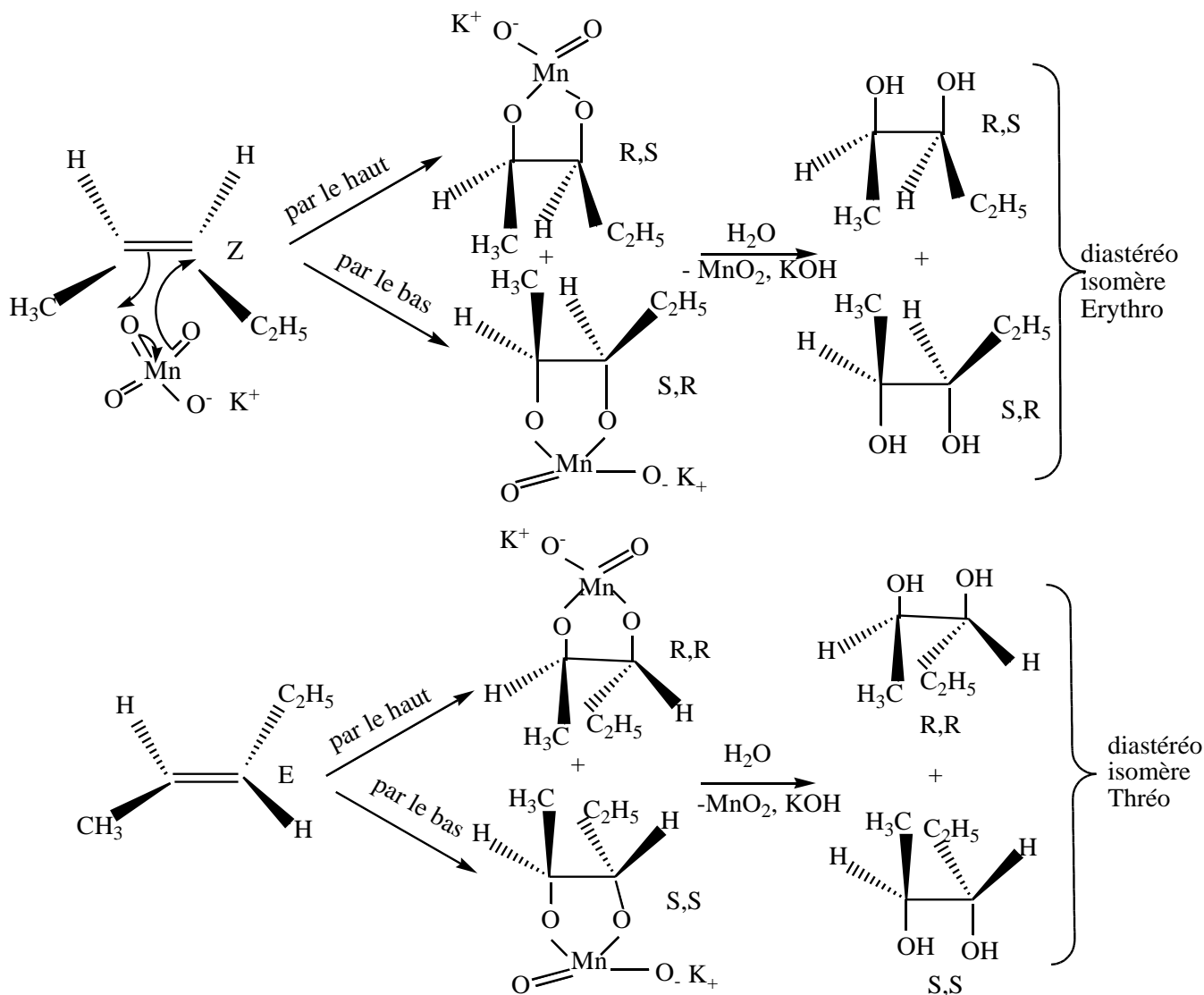
II.7.8. Réactions d'oxydation

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 KMnO_4 dilué ou de OsO_4 dans des conditions douces, les alcènes s'oxydent en α -diols (glycols). C'est une *cis*-addition **stéréospécifique**, **diastéréospécifique**. Elle sert de test de détection de la C=C.

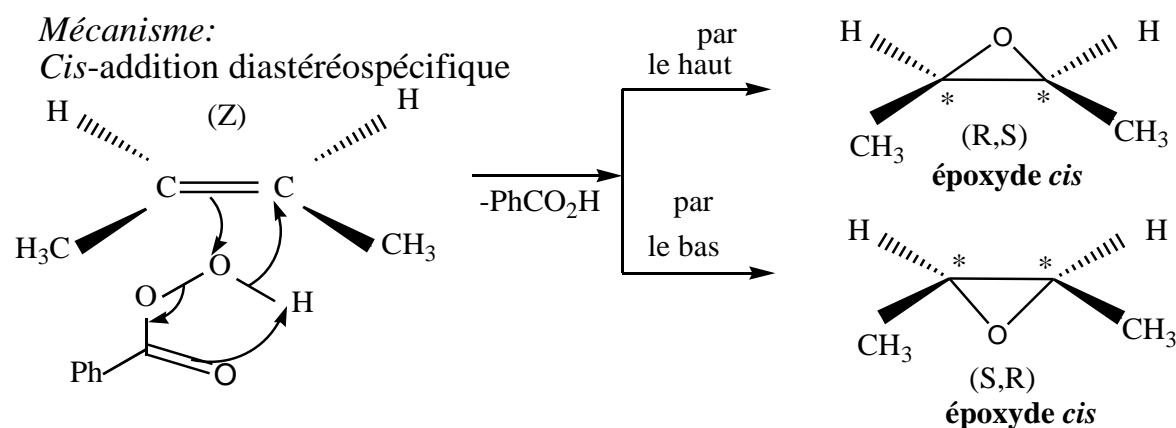
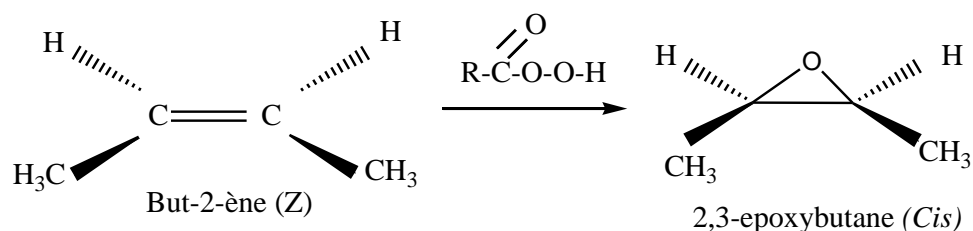


Remarque :

- 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 (réaction de Prilejaev)

La cis-époxydation d'un alcène par un peracide, comme le métachloroperbenzoate (mCPBA), crée un époxyde où les groupes ajoutés sont du même côté de la double liaison (*cis*).

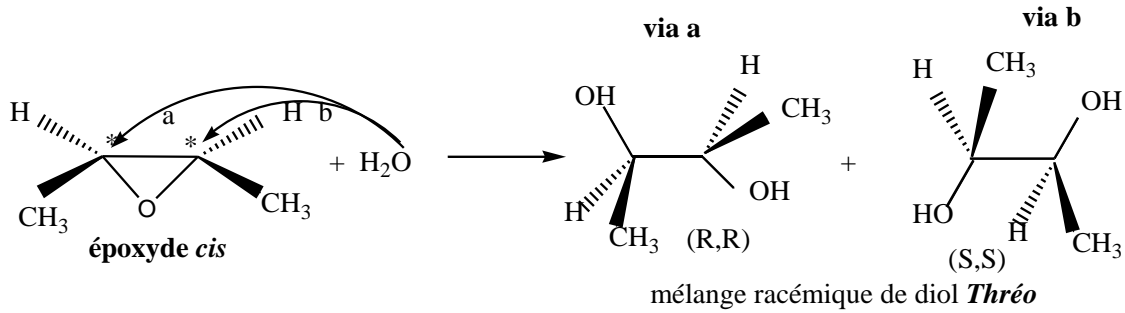


Remarque :

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

•*Trans*-hydroxylation de l'époxyde

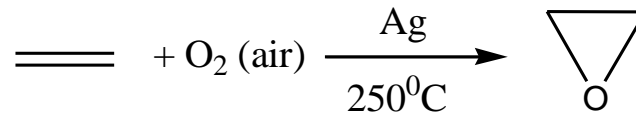
La *trans*-hydroxylation de cet époxyde en utilisant un réactif comme le dihydroxyde de sodium (NaOH) ou l'acide sulfurique dilué ouvre l'époxyde, ajoutant les groupes hydroxyle (–OH) de chaque côté de la liaison, mais de manière *trans*. Cette séquence stéréospécifique permet de convertir un alcène en un *diol trans*



Remarque :

- L'époxyde *cis* engendre α-diols racémique *like*.
- L'époxyde *trans* engendre α-diols racémique *unlike*.

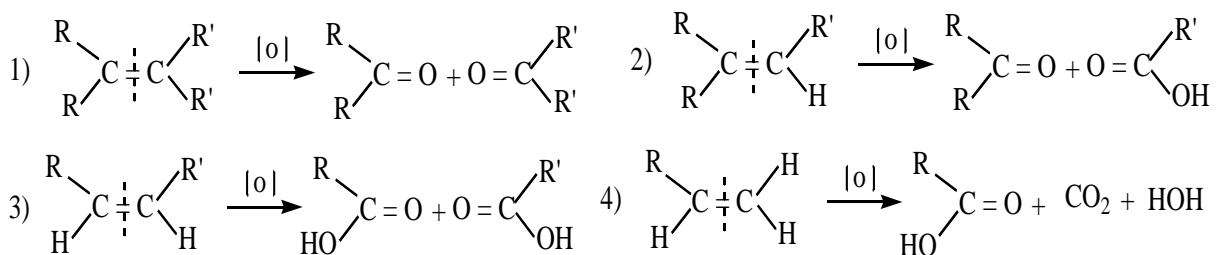
II.7.8.1.2. Oxydation électrophile de l'éthylène : méthode industrielle de préparation de l'oxyde d'éthylène



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

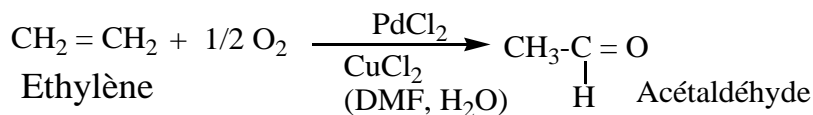
Différents composés sont formés selon la structure des alcènes de départ. Les oxydants souvent utilisés à chaud sont :

- 1) 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)



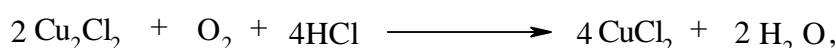
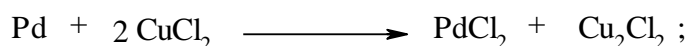
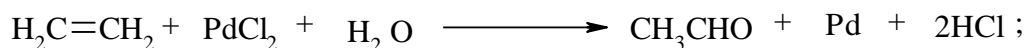
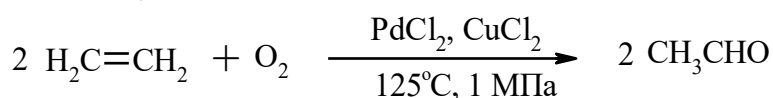
II.7.8.2.1. Oxydation des oléfines-1 en présence de PdCl_2

✓ **Réaction de Wacker-Tsuji**

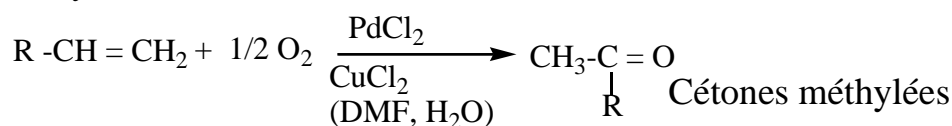


✓ Réaction de Smidt

1. Oxydation de l'éthène

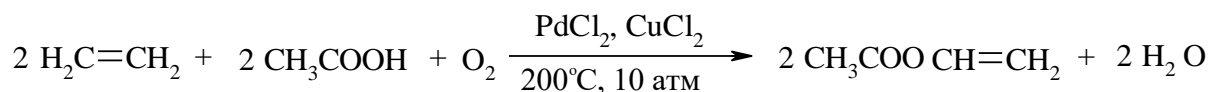


2. Oxydation de l'éthène substitué



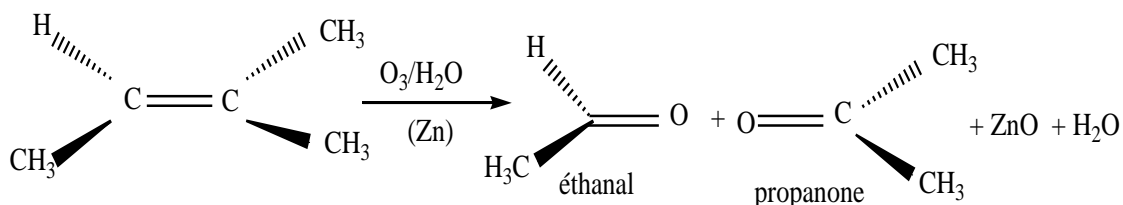
Remarque : l'oxydation se produit sur l'atome de C le moins hydrogéné !!!!

✓ Préparation du vinylacétate :

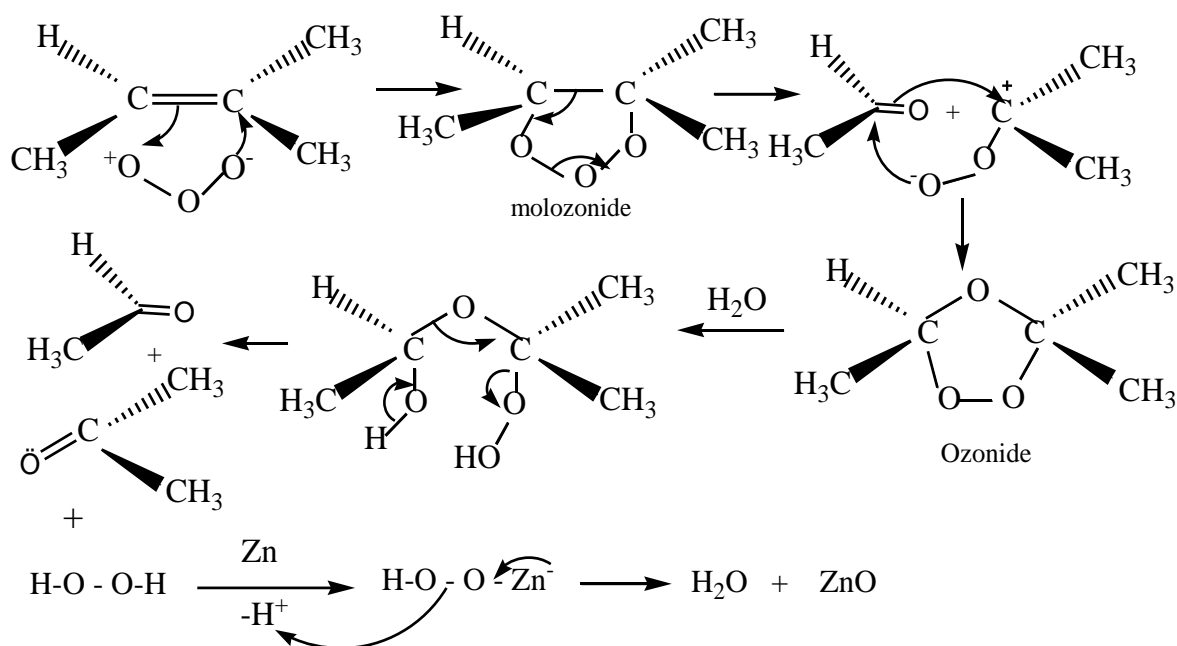


II.7.8.2.2. Ozonolyse

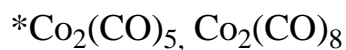
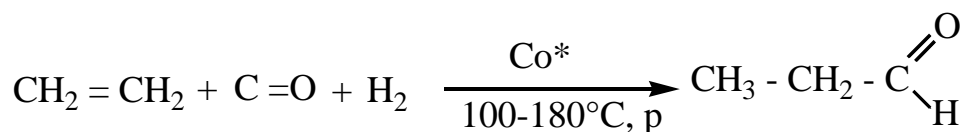
Cette réaction permet de faire une coupure oxydante de la double liaison C=C en aldéhyde ou en cétone en présence de Zn ou (CH₃)₂S (diméthyle sulfure) qui réduit H₂O₂ qui se forme au cours de la réaction. En revanche, en absence de Zn, l'aldéhyde formé subit une suroxydation pour engendrer un acide carboxylique. 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)



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 caractérisés par une **triple liaison** carbone-carbone de géométrie linéaire, impliquant deux atomes de carbone hybridés *sp*. Leur formule générale est C_nH_{2n-2} avec $n \in \mathbb{N}^*$ (entier naturel non nul)

On distingue deux types d'alcynes :

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

L'application et l'utilisation de l'acétylène :

—

L'acétylène (C_2H_2) est utilisé de diverses manières :

- **Industrie chimique :**

Comme matière première pour produire de l'acide acétique, de l'alcool éthylique, des solvants, des plastiques, des caoutchoucs synthétiques et des hydrocarbures aromatiques.

- **Soudage et découpage des métaux :** grâce à ses propriétés de combustion. Le soudage à l'oxyacétylène utilise une flamme produite par la combustion d'un mélange d'oxygène et d'acétylène. Cette flamme atteint des températures très élevées, jusqu'à 3300°C , ce qui permet de fondre les métaux et de les assembler.

- **Production de carbone technique.**

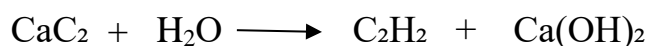
Lors de la décomposition thermique, l'acétylène est chauffé à des températures élevées (environ $800-900^\circ\text{C}$) en l'absence d'oxygène, ce qui entraîne la formation de carbone pur et de gaz hydrogène :



Le carbone produit peut être utilisé dans diverses applications, telles que les encres, les peintures, les pneus, et d'autres produits industriels. Ce processus est apprécié pour sa capacité à produire du carbone de haute pureté, essentiel pour de nombreuses applications techniques.

- **Éclairage :** comme source de lumière blanche intense dans les lampes autonomes à carbure, obtenue par la réaction entre le carbure de calcium et l'eau :

Production de l'acétylène : L'acétylène est produit par la réaction chimique entre l'eau et le carbure de calcium :



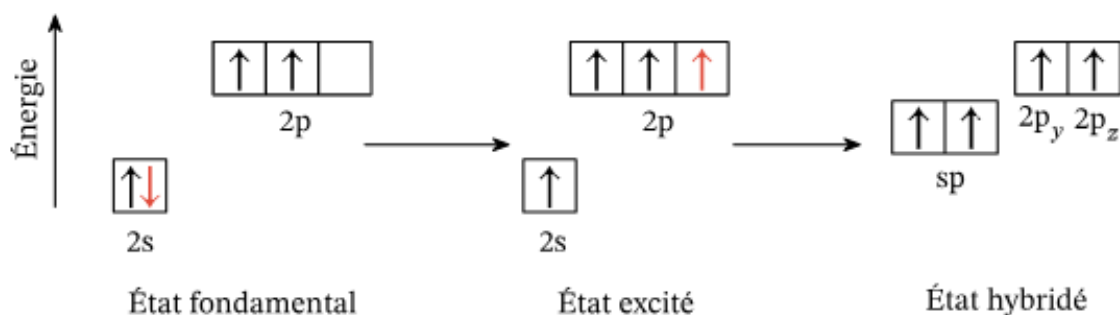
Combustion : Le gaz acétylène ainsi produit est dirigé vers un bec où il est enflammé. La combustion de l'acétylène produit une flamme très lumineuse et chaude, idéale pour l'éclairage.

Utilisation : Les lampes à acétylène étaient couramment utilisées au début du XXe siècle pour l'éclairage des mines, des phares, et même des véhicules. Elles étaient appréciées pour leur simplicité et leur efficacité.

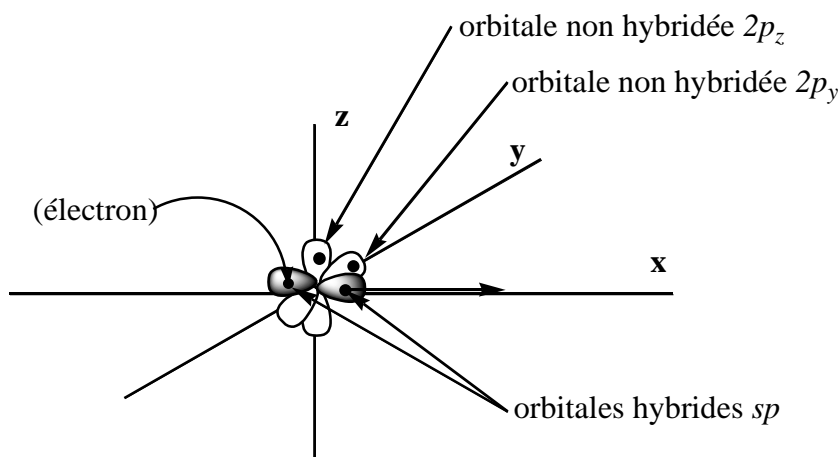
Avantages et inconvénients : Les lampes à acétylène étaient faciles à transporter et à utiliser, mais elles nécessitaient une manipulation prudente en raison de la réactivité du carbure de calcium avec l'eau.

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

L'hybridation sp est une combinaison d'une OA 2s et d'une OA 2p pour former 2 OAH 2sp :

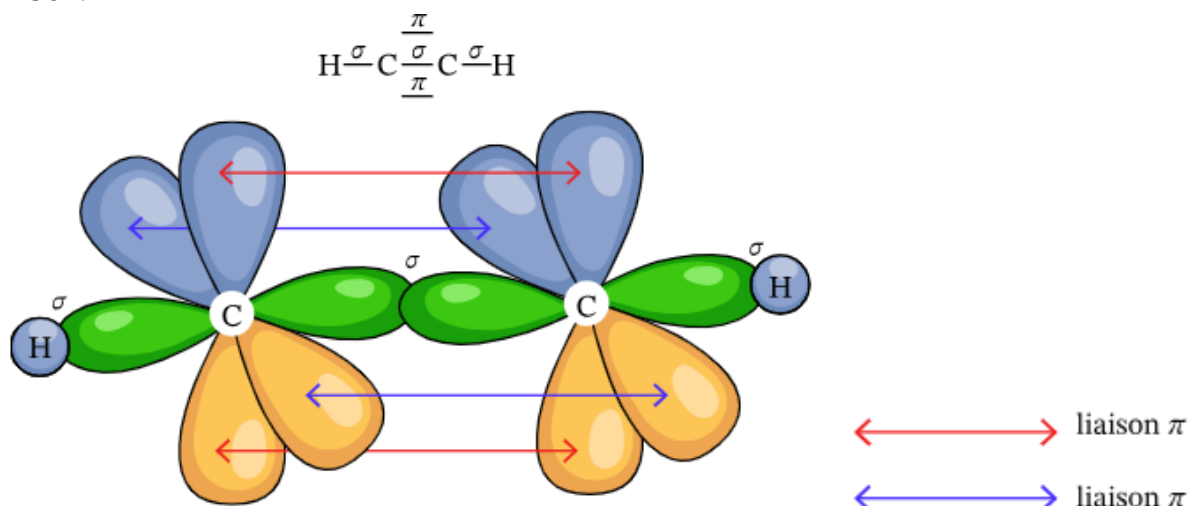


• Structure digonale (ou linéaire) du C hybridé sp géométrie du carbone hybridé sp



• Structure de la triple liaison

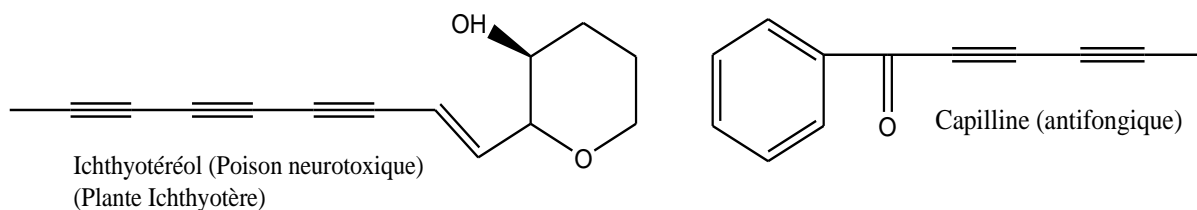
L'éthyne, ou l'acétylène, possède une liaison sigma simple entre deux atomes de carbone, créée par le recouvrement de deux électrons d'orbitales hybrides sp . Chaque atome de carbone utilise l'autre électron de son orbital hybride sp pour former une liaison covalente avec un atome d'hydrogène. Les orbitales atomiques non hybridées $2p_y$ et $2p_z$ se chevauchent pour former deux liaisons π séparées, perpendiculaires l'une à l'autre et parallèles à la liaison simple sigma carbone-carbone. Ainsi, il y a une **triple liaison** entre les deux atomes de carbone adjacents, composée d'une liaison sigma et deux liaisons pi (π). L'hybridation sp confère à l'éthyne une géométrie **linéaire** avec des angles de liaison de 180° , ce qui explique pourquoi les angles H-C-C et C-C-H sont de 180° .



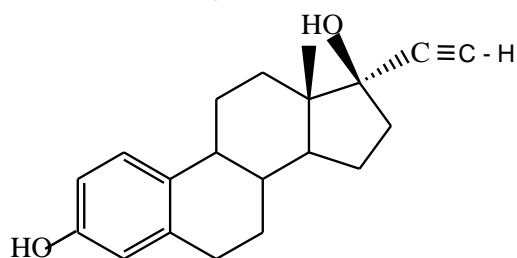
III.1.3. Etat naturel

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.

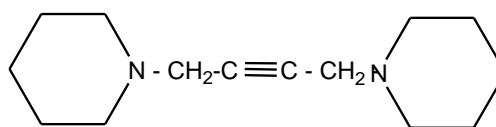
Produits naturels :



Produits de synthèse :



17-éthynylestradiol

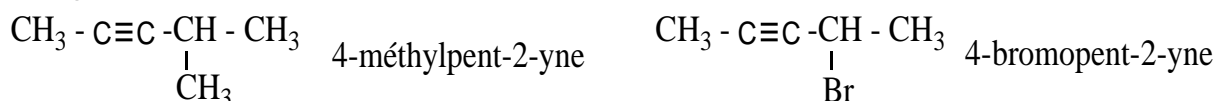


antagoniste de la trémorine
(qui génère les spasmes du Parkinson)

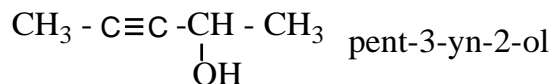
III.3. Nomenclature

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 $C\equiv C$),...

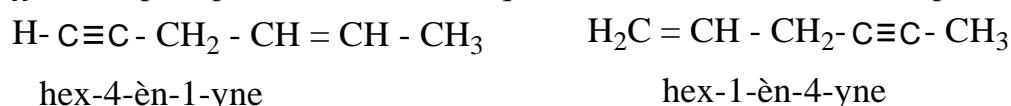
La $C\equiv C$ tout comme la $C=C$ est prioritaire sur la substitution alkyle ou halogénée.



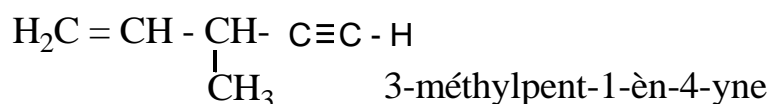
Remarque : toute fonction est prioritaire sur toute insaturation $C=C$, $C\equiv C$.



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

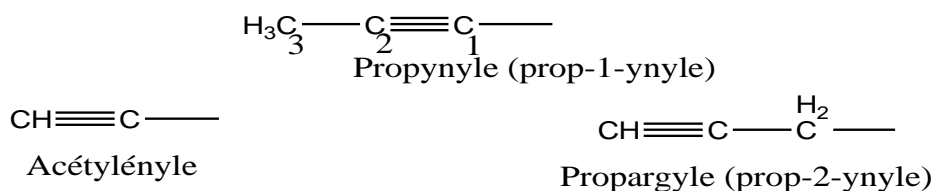


Pour nommer un composé qui a à la fois une liaison double et une liaison triple, on utilise le préfixe de l'hydrocarbure saturé correspondant et une terminaison "ényne". Les liaisons multiples doivent avoir les indices les plus bas possibles. Si un choix subsiste, la double liaison a l'indice le plus bas. Par exemple, pour un composé avec cinq atomes de carbone, une double liaison entre les carbones 1 et 2, et une triple liaison entre les carbones 4 et 5, le nom serait "3-méthylpent-1-ène-4-yne" :



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

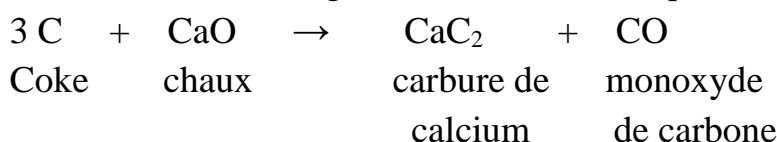
Quelques radicaux acétyléniques importants



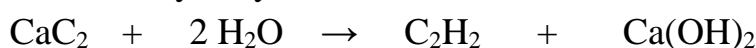
III.4. Procédés d'obtention

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

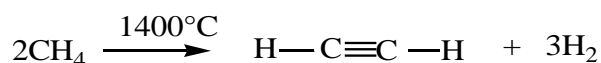
stade 1 : chauffage dans un four électrique (2500 – 3000°C)



stade 2 : hydrolyse

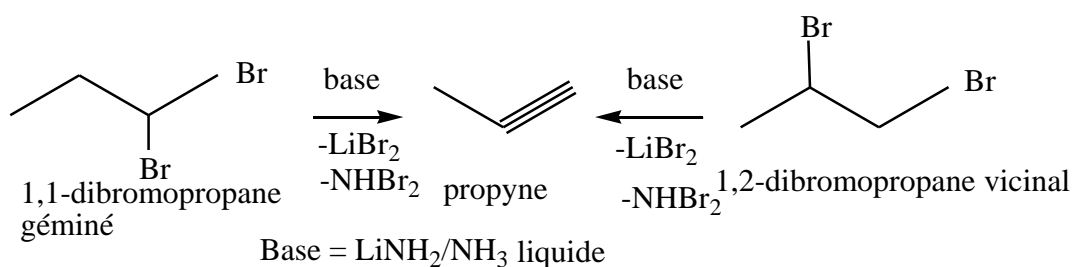


III.4.2. Pyrolyse du méthane (méthode industrielle)



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

La double élimination de dihalogénoalcanes **gémisés** (gem-) ou **vicinaux** (vic-) s'effectue en présence de bases fortes comme les amidures de métaux (LiNH_2 , NaNH_2 , KNH_2) dans NH_3 liquide, la soude (NaOH), la potasse (KOH) ou des alcoolates (RO^-) en solutions concentrées dans un alcool, à température élevée.

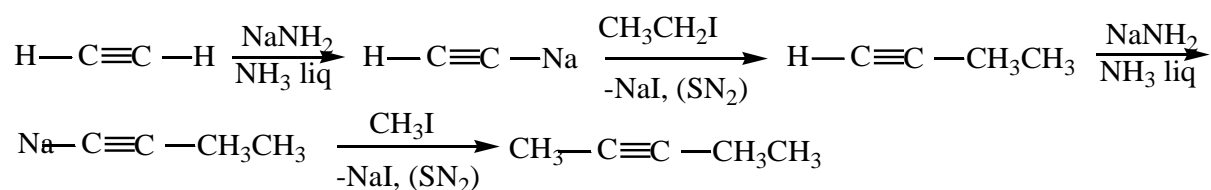


III.4.4. Préparation d'alcynes disubstitués par alkylation d'alcynures

Pour préparer des alcynes disubstitués par alkylation d'alcynures, voici les étapes :

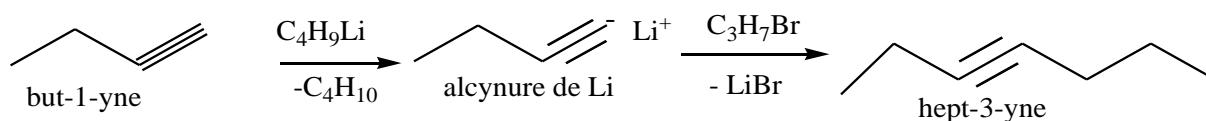
1. **Métallation des alcynes** : On commence par traiter un alcyne vrai avec une base forte comme NaNH₂ ou LiNH₂ pour former un alcynure métallique.

2. **Alkylation** : L'alcynure métallique formé agit comme un nucléophile et attaque un halogénoalcane primaire, remplaçant l'halogène.

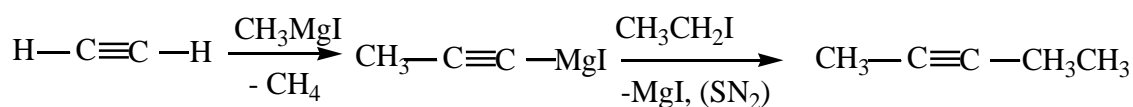


Cette méthode permet de former des alcynes disubstitués de manière efficace et régiosélective.

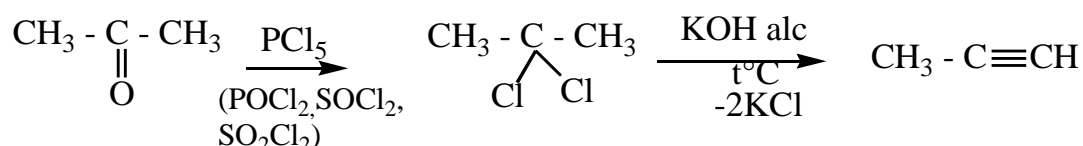
Préparation de l'hep-3-yne à partir du but-1-yne par alkylation de l'alcynure correspondant.



III.4.5. Préparation par le réactif de Grignard



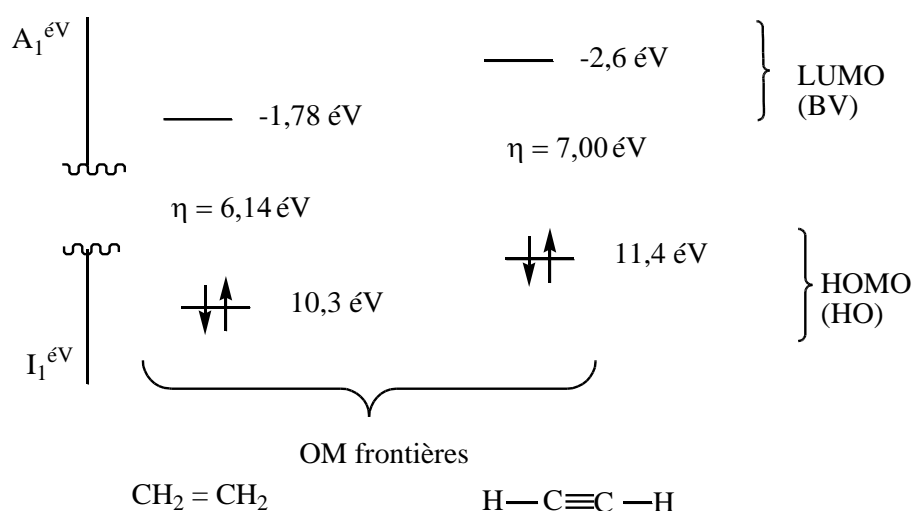
III.4.6. Préparation à partir de cétone



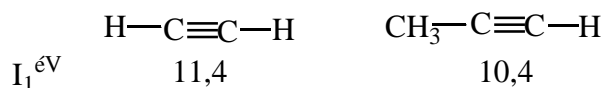
III.5. Propriétés chimiques

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.

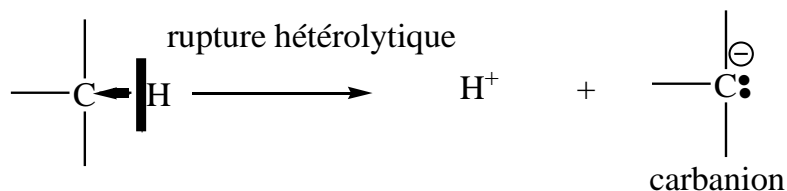


sp^3 C-H	Å	<u>s-caractère d'OA</u>	<u>χ (électronégativité)</u>
sp^3 C-H	1,09	1/4	2,5
sp^2 C-H	1,08	1/3	2,8
sp C-H	1,05	1/2	3,1

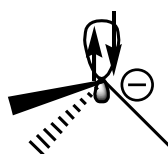
	Å	E(kkal/mol)	μ	R,cm ³
sp^3 sp^3 C-C	1,54	83	0	1,25
sp^2 sp^2 C=C	1,34	145	0	4,17
sp sp C≡C	1,20	198	0	5,60-6,20

- **Structure du carbanion (C⁻)**

Un 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 2s²2p³, semblable à celle de l'azote.

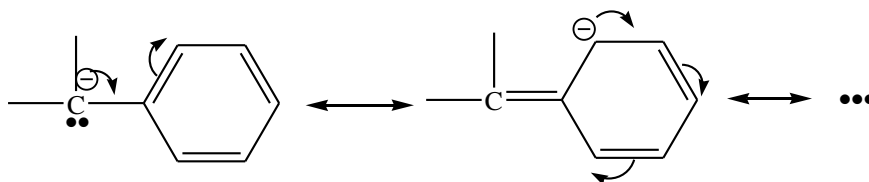


Le C⁻ est hybridé sp³, mais a une topologie pyramidale.

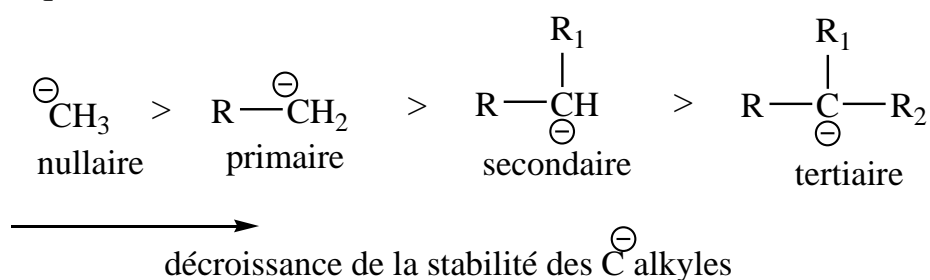


Structure pyramidale

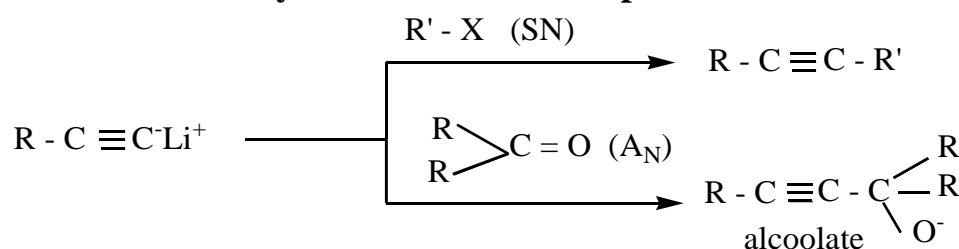
Lorsque le C⁻ est engagé dans une mésomérie, il devient plan donc hybridé sp².



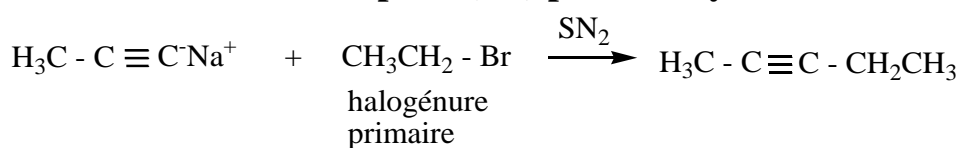
Remarque :



III.5.3. Réactivité des alcynures comme nucléophiles

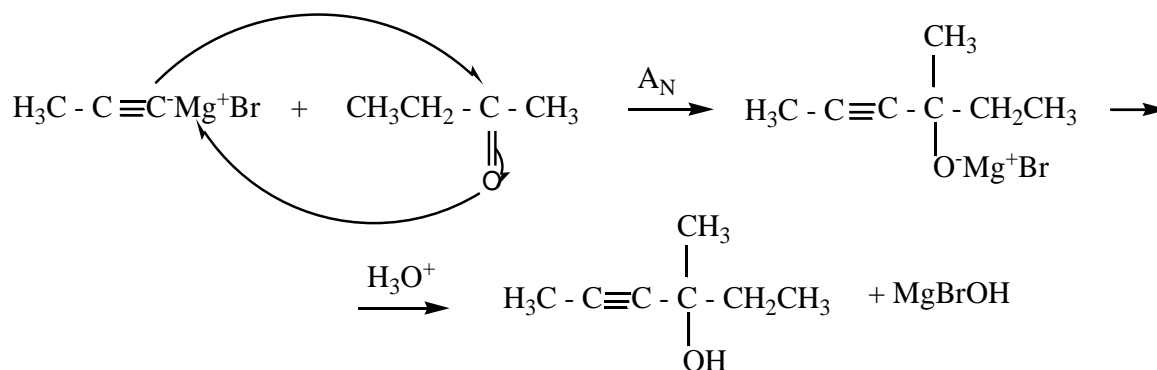


a) Substitution nucléophile (S_N) par les alcynures



b) Addition nucléophile (A_N) par les alcynures

Ces réactions sont courantes sur les liaisons C=O ce qui donne divers composés acétyléniques à fonction oxygénée.



III.5.4. Nucléophilie de la triple liaison: A_E

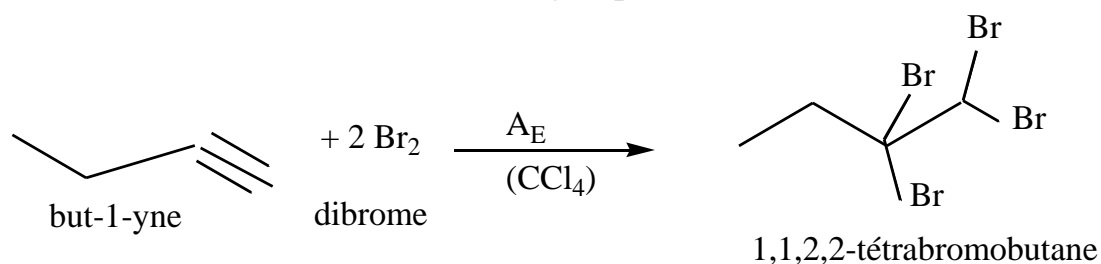
L'A_E sur la triple liaison C≡C conduit par addition simple à des alcènes et par double addition à des alcanes. La liaison C≡C (1,20 Å) est plus courte que la C=C (1,33 Å), ce qui réduit sa nucléophilie vis-à-vis des électrophiles (les électrons p étant moins disponibles et plus difficiles d'accès). Néanmoins, de nombreuses réactions d'A_E sur la C≡C restent possibles.

III.5.4.1. A_E de dihalogène (X₂)

Cette halogénéation concerne essentiellement la bromation et la chloration. Elle se produit en 2 temps par additions successives de 2 équivalents de dihalogène sur la C≡C:

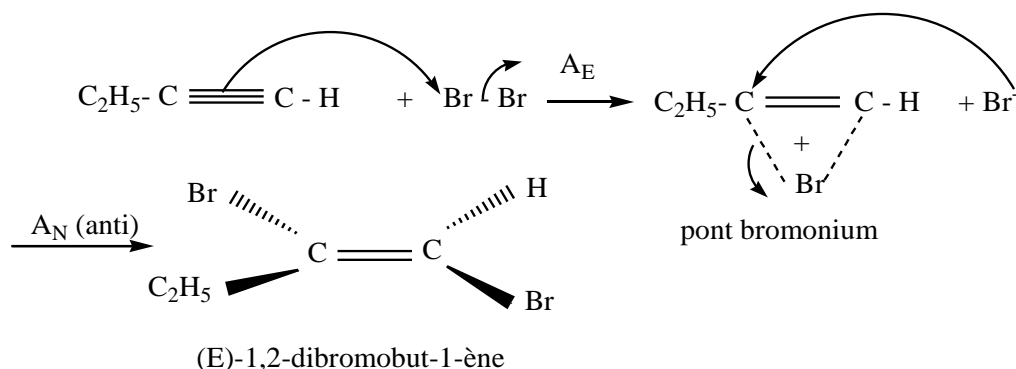
- 1 - formation stéréospécifique d'un alcène dihalogéné par *trans*-A_E (ou A_E anti).
- 2 - formation d'un tétrahalogénoalcane par une nouvelle *trans*-A_E.

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

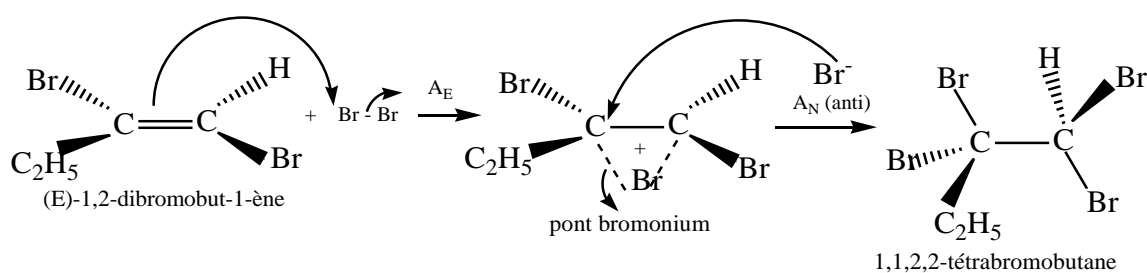


Mécanisme :

Etape (1) :

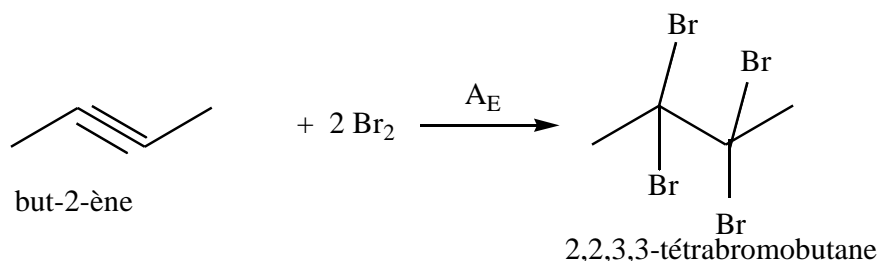


Etape (2) :

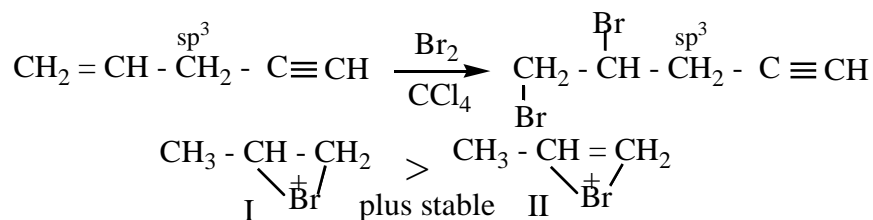


L'halogénéation électrophile peut également être menée sur des alcynes disubstitués.

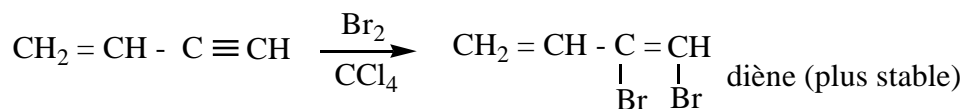
Exemple : Tétrabromation du but-2-yne par addition de dibrome:



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**



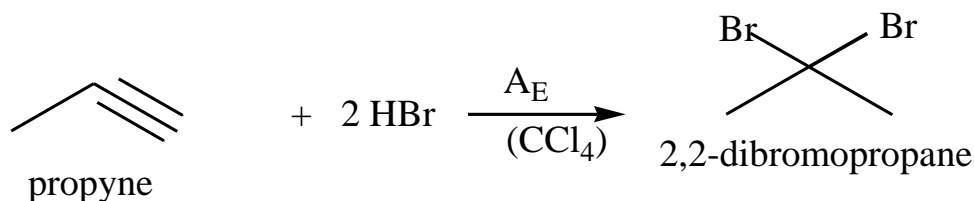
Remarque 2 : si les C=C et C≡C sont conjuguées, le produit qui se forme est un diène dihalogéné.



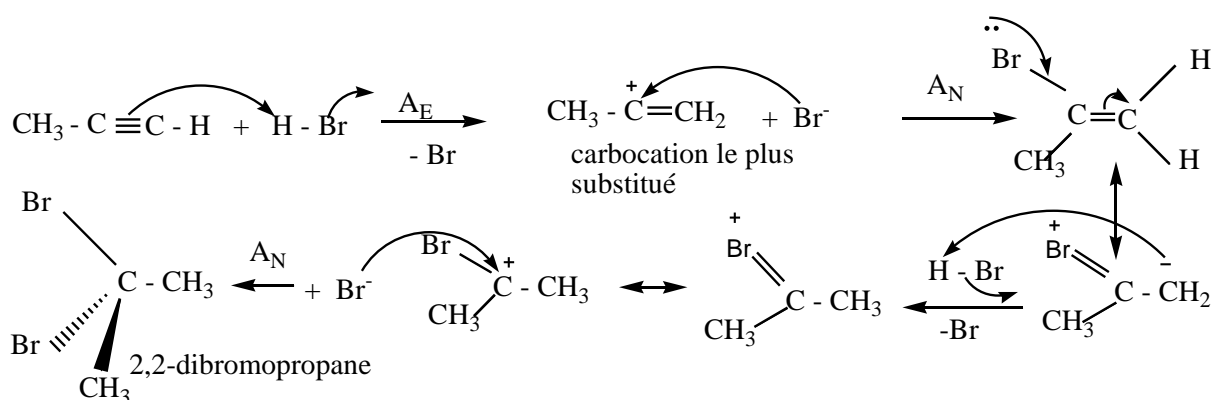
III.5.4.2. A_E d'hydrogénéhalogène (ou hydracide HX)

L'A_E de 2 équivalents de HX conduit à des gem-dihalogénoalcanes. Avec les alcynes vrais, la dihydrohalogénéation est une A_E régiosélective de type Markovnikov.

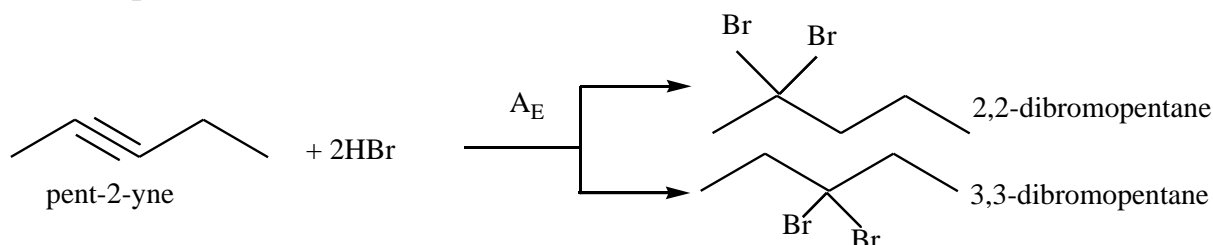
Exemple 1 : dihydrobromation géminée



Mécanisme :

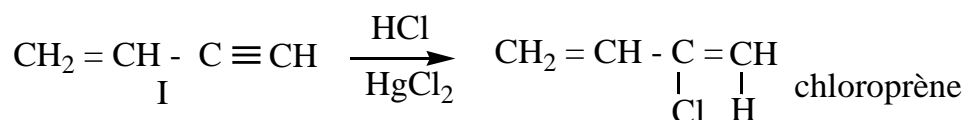


Exemple 2 : synthèse non régiosélective de 2 régioisomères du dibromopentane.



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

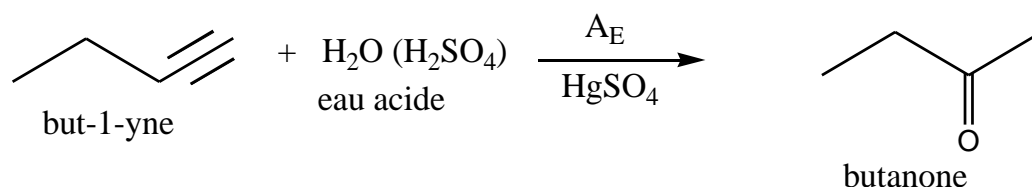
Exemple 3 : dans l'industrie, on obtient un produit important– chloroprène (2-chlorobuta-1,3-diène ; monomère employé pour la fabrication de caoutchouc synthétique) par hydrochloration du vinylacétylène (I).



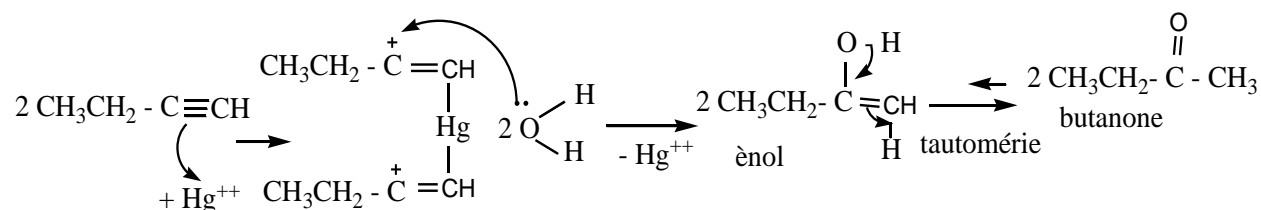
III.5.4.3. A_E acido-catalysée de H₂O: hydratation des alcynes (réaction de Koutcherov)

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

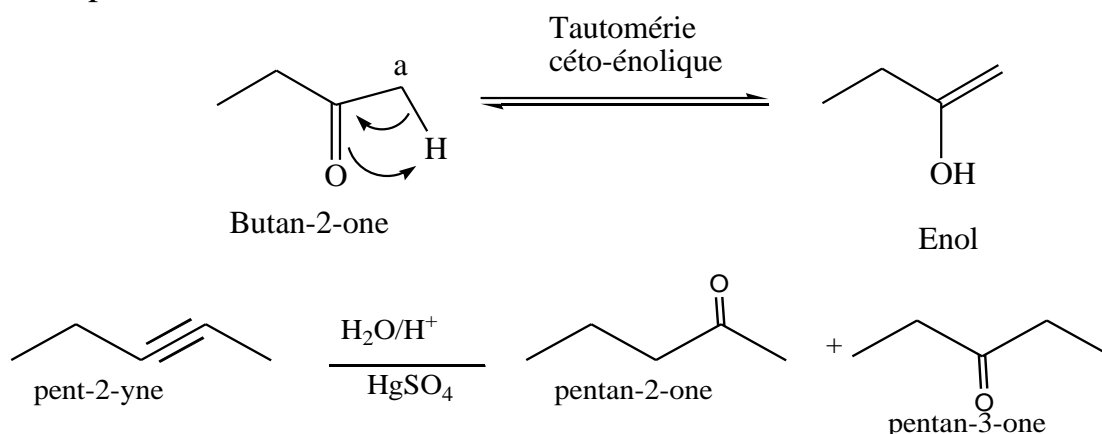
Avec les alcynes vrais, la réaction est régiospécifique (type Markovnikov) et donne naissance à des cétones méthylées.



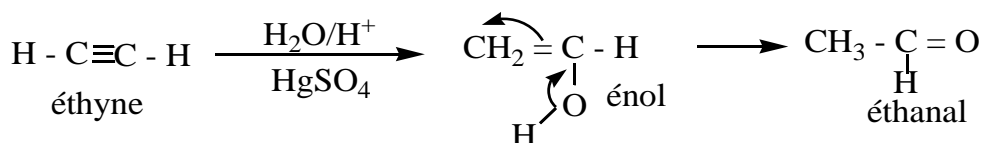
On note que le mécanisme détaillé implique la complexation préalable de la C≡C par les ions Hg²⁺.



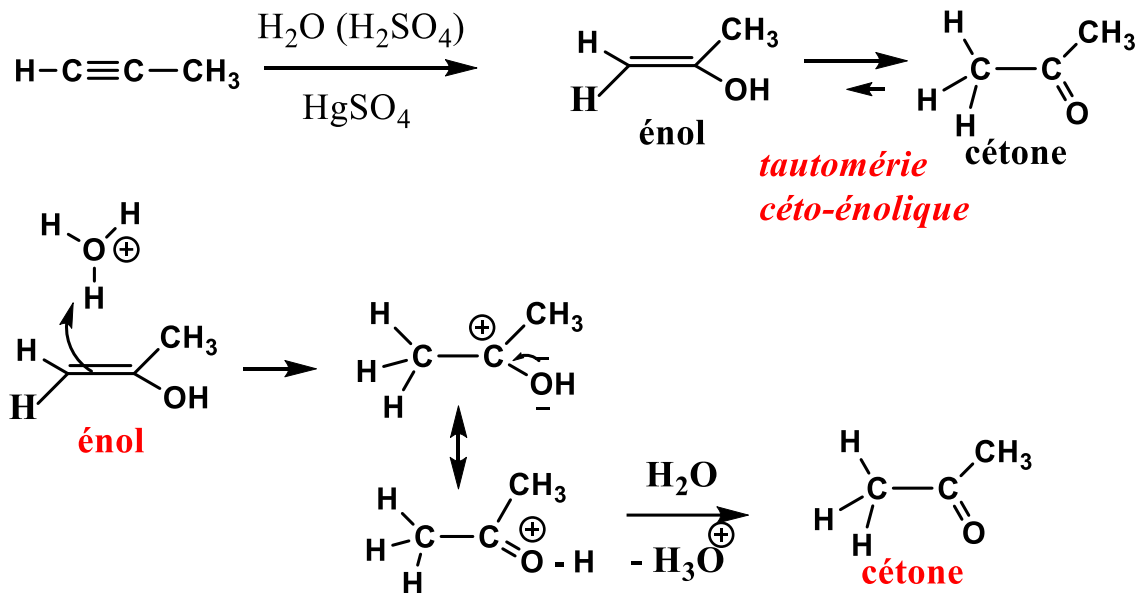
La tautomérie est une isomérisation singulière. C'est un équilibre thermodynamique entre 2 formes tautomères (*énol* et *oxo*). Les **tautomères** sont des isomères de structure qui se distinguent par les positions de la double liaison et du proton :



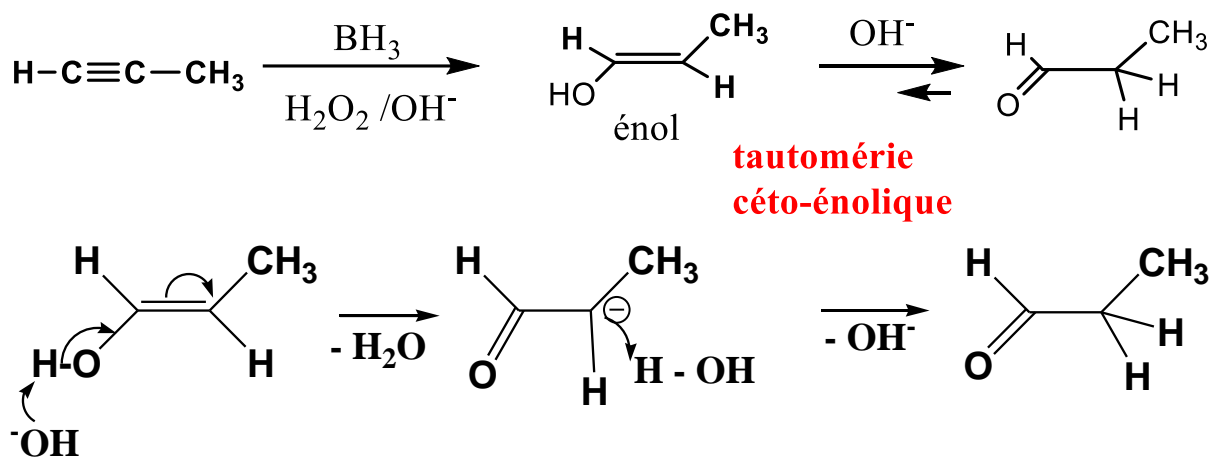
• L'hydratation de l'acétylène mène à un aldéhyde: l'éthanal (acétaldéhyde).



III.5.4.3.1. Tautomérie céto-énolique en milieu acide :

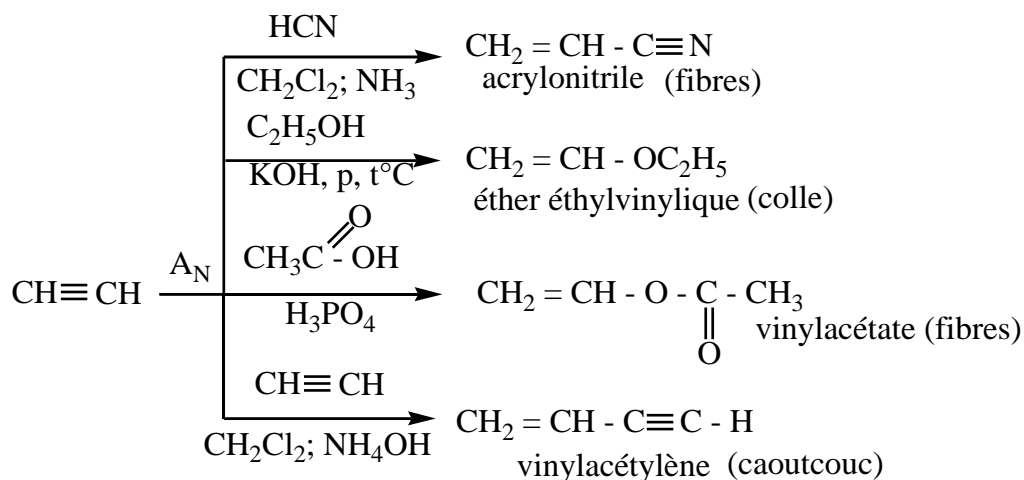


III.5.4.3.2. Tautomérie céto-énolique en milieu basique :

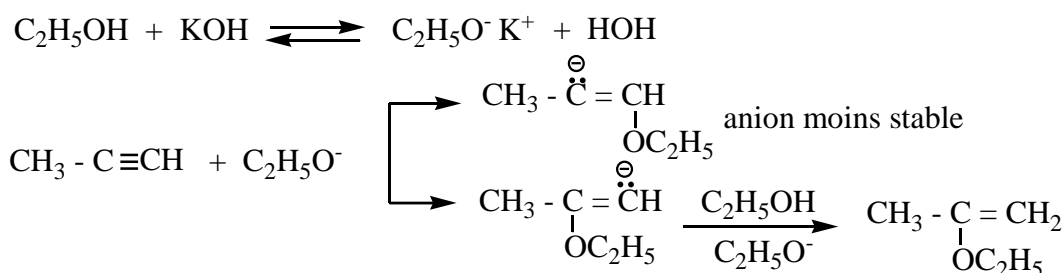


III.5.4.4. Vinylation : introduction du radical vinyle (Addition nucléophile)

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



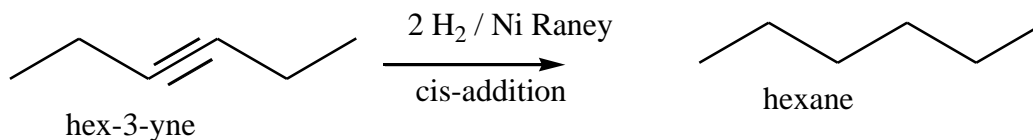
Mécanisme de l' A_{Nu} :



III.5.5. Réduction de la $\text{C}\equiv\text{C}$

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_2 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.



III.5.5.2. Réduction stéréosélective d'un alcyne en alcène Z (cis)

La réduction stéréosélective d'un alcyne en alcène Z (cis) par le réactif de Lindlar est une méthode couramment utilisée en chimie organique.

1. Réactif de Lindlar :

- Composé d'un catalyseur de palladium (Pd) supporté sur du carbonate de calcium (CaCO_3) et empoisonné avec du sulfate de plomb (PbSO_4) ou de la quinoléine pour limiter l'hydrogénation complète.

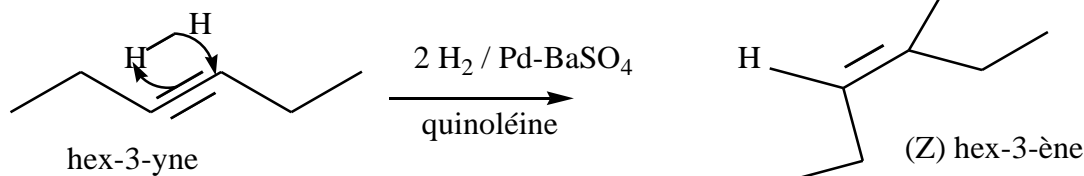
2. Conditions de Réaction :

- **Solvant** : Éthanol ou acétonitrile sont souvent utilisés.
- **Hydrogène** : La réaction se déroule en présence d'hydrogène gazeux (H_2).

3. Mécanisme :

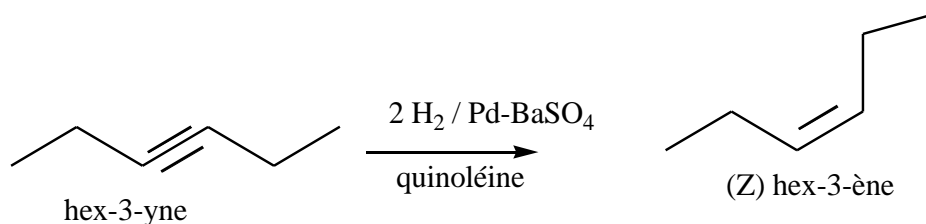
- Le catalyseur de Lindlar favorise l'addition d'un équivalent stœchiométrique de H_2 à l'alcyne, arrêtant la réaction à l'alcène **Z (cis)** sans le transformer en alcane.

H_2 absorbé sur le cat



4. Stéréochimie :

La configuration **Z (cis)** est obtenue car l'addition hydrogène se produit de manière syn, c'est-à-dire que les atomes d'hydrogène s'ajoutent du même côté de la triple liaison, conduisant à un alcène cis.



Cette méthode est particulièrement utile pour la synthèse d'alcènes spécifiques où la stéréochimie est cruciale.

III.5.5.3. Réduction stéréosélective d'un alcyne en alcène par action d'un métal alcalin (réaction de Birch)

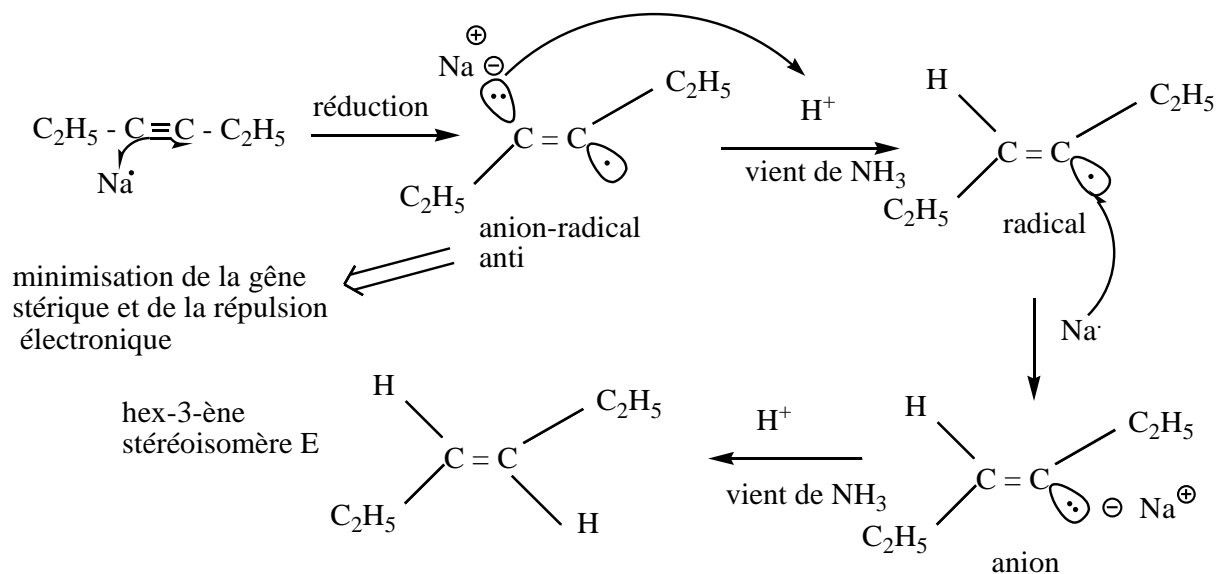
La réduction stéréosélective d'un alcyne en alcène par l'action d'un métal alcalin, également connue sous le nom de réaction de Birch, est un procédé fascinant en chimie organique.

1. Réactifs et Conditions :

- **Métal Alcalin** : Sodium (Na) ou lithium (Li) sont couramment utilisés.
- **Solvant et donneur de proton** : L'ammoniac liquide (NH_3) est généralement choisi pour cette réaction.
-

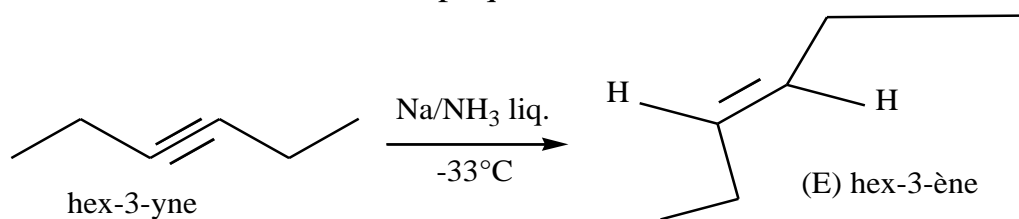
2. Mécanisme :

- **Étape 1** : Le métal alcalin (Na ou Li) dissout dans l'ammoniac liquide forme des solvates d'électrons libres.
- **Étape 2** : Ces électrons libres s'ajoutent à l'alcyne pour former un radical anionique.
- **Étape 3** : L'ajout d'un proton de l'ammoniac stabilise le radical anionique.
- **Étape 4** : Un autre électron du métal alcalin s'ajoute pour former un carbanion.
- **Étape 5** : Le carbanion est enfin protoné pour générer un alcène.



3. Stéréochimie :

La réaction de Birch favorise la formation d'alcènes **E (trans)** en raison de la géométrie des intermédiaires impliqués.



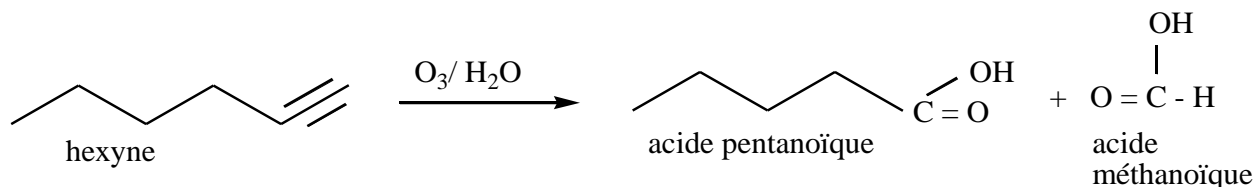
Cette réaction est particulièrement utile pour introduire des insaturations contrôlées dans les molécules, et elle trouve des applications dans la synthèse de composés complexes en chimie organique.

III.5.6. Oxydation de la C≡C

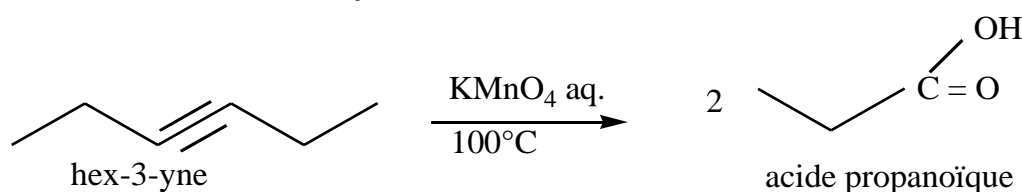
III.5.6.1. Oxydation brutale

L'oxydation brutale de la C≡C (plus difficile que la C=C) donne des acides carboxyliques par action à chaud d'oxydants forts : O₃/H₂O; KMnO₄(conc) ; K₂SO₄/H₂SO₄ (aq).

- **Cas des alcynes vrais :**

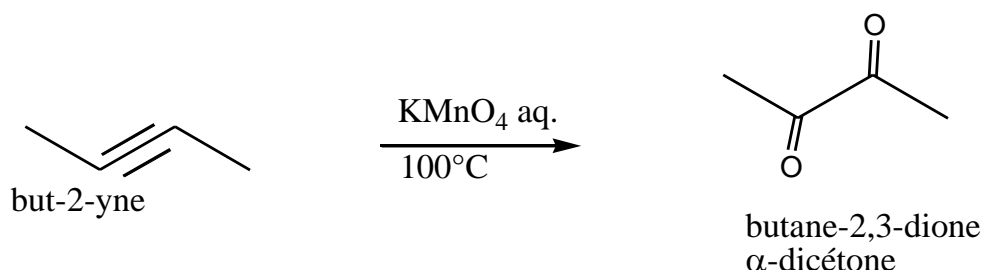


- **Cas des alcynes disubstitués**



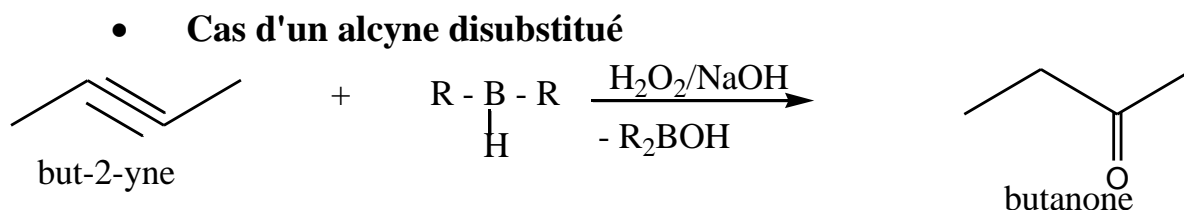
III.5.6.2. Oxydation douce

A. KMnO₄ en solution aqueuse diluée provoque l'ouverture de la C≡C pour donner naissance à des α-dicétones.

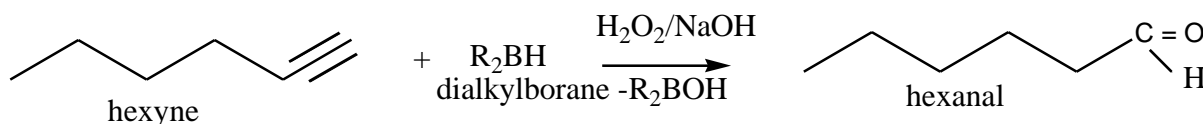


B. Hydroboration oxydante en milieu basique des alcynes

L'hydroboration oxydante en milieu basique d'alcynes donne des dérivés carbonylés. Les alcynes disubstitués et les alcynes vrais donnent respectivement un mélange de cétones et des aldéhydes.



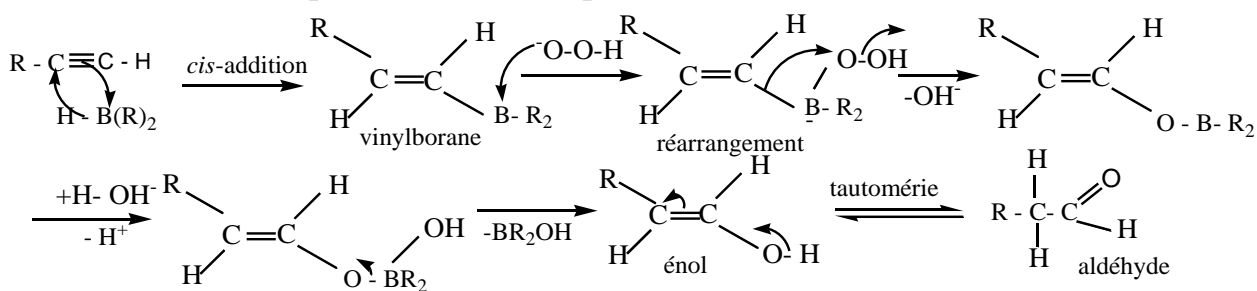
• **Cas d'un alcyne vrai**



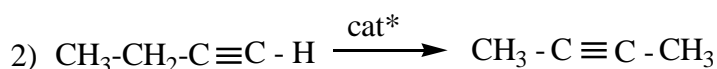
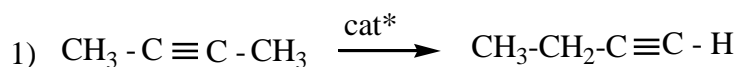
Mécanisme :



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.



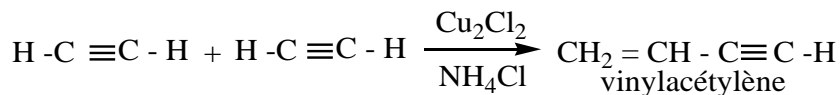
III.5.7. Réactions d'isomérisation



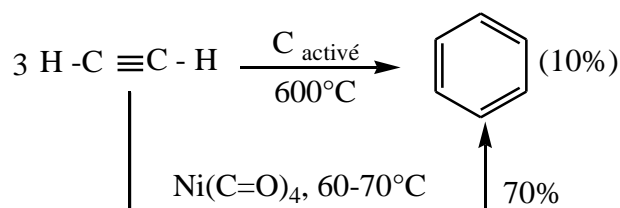
**KOH/C*₂*H*₅*OH*; *Na/NH*₃(*liq*); *NaNH*₂/*NH*₃(*liq*)

III.5.8. Réactions de polymérisation

1) Dimérisation



2) Trimérisation (réaction de Zélineskii)



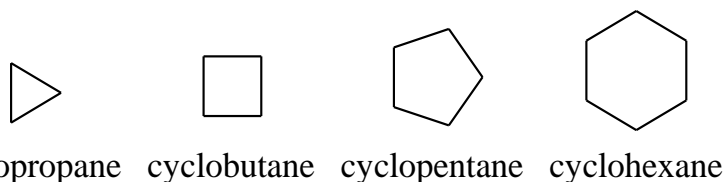
Chapitre IV. COMPOSES CARBOCYCLIQUES (CYCLOALCANES ET CYCLOALCENES)

IV.1. Définition

Sont dits **cycliques**, les composés à squelette carboné fermé. Les cycloalcanes sont constitués de groupes CH_2 - formant une chaîne carbonée fermée. On distingue les petits cycles (C3 à C4), les cycles communs (C5 à C7), les cycles moyens (C8 à C11) et les grands cycles (à partir de C12) qui sont aussi appelés macrocycles.

IV.2. Nomenclature

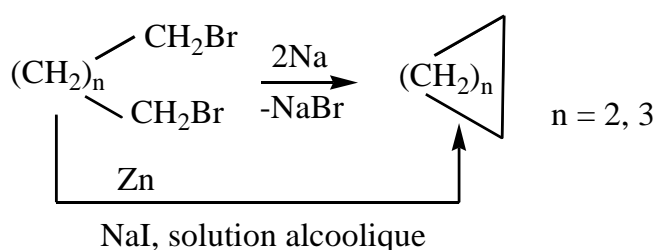
Les carbones des cycloalcanes (ou cyclanes) sont hybridés sp^3 . Ils répondent à la formule générale est C_nH_{2n} (n est un entier naturel non nul). Les noms de cycloparaffines sont formés par ajout du préfixe "**cyclo**" au nom de la paraffine correspondante:



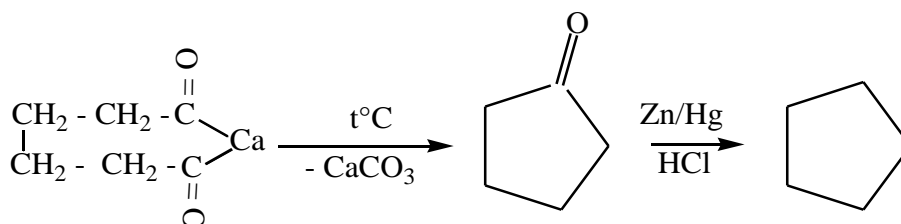
IV.3. Méthodes d'obtention

Les cyclanes peuvent être à partir des pétroles bruts.

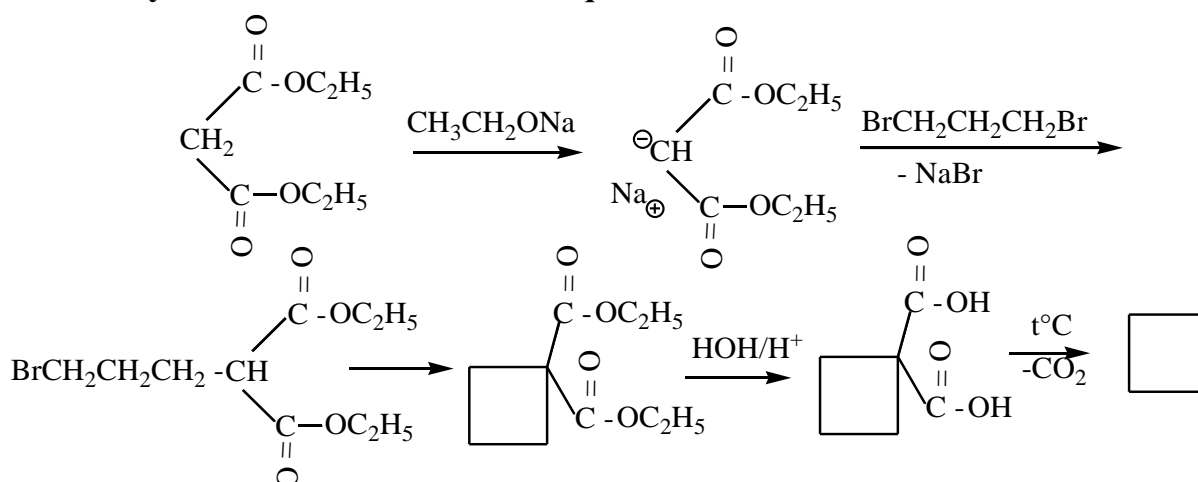
IV.3.1. Réaction de Würtz



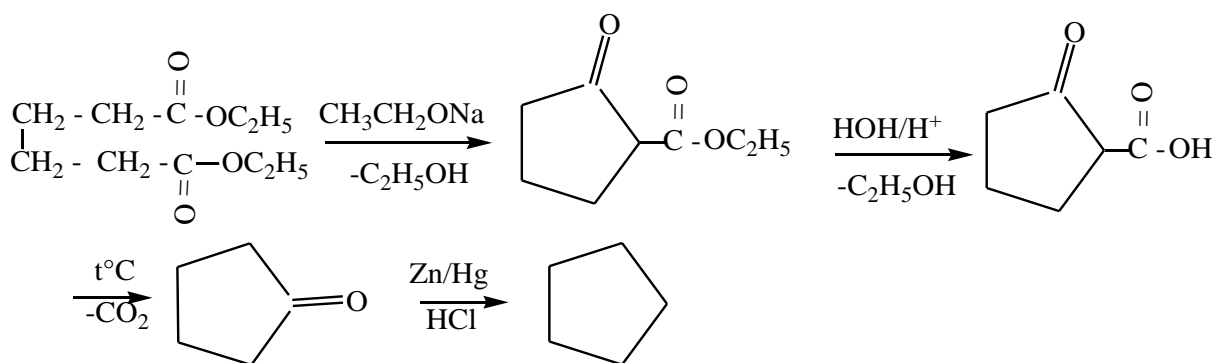
IV.3.2. A partir des sels de calcium



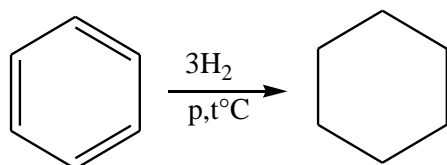
IV.3.3. Cyclisation de l'ester malonique



IV.3.4. Cyclisation de Diekman



IV.3.5. Hydrogénation catalytique du benzène

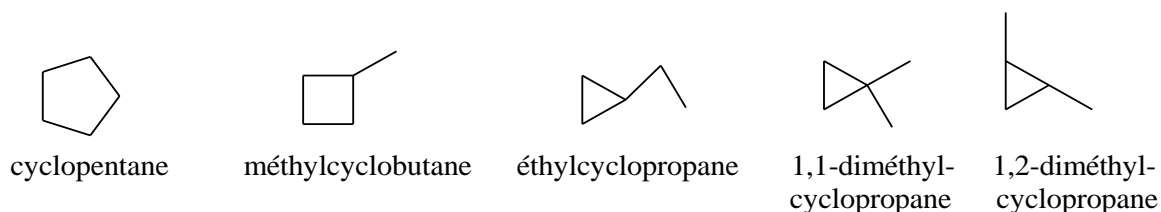


IV.4. Isomérisie

IV.4.1. Isomérisie structurale

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

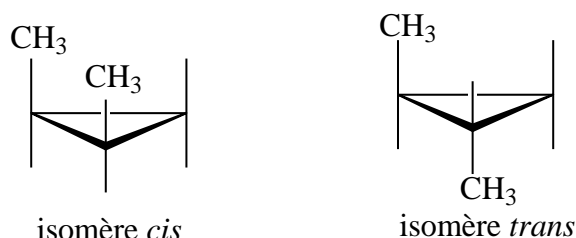
Exemple : C₅H₁₀



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.

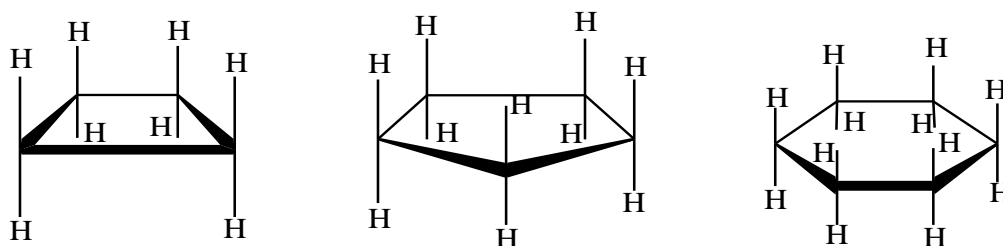
1,2-Diméthylcyclopropane dont les CH₃ latéraux peuvent se trouver soit d'un même côté, soit de part et d'autre du plan du cycle en est un exemple.



La rotation libre autour la liaison σ 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.

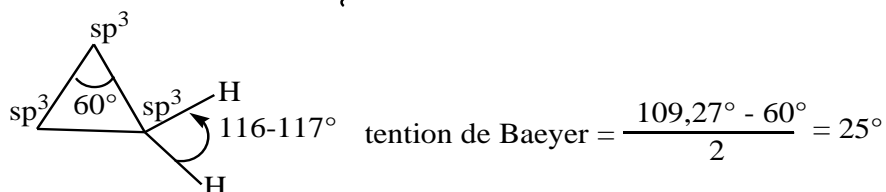
IV.4.2.1. Conformation

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).

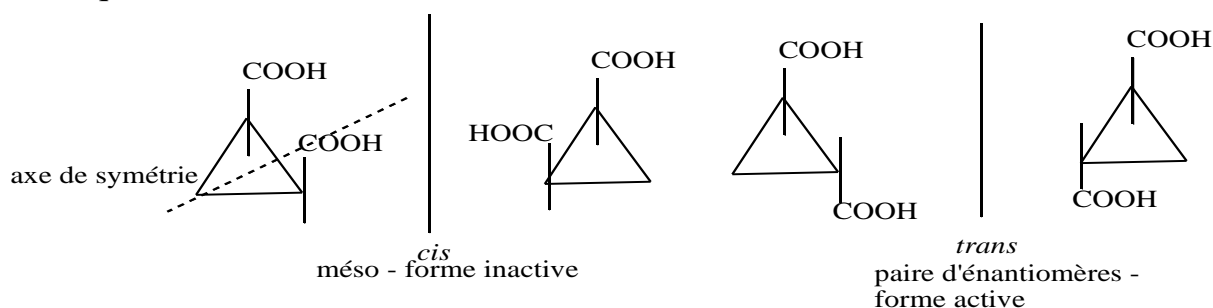


Ainsi, ils adoptent une *conformation* légèrement coudée et plissée ; les tensions angulaires augmentent légèrement par contre les contraintes de torsion vont diminuer. Ces structures planes vont avoir tendance à osciller (basculement conformationnel).

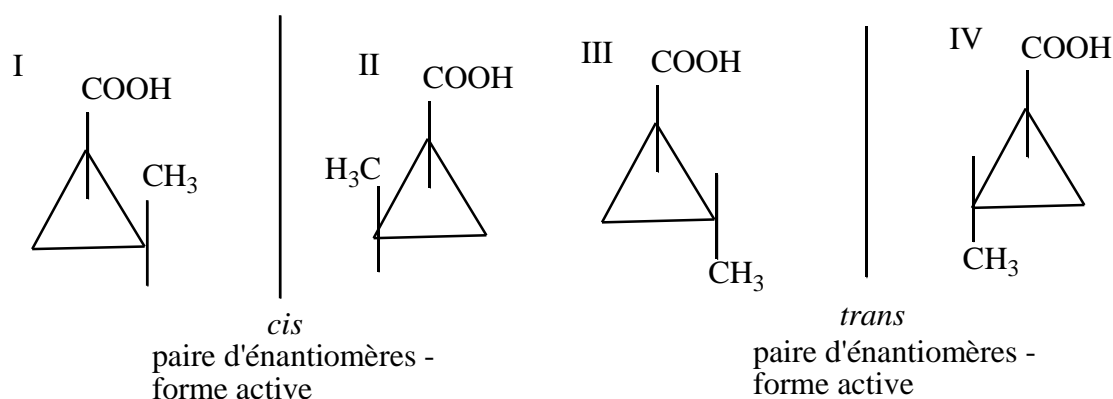
IV.4.2.2. Cyclopropane



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



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

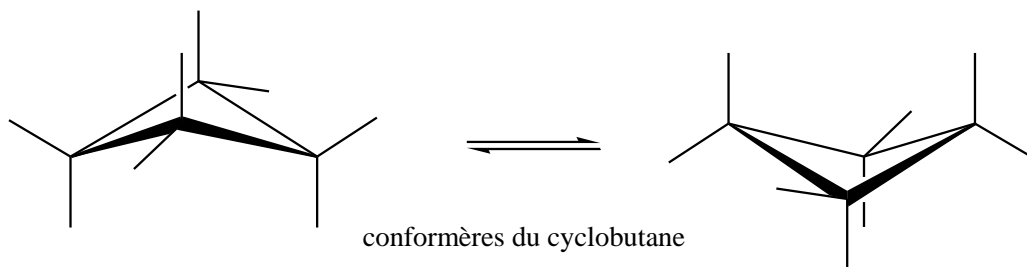


Le cyclopropane différemment 1,2-disubstitué présente 2 paires d'énantiomères (I et II ; III et IV) et 4 paires diastéréoisomères (I et II ; I et III ; II et III ; II et IV).

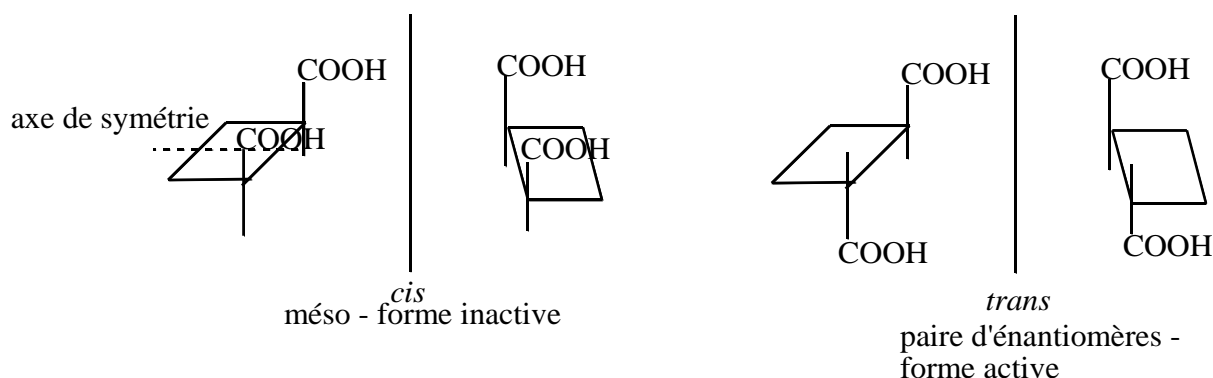
3) Le cyclopropane 1,1- disubstitué n'a pas de stéréoisomères.

IV.4.2.3. Cyclobutane

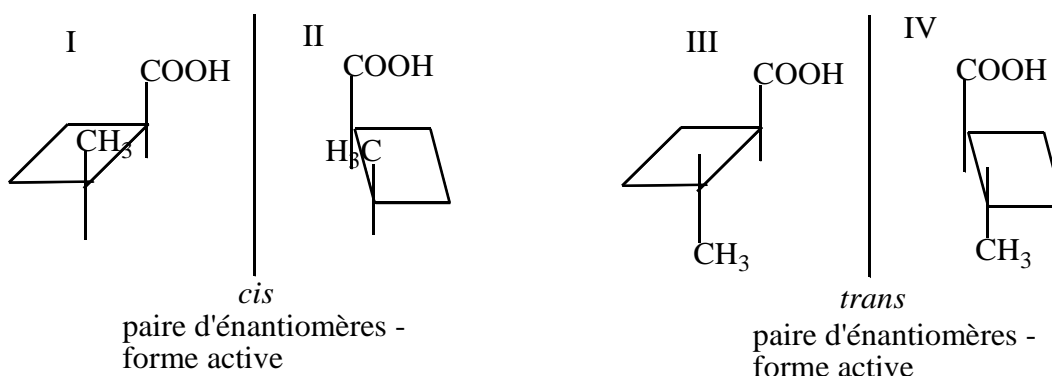
La structure plane prend la conformation d'enveloppe afin d'abaisser la tension de Baeyer :



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).

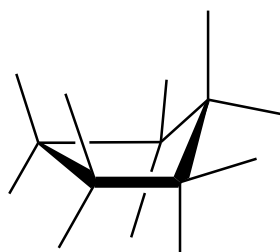
3) Le cyclobutane de conformation *cis*- 1,3-disubstitué identiquement a un axe de symétrie, il donc présente une forme *méso* – inactive et une paire d'énantiomères pour la conformation *trans*-.

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

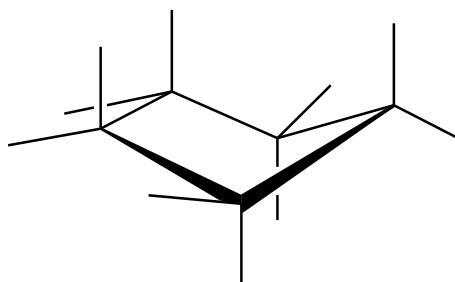
5) Le cyclobutane 1,1- disubstitué n'a pas de stéréoisomères.

IV.4.2.4. Cyclopentane

conformations du cyclopentane



conformère
demi-chaise



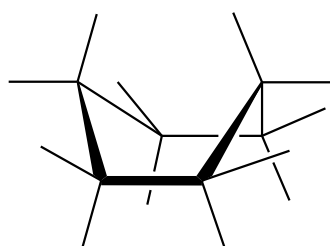
conformère enveloppe

Stéréochimie du cyclopentane

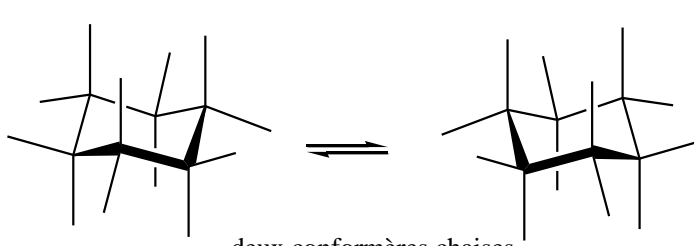
Position des substituants	Substituants identiques	Substituants différents
1,2 -	<i>Cis- méso</i> forme <i>Trans-</i> forme optiquement active	<i>Cis-</i> , <i>trans-</i> formes optiquement actives
1,3 -	<i>Cis- méso</i> forme <i>Trans-</i> forme optiquement active	<i>Cis-</i> , <i>trans-</i> formes optiquement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

IV.4.2.5. Cyclohexane

conformations du cyclohexane:

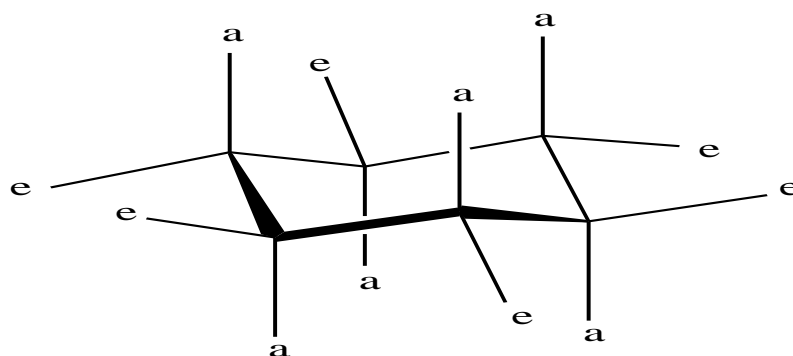


conformation bateau



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.

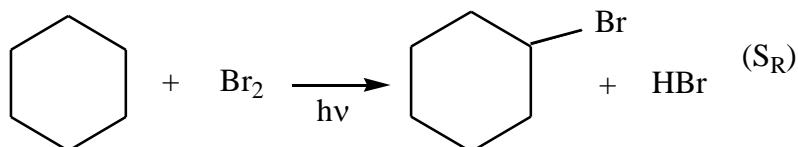
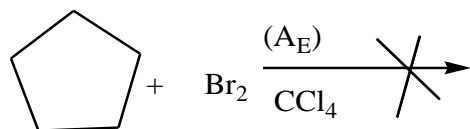
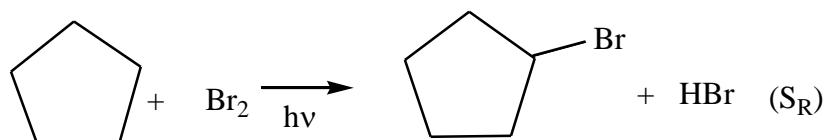
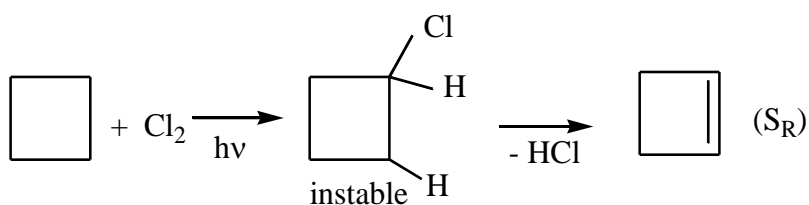
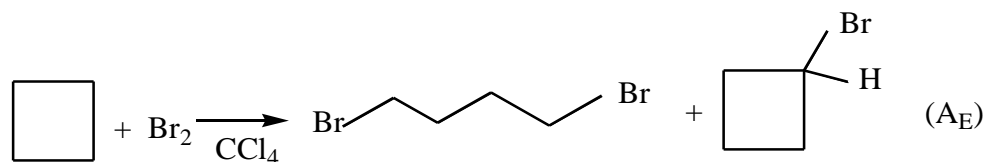
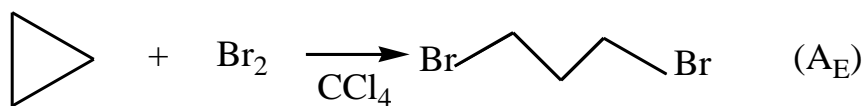
IV.5. Propriétés chimiques

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 :

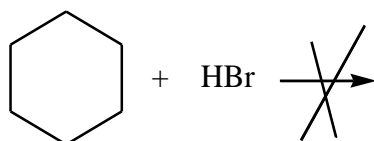
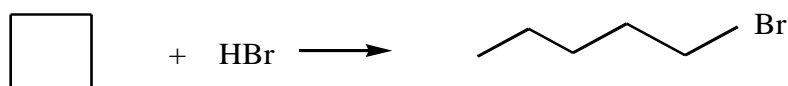
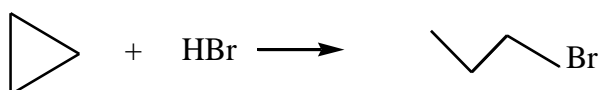
	$I_1^{\text{éV}}(\text{C} - \text{C})$	$I_1^{\text{éV}}(\text{C} - \text{H})$
Cyclopropane	10,5	13,2
Cyclobutane	10,7	11,7
Cyclopentane	11,82	11,02
Propane	11,52	
Propène	9,7	
Ethane	11,60	
Ethène	10,50	

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

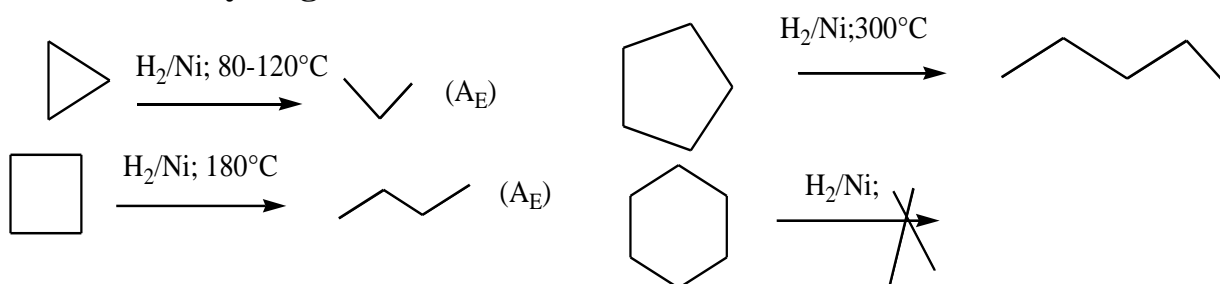
5.1. Halogénéation



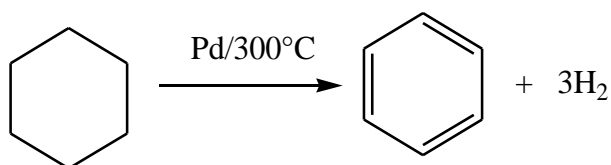
5.2. Hydrohalogénéation



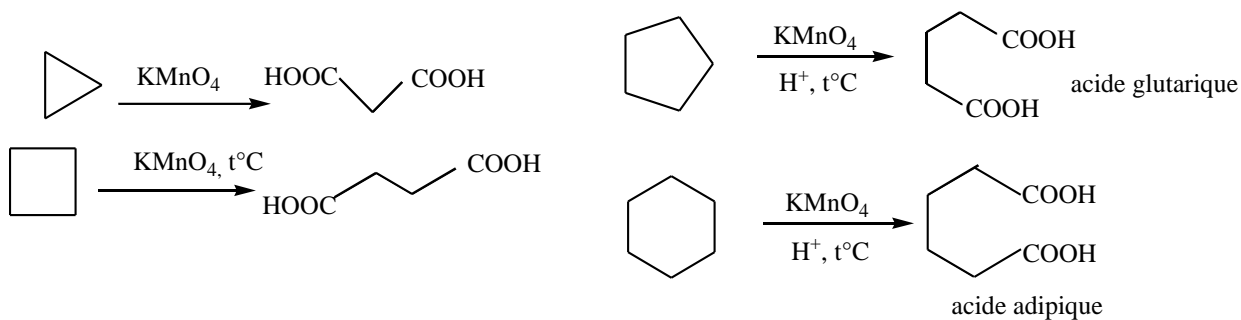
IV.5.3. Hydrogénation



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



IV.5.4. Oxydation



Chapitre V. LE BENZENE ET SES DERIVES

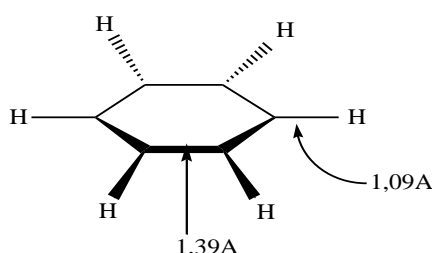
V.1. Définition

Les composés benzéniques, ou **arènes**, sont des hydrocarbures aromatiques insaturés, caractérisés par un **cycle hexatriénique** unique. Riches en carbone, ces composés présentent des propriétés chimiques distinctes de celles des autres hydrocarbures, principalement en raison de leur structure aromatique stabilisée par la résonance.

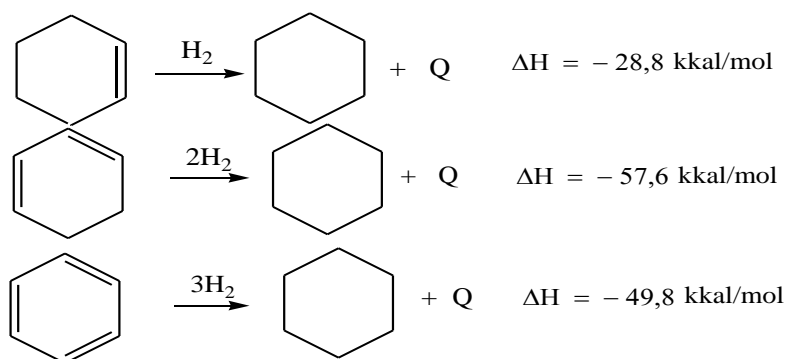
V.2. Benzène

V.2.1. Structure

Le benzène (C_6H_6) est une molécule plane avec un squelette carboné en forme d'hexagone régulier. La distance entre les carbones (C–C) est de **1,39 Å**. Les atomes de carbone, hybridés sp^2 , possèdent 6 électrons dans les orbitales **p** qui sont délocalisés sur l'ensemble du cycle. Par conséquent, la liaison $C_{ar}-C_{ar}$ est intermédiaire entre une liaison simple ($Csp^3-Csp^3 = 1,54 \text{ Å}$) et une liaison double ($Csp^2-Csp^2 = 1,33 \text{ Å}$).

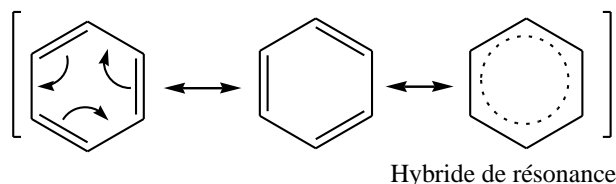


La molécule de benzène est symétrique et très stable. Pour évaluer sa stabilité, on compare l'énergie dégagée lors de l'hydrogénation du cyclohexène, du cyclohexa-1,3-diène et du benzène.



L'énergie de résonance est calculée comme suit : $\Delta H_{théor} - \Delta H_{ex} = 3(-28,8) - (-49,8) = -36,6 \text{ kcal/mole}$. Cette valeur permet d'apprécier l'accroissement de stabilité que la molécule de benzène acquiert grâce à son caractère aromatique.

L'énergie de résonance élevée du benzène est due à l'existence de deux formes mésomères limites « semblables » de basse énergie, comme proposé par Kékulé.

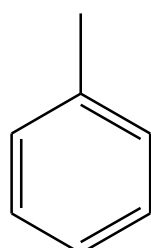


V.2.2. Classification et nomenclature

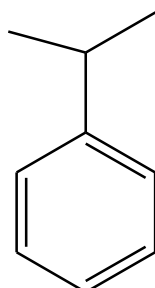
Les **arènes** sont divisées en **monocycliques** et **polycycliques** selon leur structure.

1. Les **arènes monocycliques** comprennent les dérivés du **benzène à un cycle**. Les benzènes monosubstitués n'ont pas d'isomères (carbones du noyau benzénique tous sont équivalents).

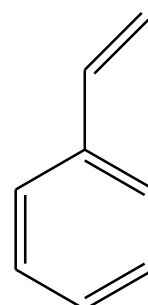
Les **benzènes monosubstitués** sont nommés comme dérivés du benzène, et aussi par des noms **triviaux** (ex. : toluène).



Méthylbenzène
(Toluène)

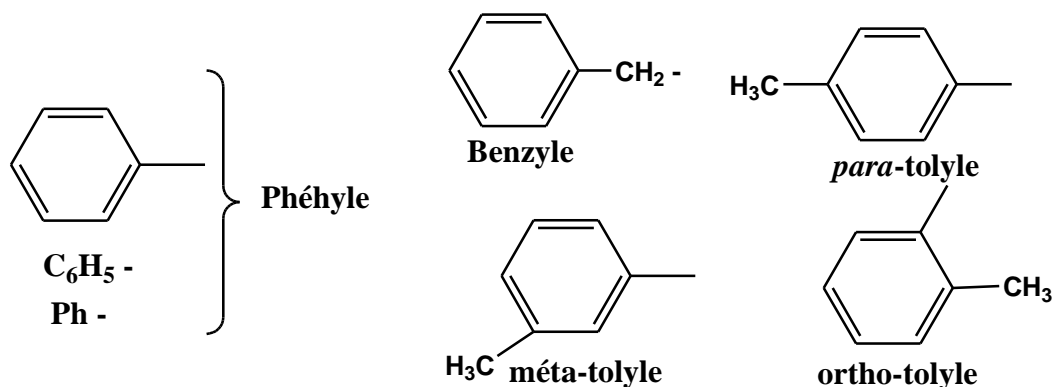


Isopropylbenzène
(Cumène)



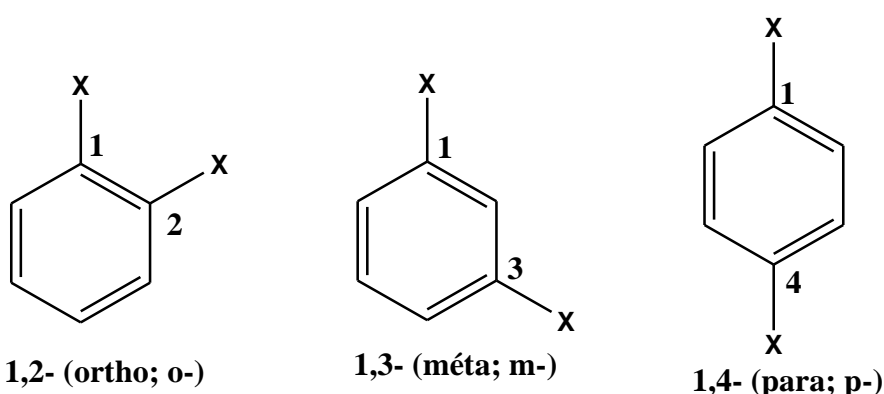
Vinylbenzène
(Styrène)

Pour nommer les arènes **monocycliques**, il est nécessaire de retenir les noms des radicaux hydrocarbonés aromatiques suivants :

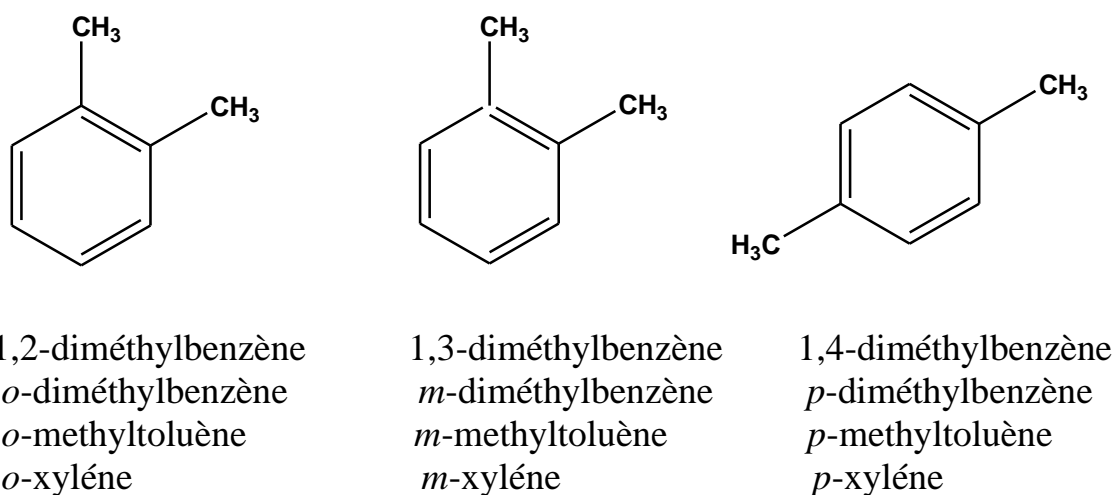


2. Benzènes disubstitués :

Les **benzènes disubstitués** sont nommés comme dérivés du benzène en utilisant des préfixes (*ortho-*, *méta-*, *para-*). Deux substituants situés sur des atomes adjacents sont en position *ortho* (position **1,2** du cycle). Deux substituants situés à travers un atome sont en position *méta*, ce qui correspond à la numérotation **1,3**. Deux substituants situés sur des atomes opposés du cycle (c'est-à-dire séparés par 2 atomes de carbone) sont en position *para* (**1,4**). En bref, les positions *ortho*, *méta* et *para* sont désignées par une lettre *o-*, *m-*, *p-*. Les mêmes désignations pour les positions des substituants sont également utilisées avec les noms triviaux.



Ainsi, on distingue les isomères suivants des diméthylbenzènes :



3. Composés Polysubstitués :

Les substituants multiples sont indiqués par des chiffres correspondant aux positions sur le cycle. Les noms systématiques suivent les règles de l'IUPAC, utilisant des préfixes pour indiquer les groupes fonctionnels et leurs positions.

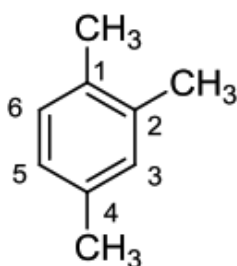
Cette classification permet d'identifier et nommer correctement les composés aromatiques, facilitant la communication et l'étude de leurs propriétés.

Règle pour Trois Substituants ou Plus :

Si un cycle benzénique comporte trois substituants ou plus, leurs positions sont désignées par des nombres de manière à ce que la somme des nombres soit le plus petit possible.

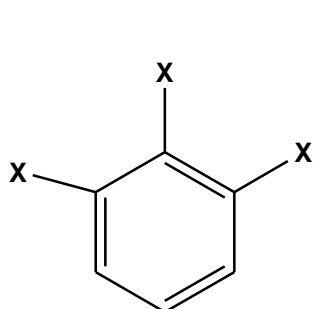
Par exemple :

Le 1,2,4-Triméthylbenzène est un bon modèle, car il minimise les valeurs numériques des positions des substituants, offrant une clarté maximale dans la nomenclature.



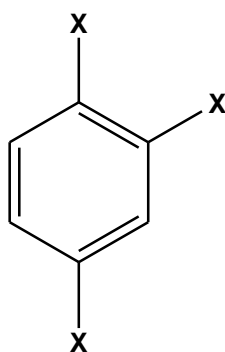
1,2,4-triméthylbenzène mais pas 1,3,4- triméthylbenzène

Les benzènes trisubstitués peuvent être classés en fonction de la relation des positions des substituants. On distingue les configurations suivantes : **adjacente** (ortho), par exemple en positions 1,2,3 sur le cycle benzénique ; **asymétrique** - les substituants ne suivent pas de symétrie régulière, par exemple en positions 1,2,4 ; et **symétrique**, lorsque les substituants sont disposés de manière symétrique, comme en positions 1,3,5.



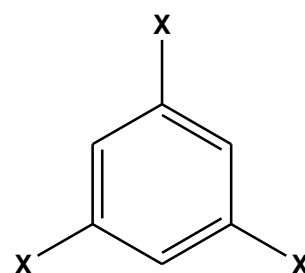
1,2,3 -

Substitution adjacente



1,2,4-

Substitution asymétrique



1,3,5 -

Substitution symétrique

Chacune de ces configurations influence les propriétés chimiques et physiques du composé en question.

V.2.3. Notion d'aromaticité

L'aromaticité est une notion théorique qui s'apparente à une énergie de stabilisation. On qualifie un composé d'aromatique lorsqu'il remplit certains critères, chacun étant nécessaire mais non suffisant. Pour qu'un composé soit considéré comme **aromatique**, il doit :

- Être cyclique et plan
- Posséder $4n + 2 e^- \pi$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) selon la règle de **Hückel**
- Avoir tous les électrons π dans un même plan, c'est-à-dire **délocalisés** (conjugués)

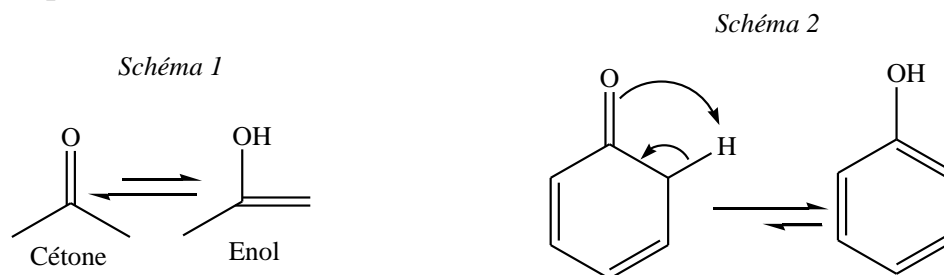
Si un composé ne possède que $4n e^- \pi$ alors on dit qu'il est **anti-aromatique**.

Il existe donc trois catégories de composés :

1. Les composés aromatiques, qui possèdent $4n + 2 e^- \pi$
2. Les composés anti-aromatiques, qui possèdent $4n e^- \pi$
3. Les composés non aromatiques, qui ne sont ni aromatiques ni anti-aromatiques.

Si un composé peut devenir aromatique par mésomérie, sa forme mésomère limite aromatique sera privilégiée pour sa plus grande stabilité.

Une cétone peut exister sous deux formes tautomères : la forme *cétone* (la plus abondante) et la forme *énol* (minoritaire). Un équilibre existe entre ces deux formes, bien que cet équilibre penche fortement vers la forme cétone (*Schéma 1*). Dans certains cas, une cétone peut avoir une forme énol majoritaire si cette dernière est plus stable grâce à l'aromaticité (*Schéma 2*). Dans ce cas, la forme cétone est quasi inexistante.



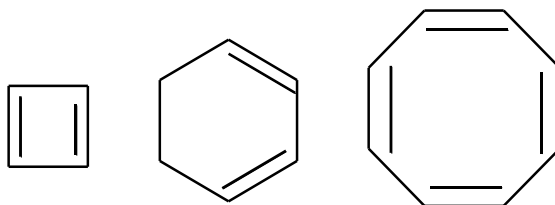
- Composés non aromatiques



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

- **Composés anti-aromatiques**

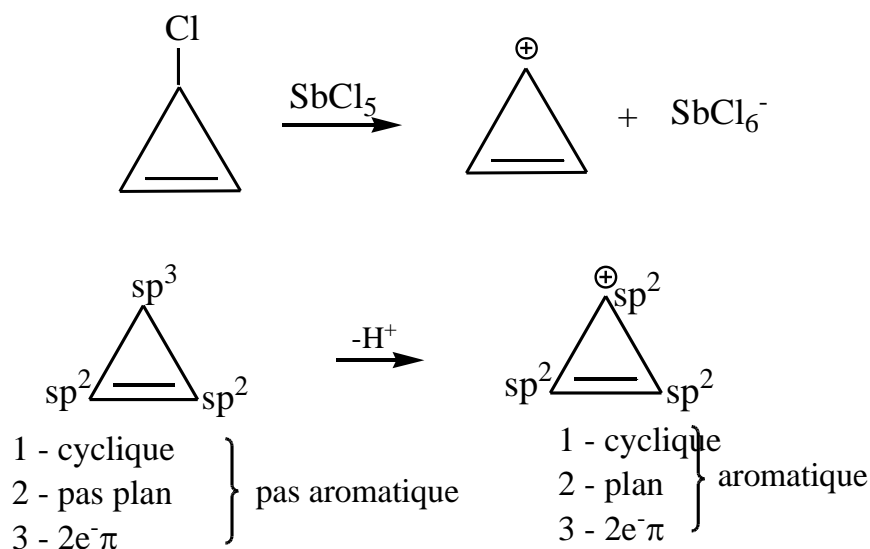
Un hydrocarbure est anti-aromatique s'il est monocyclique, plan et possède $4n e^- \pi$ électrons conjugués.



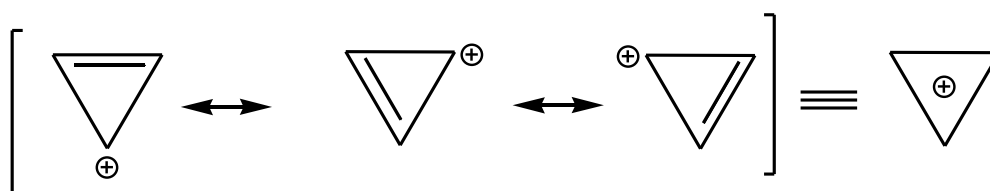
- **Composés aromatiques**

- *composés 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.

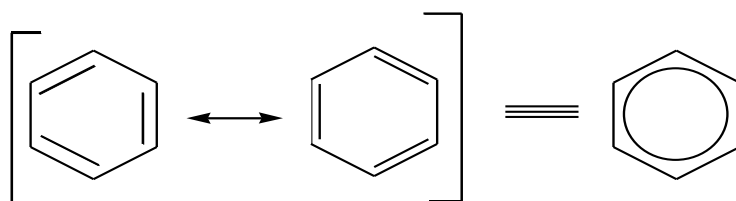


Le cation cyclopropénium est stabilisé par mésomérie.



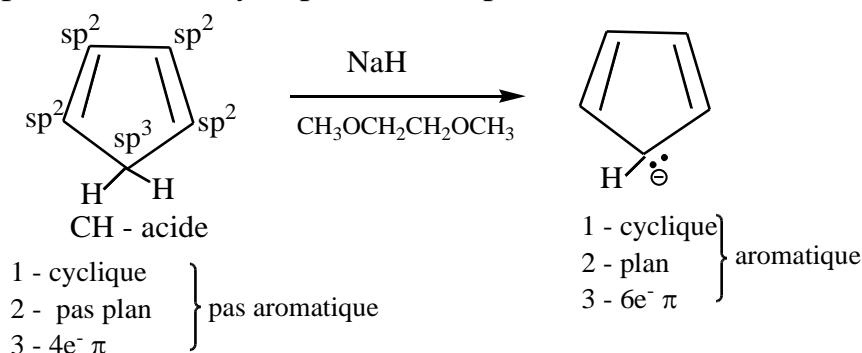
- **composés à $6e^- \pi$**

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

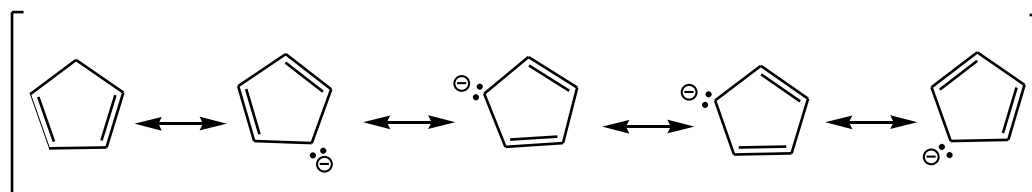


b) **Anion cyclopentadiényle**

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

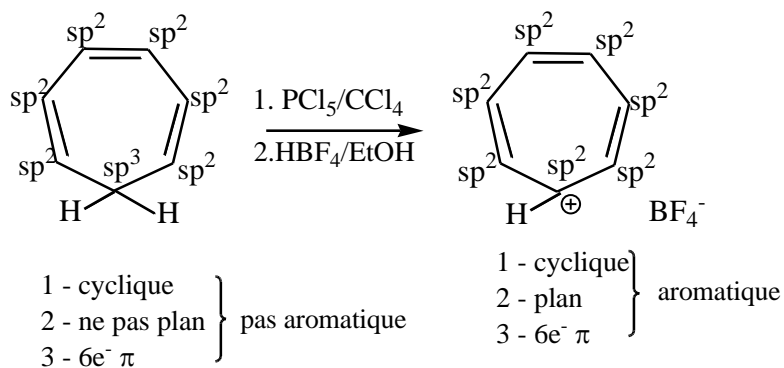


L'ion cyclopentadiényle est un carbanion stabilisé par mésomérie.



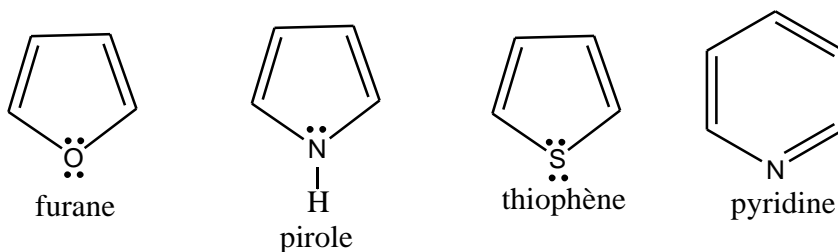
c) **Cation tropylium**

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.

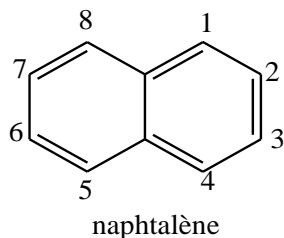


d) Composés hétérocycliques

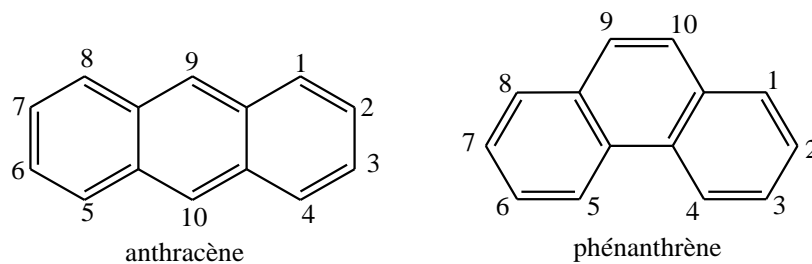
Un hétérocycle possède un ou plusieurs hétéroatomes (atomes différents du C) à l'intérieur d'un cycle.



- *Composé à 10 $e^- \pi$*



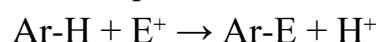
- *Composé à 14 $e^- \pi$*



V.2.4. Propriétés chimiques. Réactivité

V.2.4.1. Substitution électrophile (SE_{Ar})

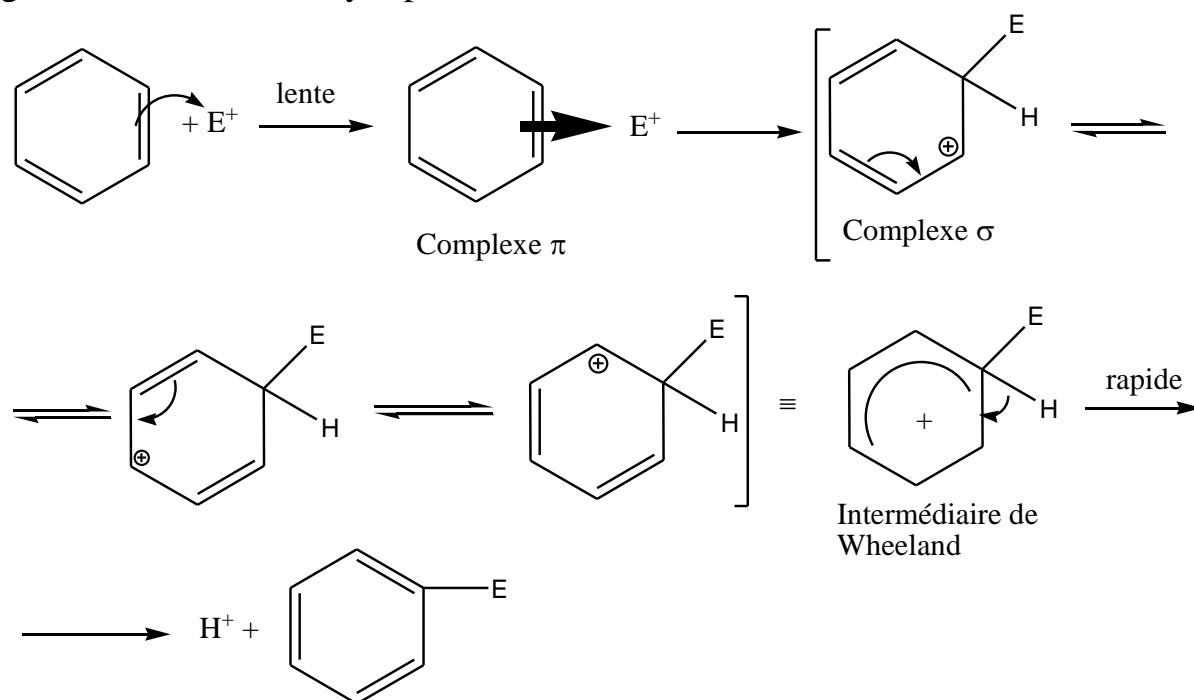
La substitution électrophile aromatique (SE_A ou SE_{Ar}) est une réaction organique essentielle en chimie, où un atome (généralement l'hydrogène) ou un groupe d'atomes fixé à un cycle aromatique est remplacé par un **groupement électrophile**. Cette réaction, la plus importante parmi les substitutions électrophiles, est cruciale tant en laboratoire qu'en industrie. Elle permet de synthétiser des composés aromatiques substitués par une grande variété de groupements fonctionnels, selon l'équation suivante :



En gros, c'est comme une danse où l'hydrogène se fait remplacer par un partenaire plus dynamique - l'électrophile - offrant ainsi des possibilités infinies dans la préparation de nouveaux composés aromatiques.

• Mécanisme général de la SE_{AR}

La substitution électrophile aromatique (SE_{AR}) commence par une étape d'addition où l'électrophile E^+ réagit avec un doublet électronique du cycle aromatique, formant ainsi un **complexe π aromatique**. Cette étape nécessite généralement une catalyse par un **acide de Lewis**.



L'addition mène à la formation d'un **carbocation** cyclohexadiényle, connu sous le nom **d'intermédiaire de Wheland** (ou complexe σ , ou encore ion arénium), par transformation du complexe π . Ce carbocation est *instable* en raison de la présence d'une *charge* sur la molécule et de la *perte d'aromaticité*. Toutefois, il est stabilisé par *mésomérie* : la charge est en réalité délocalisée sur plusieurs atomes du cycle aromatique.

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

V.2.4.2. 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.

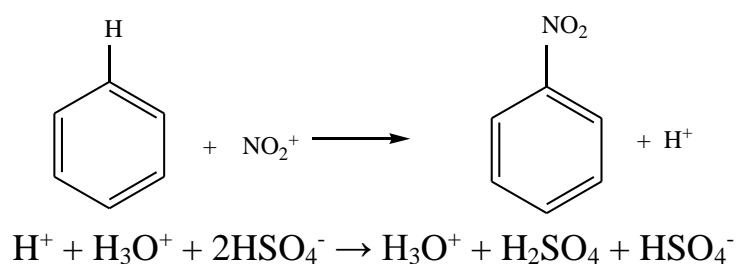
V.2.4.2.1. Nitration aromatique

La nitration est une forme spécifique de substitution électrophile aromatique (SE_{Ar}) où un atome d'hydrogène lié à un atome de carbone du cycle aromatique est remplacé par un groupement nitro ($-NO_2$) pour former du **nitrobenzène**. L'électrophile utilisé dans cette réaction est le NO_2^+ (ion nitronium), produit in situ.

Mécanisme de la nitration du benzène :

1. **Formation de l'ion nitronium** : L'acide nitrique (HNO_3) réagit avec l'acide sulfurique (H_2SO_4) pour produire l'ion nitronium (NO_2^+).
2. **Addition électrophile** : L'ion nitronium est attaqué par les électrons du cycle benzénique, formant un intermédiaire de Wheland.
3. **Perte d'un proton** : Le complexe intermédiaire perd un proton (H^+), rétablissant l'aromaticité du cycle et formant du nitrobenzène ($C_6H_5NO_2$).



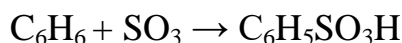


V.2.4.2.2. Sulfonation aromatique

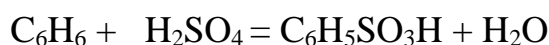
La *sulfonation* est une substitution électrophile aromatique (SE_{Ar}) où un atome d'hydrogène lié à un carbone du cycle aromatique est remplacé par un groupement acide sulfonique ($-\text{SO}_3\text{H}$). Pour le benzène, cette réaction forme de l'acide *benzènesulfonique*.

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:

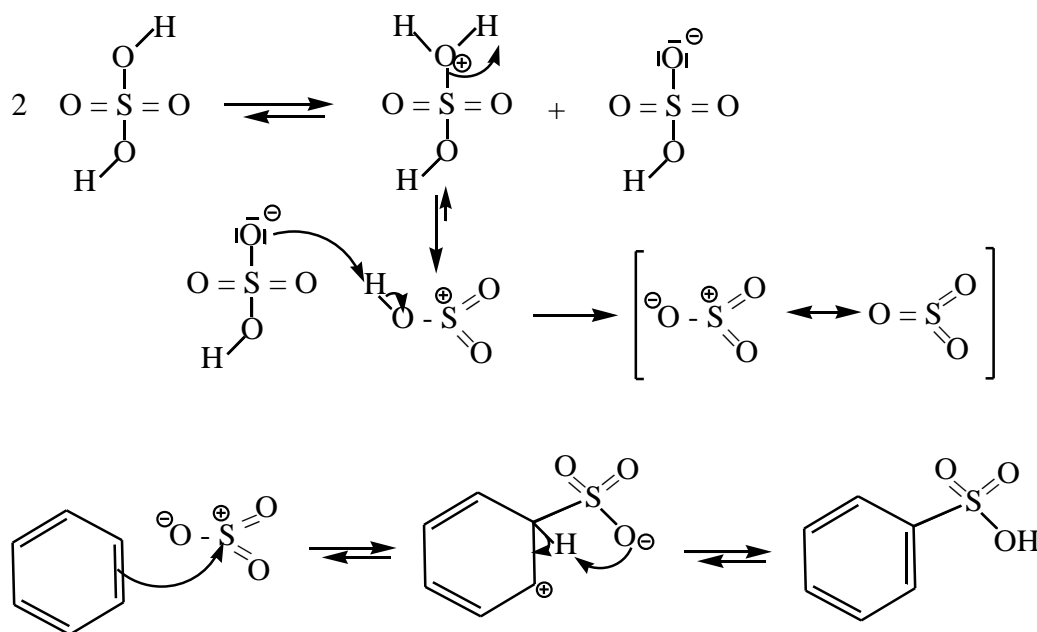


- Le benzène est chauffé dans H_2SO_4 concentré. SO_3 est alors formé *in-situ* par réaction de H_2SO_4 sur lui-même. Le bilan de la réaction est:

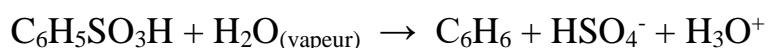


Cette réaction est largement utilisée en chimie organique pour introduire des groupes sulfoniques dans les composés aromatiques, tant en laboratoire qu'en industrie.

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 $-\text{SO}_3\text{H}$ et de régénérer le benzène en chauffant l'acide benzènesulfonique dans une solution diluée de H_2SO_4 dans de l'eau surchauffée. Le bilan est alors :



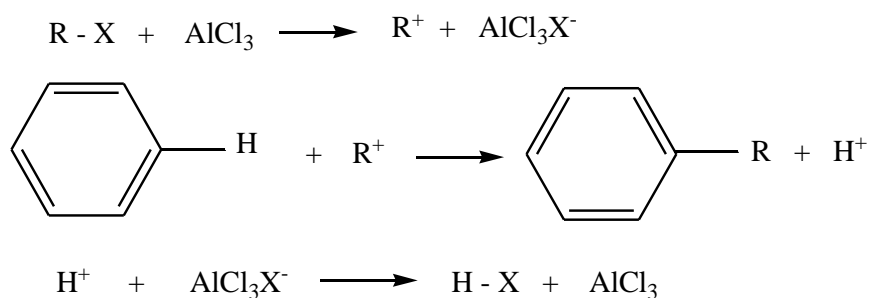
L'acide benzènesulfonique formé au cours de cette réaction est un intermédiaire de synthèse important dans l'industrie, utilisé dans la fabrication de colorants et de produits pharmaceutiques. Par ailleurs, il est possible de le réduire en présence de soude fondue pour former le phénol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$).

V.2.4.2.3. Réactions de Friedel-Crafts

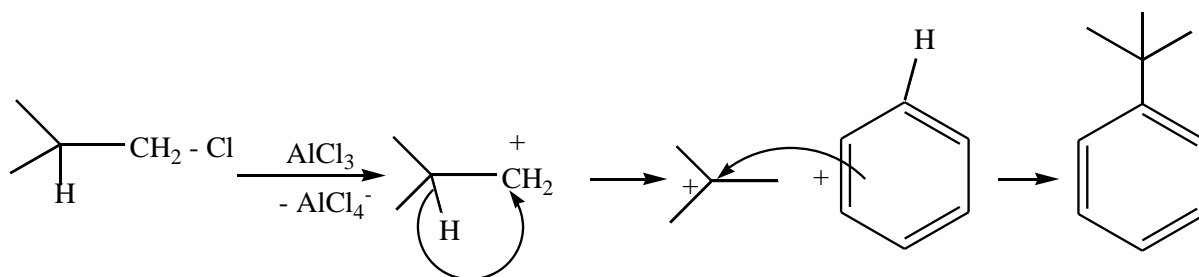
Les *réactions de Friedel-Crafts* sont des SE_{Ar} particulières au cours desquelles un cycle aromatique est alkylé (substitution de H par un groupement alkyle -R) ou acylé (substitution de H par un groupement acyle $-\text{C}=\text{O}$).

- **Alkylation**

Dans la réaction de Friedel et Crafts, l'acide de Lewis (AlCl_3 , AlBr_3 , ZnCl_2 , FeCl_3 ,...) est introduit en **quantité catalytique** car régénéré au cours de la réaction. Cet acide permet de former le C^+ toujours stable.

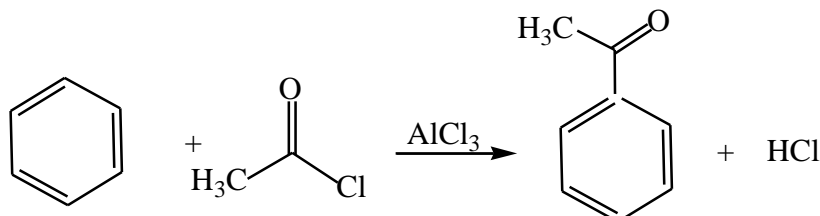


Lors de la réaction suivante l'entité électrophile formée est un carbocation, qui peut donc se réarranger afin d'augmenter sa stabilité.

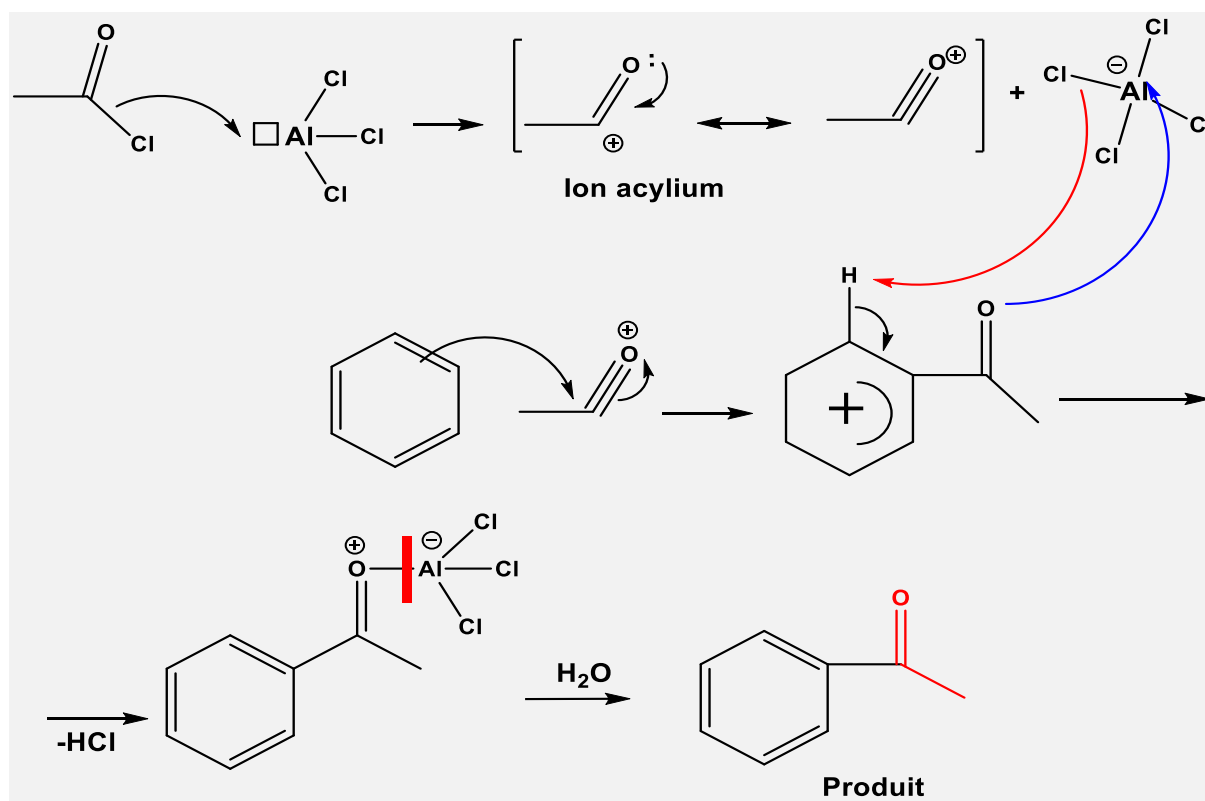


• Acylation

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**.

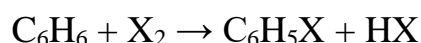


Mécanisme :



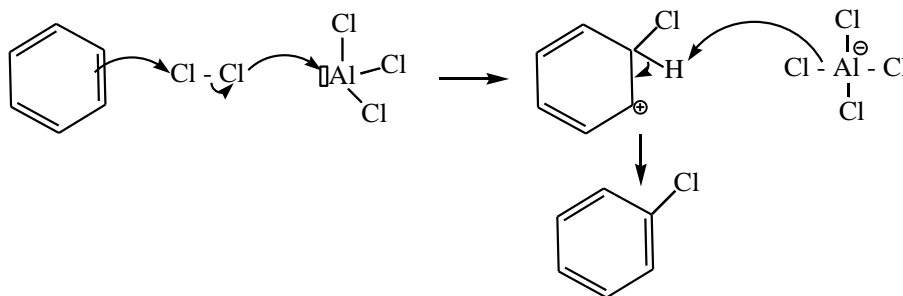
V.2.3.2.4. Halogénéation aromatique

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.



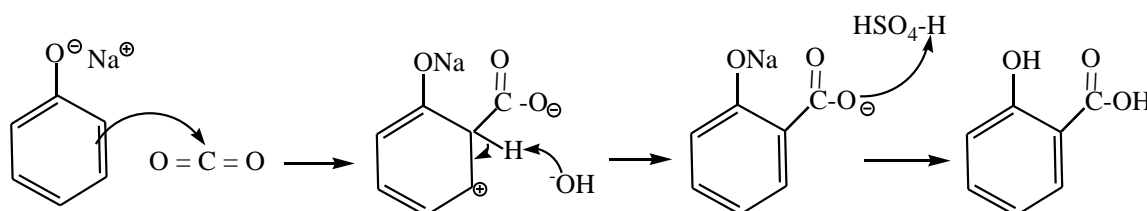
Au cours de la première étape du mécanisme, l'acide de Lewis forme un complexe avec Cl_2 , ce qui rend la liaison Cl-Cl polarisée. L'un des deux atomes de Cl devient donc électrophile ; et peut subir l'attaque nucléophile du cycle aromatique, conduisant ainsi à la formation de l'intermédiaire de Wheland. 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 ZnCl_2 , AlCl_3 et FeCl_3 dans le cas de la chloration, et 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 (I_2) est trop peu réactif. Il doit d'abord réagir avec un agent d'oxydation (par exemple HNO_3) pour former l'ion 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.2.4.2.5. 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 SE_{Ar} , le phénolate de sodium (sel de phénol) est chauffé à $125\text{ }^\circ\text{C}$ en présence de CO_2 sous une pression de 100 atm puis traité par H_2SO_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 OH^- . Le phénate réagit ensuite avec CO_2 par SE_{Ar} . Les ions 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 H_2SO_4 .

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

V.2.4.2.6. Polysubstitution

Le produit d'une SE_{Ar} étant un composé aromatique, il peut potentiellement subir de nouvelles réactions de SE_{Ar} tant qu'il reste des hydrogènes liés aux carbones du noyau aromatique. Cependant, tous les composés aromatiques substitués ne pourront pas subir une nouvelle SE_{Ar} . Le produit de la seconde réaction dépendra du composé de départ : le groupement présent sur le composé substitué de départ influence à la fois la **réactivité** de ce composé (qui peut ou non subir une seconde substitution) et 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 grandement sa réactivité. Ces groupements sont classés en deux 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 principes ont été énoncés par le chimiste Holleman en 1910 et sont connus sous le nom de **règles de Holleman**.

➤ Activants

Un activant est un groupement qui augmente la réactivité du cycle aromatique *vis-à-vis* de la SE_{Ar} par rapport à un cycle non substitué. Les groupements ayant des effets **+I**, **+M** sont des **activants** car ils stabilisent la charge positive de l'intermédiaire de Wheland, soit par mésomérie soit, par effet inductif. La substitution d'un cycle aromatique non substitué par un groupement activant conduira souvent 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 à un cycle non substitué. Les groupements ayant des effets *-I* et *-M* sont des désactivants car ils déstabilisent la charge positive de l'intermédiaire de Wheeland, soit par mésomérie, soit par effet inductif. La substitution d'un cycle aromatique non substitué par un groupement désactivant mènera rarement à une polysubstitution.

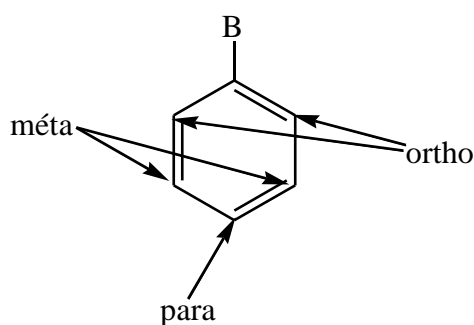
➤ Réactivité relative de quelques composés substitués

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

substituant	-N(CH ₃) ₂	-OH	-CH ₃	-H	-Cl	-COOH	-NO ₂
réactivité	9.10 ⁶	10 ³	25	1	3.10 ⁻¹	4.10 ⁻³	10 ⁻⁴

➤ Régiosélectivité

Lorsqu'un composé aromatique substitué subit une seconde SE_{Ar}, l'attaque peut théoriquement se faire sur 5 positions : 2 en *ortho* (*o-*), 2 en *méta* (*m-*) et 1 en *para* (*p-*). On pourrait penser que le produit final serait un mélange statistique avec 40 % d'isomère *o-*, à 40 % d'isomère *m-* et à 20 % d'isomère *p-* (répartition 2 : 2 : 1). En réalité, ce n'est pas le cas.

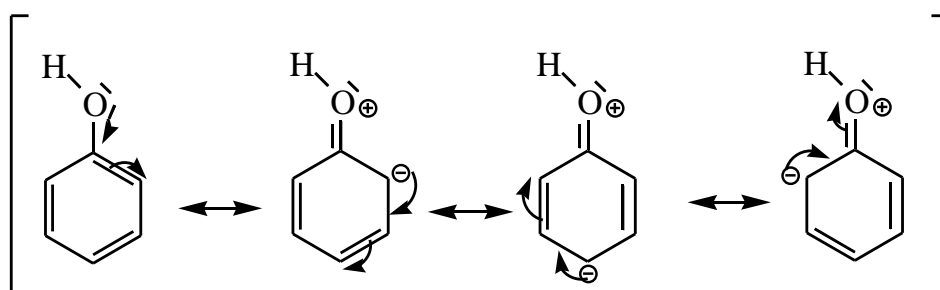


Nomenclature des positions du benzène substitué

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 principalement en position *m*- ou en positions *o*- et *p*-.

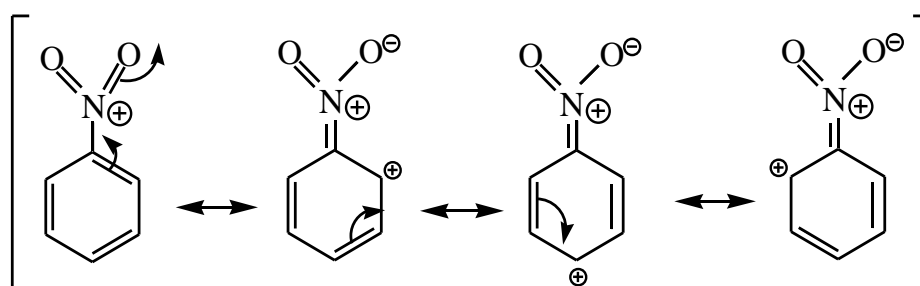
➤ ***o*-, *p*-Orienteurs (ou orienteurs du 1^{er} ordre)**

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 *ortho* (*o*-) et *para* (*p*-), avec une quantité très faible d'isomère *mé*ta (*m*-). Les groupements donneurs favorisent les positions *o*- et *p*- en les dotant de charges négatives, ce qui favorise la fixation de l'électrophile (E^+).

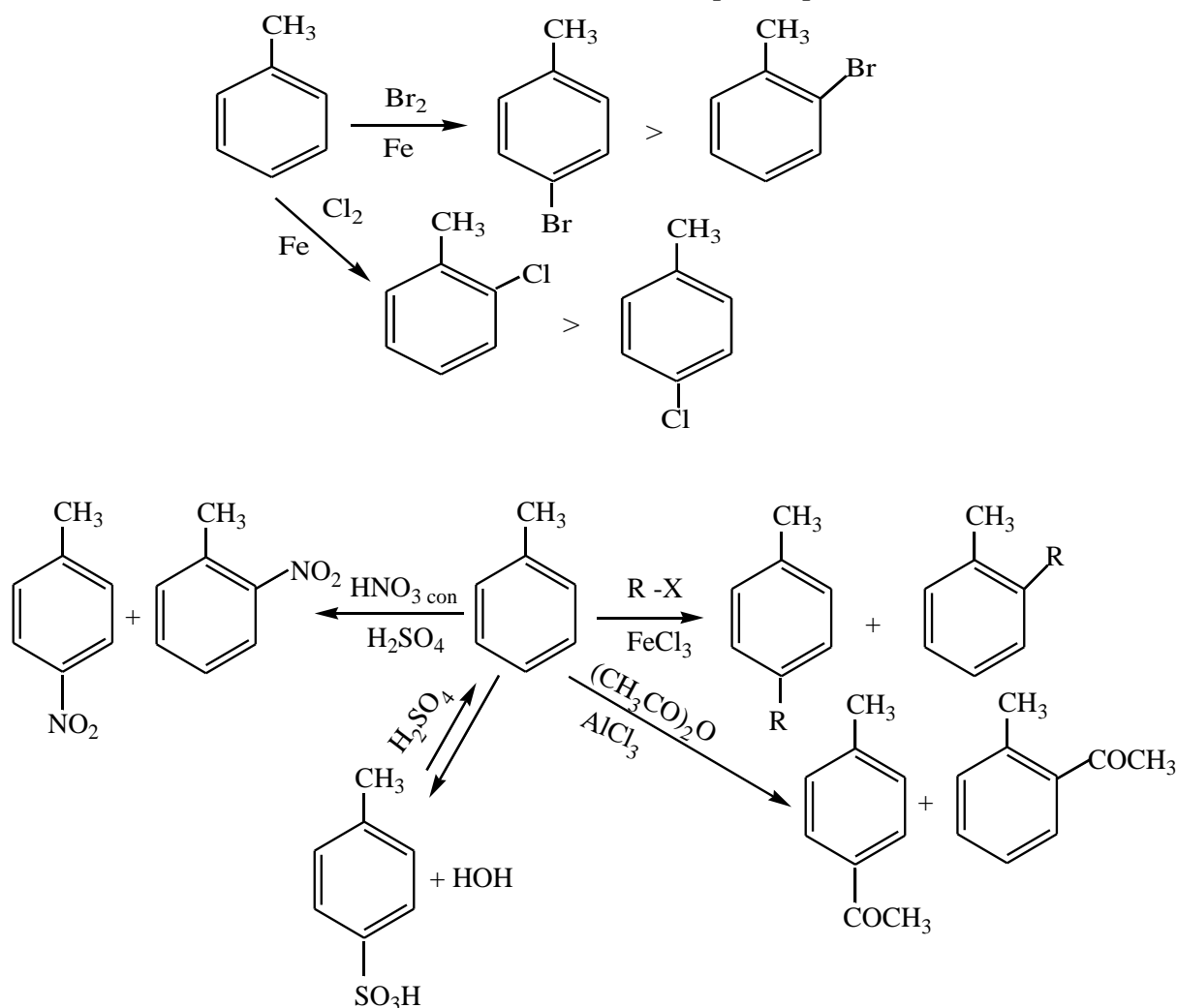


Si le substituant de départ est volumineux, l'isomère *para* (*p*-) sera majoritaire en tant que produit final, car les positions *ortho* (*o*-) seront difficilement accessibles. En revanche, si le substituant est moins volumineux, l'isomère *ortho* (*o*-) sera statistiquement favorisé ; ayant deux positions *ortho* (*o*) contre une position *para* (*p*-). Par exemple, la nitration du toluène ($C_6H_5-CH_3$) produira à un mélange d'isomères avec 60 % d'*ortho*, 37 % de *para* et 2 % de *mé*ta. En revanche, la nitration du méthoxybenzène ($C_6H_5-OCH_3$) conduira à un mélange comprenant 34 % d'*ortho*, 65 % de *para* et 1% de *mé*ta.

Expérimentalement, une SE_{Ar} utilisant un cycle aromatique substitué par un groupement attracteur (-*I*, -*M*) produira principalement à l'isomère *mé*ta (*m*-), avec une faible quantité d'isomères *ortho* (*o*-) et *para* (*p*-). Les formes limites mésomères du nitrobenzène montrent que la position *mé*ta (*m*-) est plus électronégative que les positions *para* (*p*-) et *ortho* (*o*-).



Par exemple, une seconde nitration du nitrobenzène conduira à 92 % d'isomère *mé*ta (*m-*), 7 % d'*ortho* (*o-*) et 1 % de *para* (*p-*).



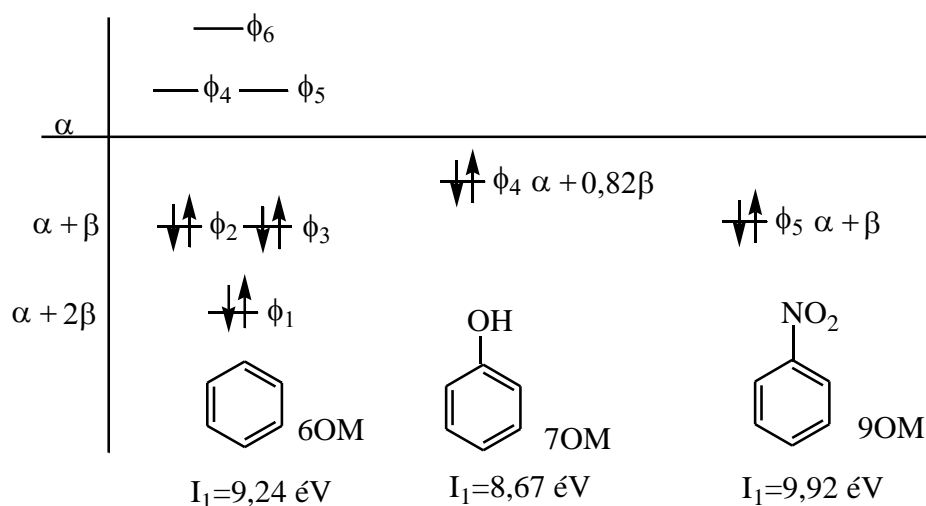
➤ Cas particuliers des halogènes

Les halogènes (principalement Cl, Br et I) présentent un cas particulier, car ils manifestent à la fois un effet $+M$ (faiblement) et un effet $-I$ (fortement). Ainsi, bien qu'ils soient des **désactivants** faibles (le chlorobenzène étant environ 3 fois moins réactif que le benzène); ils orientent néanmoins les substitutions en positions *ortho* (*o-*) et *para* (*p-*).

En résumé, les **activants** (qui augmentent la réactivité) sont des *o-*, *p-* **orienteurs**, tandis que les **désactivants** orientent principalement les substitutions en position *mé*ta, ils sont des *m-* **orienteurs**. De manière générale, plus le groupement est donneur ou attracteur, plus son effet activant ou désactivant est important. Le tableau ci-dessous répertorie les effets sur la réactivité et la régiosélectivité de quelques groupements fréquemment utilisés.

	Activant	Désactivant
Puissant	$-O^-$, $-OH$, $-NH_2$, $-NHR$, $-NHR_2$ <i>ortho-para</i> orienteurs	$-NO_2$, $-NR_3^+$ (R=H ou alkyle), $-CCl_3$, $-CF_3$ <i>méta</i> orienteurs
Moyens	$-OR$, $-NHCOR$ (R=alkyle) <i>ortho-para</i> orienteurs	$-CN$, $-SO_3H$, $-COOR$, $-COR$ (R=H ou alkyle) <i>méta</i> orienteurs
Faibles	alkyles, aryles <i>ortho-para</i> orienteurs	halogènes <i>ortho-para</i> orienteurs

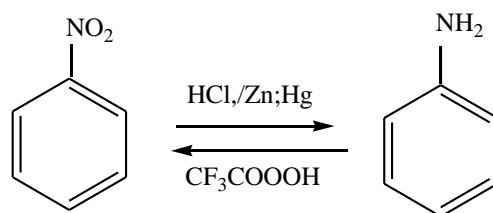
❖ Polysubstitution du point de vue de la Théorie des OM



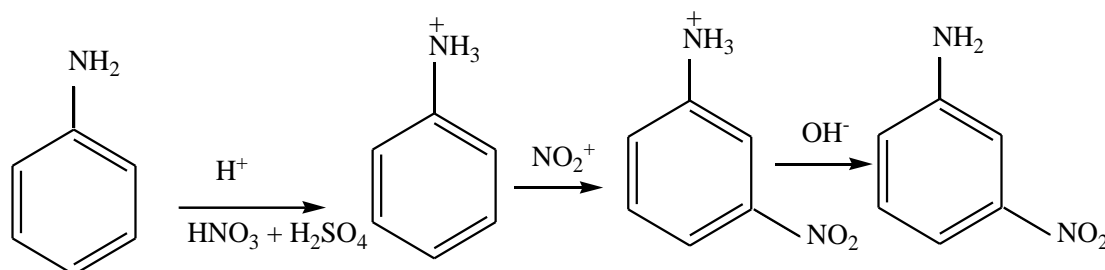
Les valeurs des premières énergies d'ionisation (I_1) indiquent que le benzène substitué par un groupement donneur est plus réactif dans la SE_{Ar} que le benzène non substitué. En revanche, le benzène non substitué est plus réactif que le nitrobenzène. Cela illustre l'impact significatif des groupes substituants sur la réactivité des composés aromatiques.

❖ Modification du pouvoir directeur

La réaction suivante montre comment modifier le pouvoir directeur d'un groupement fonctionnel pour orienter une seconde substitution sur un cycle aromatique.

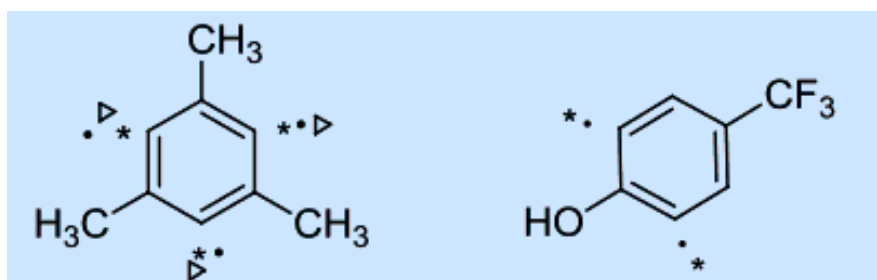


Par exemple, lors de la SE_{Ar} , la nitration de l'aniline avec l'agent de nitration ($HNO_3 + H_2SO_4$) commence par la protonation de l'aniline, la transformant en un groupement *m*-orienteur.

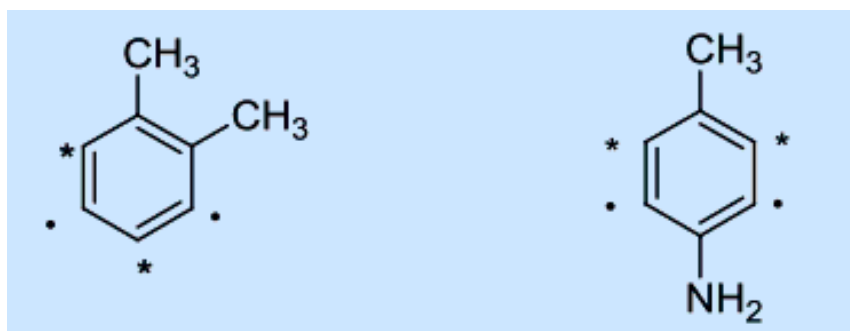


❖ Orientation en présence de deux substituents ou plus

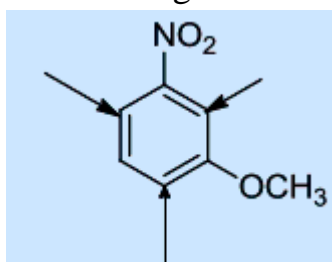
Orientation consensuelle. Lorsque deux substituents ou plus sur un cycle aromatique orientent de manière cohérente (consensuelle), cela signifie que l'action d'orientation de l'un renforce celle de l'autre. Par exemple, dans les cas d'orientation consensuelle, les substituents dirigent l'électrophile (E^+) vers les mêmes positions du cycle benzénique :



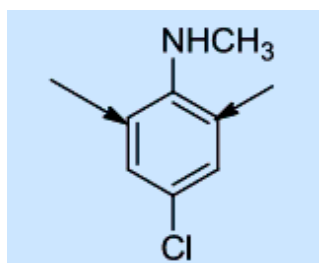
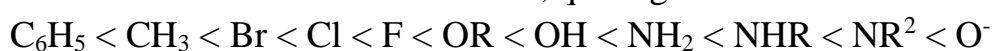
Orientation non concordante. En revanche, lorsqu'un groupe orientant à une influence opposée à celle d'un autre groupe, on parle d'orientation non concordante. Ici, les substituents dirigent l'électrophile (E^+) vers différentes positions sur le cycle. Cela soulève la question de savoir quel isomère sera obtenu en plus grande quantité. Cependant, en connaissant les règles suivantes, vous pouvez prédire la direction principale de la réaction :



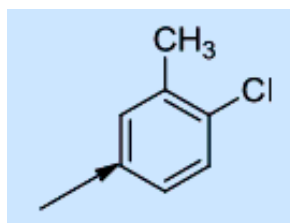
1. La direction de **SE** détermine un substituant à **+M**, si dans le cycle un substituant a un **+M** et l'autre un effet négatif:



2. Si les 2 substituents ont un **+M**, la question de la SE préférée est tranchée par le pouvoir donneur d' e^- des substituents, qui augmente dans la série suivante :

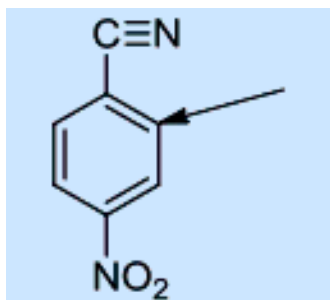


3. Si un substituant a un **+I** et que l'autre a un **+M**, alors le substituant à effet **+I** a moins d'effet que le substituant à effet **+M**, même s'il s'agit d'un atome d'halogène.



4. S'il y a 2 substituents à **-M** dans le cycle, la direction de SE_{Ar} est déterminée par la force de l'accepteur d'électrons :

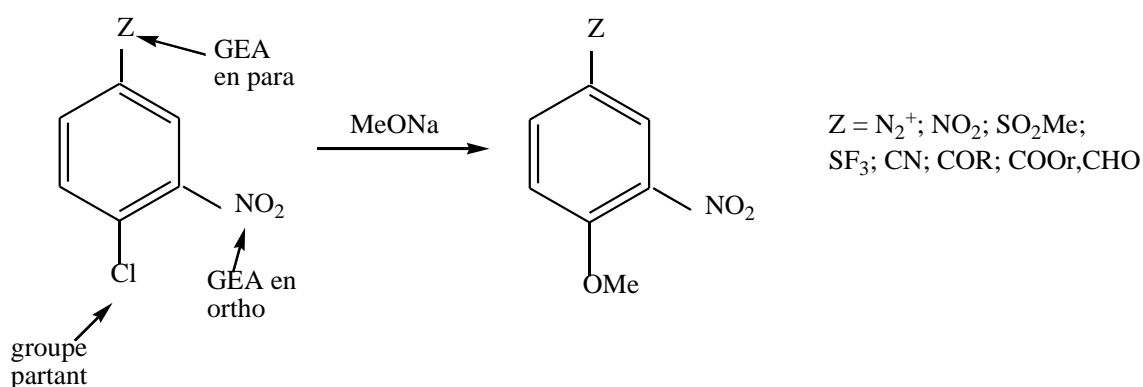




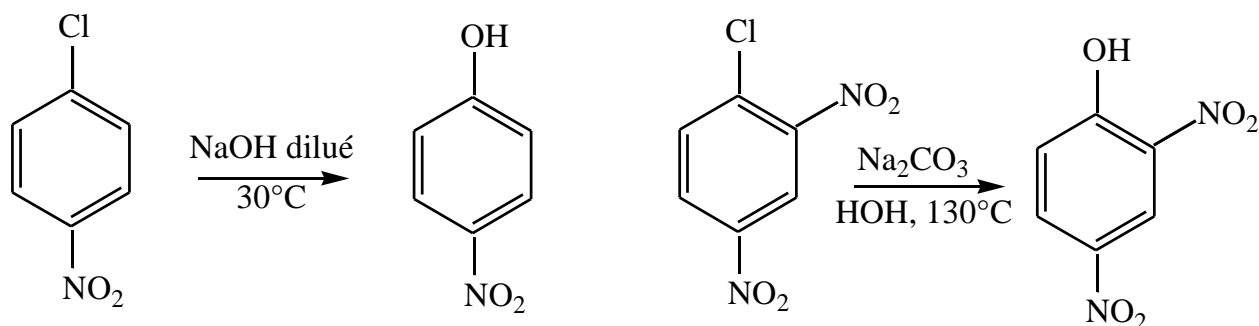
V.2.4.3. Substitution nucléophile aromatique ($S_{N_{Ar}}$)

La $S_{N_{Ar}}$ est une réaction *d'addition-élimination*, d'ordre générale 2, avec $v = k[ArCl][Nu^-]$. La $S_{N_{Ar}}$ est moins courante que la $S_{E_{Ar}}$ et nécessite des conditions particulières :

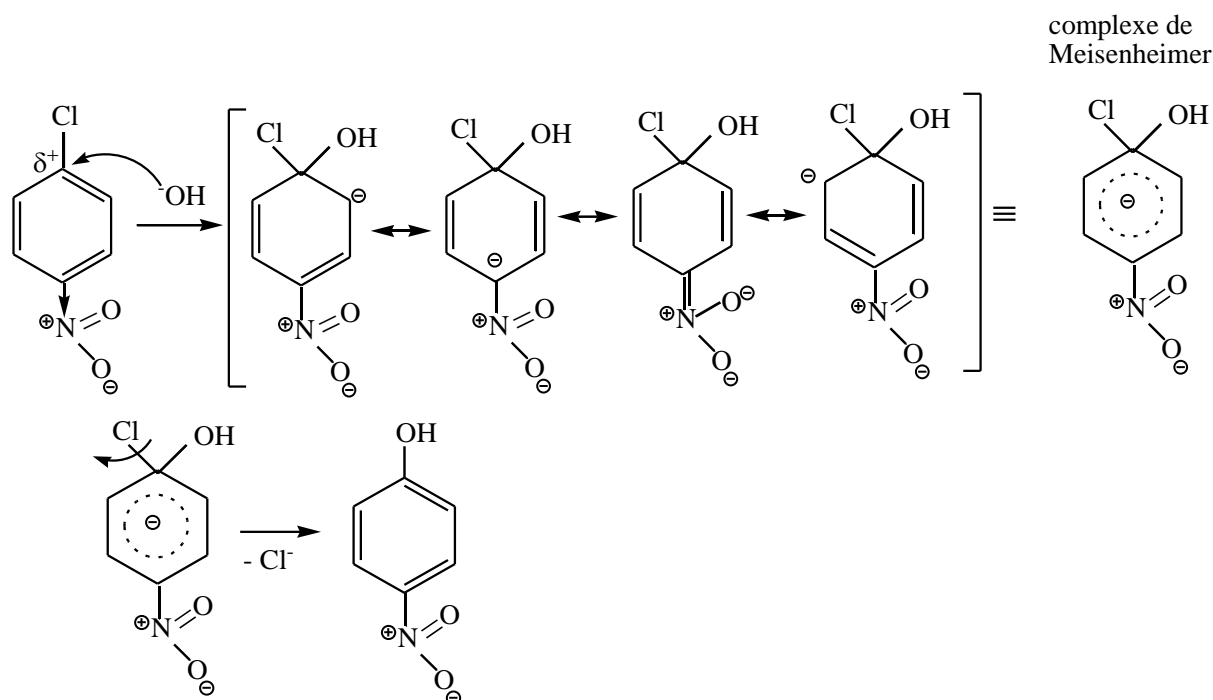
a) La réaction doit être activée par un groupement électroattracteur (GEA) en positions *ortho* (*o*-) et *para* (*p*-) par rapport au groupe partant.



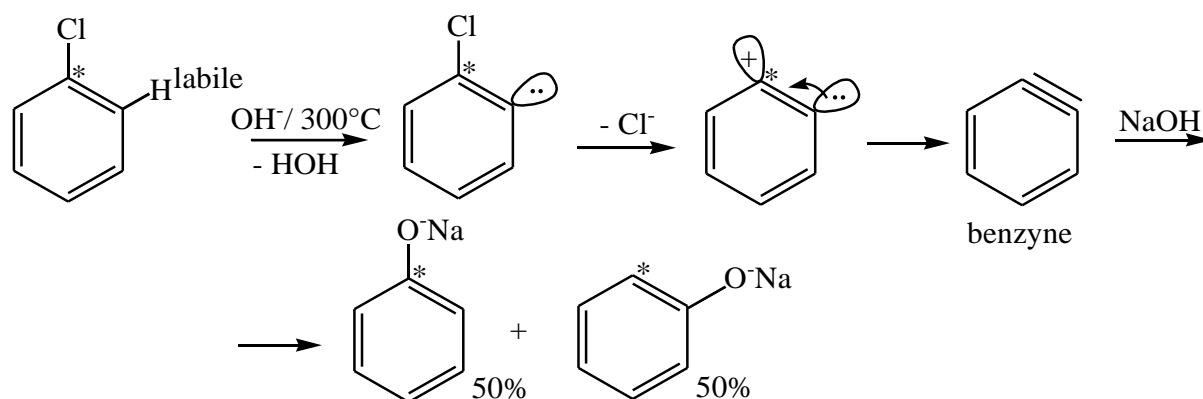
b) La réaction doit être catalysée par une base.



Mécanisme :



c) Si la base est très forte, la S_NAr peut se dérouler *via* un intermédiaire *aryne* (S_Naryne). Contrairement à la réaction S_NAr *addition-élimination*, cette réaction est une réaction d'*élimination-addition* (S_Naryne), étudié notamment dans la synthèse du phénol de Dow :



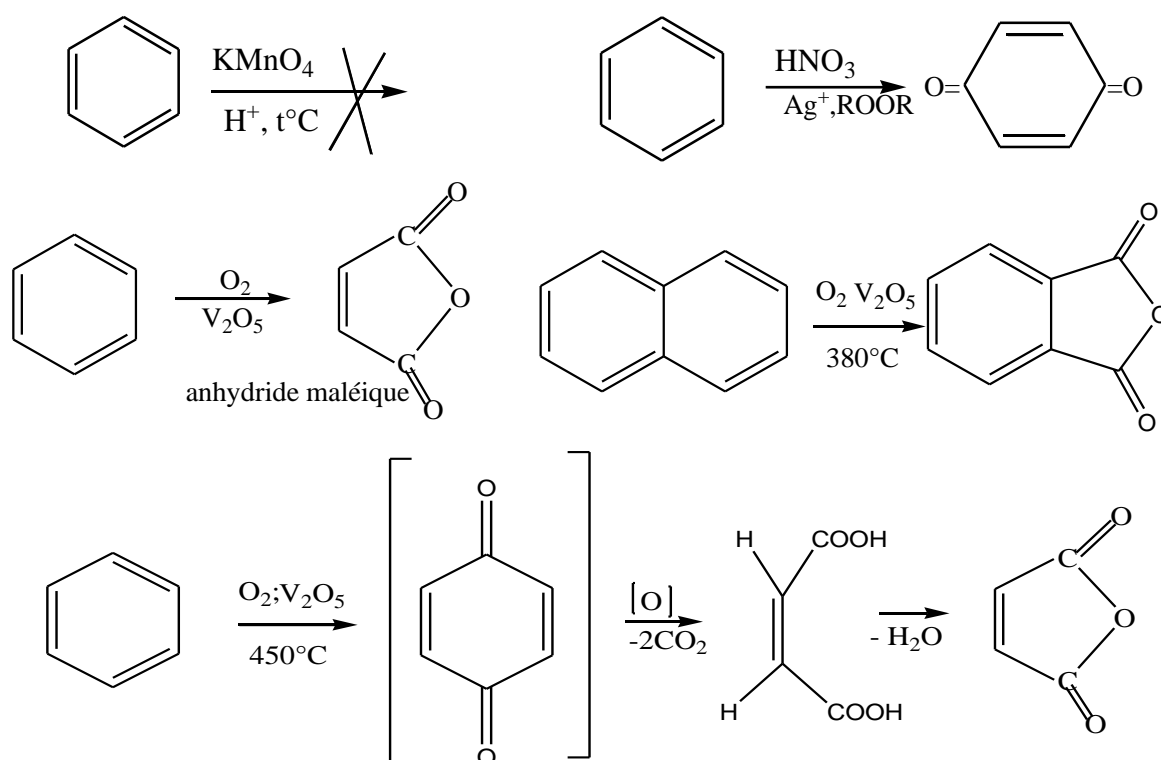
Après marquage du centre C-1 du substrat avec du carbone-14 (^{14}C), il a été observé que le groupe OH dans le phénol obtenu se trouvait à 50 % sur le C-1 et à 50 % sur le carbone adjacent. Ce résultat s'explique par le fait que, en milieu basique, le chlorobenzène réagit d'abord par élimination de HCl pour former le déhydrobenzène (benzyne), sur lequel NaOH s'additionne au niveau de la triple liaison sans *régiosélectivité*. Le produit d'addition est le 2-hydroxyphényle de sodium, qui se réarrange immédiatement en phénate (phénolate) de sodium.

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, mais lorsqu'ils sont liés à un noyau aromatique, ils deviennent de très bons nucléophiles.

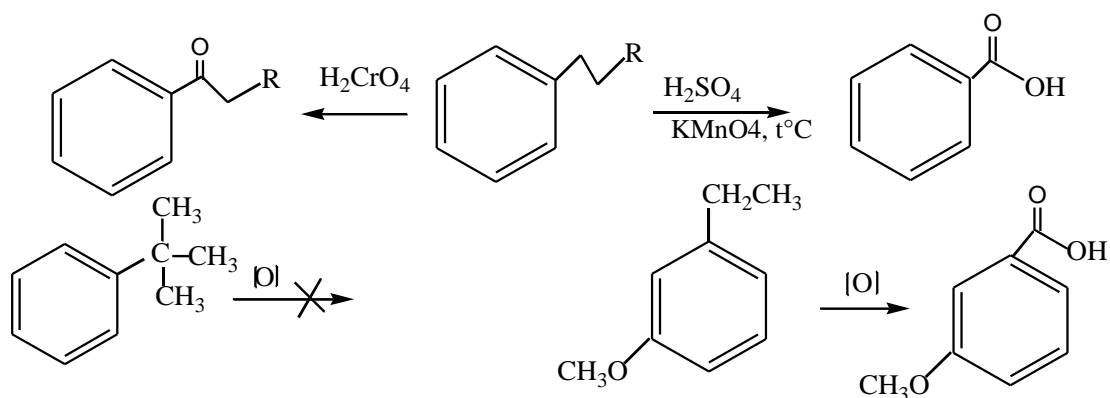
Concernant les nucléophiles, on peut établir le classement suivant: $NH_2^- > Ph_3C^- > PhNH^- > ArS^- > RO^- > R_2NH > ArO^- > OH^- > ArNH_2 > NH_3 > I^- > Br^- > Cl^- > H_2O > ROH$. Curieusement, le cyanure CN^- , un bon nucléophile en série aliphatique devient un très mauvais nucléophile en série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

V.2.4.3. Oxydation

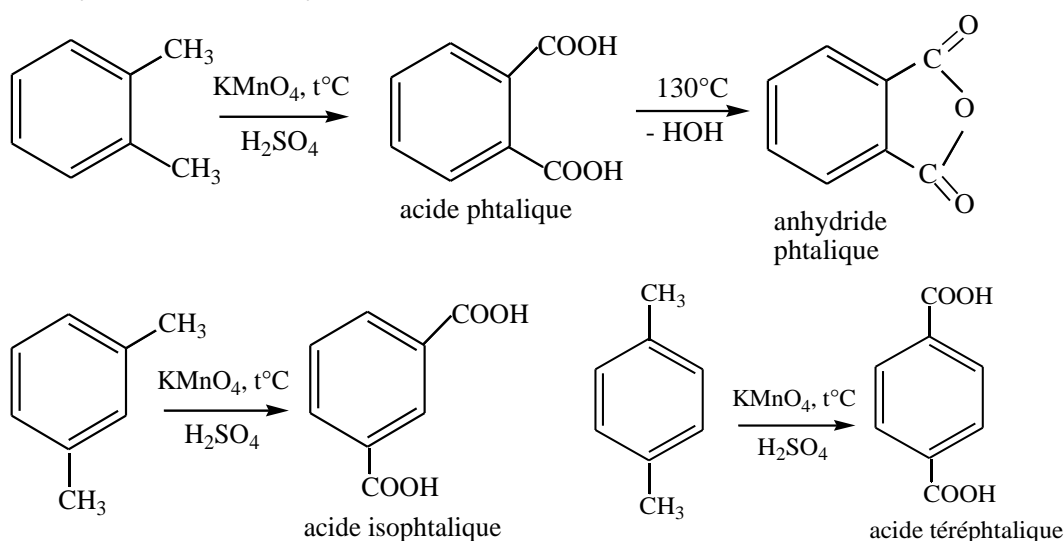
L'oxydation du benzène est une réaction chimique importante en chimie organique, mais il est notable que le benzène lui-même est assez résistant à l'oxydation directe en raison de sa structure aromatique stable. Cependant, sous des conditions spécifiques, il peut être transformé en divers produits oxydés.



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



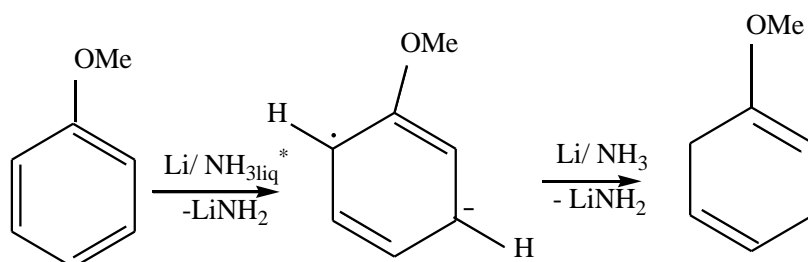
L'oxydation des alkylarènes disubstitués donnent des résultats intéressants.



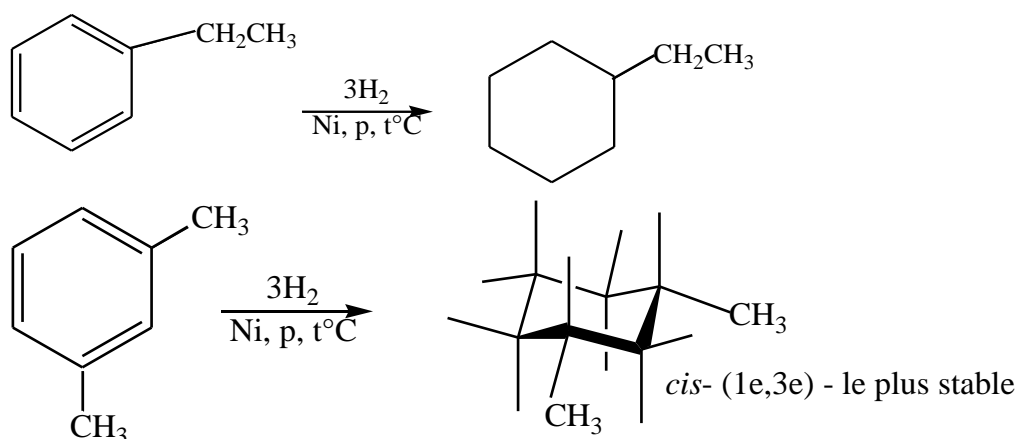
V.2.4.4. Réduction

La réduction d'un cycle aromatique peut être réalisée avec H_2/Pt sous une pression de 600 atm, mais ces conditions sont très sévères. Il est préférable d'utiliser la réduction chimique de **Birch**, qui offre des conditions plus douces. Le résultat de cette réduction dépend du substituant déjà présent dans le noyau aromatique.

Si le substituant a un effet donneur (+I, +M), alors le produit obtenu sera :



* Na/NH_3 liq.



Chapitre VI. HALOGENURES D'ALKYLES OU HALOGENOALCANES

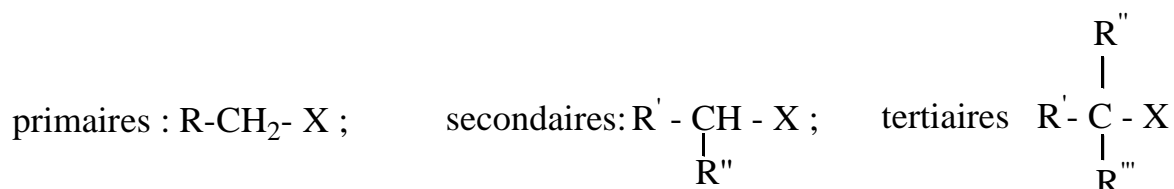
VI.1. Généralités

Les **halogénures d'alkyles** ou **halogénoalcanes** sont des composés où un atome d'hydrogène d'un alcane est remplacé par un halogène (**F, Cl, Br, I**). Ces composés possèdent une liaison $\text{Csp}^3\text{-halogène}$, représentée par la formule générale **R-X**. La liaison C-X est polarisée, avec une charge partielle positive sur le carbone ($\text{C}^{\delta+}$) et une charge partielle négative sur l'halogène ($\text{X}^{\delta-}$). Plus on descend dans la classification périodique, plus l'atome d'halogène est gros. Par conséquent, la liaison C-X devient plus faible et plus facile à rompre.

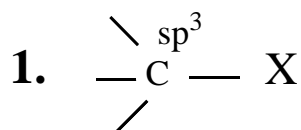
1. Les halogénures d'alkyles se divisent en trois **classes principales** :

- **Halogénures de méthyle** : où l'atome d'halogène est lié à un atome de carbone méthyle ($\text{CH}_3\text{-X}$).
- **Halogénures d'alkyle primaire** : où l'atome d'halogène est lié à un carbone primaire ($\text{R-CH}_2\text{-X}$).
- **Halogénures d'alkyle secondaire et tertiaire** : où l'atome d'halogène est lié à un carbone secondaire ($\text{R}_2\text{-CH-X}$) ou tertiaire ($\text{R}_3\text{-C-X}$).

Ces composés ont des propriétés et des réactivités distinctes, ce qui les rend utiles dans de nombreuses applications industrielles et pharmaceutiques.

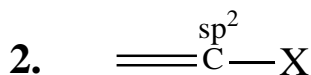


2. Les dérivés halogénés selon l'**hybridation de l'atome de C** lié à l'halogène se classifient en :

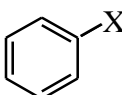


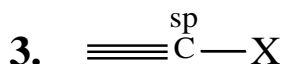
- a) alkylhalogénure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-X}$;
b) allylhalogénure $\text{RCH=CH-CH}_2\text{-X}$;

- c) alkylarylhalogénures 



- a) vinylhalogénure $\text{CH}_2=\text{CH}_2\text{-X}$;

- b) arylhalogénures 



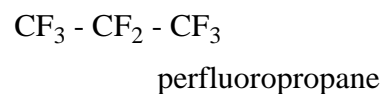
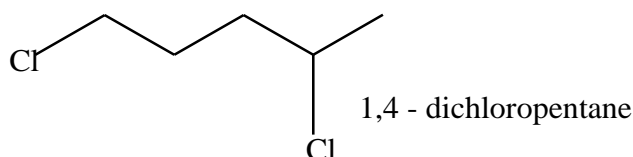
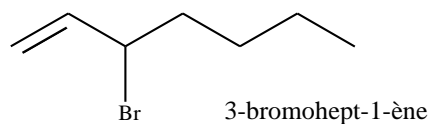
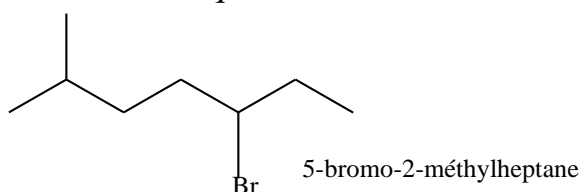
3. Selon le **nombre d'atomes d'halogène** présents, les halogénures d'alkyle peuvent également être classés comme suit :

- **Monohalogénures** : Un seul atome d'halogène est attaché à la chaîne carbonée. Exemple : le chloroéthane ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$).
- **Dihalogénures** : Deux atomes d'halogène sont attachés. Ils peuvent être sur le même carbone (géminal) ou sur des carbones adjacents (vicinal). Exemple : le 1,2-dichloroéthane ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$).
- **Trihalogénures** : Trois atomes d'halogène sont présents. Exemple : le chloroforme (CHCl_3).
- **Tétrahalogénures** : Quatre atomes d'halogène sont présents. Exemple : le tétrachlorométhane (CCl_4).

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 !!!!

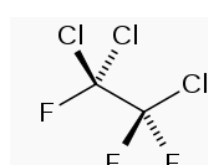
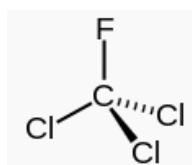
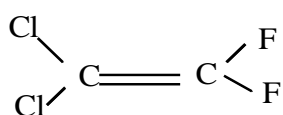


*Remarque : le préfixe **per** est utilisée pour un composé totalement halogéné !!!!*

VI.3. Applications des dérivés halogénés

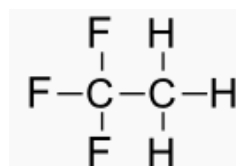
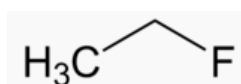
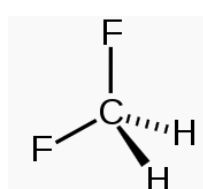
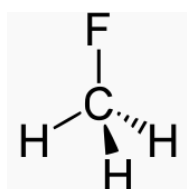
- **Solvants** : le trichloréthylène ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$) et le trichlorométhane ou chloroforme (CHCl_3), autrefois utilisé comme anesthésique général par inhalation, bien qu'interdit aujourd'hui en raison de sa forte toxicité cardiaque.
- **Gaz d'aérosols et fluides frigorigènes** : les chlorofluorocarbones (CFC), connus pour détruire la couche d'ozone en libérant des atomes de chlore qui décomposent l'ozone. La couche d'ozone absorbe les rayons ultraviolets du soleil, protégeant ainsi contre les cancers de la peau et autres problèmes de santé. Les CFC ont été interdits par le Protocole de Montréal en 1987. Aujourd'hui, les hydrofluorocarbones (HFC) sont couramment utilisés comme fluides frigorigènes, mais la réglementation stipule qu'à partir de 2030, seuls les fluides frigorigènes naturels seront autorisés. L'objectif est de réduire de 5 fois les émissions globales de gaz à effet de serre provenant des fluides frigorigènes.

Exemples des CFC :



Exemple : le fréon 12

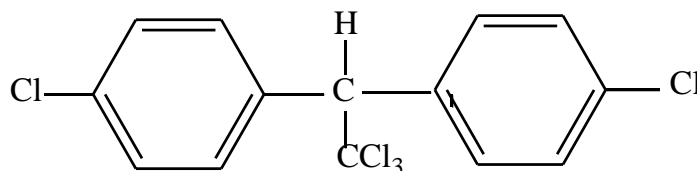
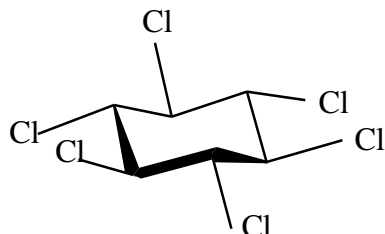
Exemples des HFC :



- **Produits pharmaceutiques** : De nombreux médicaments contiennent des dérivés halogénés, notamment des fluorures d'alkyle.
- **Composés essentiels pour la protection des cultures** : Les halogénoalcanes sont également largement utilisés en agriculture comme herbicides et insecticides.

Herbicides : Les halogénoalcanes comme les chlorophénoxyacides (par exemple, le 2,4-D) sont utilisés pour tuer les mauvaises herbes. Ils fonctionnent en perturbant la croissance des plantes ciblées.

Insecticides : Des composés tels que les chlorés (par exemple, le lindane, le DDT) ont été utilisés comme insecticides. Bien que leur utilisation ait été restreinte en raison de leur impact environnemental négatif, ils ont joué un rôle important dans la lutte contre les insectes nuisibles.



lindane (hexachlorocyclohexane) DDT (dichlorodiphenyltrichloroéthane)

Fongicides : Certains halogénoalcanes sont également utilisés pour lutter contre les infections fongiques sur les cultures.

- **Produits de nettoyage** : Certains halogénoalcanes sont utilisés dans la fabrication de produits de nettoyage en raison de leurs propriétés solvantes.
- **Produits de caoutchouc et de plastique** : Ils sont utilisés dans la fabrication de certains types de caoutchouc et de plastique pour améliorer leurs propriétés mécaniques et chimiques.

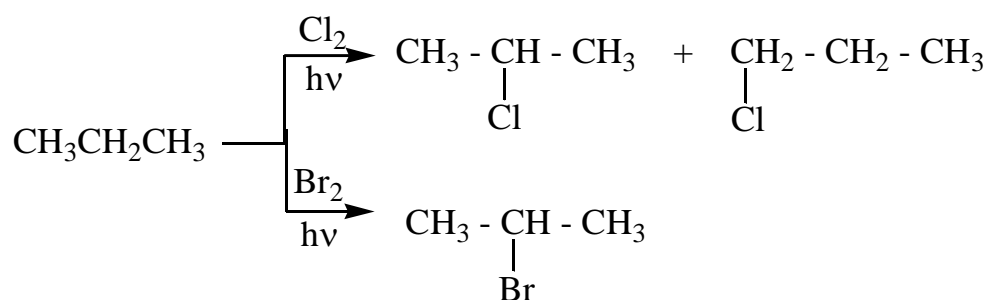
Exemple 1 : PVC (polychlorure de vinyle) $-\text{[CH}_2\text{-CHCl]}_n$

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

VI.4. Méthodes de préparation

VI.4.1. Halogénéation radicalaire des alcanes

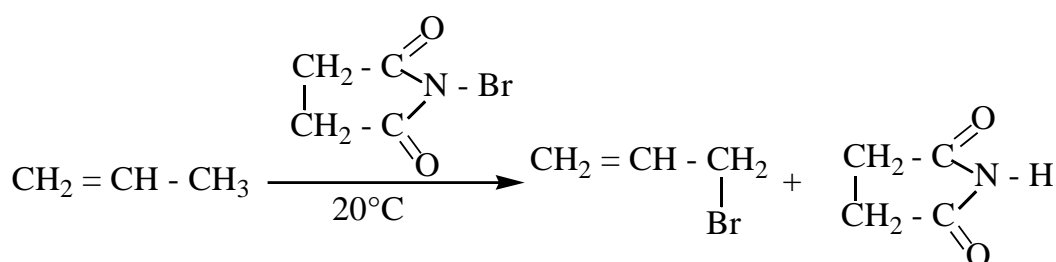
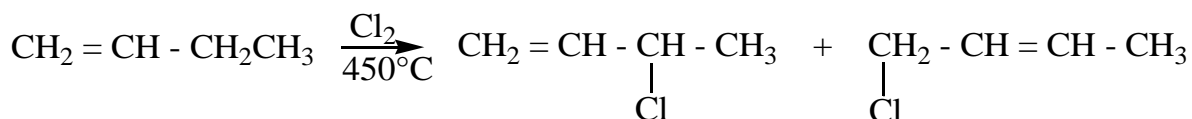
L'halogénéation radicalaire des alcanes est une réaction chimique dans laquelle un atome d'hydrogène dans un alcane est remplacé par un atome d'halogène (fluor, chlore, brome, iode). C'est un moyen efficace de synthétiser des halogénoalcanes, cependant, elle peut produire des mélanges complexes de produits, en particulier lorsque plusieurs types d'hydrogènes sont disponibles pour la substitution.



Mécanisme voir chapitre I « Alcanes ».

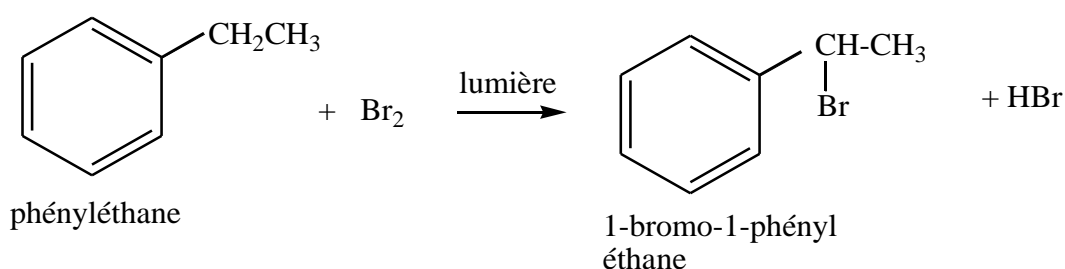
VI.4.2. Halogénéation radicalaire des allylalcane

L'halogénéation radicalaire des allylalcane est similaire à celle des alcanes, mais elle présente quelques spécificités dues à la présence d'une double liaison. L'halogénéation des allylalcane est intéressante car les radicaux allyliques sont stabilisés par résonance, ce qui influence la régiosélectivité de la réaction. Cela signifie que l'halogène peut se fixer sur différentes positions de la molécule en fonction de la stabilité du radical formé.



VI.4.3. Halogénéation radicalaire des alkylarènes

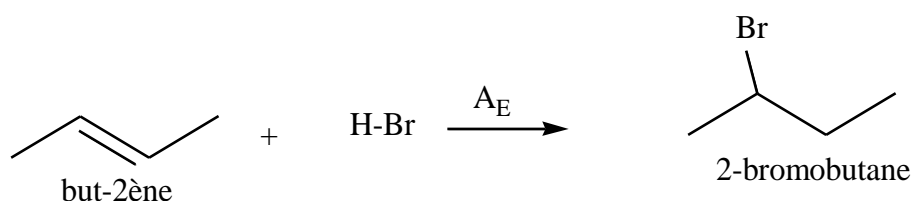
L'halogénéation radicalaire des alkylarènes est une réaction où un atome d'hydrogène dans un groupe alkyle, attaché à un cycle aromatique, est remplacé par un atome d'halogène (fluor, chlore, brome, iode). Ce mécanisme est influencé par la stabilisation du radical benzyle par résonance, qui le rend plus réactif et permet une substitution plus facile que dans le cas des alcanes simples. Les produits formés, les halogénures de benzyle, sont des intermédiaires utiles dans la synthèse de nombreux composés organiques.



VI.4.4. Halogénéation des hydrocarbures insaturés

VI.4.4.1. Monohalogénéation d'une oléfine : hydrobromation du but-2-ène

L'hydrobromation du but-2-ène est une réaction de monohalogénéation qui suit un mécanisme de type électrophile. Cette réaction est un excellent exemple de la régiosélectivité en chimie organique, où le bromure d'hydrogène s'ajoute à la double liaison de manière à former le produit le plus stable selon la règle de Markovnikov.

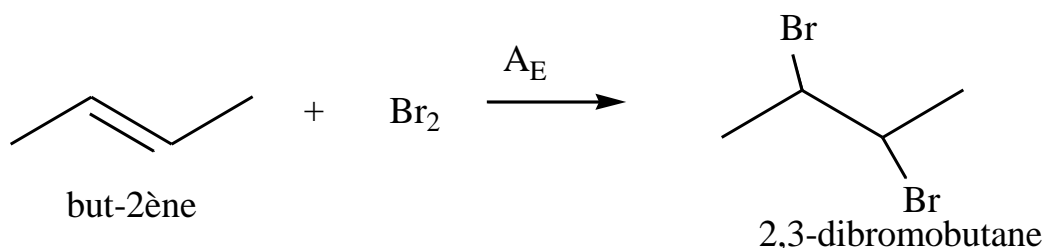


Mécanisme voir chapitre II « Alcènes ».

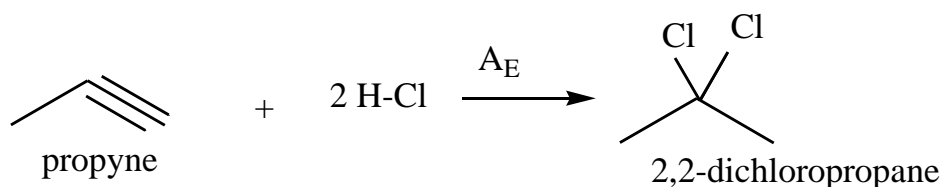
VI.4.4.2. Dihalogénéation d'un hydrocarbure insaturé

La dihalogénéation d'un hydrocarbure insaturé, comme une oléfine, est une réaction où deux atomes d'halogène (généralement le brome ou le chlore) s'ajoutent à une double liaison carbone-carbone, transformant l'alcène en un dihalogénoalcane.

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



- Dihalogénéation géminée d'un alcyne: hydrochloration du propyne

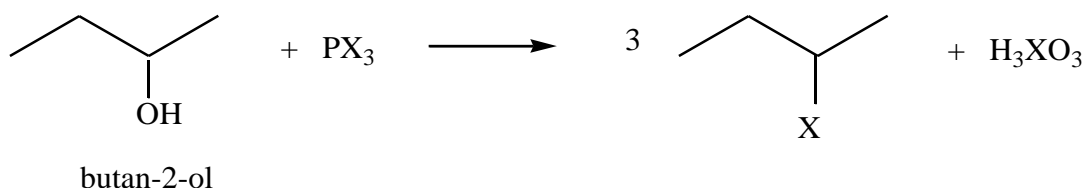


Mécanisme voir chapitre IV « Alcyne ».

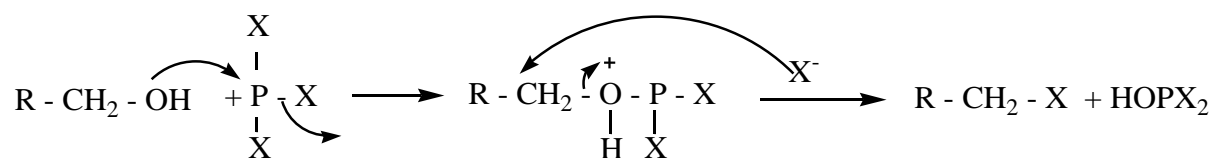
VI.4.5. Halogénéation d'alcools

VI.4.5.1. Halogénéation d'alcools par un trihalogénure de phosphore

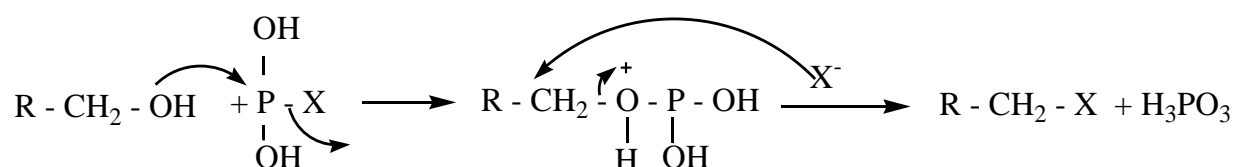
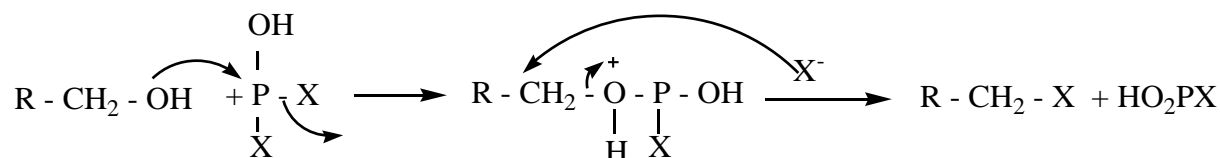
L'halogénéation des alcools en halogénures d'alkyle peut être effectuée efficacement en utilisant un trihalogénure de phosphore, tel que le trichlorure de phosphore (PCl₃), le tribromure de phosphore (PBr₃) ou le trifluorure de phosphore (PF₃).



Mécanisme: c'est un mécanisme en 2 étapes. Dans la seconde étape l'ion X⁻ formé au cours de la première étape agit comme un Nu⁻, aidé par HOPBr₂ qui est un excellent groupe partant :

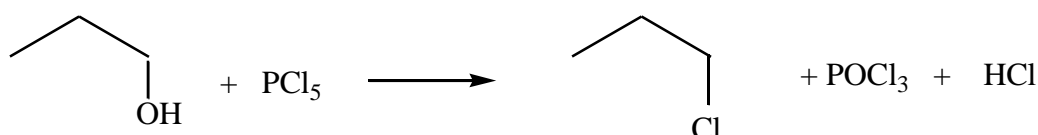


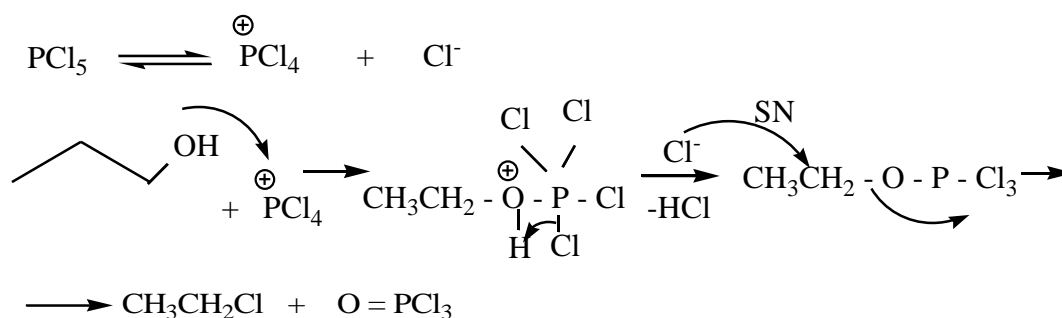
HOPBr₂ réagit à son tour avec la deuxième molécule d'alcool :



VI.4.5.2. Halogénéation d'alcools par un pentahalogénure de phosphore (PCl₅)

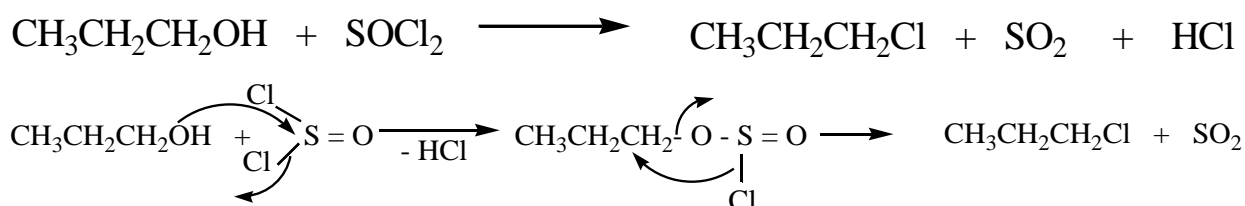
Ce procédé est particulièrement utile pour transformer les alcools primaires et secondaires en halogénures d'alkyle avec un rendement élevé, même si le pentachlorure de phosphore est un réactif corrosif qui doit être manipulé avec précaution.





VI.4.5.3. Halogénéation d'alcools par le chlorure de thionyle

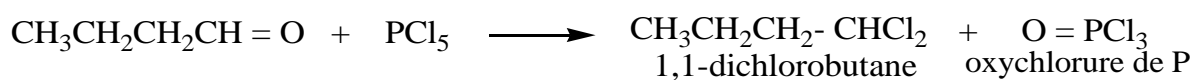
L'halogénéation des alcools utilisant le chlorure de thionyle (SOCl_2) est une méthode couramment utilisée pour convertir les alcools en chlorures d'alkyle. Cette réaction est avantageuse car elle produit des sous-produits gazeux faciles à éliminer, tels que le dioxyde de soufre (SO_2) et le chlorure d'hydrogène (HCl), qui se dissipent sans nécessiter de purification supplémentaire.



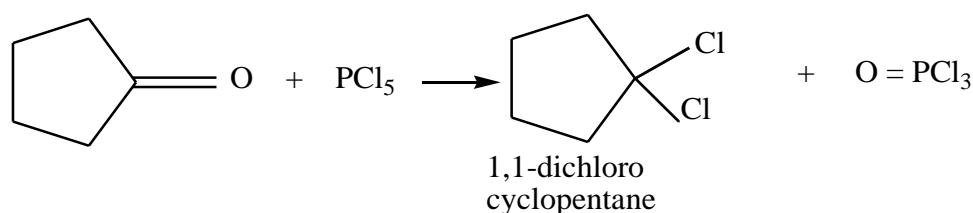
VI.4.6. Halogénéation de dérivés carbonylés

L'halogénéation des dérivés carbonylés, comme les aldéhydes et les cétones, implique l'introduction d'un atome d'halogène en position **alpha** par rapport au groupe carbonyle.

cas des aldéhydes: chloration du butanal par PCl_5



cas des cétones : chloration de la cyclopentanone par PCl_5



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

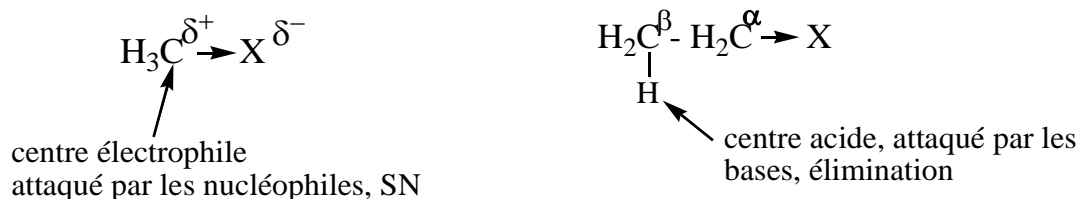
$C_{sp^3}-X$	$\overset{\circ}{A}$	E, kkal/mol	μ_D	R_D, cm^3	I_1^{eV}
C–F	1,41	102	1,81	1,44	13,04
C–Cl	1,76	79	1,83	6,51	11,29
C–Br	1,91	66	1,79	9,38	10,53
C–I	2,10	54	1,60	14,61	9,54

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

VI.6. Réactivité des halogénoalcanes

La liaison C–X est polarisée : l'électronégativité du C est inférieure à celle des halogènes : C = 2,5 ; I = 2,96 ; Br = 3,04 ; Cl = 3,16 ; F = 3,98. Ainsi, le C porte une charge partielle positive (δ^+), ce qui le rend susceptible aux attaques de nucléophiles. Les liaisons C–H voisines sont influencées par l'effet inductif-attractif de l'halogène, rendant l'hydrogène labile (H^+) sous l'action d'une base.

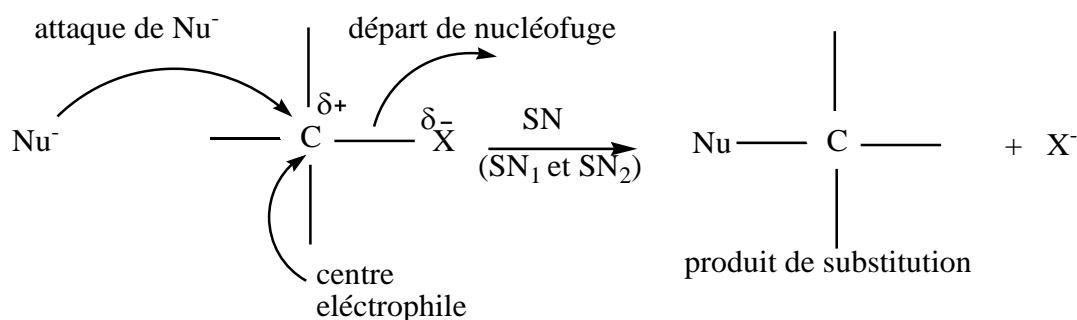
Plus précisément, les dérivés halogénés peuvent réagir de deux manières principales : la **substitution** de l'halogène par un autre atome ou groupe d'atomes, ou par **élimination** de l'halogène et d'un hydrogène porté par le carbone adjacent, formant ainsi une double liaison C=C.



VI.6.1. Réactivité sur le centre électrophile: SN

Les halogénures d'alkyle peuvent réagir avec des entités possédant une paire d'électrons non liants, comme un anion ou une molécule neutre ayant un doublet libre (par exemple, un atome d'azote), pour remplacer l'halogène par cette nouvelle entité. Ce processus, appelé **substitution nucléophile (SN)**, se déroule dans des **conditions douces** sans besoin de chauffer. Le nucléophile, noté Nu^- , agit comme une base de Lewis.

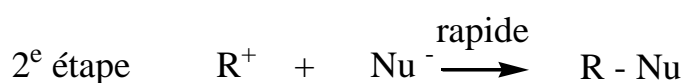
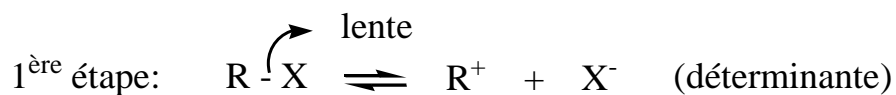
Sous l'effet du nucléophile, la liaison C-X se rompt de manière hétérolytique, libérant l'halogénure X^- .



La SN peut s'accomplir selon 2 mécanismes : **SN1** et **SN2** qui diffèrent par la chronologie des 2 événements 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 (SN₁)

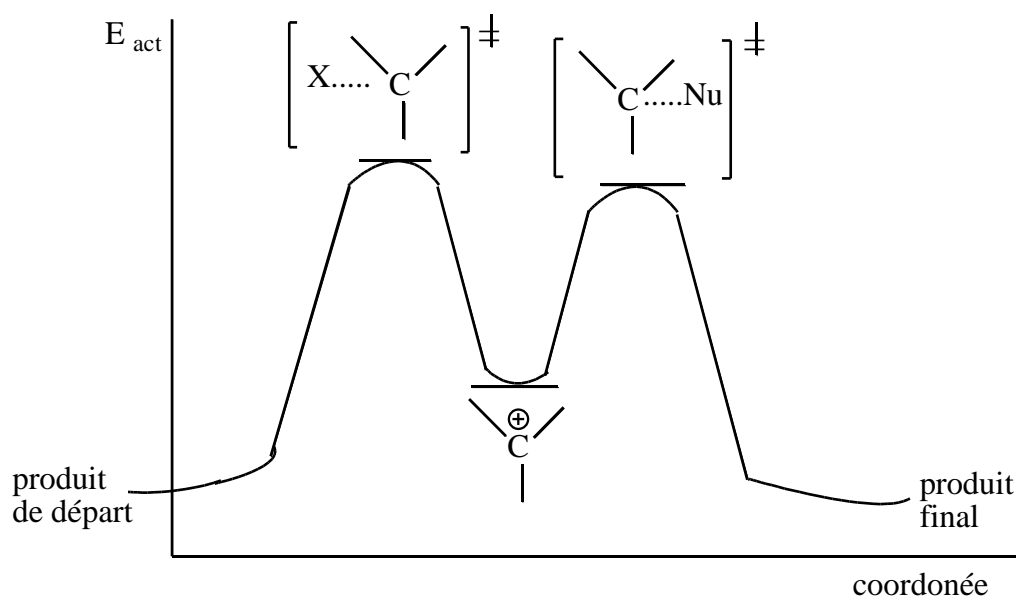
Elle s'effectue en 2 étapes : 1^{ère} étape (ionisation) est la rupture de la liaison C–X qui produit un carbocation intermédiaire R⁺ stable; et dans la 2nde étape celui-ci réagit avec le nucléophile Nu⁻ pour donner le produit.



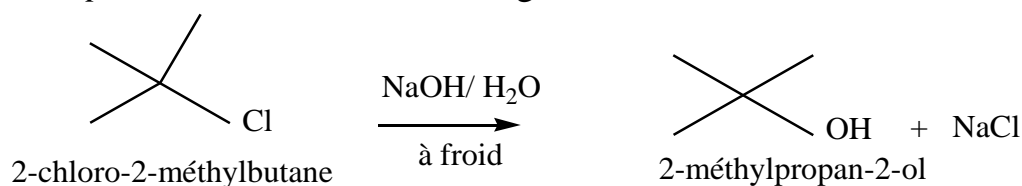
- L'étude cinétique, nous montre que la réaction de SN₁ est d'ordre global 1:

$$v = k [\text{RX}]$$

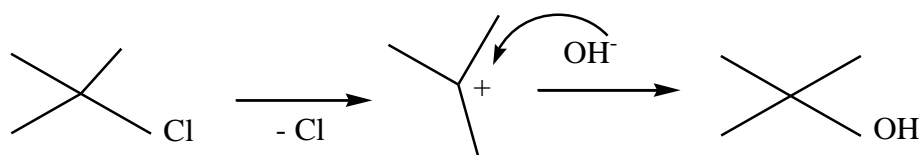
- **Profil énergétique de la SN₁**



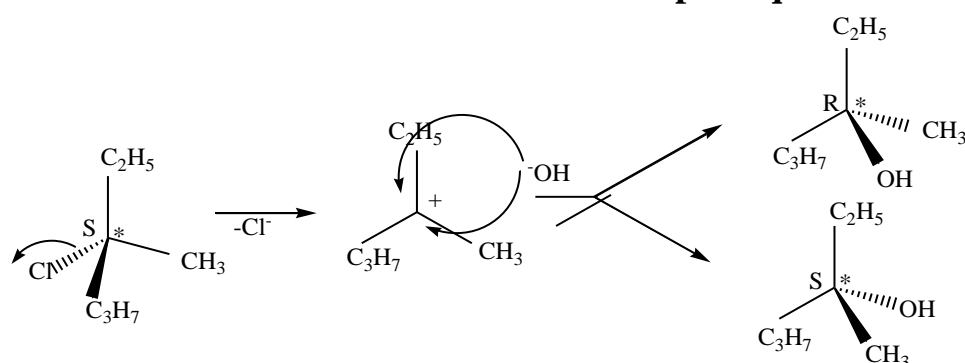
Exemple : substitution sur les halogénures tertiaires



Mécanisme SN1:



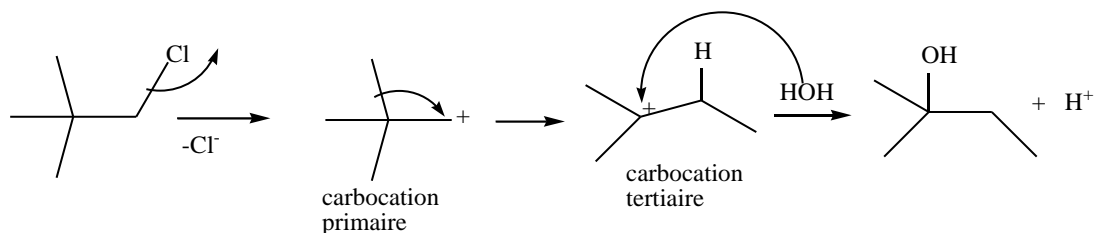
Lors de cette substitution, l'halogénure d'alkyle se divise en deux espèces : un carbocation, qui réagit avec le nucléophile pour former le produit désiré, et un ion halogène. Ce processus implique un intermédiaire réactionnel, le carbocation, ce qui empêche la conservation de la stéréochimie. Lorsqu'une réaction SN₁ se produit sur un asymétrique (C*), un mélange racémique se forme, entraînant une **racémisation**. Cette réaction est donc **non stéréospécifique**.



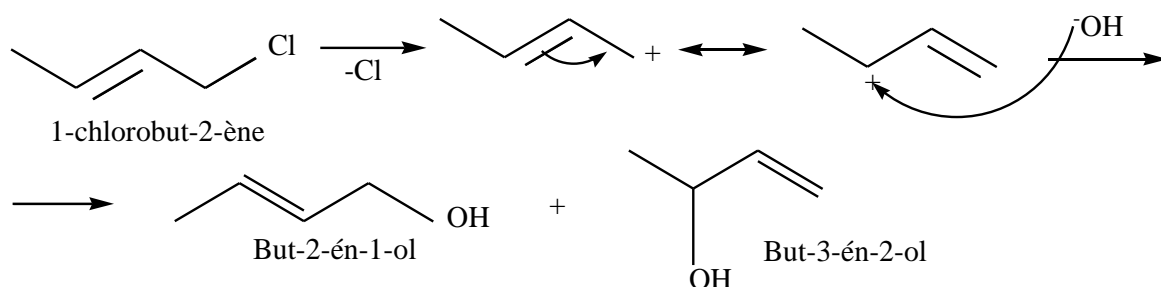
Les meilleurs solvants pour la réalisation de SN₁ sont des **solvants protiques** car ils permettent de solvater l'ion halogène par liaisons hydrogènes.

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

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



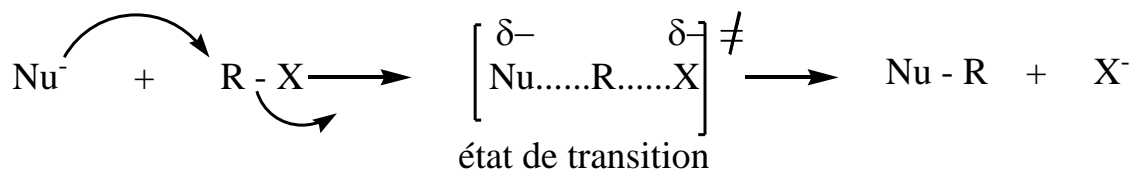
Exemple 2 : lors de la substitution pour les systèmes allyliques, il se forme un C^+ qui va se réarranger grâce à la double liaison pour donner naissance à un mélange de deux composés.



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 !!!

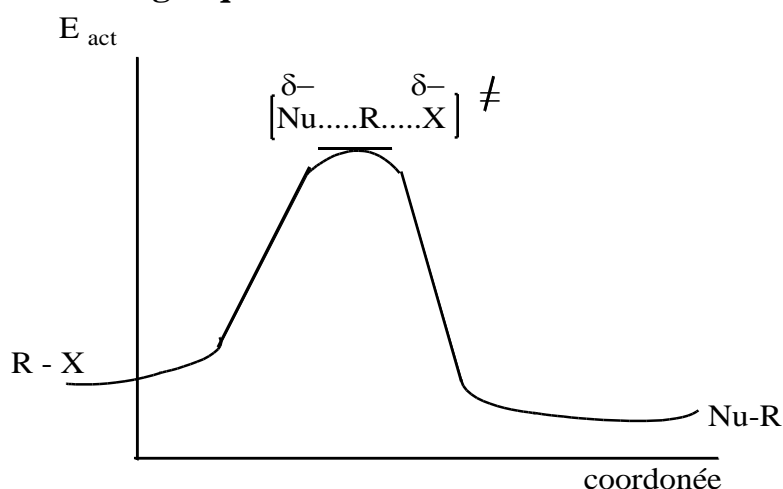
VI.6.1.2. Substitution nucléophile bimoléculaire ou d'ordre 2 (SN_2)

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^- s'approche du côté opposé au groupe partant (nucléofuge) et par attaque dorsale, la réaction passe par une étape de transition.

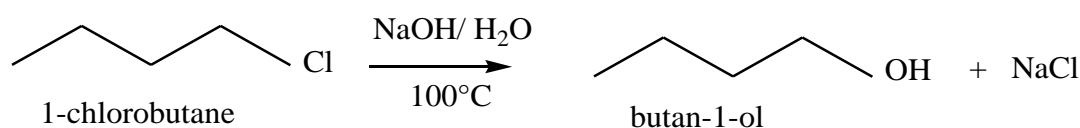


- L'étude cinétique nous montre que la réaction de SN_2 est d'ordre global 2 :
 $v = d[RNu]/dt = k[RX][Nu^-]$ avec $k = A \cdot e^{(-E_a/RT)}$ **(loi d'Arrhenius)**
A - Facteur de fréquence ; *E_a*- énergie d'activation ($J \cdot mole^{-1}$) ;
R- constante des gaz nobles (parfaits) ; *k*- constante de vitesse

• Profil énergétique de la SN₂

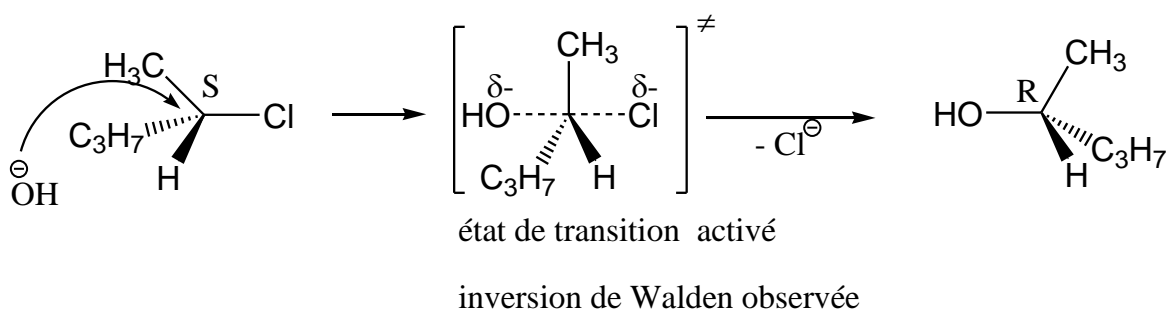


Exemple : substitution sur les halogénures primaires



Dans les conditions qui favorisent un mécanisme SN₂, on observe que la réaction est **stéréospécifique** : un énantiomère du substrat produit un unique énantiomère du produit. Ce processus est toujours accompagné d'une inversion de configuration au niveau du carbone asymétrique (C*), appelée **inversion de Walden (1896)** ou **effet de parapluie**.

Toutefois, la configuration absolue du C* ne change que si l'ordre de priorité des groupes est maintenu lors du remplacement du nucléofuge par le nucléophile.



La SN₂ est plus aisée avec un halogénure d'alkyle primaire (CH₃-I), qu'avec un dérivé halogéné primaire (CH₃CH₂-I) et secondaire ((CH₃)₂CH-I). En revanche pour des raisons d'encombrement stérique, la réaction ne peut pas avoir lieu sur des dérivés halogénés tertiaires ((CH₃)₃C-I).

VI.6.1.3. Facteurs orientant vers une SN₁ ou SN₂

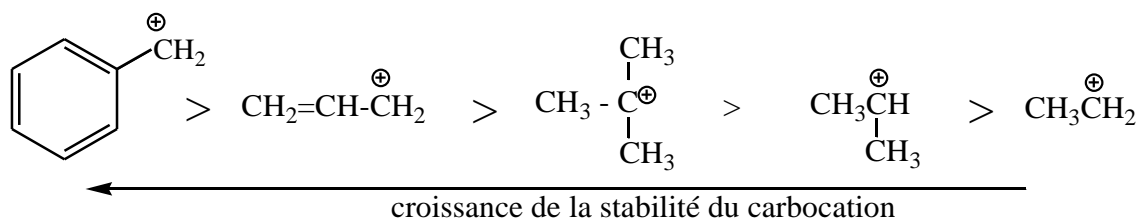
➤ Structure électronique et stérique du substrat

La SN₂ est un mécanisme concerté où le site réactionnel se trouve entre le nucléophile (Nu⁻) et le groupe partant, donc les influences clés sont:

- 1) **Complexité de la structure du substrat** : Plus la structure est complexe, plus il est difficile pour le Nu⁻ d'approcher le site réactionnel.
- 2) **Ramification du substrat** : Plus le substrat est ramifié (augmentation du nombre de groupes alkyles), plus la charge partielle positive (δ⁺) sur le carbone est réduite et la vitesse de réaction diminue.

La SN₁ se déroule via la formation d'un carbocation (C⁺) intermédiaire. La stabilité de ce carbocation est cruciale :

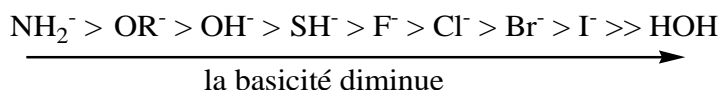
- **Stabilité du carbocation** : Plus le carbocation intermédiaire est stable, plus la réaction SN₁ se déroule facilement.



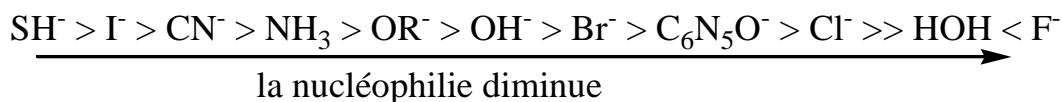
➤ Nature et force du nucléophile :

Un nucléophile (Nu⁻) a deux propriétés caractéristiques :

- a) la *basicité* (affinité pour H⁺)



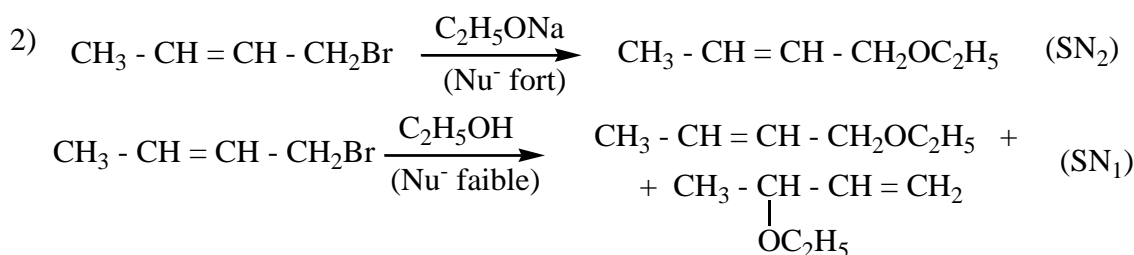
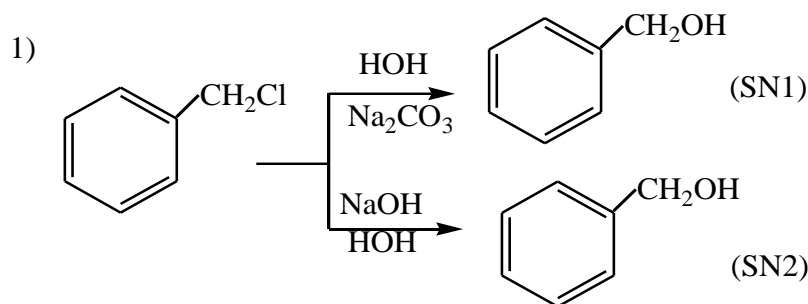
- b) la *nucléophilie* (affinité pour un noyau donc pour des charges positives sauf H⁺)



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

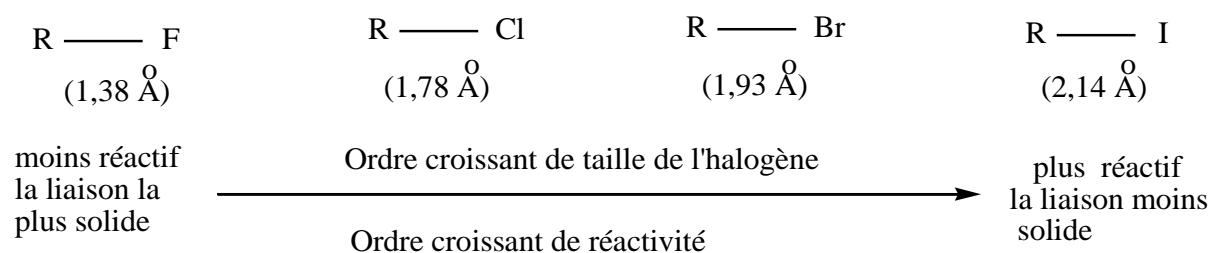
Le caractère du nucléophile n'influence pas la vitesse de la SN₁ car le nucléophile intervient dans l'étape rapide. En revanche, la vitesse de la SN₂ dépend du caractère du nucléophile : plus le nucléophile est fort, plus la SN₂ se déroule facilement.

Exemples :



➤ Nature du nucléofuge

Pour qu'une réaction de substitution se déroule dans les conditions optimales, il est crucial d'avoir un excellent *groupe partant* (GP). Pour qu'un groupe partant soit optimal, la liaison C-GP doit être la plus faible possible. Voici comment les halogènes se comportent, classés par la faiblesse de leur liaison : $\text{X} = \text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$ (plus l'halogène est gros et plus la liaison est faible).



Remarque : l'ordre croissant de réactivité des halogénures d'alkyle (R-X) suit l'ordre croissant de la taille de l'halogène, et non de son électronégativité. Ainsi, l'iode, qui est plus gros (liaison C-I plus longue et plus fragile), est un meilleur nucléofuge que le fluor, plus petit (liaison C-F plus courte et plus solide) !!!!!

Autres bons groupes partants :

Les halogènes ne sont pas les seuls bons nucléofuges, d'autres groupes tels que les triflates $-\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ (-OTf) ; tosylates ArSO_3^- ($\text{Ar} = \text{p-MeC}_6\text{H}_4$) (-OTs) ; mésilates MeSO_3^- (-OMs) et autres sulfonates 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 le type de la SN.

Les ions Ag^+ par exemple favorisent la SN_1 .



➤ Nature du solvant

Le solvant joue un rôle important dans la réaction en participant à l'ionisation et à la solvataion des réactifs et des produits. Les solvants peuvent être classés en deux catégories : protiques et aprotiques.

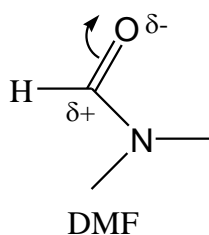
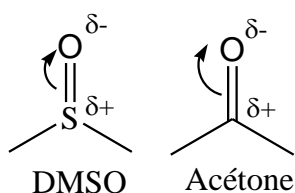
Les solvants protiques polaires possèdent une **constante diélectrique (ou électrique ou permittivité diélectrique) importante (ϵ)** ; et contiennent des centres nucléophiles et électrophiles. Ils peuvent donc solvater les carbocations et les carboanions.

Remarque : plus le solvant est polaire, plus sa constante diélectrique (ϵ) est élevée, facilitant la rupture des liaisons et la libération de charges. **La SN_1 est donc favorisée par un solvant protique polaire, comme l'eau (H_2O), alcools (ROH), acides carboxyliques (RCOOH), notamment l'acide formique ($HCOOH$) et acide acétique (CH_3COOH)**

Les **solvants aprotiques** possèdent un centre nucléophile et sont subdiviser en :

- **polaires ($\epsilon > 15$)** : diméthylsulfoxyde (DMSO), diméthylformamide (DMF), tétrahydrofurane (THF), acétone (CH_3COCH_3), acétonitrile (CH_3CN)
- **apolaires ($\epsilon < 15$)** : benzène, n-hexane, pentane, tétrachlorure de carbone (CCl_4)

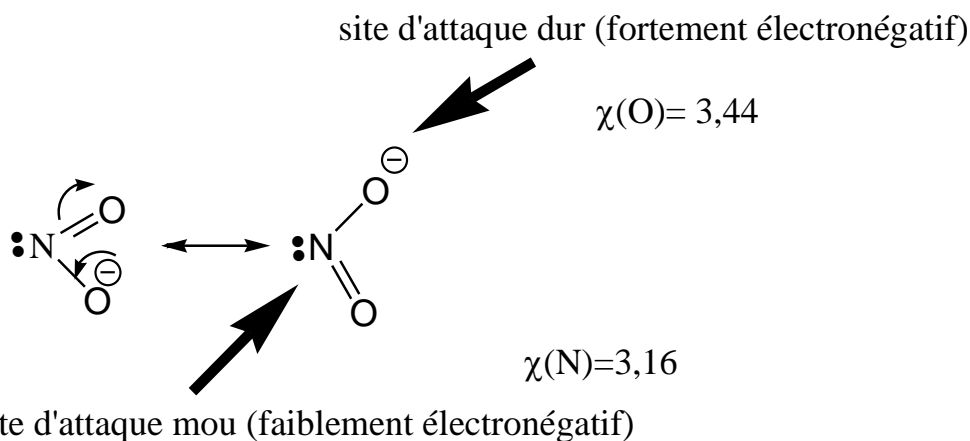
Remarque : les solvants aprotiques polaires augmentent l'efficacité du nucléophile en solvatant les cations et non les nucléophiles. Cela explique **pourquoi ils favorisent la SN_2 !!!!**



δ^- est à l'extérieur de la molécule du solvant tandis que δ^+ est à l'intérieur de la molécule donc difficilement accessible pour stabiliser les Nu^-

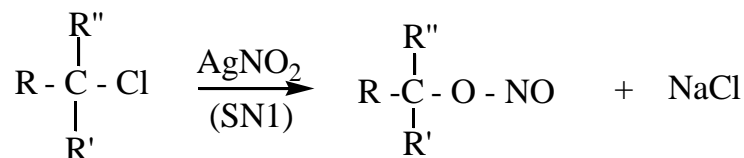
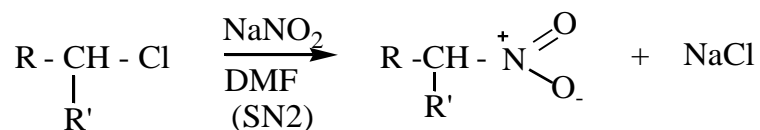
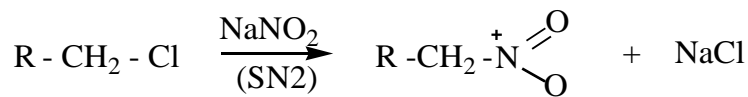
Un Nu⁻ **ambident** possède 2 centres d'attaques.

Par exemple - NO₂ :



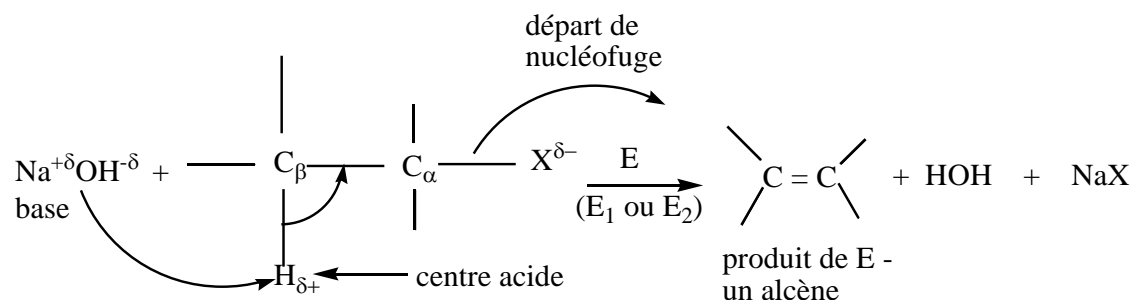
En S_N1, le C⁺ formé est une particule dure, NO₂ réagit par l'O dur.

En S_N2, le C⁺ n'est pas formé, donc NO₂ réagit par l'N mou.

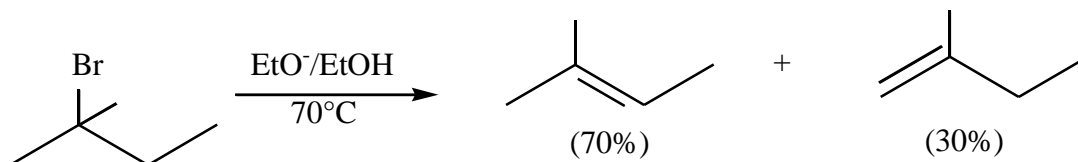


VI.6.2. Réactivité sur le centre acide C_β : β-élimination (E)

Lorsqu'un halogénure d'alkyle possède au moins un **H** sur un **C adjacent** à la liaison **C-X**, l'action d'une base sur provoque le départ de l'halogène, un processus appelé *déshydrohalogénéation*.



Cette réaction est **régiosélective** : si une double liaison C=C peut se former en 2 positions, elle se formera préférentiellement avec le carbone le plus substitué. C'est ce qu'on appelle la **règle de Zaitsev**).

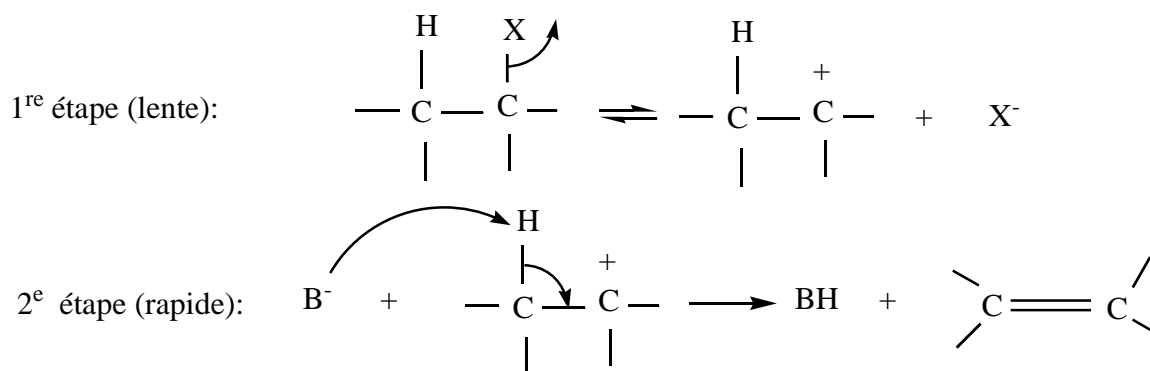


L'élimination peut se produire selon 2 mécanismes désignés par les symboles E1 et E2.

VI.6.2.1. Elimination monomoléculaire ou d'ordre 1 (E1)

L'élimination monomoléculaire (**E1**) est une réaction **d'ordre 1**, ce qui signifie que la vitesse de la réaction (**v**) est proportionnelle à la concentration du substrat : **v=k [substrat]**. Cette réaction se déroule en deux étapes :

- Formation du carbocation stable (C⁺)** : Le substrat perd d'abord un groupe partant, formant un carbocation stable.
- Élimination de l'hydrogène** : Le carbocation formé subit une déprotonation, conduisant à la formation d'une double liaison (C=C).



- **Profil énergétique de E1**

Le profil énergétique d'une réaction d'élimination monomoléculaire (E1) présente plusieurs étapes distinctes, généralement représentées par deux pics d'énergie :

- Formation du carbocation (C⁺)** :

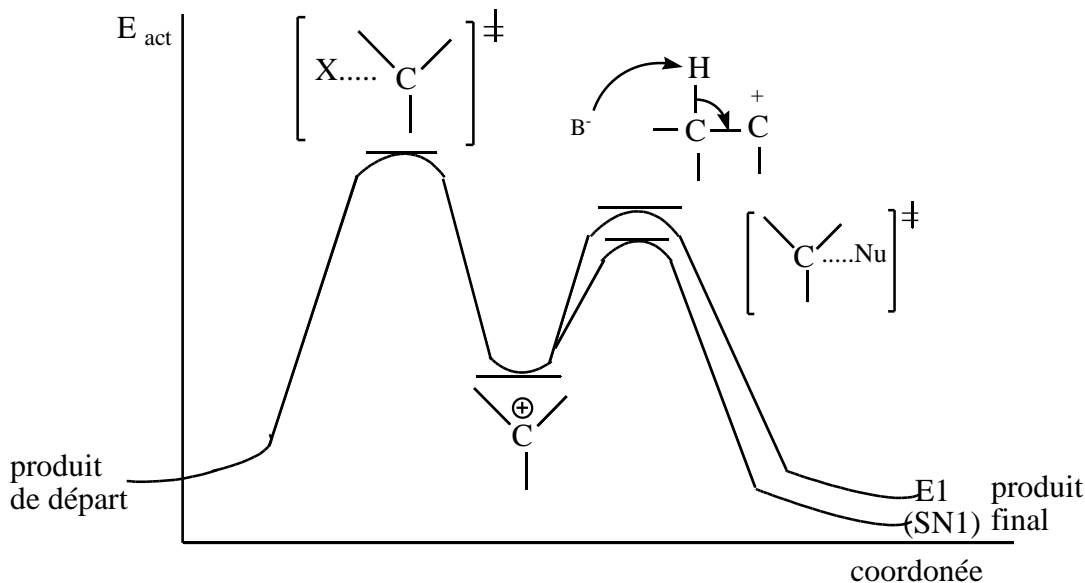
Cette première étape est endothermique, nécessitant une énergie significative pour rompre la liaison et former le carbocation stable. Cela se traduit par un premier pic sur le diagramme énergétique.

2. Légère augmentation d'énergie :

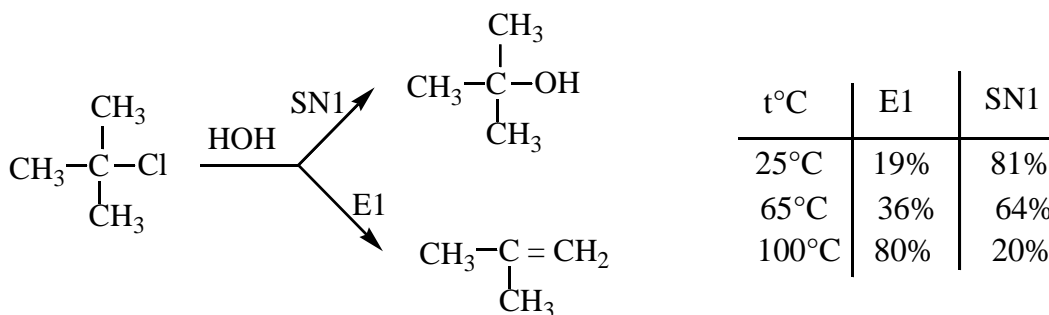
Après la formation du carbocation, il peut y avoir une légère augmentation d'énergie, représentant une étape transitoire avant la déprotonation.

3. Déprotonation et formation de la double liaison (C=C) :

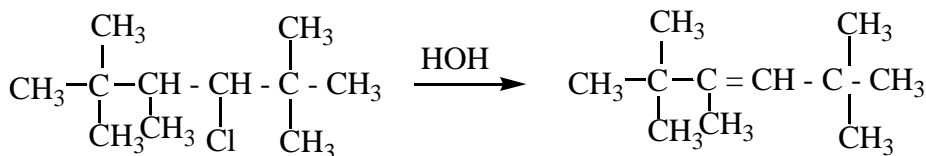
Cette dernière étape est exothermique, avec une diminution progressive de l'énergie au fur et à mesure que la double liaison se forme, stabilisant ainsi le produit final.



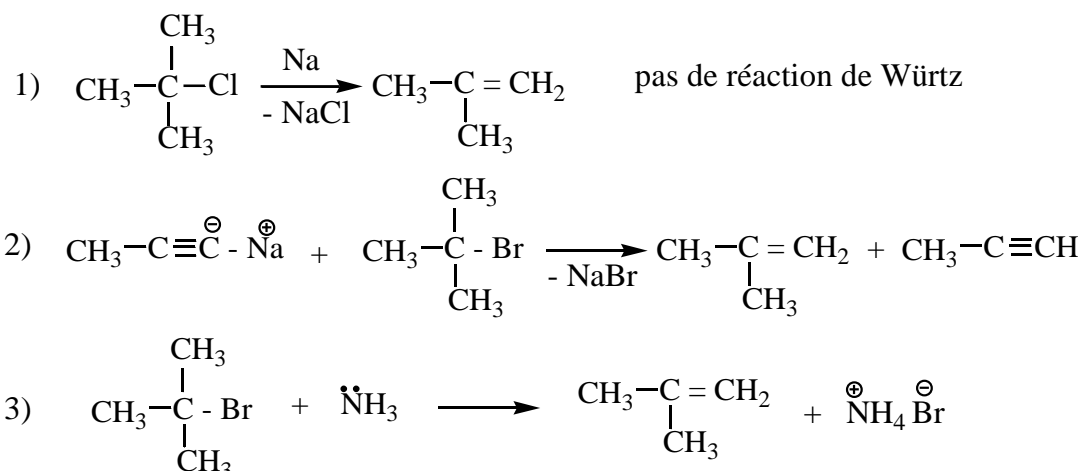
La réaction d'élimination monomoléculaire (E1) nécessite des conditions plus rigoureuses que la substitution nucléophile unimoléculaire (SN1), car l'énergie d'activation de la SN1 est inférieure à celle de la E1 ($E_{act\ SN1} < E_{act\ E1}$).



Hormis les températures élevées, la **E1** est favorisée par les mêmes facteurs qui facilitent la **SN1**.

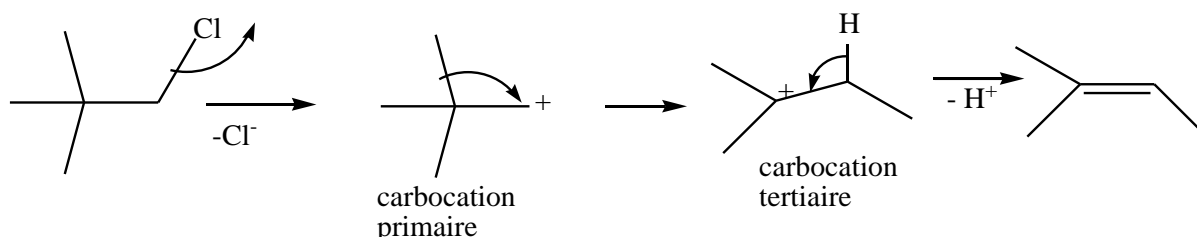


Remarque : la E1 se produit avec des bases ou des métaux alcalins si le substrat est tertiaire !!!!!



Points Clés de la Réaction E1 :

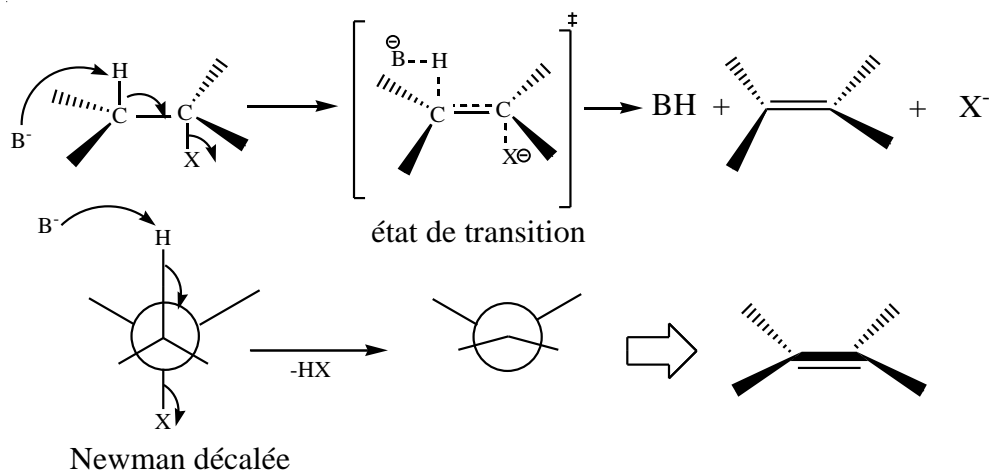
1. **Réarrangement du carbocation** : Tout comme dans la SN1, le carbocation formé peut se réarranger pour se stabiliser davantage avant la formation du produit d'élimination.



2. **Stéréosélectivité** : La E1 n'est pas stéréospécifique mais stéréosélective en raison de la possibilité de rotation interne dans le carbocation. Si l'alcène formé peut exister sous deux stéréoisomères (**Z** et **E**), un mélange est obtenu, où le stéréoisomère **E** est majoritaire en raison de sa plus grande stabilité.

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

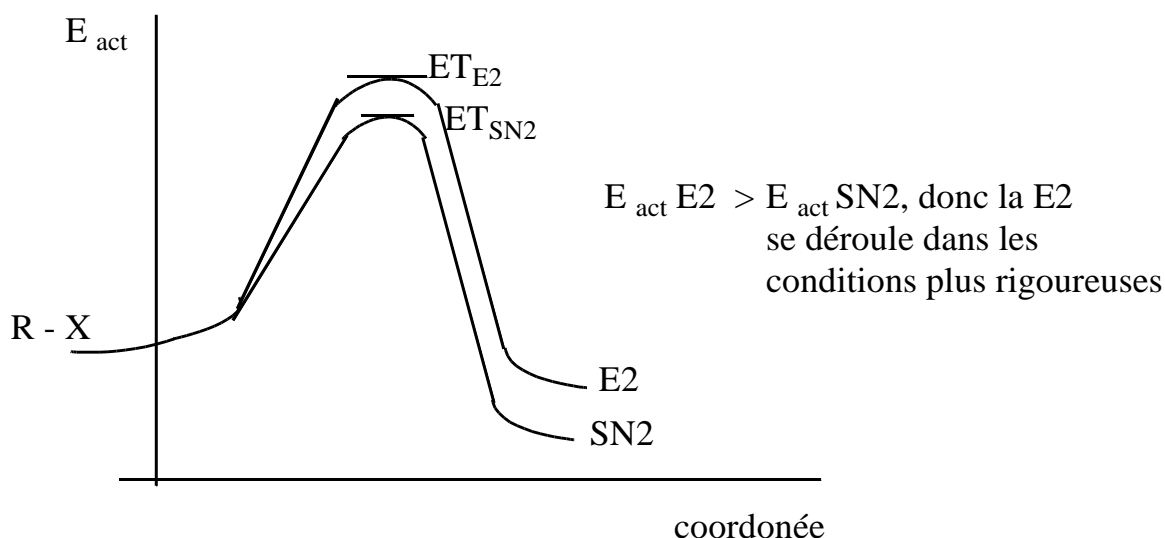
L'élimination bimoléculaire (E2) est une réaction **d'ordre 2**, ce qui signifie que la vitesse de la réaction (**v**) est proportionnelle à la concentration du substrat et de la base : $v = k [\text{substrat}][\text{Base}]$. Cette réaction se déroule en une seule étape concertée et est **stéréospécifique** (*trans-E* ou *E-anti*).



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

- **Profil énergétique de la E2**

Le profil énergétique d'une réaction E2 présente une étape unique avec un seul pic d'énergie correspondant à l'état de transition.



Ce schéma montre un pic unique représentant l'énergie nécessaire pour atteindre l'**état de transition (ET)**. Après ce pic, l'énergie diminue au fur et à mesure que le produit d'élimination stable se forme, avec une double liaison (C=C) résultante.

Facteurs influençant la proportion E2/SN2

La réaction d'élimination bimoléculaire (**E2**) et la substitution nucléophile bimoléculaire (**SN2**) peuvent être en compétition, et divers facteurs influencent la prédominance de l'une sur l'autre :

- **Structure du substrat :**

E2 : Préférée par les substrats **tertiaires** en raison de l'encombrement stérique qui empêche une attaque nucléophile efficace.

SN2 : Préférée par les substrats **primaires** et secondaires, où l'encombrement stérique est moindre.

- **Nature de la base/nucléophile :**

Base forte : Favorise la réaction E2.

Nucléophile fort et peu encombré : Favorise la réaction SN2.

- **Concentration de la base/nucléophile :**

Concentration élevée : Favorise E2, surtout avec des bases fortes.

Concentration modérée/faible : Peut favoriser SN2.

- **Solvant :**

Solvants aprotiques polaires : Favorisent **E2** en renforçant la force du nucléophile.

Solvants protiques : Peuvent favoriser **SN2** en stabilisant les intermédiaires

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

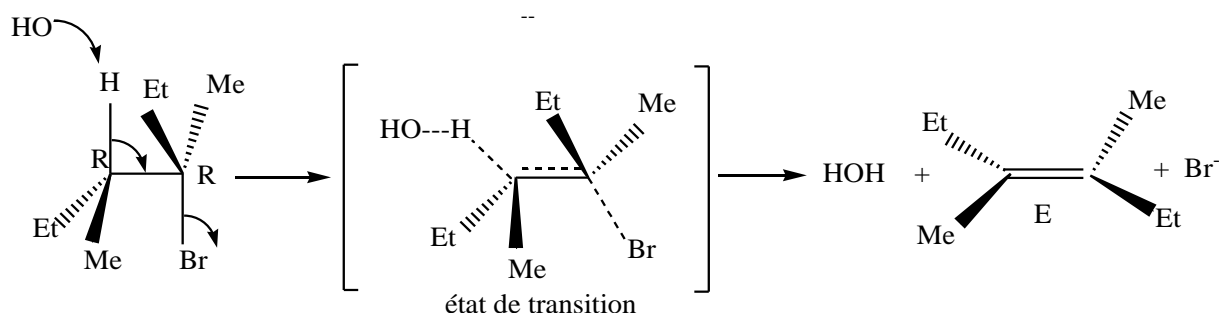
	E2	SN2
HO ⁻	71	29
C ₂ H ₅ O ⁻	80	20
(CH ₃) ₃ CO ⁻	95	5

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

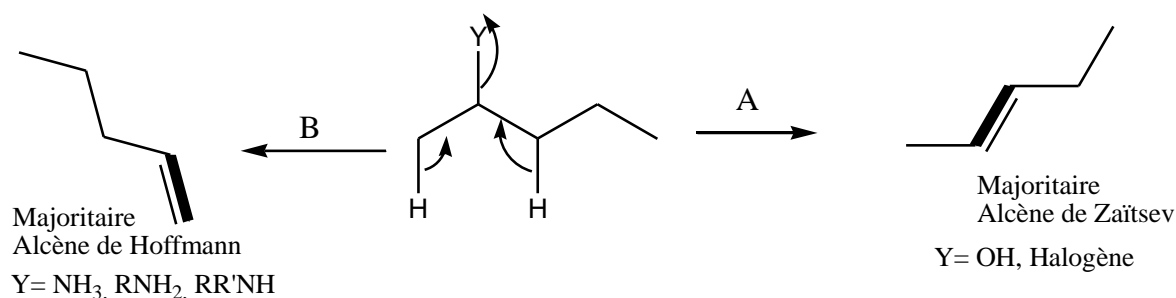
	E2	SN2
C ₂ H ₅ OH	71	29
HOH	10	90

Stéréospécificité de la réaction E2

La réaction E2 est **stéréospécifique**, en ce sens qu'elle produit un seul stéréoisomère (Z ou E) de l'alcène dont la configuration déterminée par la configuration absolue (R ou S) des deux carbones asymétriques (C*) du substrat.



La **régiosélectivité de la E2** suit généralement la règle de Zaitsev, favorisant la formation de l'alcène le plus substitué et donc le plus stable.



VI.6.2.3. Compétition entre SN et E

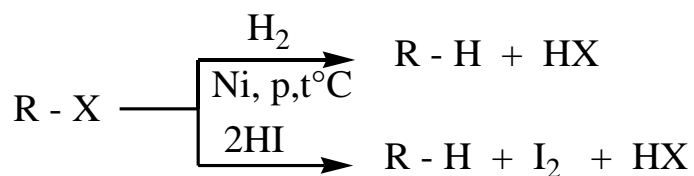
Les réactions d'élimination (E) et de substitution nucléophile (SN) sont compétitives. En règle générale, en fonction des conditions opératoires, on obtient une E ou la SN accompagnée d'un produit de la réaction inverse.

Le tableau ci-dessous résume le type de réaction prévalant en fonction du substrat halogéné, du solvant, du type de réactif et de la température.

- Les bases fortes favorisent l'E2 par rapport à l'E1 et 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 se réalise selon un E1.

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

VI.6.3. Réduction

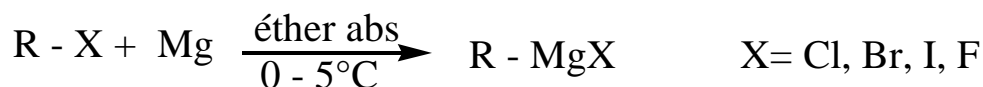


VI.7. Organomagnésiens mixtes ou réactifs de GRIGNARD

Les organomagnésiens ont été découverts pour la première fois en 1900 par le chimiste français Victor Grignard, et en son honneur, ils ont été nommés *réactifs de Grignard*. Victor Grignard a reçu le prix Nobel de chimie en 1912 pour cette découverte, qui a considérablement fait progresser la chimie organique.

VI.7.1. Préparation

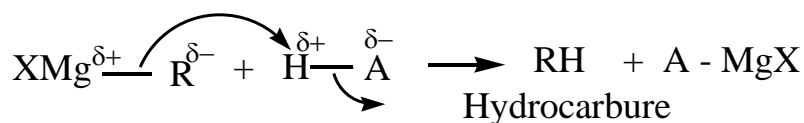
Les organomagnésiens, de formule générale **R-Mg-X** n'existent pas à l'état naturel en raison de leur grande réactivité. Ils doivent être générés et utilisés dans un environnement anhydre, car l'eau (H₂O) les détruit par une réaction acido-basique. Une méthode couramment utilisée pour préparer les organomagnésiens repose sur la réaction suivante :



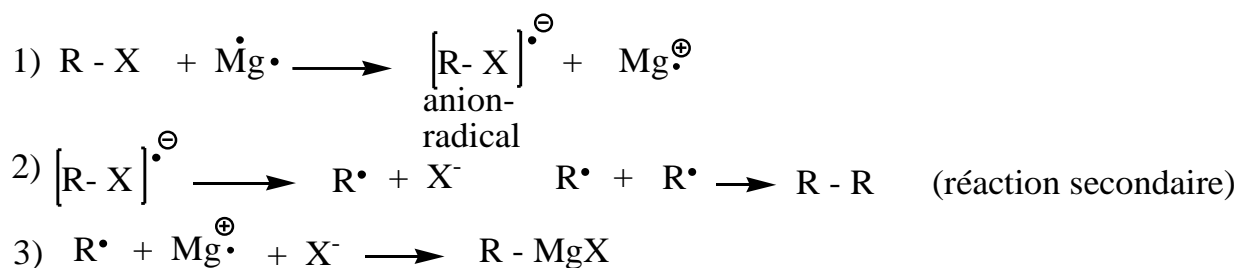
Remarque : La réaction peut être activée par ajout de I₂!!!!

Pour préparer les organomagnésiens, on utilise de l'éther anhydre (C₂H₅OC₂H₅) fraîchement distillé. La distillation de l'éther en présence de sodium et de benzophénone produit une solution bleue, indiquant l'absence d'eau. Ce solvant est choisi pour deux raisons principales :

1. Absence de protons réactifs : Le solvant ne doit pas contenir de protons (H⁺) susceptibles de réagir avec le magnésien et de le détruire. C'est pourquoi il ne faut jamais utiliser de solvants protiques tels que l'eau (H₂O), les hydracides (HX), les alcools (ROH), les acides carboxyliques (RCO₂H), les alcynes vrais (RC≡CH), l'ammoniac (NH₃) ou les amines primaires (RNH₂).



Mécanisme :



VI.7.2. Nomenclature

Un organomagnésien est nommé en indiquant d'abord le nom de l'halogène, suivi d'alkyle et du magnésium. Par exemple, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgI}$ est appelé **iodure d'éthylmagnésium** ou bien **iodoéthanemagnésien**.

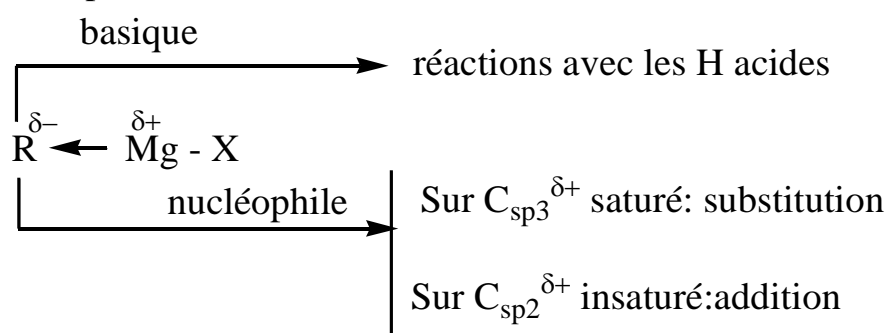
VI.7.3. Réactivité

Les réactions auxquelles il participe, l'organomagnésien subit la rupture hétérolytique de la liaison **C - Mg** : $\text{R}^{\ominus} - \text{Mg}^{\oplus} - \text{X}$. C'est pourquoi $\text{R}^{\ominus} - \text{Mg}^{\oplus} - \text{X}$ peut être considéré comme un **carbanion**.

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

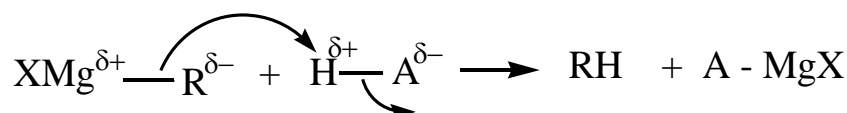
- *Caractère basique* : les réactifs de Grignard sont des bases très fortes. Ils réagissent avec des composés possédant un hydrogène labile (par exemple, alcool, eau, acide carboxylique) pour former des hydrocarbures et des sels de magnésium.

- *Caractère nucléophile* : les réactifs de Grignard sont également des nucléophiles puissants. Ils réagissent facilement avec des composés ayant des carbones électrophiles.



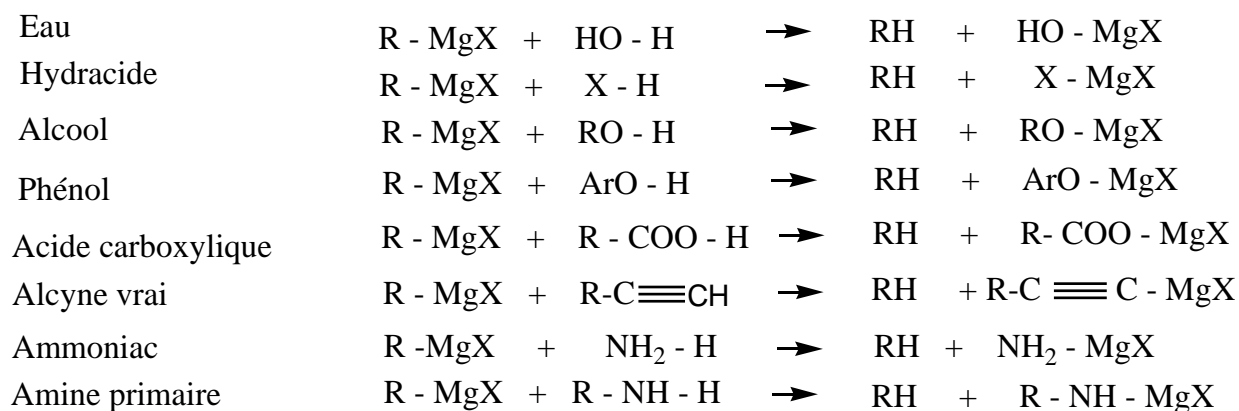
VI.7.3.1. Réactions avec les composés à H labile

Les organomagnésiens réagissent avec les composés possédant un hydrogène labile en raison de leur forte basicité :

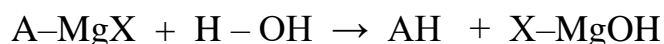


Voici quelques exemples de ces réactions :

Exemples:



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



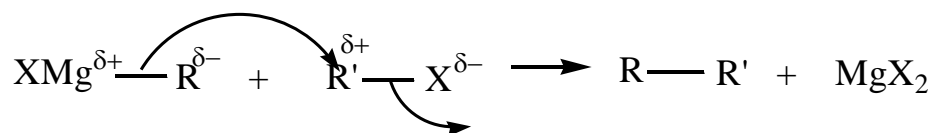
La seule de ces réactions qui présente un intérêt est celle des alcynes vrais, car elle permet de former un **nouvel organomagnésien acétylénique**, qui peut ensuite participer à une variété de réactions de synthèse typiques des organomagnésiens.

VI.7.3.2. Réactions de substitution nucléophile (SN)

Les réactions de SN des organomagnésiens sont très importantes en chimie organique. Voici un aperçu de deux types de réactions :

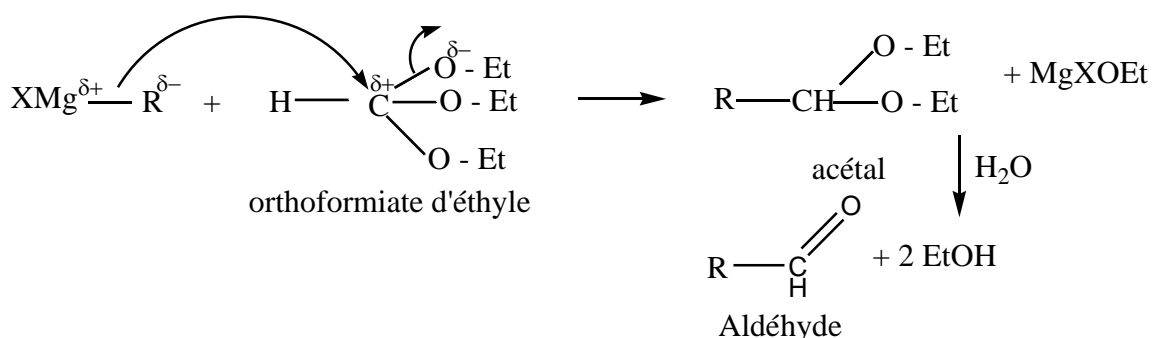
a) Avec les dérivés halogénés

Les organomagnésiens peuvent réagir avec les dérivés halogénés pour former de nouveaux composés organiques. Dans cette réaction, le groupe R de l'organomagnésien attaque le carbone lié à l'halogène (X) dans le dérivé halogéné (R'-X), formant un nouveau lien carbone-carbone (R-R') et libérant un halogénure de magnésium (MgX₂) :



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

La réaction de Bodroux-Tchitchibabine est une méthode spécifique pour synthétiser des aldéhydes à partir d'organomagnésiens et d'orthoformiate d'éthyle.

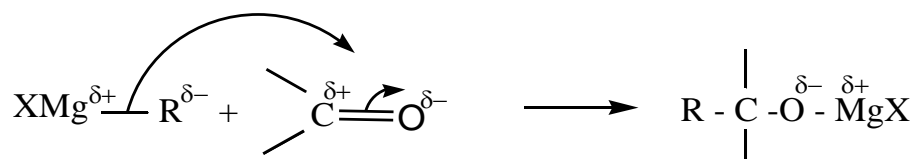


Dans cette réaction, l'organomagnésien réagit avec l'orthoformiate d'éthyle pour former un aldéhyde (R-CHO) et un éthoxyde de magnésium (Mg(OC₂H₅)X).

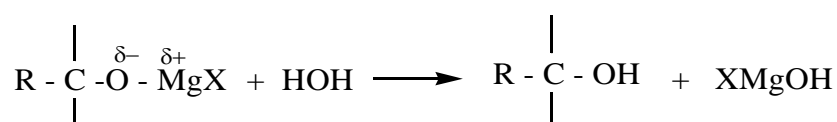
VI.7.3.3. Réactions d'addition nucléophile (AN)

Les organomagnésiens sont également très réactifs dans les réactions d'addition nucléophile (AN). Voici quelques exemples de ces réactions :

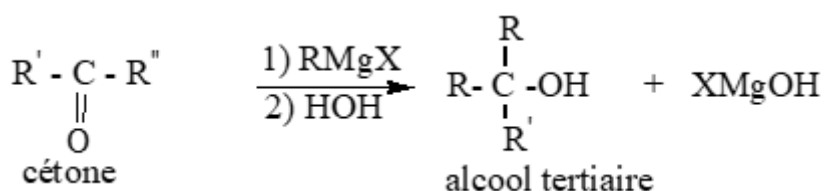
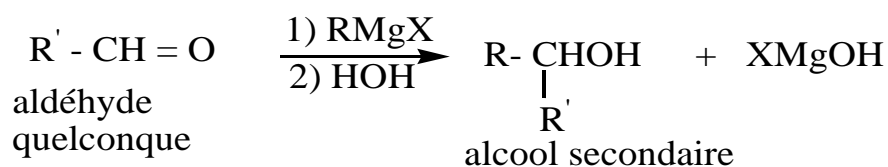
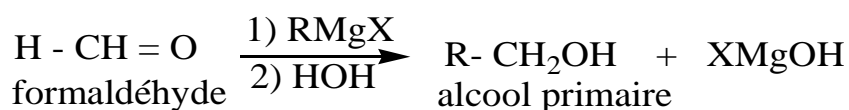
a) Addition aux aldéhydes, cétones et dioxyde de carbone aldéhydes et cétones

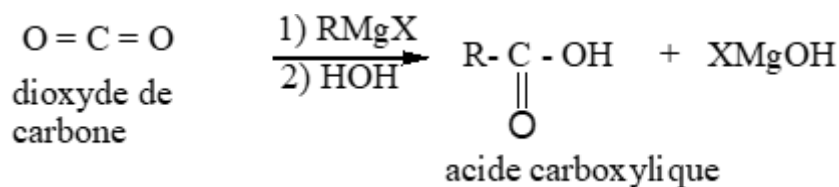


Il se forme un alcoolate de magnésium dont l'hydrolyse donne naissance à un produit oxygéné:



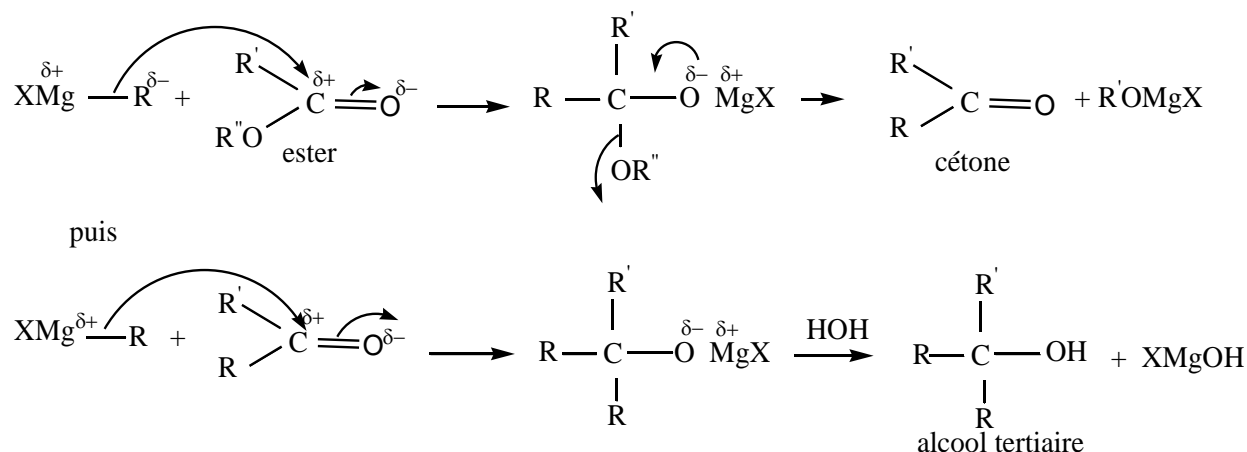
Exemples:



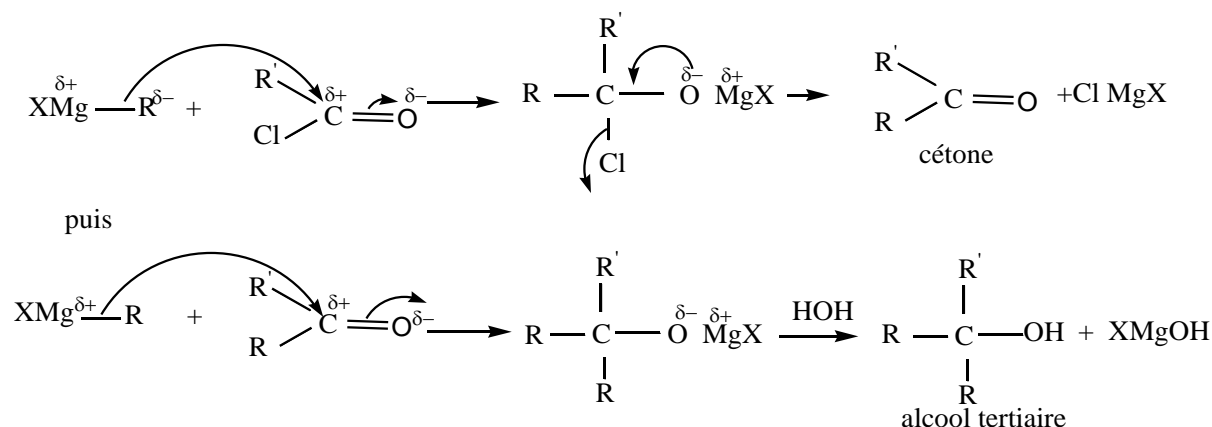


b) Addition aux esters et chlorures d'acides

Les **esters**, R–COOR' réagissent initialement *via* leur groupe carbonyle, de la même manière que les aldéhydes ou les cétones. Cependant, cette première étape d'addition est rapidement suivie d'une seconde étape, où une molécule d'alcoolate de magnésium (ROMgX) s'élimine spontanément, conduisant à la formation d'une cétone. Cette cétone réagit ensuite avec l'organomagnésien, produisant finalement un alcool tertiaire au cours de la troisième étape :

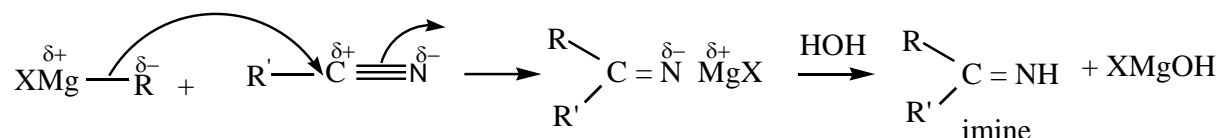


Les **chlorures d'acides** (RCOCl) et les **anhydrides d'acides** (RCO-O-CO-R) réagissent de manière similaire aux esters. Dans ces réactions, les groupes Cl et RCO jouent un rôle équivalent à celui du groupe R''O dans les esters. Par conséquent, une cétone se forme initialement par un mécanisme d'addition-élimination, comme détaillée ci-dessous :

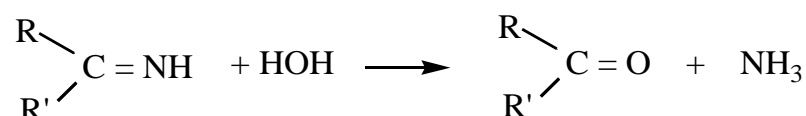


c) Addition aux nitriles

La réaction entre un organomagnésien et un nitrile ($R - C \equiv N$) commence par l'addition de l'organomagnésien sur la triple liaison du nitrile. Cette étape est similaire à l'addition sur un groupe carbonyle ($C = O$). Après hydrolyse, cette réaction initiale conduit à la formation d'une *imine*, dont le schéma est identique à celui de l'addition sur le groupe:

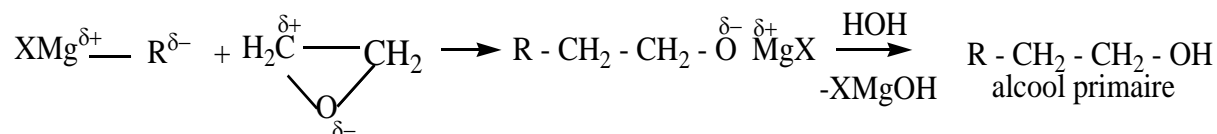


Ensuite l'imine s'hydrolyse facilement en *cétone* :

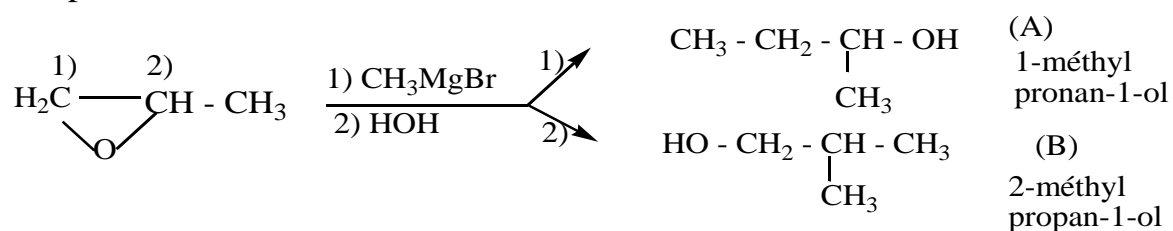


d) Addition aux époxydes

L'ouverture d'un cycle époxyde se fait facilement par rupture de la liaison C-O. Cette rupture peut être déclenchée par une attaque nucléophile sur l'un des carbones de l'époxyde. Pour l'oxyde d'éthylène, l'ouverture se fait selon le schéma :



Lorsque l'on considère d'autres époxydes, surtout si la molécule est dissymétrique, la question de l'orientation de la réaction se pose. Par exemple, le 1,2-époxypropane peut réagir avec le bromure de méthylmagnésium pour former deux produits distincts :



La réaction est *régiosélective* et produit majoritairement l'alcool résultant de l'attaque sur C le moins encombré, c'est-à-dire le 1-méthylpropan-1-ol.

Chapitre VII. ALCOOLS

Un alcool est une substance organique dans laquelle un groupe hydroxyle (OH) est attaché à un C_{sp^3} , avec la formule générale $R - OH$.

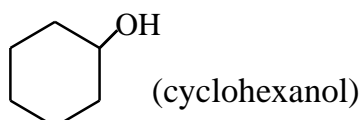
VII.1. Classification

- Selon le nombre de groupes OH

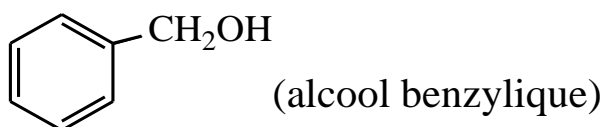
- Monoatomique, un seul groupe OH : - CH_3CH_2-OH (éthanol)
- Diatomique, deux groupes OH : - $HO - CH_2 - CH_2 - OH$ (éthylèneglycol)
- Triatomique, trois groupes OH : - $HO - CH_2 - CH(OH) - CH_2 - OH$ (glycérine ou glycérol)

- Selon le caractère du radical

- Alcool saturé: contient les liaisons simples: $CH_3CH_2CH_2-OH$ (propan-1-ol)



- Alcool insaturé: contient des liaisons doubles et triples : $CH_2 = CH - OH$ (alcool vinylique ou éno) ; $CH_2 = CH - CH_2 - OH$ (alcool allylique); $CH \equiv C - CH_2 - OH$ (alcool propargylique)



- Selon la position du groupe OH

- *Alcools primaires*: Le groupe OH est attaché à un carbone lié à deux hydrogènes.
- *Alcools secondaires*: Le groupe OH est attaché à un carbone lié à un hydrogène.
- *Alcools tertiaires* : Le groupe OH est attaché à un carbone qui n'est lié à aucun hydrogène.

CH_3OH
alcool nulnaire

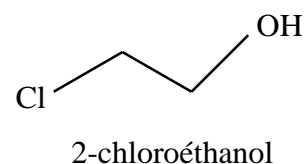
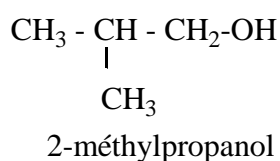
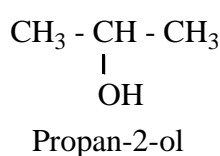
$R_1 - CH_2 - OH$
alcools primaires

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

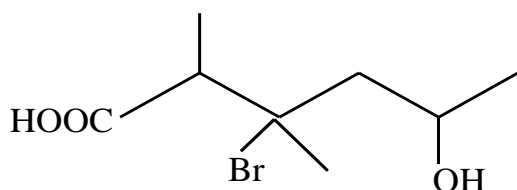
$R_1 - \overset{\substack{R_3 \\ |}}{\underset{\substack{| \\ R_2}}{C}} - OH$
alcools tertiaires

VII.2. Nomenclature

Pour nommer un alcool, on sélectionne la chaîne carbonée principale qui contient le groupe hydroxyle (OH). Si le groupe OH est la fonction prioritaire, on l'utilise la terminaison **-ol** et on numérote de manière à ce que le groupe OH ait le plus petit numéro possible. Le groupe hydroxyle (OH) est prioritaire par rapport à un halogène.



Si le groupe hydroxyle (OH) n'est pas la fonction prioritaire, on le désigne par le préfixe « **hydroxy** ». Les groupes carboxyle (-CO₂H) et carbonyle (-C=O) sont respectivement prioritaires sur le groupe OH :

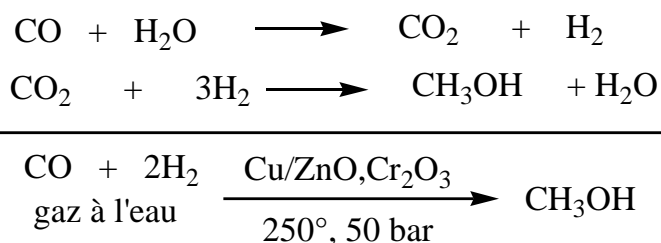


acide 3-bromo-5-hydroxy-2,3-diméthylhexanoïque

VII.3. Préparation

VII.3.1. Préparation du méthanol

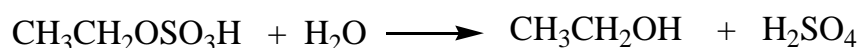
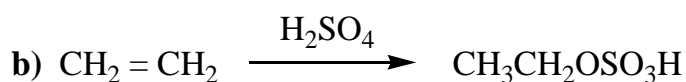
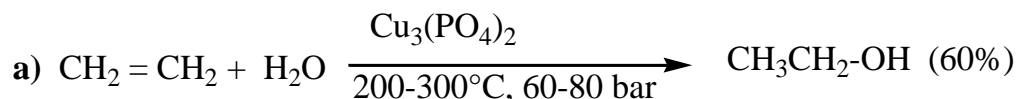
Dans l'industrie, l'alcool produit en plus grande qualité est le **méthanol**, également connu sous le nom d'**esprit de bois**. On le fabrique par la réaction du gaz à l'eau, également appelée **réaction de Dussan**



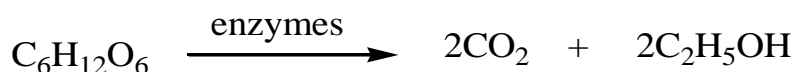
VII.3.2. Principales méthodes d'obtention de l'éthanol (esprit de vin)

a) Hydratation de l'éthylène

L'éthanol peut être synthétisé industriellement en hydratant de l'éthylène. Cette réaction nécessite la présence d'un acide comme le catalyseur. Le procédé est réalisé à haute température et haute pression.



b) Fermentation des sucres est méthode traditionnelle la plus courante pour obtenir de l'éthanol consiste à fermenter des sucres naturels présents dans des matières premières telles que les céréales (maïs, blé) ou les fruits (raisins, pommes de terre et d'autres produits contenant les glucides). Les levures (enzymes) sont utilisées pour convertir les sucres en éthanol et en dioxyde de carbone.



c) Gazéification de la Biomasse

La biomasse (résidus agricoles, bois, etc.) peut être convertie en gaz de synthèse (syngas) par gazéification. Le syngas est ensuite transformé en éthanol par diverses réactions chimiques. Ce procédé est plus complexe mais permet de valoriser des déchets organiques.

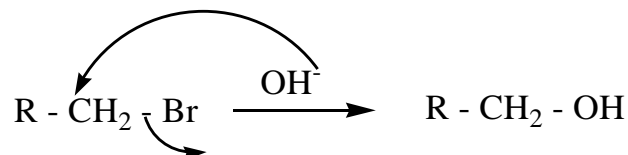
d) Hydrolyse de Cellulose

Les matières premières riches en cellulose, comme les déchets de bois, peuvent être hydrolysées pour libérer des sucres fermentescibles. Les sucres sont ensuite fermentés pour produire de l'éthanol.

Ces méthodes permettent de produire de l'éthanol à des fins diverses, allant de la consommation humaine sous forme de boissons alcoolisées à l'utilisation industrielle comme solvant ou carburant.

VII.3.3. La synthèse des alcools à partir d'un dérivé halogéné par SN.

Dans cette méthode, le nucléophile (le groupe entrant) est le groupe hydroxyle (OH), tandis que le nucléofuge (le groupe sortant) est un halogène, tel que le brome (Br). La réaction suit le mécanisme de substitution nucléophile (SN) (voir le chapitre *Halogénures d'alkyle*), où le OH remplace le Br sur le carbone :

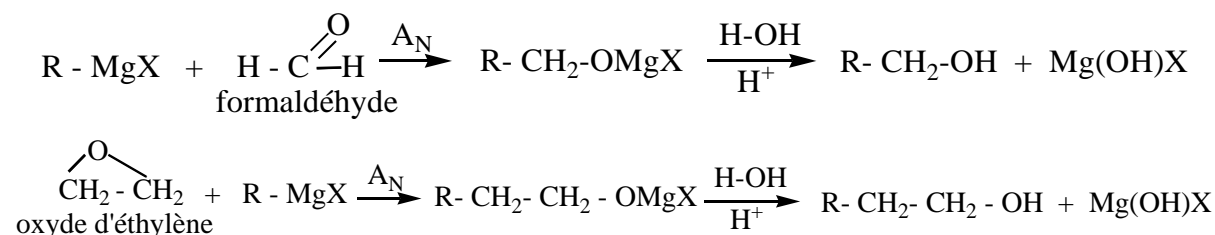


VII.3.4. Synthèse des alcools à partir des réactifs de Grignard

Les réactifs de Grignard sont des composés organomagnésiens de formule générale R-MgX, où R est un groupe alkyle ou aryle et X est un halogène.

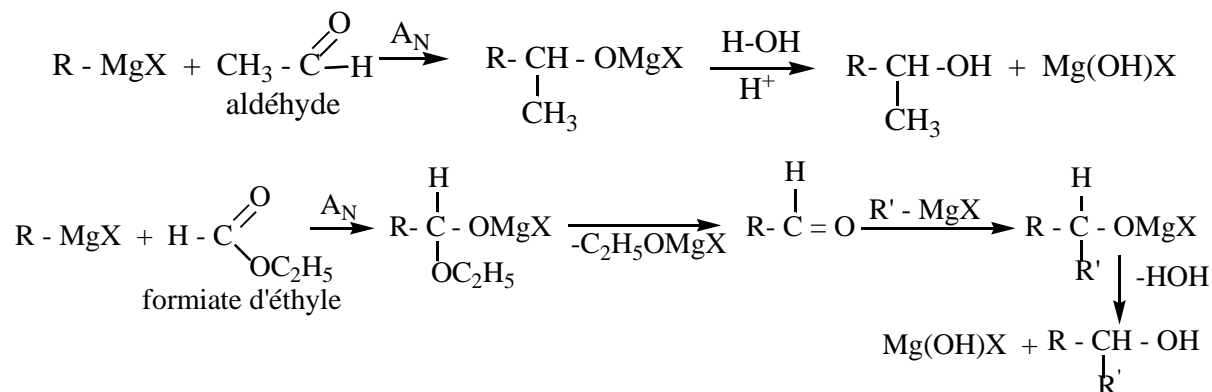
a) Alcools primaires

Pour synthétiser des alcools primaires, on peut faire réagir un réactif de Grignard avec un formaldéhyde ou l'oxyde d'éthylène. La réaction produit un alcool primaire après hydrolyse :



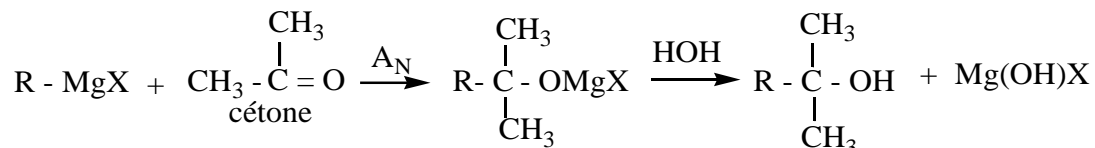
b) Alcools secondaires

Pour synthétiser des alcools secondaires, un réactif de Grignard peut réagir avec un aldéhyde ou un formiate d'éthyle. La réaction produit un alcool secondaire après hydrolyse :



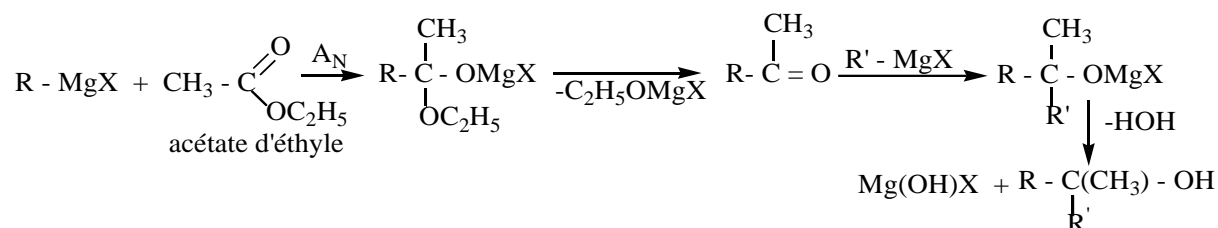
c) Alcools tertiaires

Lorsqu'un réactif de Grignard réagit avec une cétone, il se produit une addition nucléophile suivie d'une hydrolyse, ce qui conduit à la formation d'un **alcool tertiaire**.



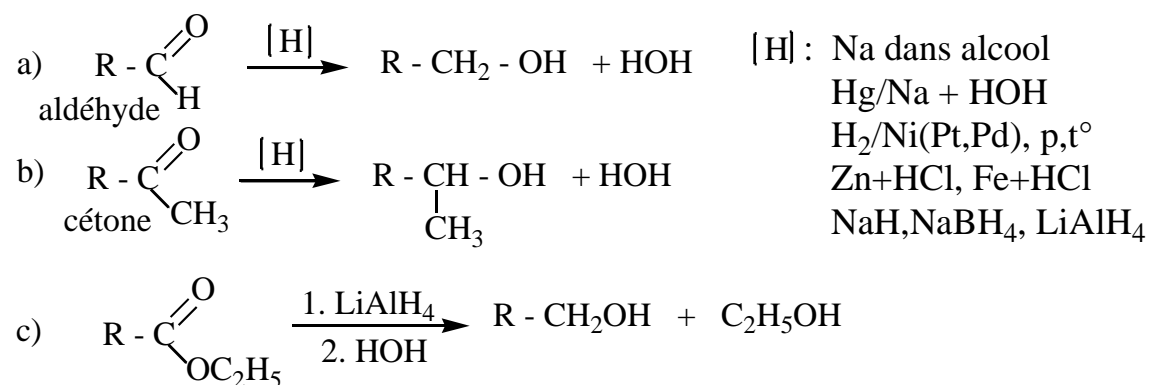
Les réactifs de Grignard réagissent de manière caractéristique avec divers dérivés d'acide carboxylique. Les principaux dérivés d'acide carboxylique comprennent les chlorures d'acyle, les anhydrides d'acides, les esters et les amides.

Le réactif de Grignard attaque un carbone électrophile de l'ester (du groupe anhydride ou du chlorure d'acyle) menant à la formation d'une **cétone intermédiaire** par addition-élimination. La cétone réagit ensuite avec une deuxième molécule de réactif de Grignard pour former un **alcool tertiaire** :



VII.3.5. Réduction des dérivés carbonylés

La réduction des dérivés carbonylés est une méthode couramment utilisée en chimie organique pour synthétiser des alcools. La réduction des aldéhydes donne des alcools primaires, celle des cétones produit des alcools secondaires, et la réduction des acides carboxyliques ainsi que de leurs dérivés aboutit à des alcools primaires :



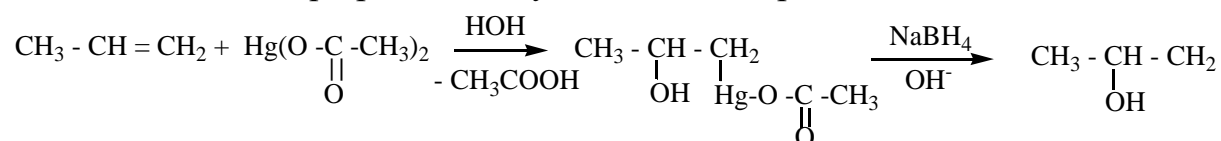
(Voir chapitre « Dérivés carbonylés »).

VII.3.6. Oxydation d'alcènes

Les alcènes peuvent être oxydés par diverses méthodes pour introduire des groupes fonctionnels, et parmi les méthodes courantes, on trouve l'oxymercuration et l'hydroboration.

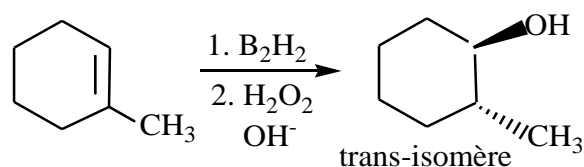
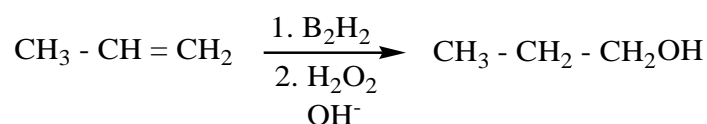
a) Oxymercuration

C'est une méthode qui permet d'oxyder les alcènes pour former des alcools :



b) Hydroboration

L'hydroboration est une autre méthode d'oxydation des alcènes pour former des alcools :



Ces deux méthodes sont très utiles en chimie organique pour la synthèse d'alcools à partir d'alcènes, chacune offrant une **régiosélectivité** et des conditions de réaction spécifiques. (*Voir le chapitre « Alcènes »*).

VII.4. Propriétés physiques, liaison hydrogène

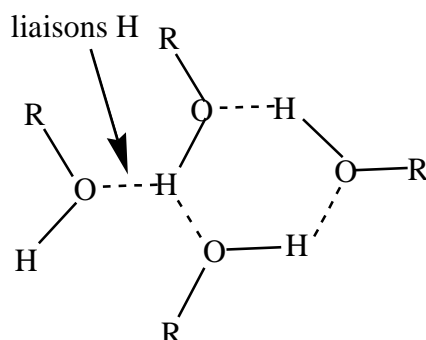
Les caractéristiques physiques des liaisons C–H et C–O montrent qu'elles sont polaires, donc réactives.

Caractéristiques des liaisons :

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

Les énergies d'ionisation des alcools indiquent qu'ils sont plus réactifs que de l'eau : $I_{\text{eV}}^1(\text{HOH})=12,6$; $I_{\text{eV}}^1(\text{CH}_3\text{OH})=10,8$; $I_{\text{eV}}^1(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=10,5$.

Les alcools ont des T_{eb} plus élevées que les alcanes correspondants. Pourquoi? Toute l'explication réside dans la présence des **liaisons hydrogènes**.

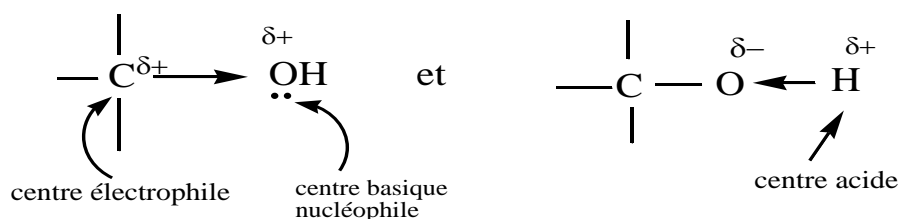


Pour que l'ébullition se produise, il faut fournir l'énergie nécessaire pour que le composé passe de l'état liquide à l'état gazeux. Cependant, il faut également tenir compte de l'énergie nécessaire pour rompre les liaisons hydrogènes, dont l'énergie est de 5 à 6 kcal/mol (beaucoup moins que pour une liaison covalente O-H qui est de 104 kcal/mol). Dans les alcanes, halogénoalcanes, ainsi que dans les éthers, ces liaisons n'existent pas, d'où des points d'ébullition plus bas. Ici les liaisons hydrogène sont représentées par des lignes pointillées.

Les premiers termes des alcools sont solubles dans l'eau, grâce à l'établissement de liaisons hydrogènes mixtes entre les groupes OH des molécules d'alcool et l'hydrogène de l'eau. Cependant, cette solubilité diminue 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* :



Par conséquent :

- 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 l'oxygène, puis subir la rupture de liaison C-O ;

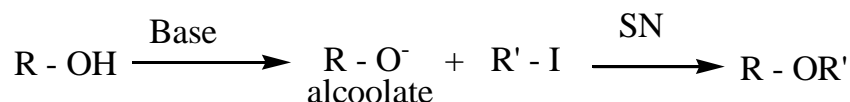
- Avec les nucléophiles (**Nu⁻**) ou des bases (**B⁻**), ils peuvent réagir de manière similaire aux halogénures d'alkyle, suivant les mêmes mécanismes de réactions SN1, SN2, E1 et E2.

VII.5.1. Propriétés acido-basiques des alcools

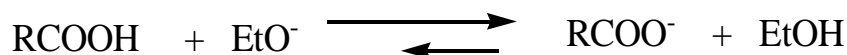
Les alcools sont des composés amphotères, ce qui signifie qu'ils peuvent agir à la fois comme un acide et comme une base. Selon les conditions, les alcools peuvent réagir de différentes manières

- **Réaction avec les bases**

Dans le cas de la déprotonation, l'alcool se transforme en sa base conjuguée, appelée alcoolate (RO⁻), qui peut jouer le rôle de nucléophile (Nu⁻) dans des réactions de substitution nucléophile (SN):



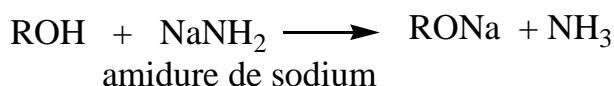
L'alcoolate peut également agir comme une base forte pour déprotoner divers composés organiques :



Les réactions entre les alcools et NaOH en solution aqueuse sont généralement incomplètes, car l'alcoolate (RO⁻) formé est une base plus forte que l'ion hydroxyle (OH⁻):



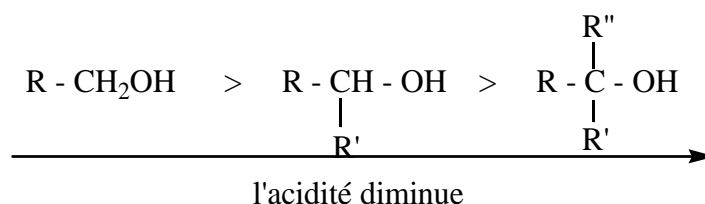
Pour obtenir des alcoolates de manière plus efficace, il est nécessaire d'utiliser des bases plus fortes que l'alcoolate lui-même, telles que l'amidure de sodium (NaNH₂).



Les alcoolates peuvent également être produits par action d'un métal comme le sodium (Na) ou le potassium (K) sur un alcool.



La réaction des alcools avec **Na** sert de test de leur acidité donc de leur classification. Plus le volume de H₂ dégagé est important plus la réaction est rapide et plus l'alcool est acide.



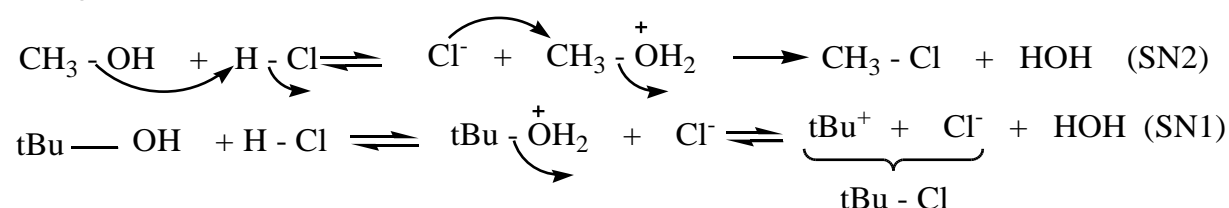
L'acidité des alcools dépend la polarisation de la liaison O–H et de la stabilité de l'alkoxy-anion ou alcoolate (RO⁻) (base conjugué).

• Réaction avec des acides

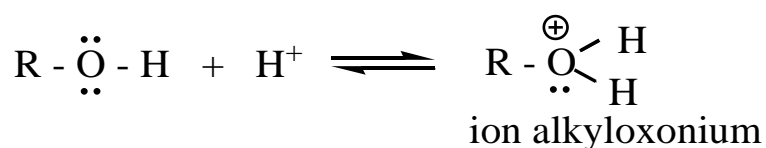
Les réactions des alcools avec des acides correspondent généralement à des réactions de substitution :



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



En milieu acide, l'alcool est protoné pour former un ion alkyloxonium (R-OH₂⁺). Cet ion alkyloxonium peut ensuite perdre une molécule d'eau pour former un carbocation. Le carbocation ainsi formé peut subir un réarrangement pour atteindre la structure la plus stable.



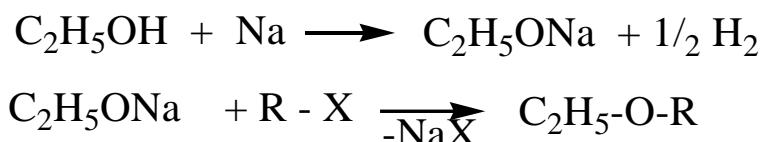
Le pK_a de l'alcool (ROH) est d'environ 2, ce qui signifie que l'alcool est une base faible et que son acide conjugué, l'ion **alkyloxonium** (R-OH₂⁺), est un **acide fort**.

VII.5.2. Caractère nucléophile des alcools

Les alcools agissent comme des nucléophiles (Nu⁻) et réagissent avec des atomes de carbone électrophiles dans les dérivés carbonyles (1) ou les dérivés d'acides carboxyliques (2) pour former des liaisons C-O.

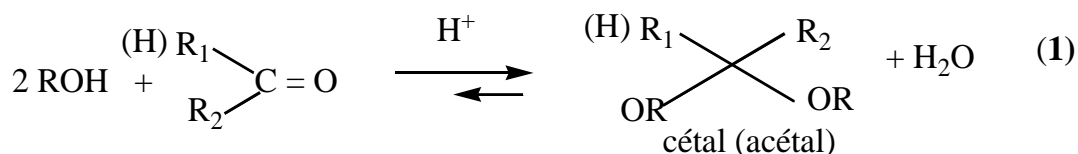
VII.5.2.1. Réaction de Williamson

La réaction de Williamson est une méthode de synthèse permettant de préparer des éthers oxydes *via* des réactions de substitution nucléophile (SN). C'est une O-alkylation. En général, le mécanisme de cette réaction est une SN₂. Pour déprotoner l'alcool, on peut utiliser un métal alcalin (comme le sodium, Na) ou une base forte.



VII.5.2.2. Acétalisation, cétalisation

Les processus d'acétalisation et de cétalisation concernent la formation d'acétals et de cétales respectivement à partir de composés carbonylés (comme les aldéhydes et les cétones) et d'alcools.

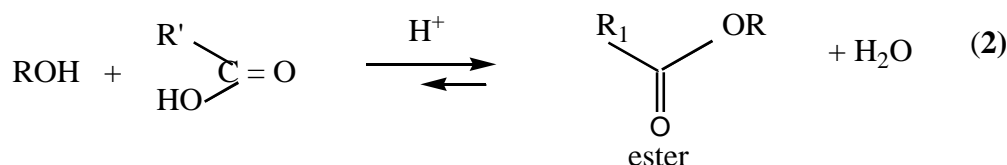


Le mécanisme spécifique de ces réactions est détaillé dans le chapitre sur les composés carbonylés.

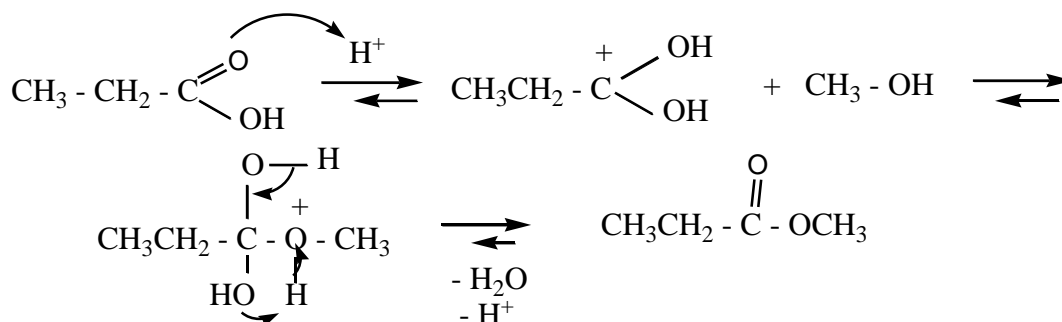
VII.5.2.3. Estérification

❖ Partielle

L'estérification partielle implique la formation d'esters à partir d'acides carboxyliques et d'alcools en présence d'un catalyseur acide. La réaction est généralement équilibrée, et il est possible d'obtenir une conversion partielle en fonction des conditions de réaction.

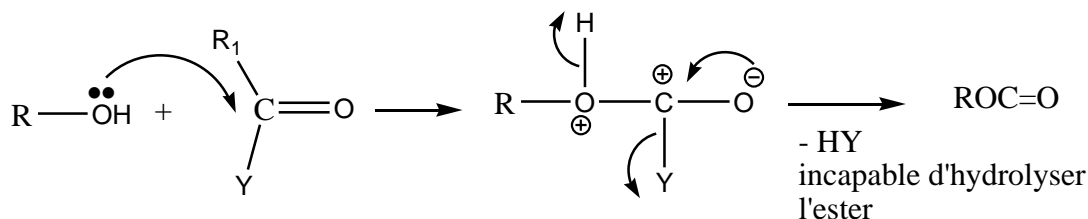


Mécanisme :



❖ Totale

L'estérification totale vise à obtenir une conversion complète des réactifs en produit ester. Cela peut être réalisé en utilisant un excès de l'un des réactifs (souvent l'alcool) ou en retirant l'eau formée lors de la réaction pour déplacer l'équilibre vers la formation de l'ester. Cette réaction est également catalysée par un acide.

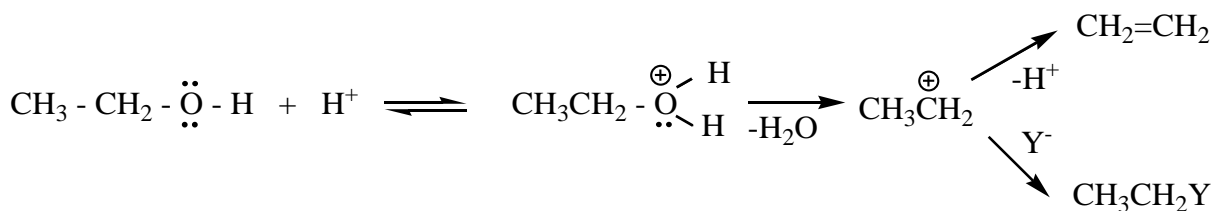


Y = Halogènes (Halogénures d'acides)

= OCOR₂ (anhydrides d'acide)

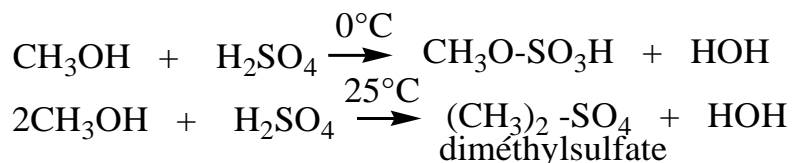
VII.5.3. Caractère basique des alcools

Les alcools possèdent des propriétés basiques et peuvent être protonés. Après la protonation, ils peuvent se déshydrater pour former un carbocation. Ce carbocation peut alors évoluer de deux manières : par élimination (**E**) pour former un alcène ou par substitution nucléophile (**SN**) pour former un dérivé substitué.



VII.5.3.1. Obtention d'éthers des acides minéraux

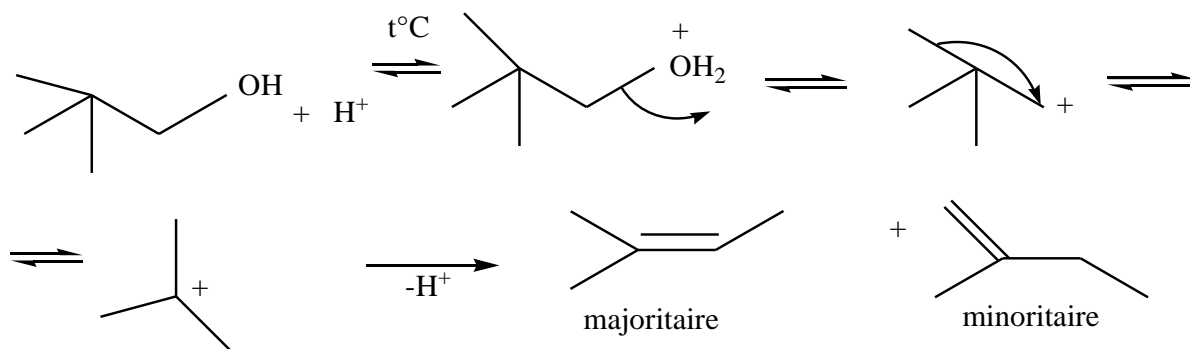
Les éthers d'acides minéraux peuvent être obtenus à partir des alcools par des réactions spécifiques, souvent impliquant des agents déshydratants forts ou des conditions acides.



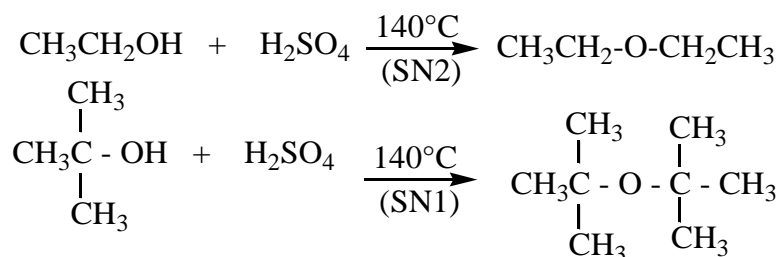
VII.5.3.2. Déshydratation des alcools : Elimination

a). Un alcool peut être facilement déshydraté en présence d'acide (H_2SO_4 à 170°C , H_3PO_4 à 160°C ; AlCl_3 , 400°C). Si l'alcool est tertiaire ou secondaire, la déshydratation se fait par un mécanisme E1, où il y a formation d'un carbocation intermédiaire, qui peut se réarranger pour former l'alcène le plus stable.

Si l'alcool est primaire, la déshydratation se fait par un mécanisme E2. Si plusieurs alcènes peuvent être formés, la déshydratation est **régiosélective** et suit la **règle de Zaitsev** : l'alcène le plus substitué est majoritairement formé. La formation d'alcène par déshydratation est un processus *intramoléculaire*.

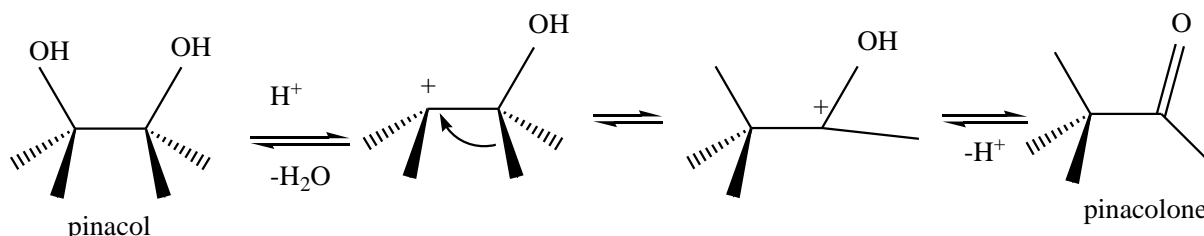


Dans certaines conditions (AlCl_3 , 250°C ou H_2SO_4 , 140°C) deux molécules d'alcools peuvent se déshydrater afin de former une fonction éther (SN). Ce processus est appelé déshydratation *intermoléculaire*.



b). Cas des diols vicinaux : transposition pinacolique

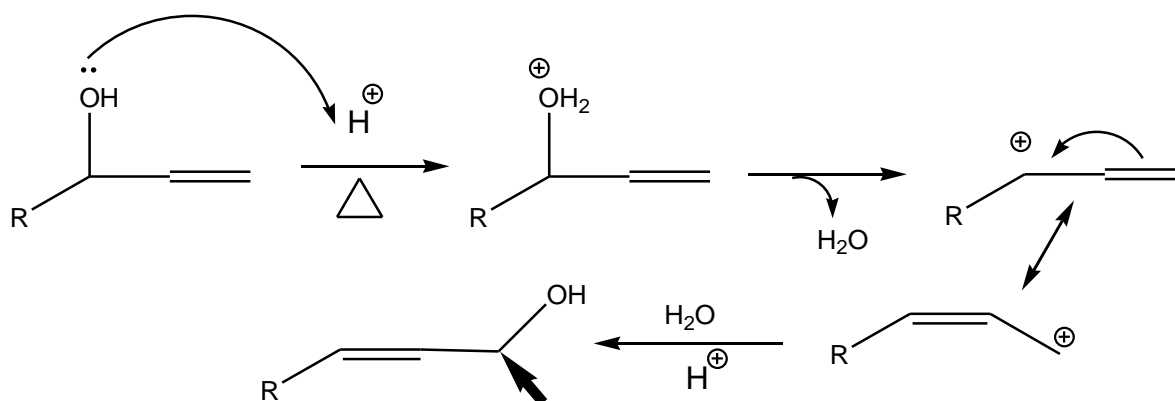
Lorsque les diols vicinaux sont déshydratés, un carbocation se forme et se réarrange pour devenir le plus stable possible. L'ordre de migration des groupements est généralement : $-\text{Ph} > -\text{R} > -\text{H}$. Le groupe phényle migre facilement, et en général, le substituant le plus volumineux migre pour former le carbocation le plus stable.



Cette réaction a été observée pour la première fois sur un pinacol par Fittig en 1860.

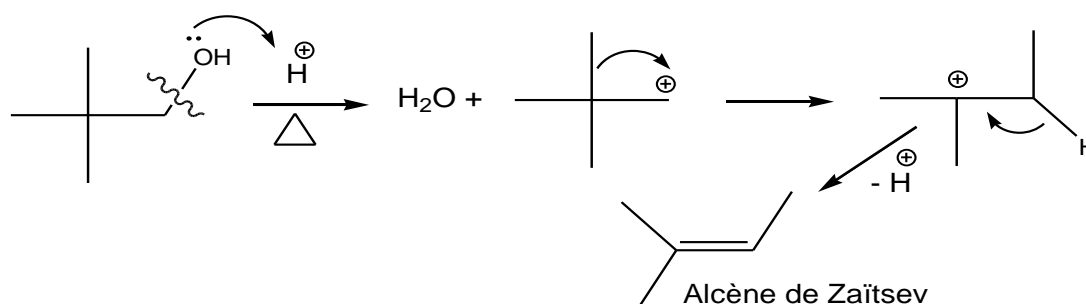
c). Cas des alcools allyliques : transposition allylique

Les alcools allyliques subissent des réarrangements particuliers lors de la déshydratation.



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

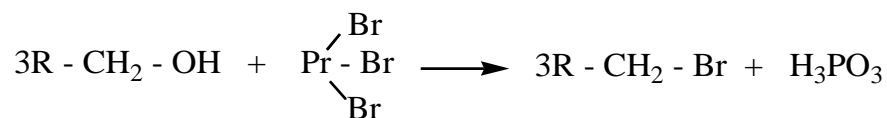
L'alcool néopentylique peut subir un réarrangement selon le mécanisme de Wagner-Meerwein lors de la déshydratation pour former des produits plus stables.



VII.5.3.3. Halogénéation des alcools : Substitution

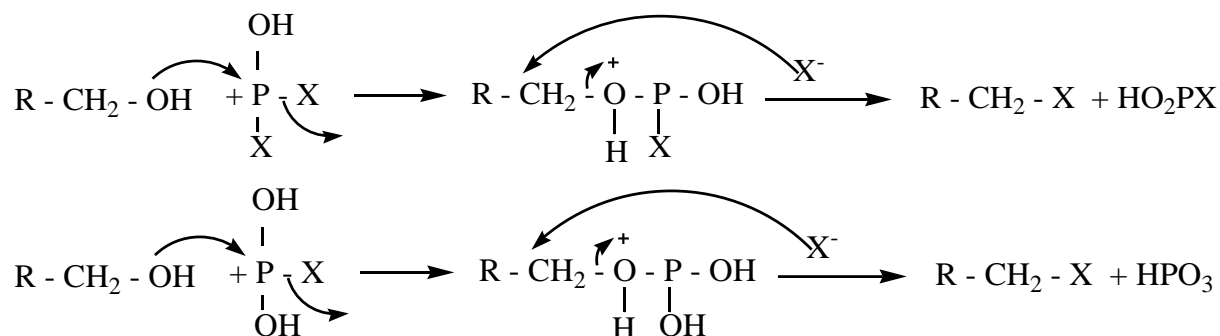
L'halogénéation des alcools permet de remplacer le groupe hydroxyle (OH) par un halogène (Cl, Br, I, F). Les agents d'halogénéation (halogénants) couramment utilisés sont : PCl_3 , POCl_3 , PCl_5 , SOCl_2 (*agents de chloration*) et PBr_3 (*agent de bromation*).

a) Halogénéation d'alcools par trihalogénure de phosphore



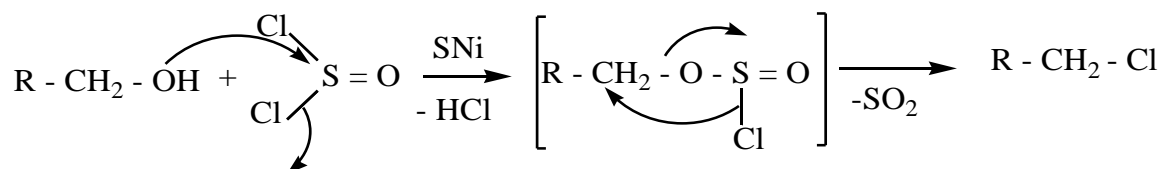
Mécanisme d'halogénéation par PX_3 , se déroule en deux étapes. L'alcool réagit avec le trihalogénure de phosphore (PX_3) pour former un intermédiaire. Dans la seconde étape, l'ion halogénure (X^-) formé au cours de la première étape agit comme un nucléophile (Nu^-), aidé par HOPX_2 , un excellent groupe partant.

HOPX_2 réagit à son tour avec la deuxième molécule d'alcool :



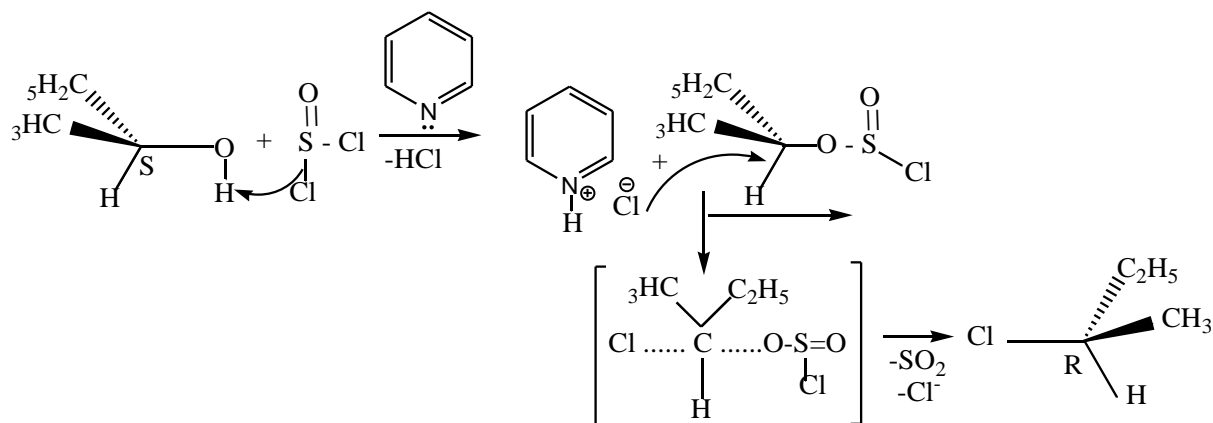
b) Chloration d'alcools par Chlorure de Tionyle

Lors de la chloration d'un alcool par le chlorure de tionyle (SOCl_2), le mécanisme se déroule en plusieurs étapes. La réaction commence par l'attaque nucléophile de l'alcool sur le chlorure de tionyle, suivie par la formation d'un intermédiaire et la libération de gaz (HCl et SO_2) :

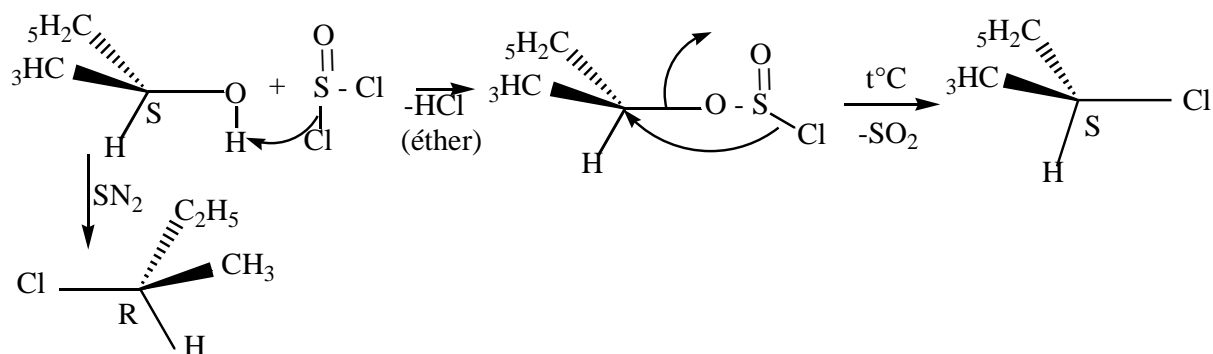


Cette réaction peut suivre deux types de mécanismes de substitution :

- **$\text{S}_{\text{N}}2$ classique**: Dans ce cas, si l'alcool possède un centre asymétrique, on observe une **inversion de configuration**. Il faut faire attention à l'ordre de priorité pour déterminer la configuration R ou S du produit. Cette réaction se déroule généralement selon un mécanisme $\text{S}_{\text{N}}2$ en présence de pyridine, entraînant une inversion de configuration de l'alcool :



- $\text{S}_{\text{N}}\text{i}$: Dans ce cas, on observe une **réétention de configuration**, ce qui signifie que la configuration stéréochimique de l'atome de carbone ne change pas.

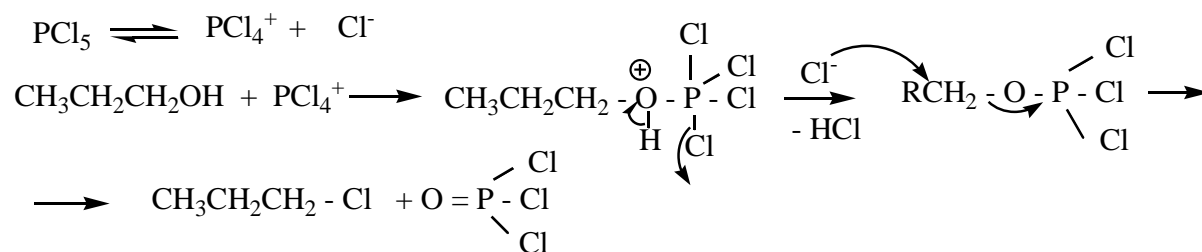


c) Halogénération d'alcools par un pentahalogénure de phosphore ($\text{S}_{\text{N}}2$)

Lors de l'halogénération des alcools par un pentahalogénure de phosphore (PX_5), le mécanisme suit un processus de substitution nucléophile bimoléculaire ($\text{S}_{\text{N}}2$).



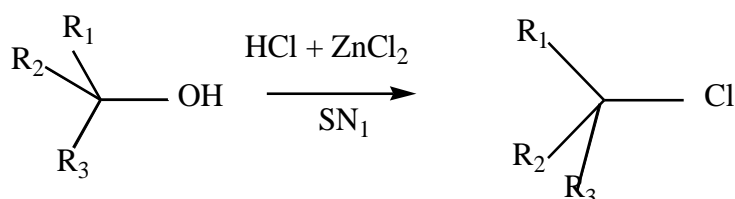
Mécanisme :



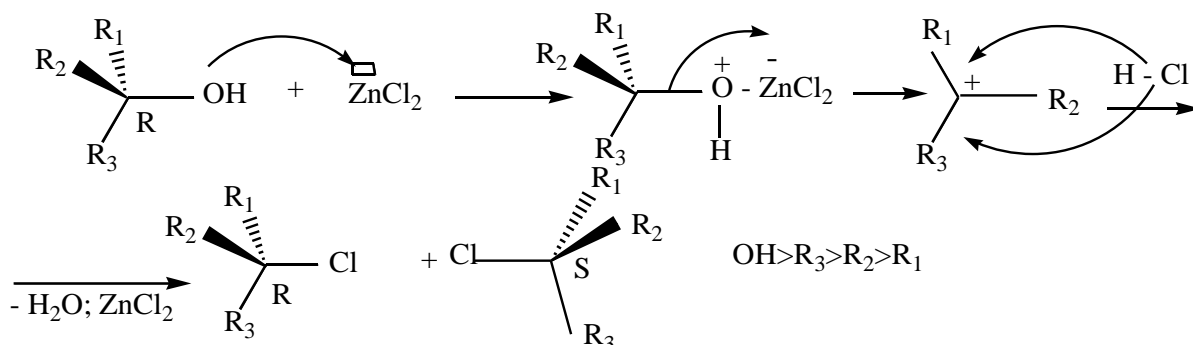
L'alcool ayant un centre asymétrique subit dans cette réaction une inversion de configuration.

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

Le test de Lucas est une réaction utilisée pour identifier la classe d'un alcool. L'alcool primaire ne réagit pas. L'alcool 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 immédiate d'un halogénure.



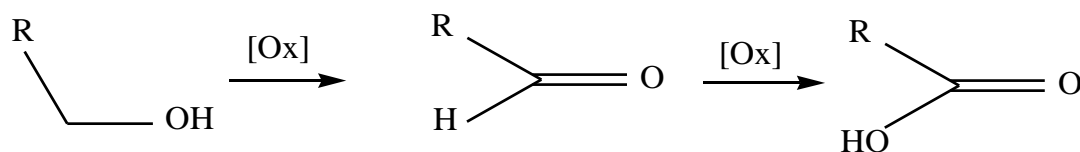
Mécanisme :



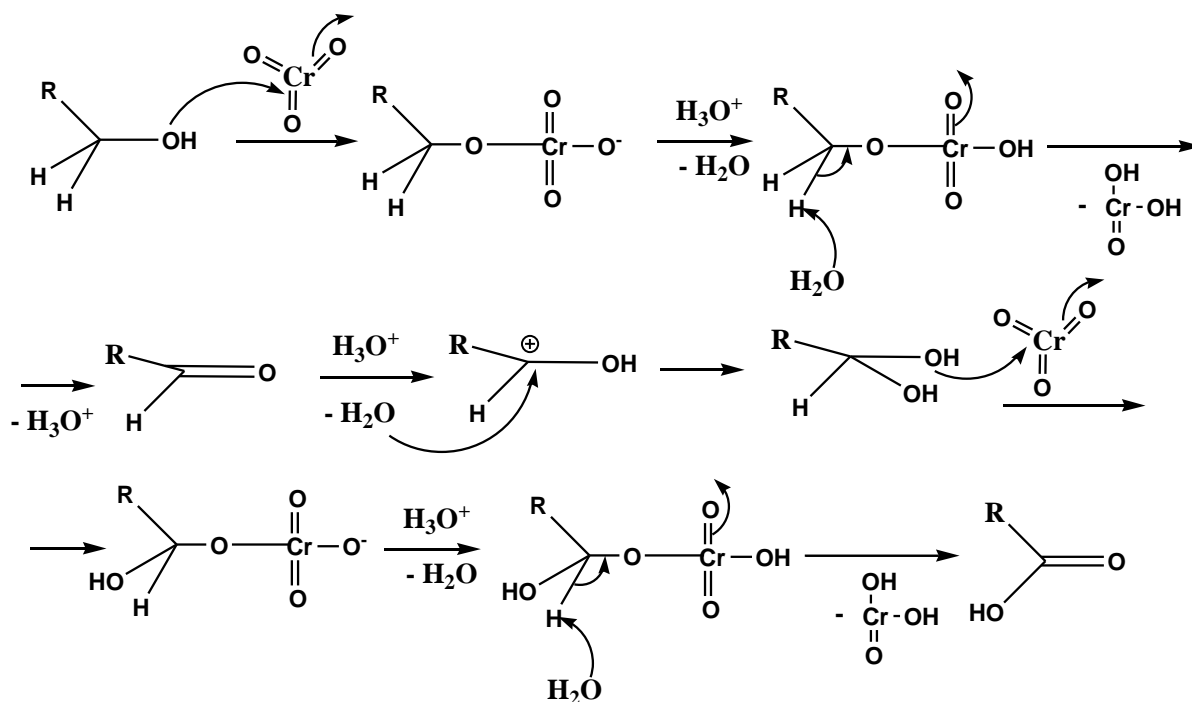
Ce test repose sur la différence de réactivité des différentes classes d'alcools avec le réactif de Lucas, permettant ainsi de les distinguer de manière simple et efficace.

VII.5.4. Oxydation des alcools

- **Les alcools primaires** s'oxydent en acide carboxylique *via* les aldéhydes sous les conditions **de Jones (CrO₃, H₂SO₄, Acétone)**.

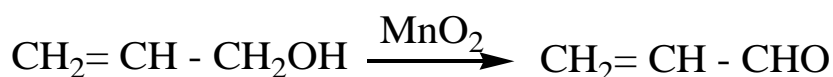


Mécanisme d'oxydation par le réactif de Jones :

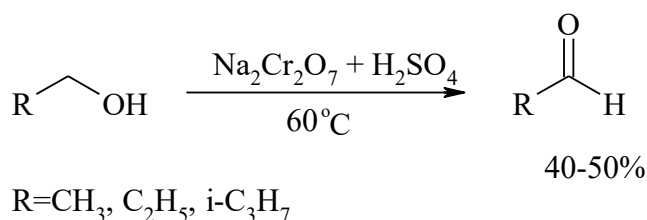


Pour éviter la formation d'acides carboxyliques, on utilise des conditions opératoires plus douces, telles que le réactif de Collins (CrO₃, Pyridine); H₂CrO₄ à température contrôlée; CrO₃ avec H₂SO₄ à 15-20°C et MnO₂ à 25°C.

✓ MnO₂ est un oxydant spécifique, il oxyde seulement la fonction OH allylique:

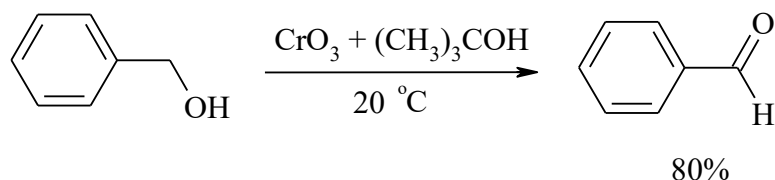


✓ Lors de l'oxydation des alcools primaires en aldéhydes avec du dichromate de sodium et d'acide sulfurique, l'aldéhyde formé peut être immédiatement éliminée par distillation, car sa température de l'ébullition est généralement plus basse que l'alcool initial.

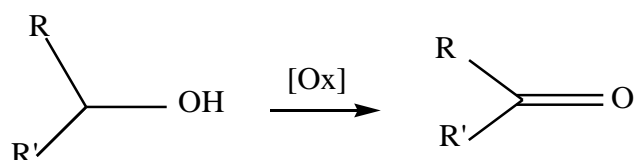


✓ Pour l'obtention des aldéhydes avec une température d'ébullition plus élevée, on utilise comme l'oxydant l'ester de tert-butyle de l'acide chromique (obtenu à partir de CrO_3 et de *tert*-butanol):

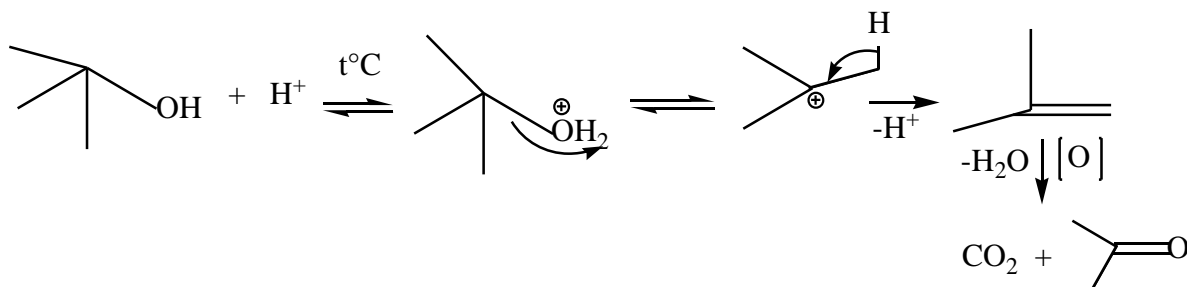
✓



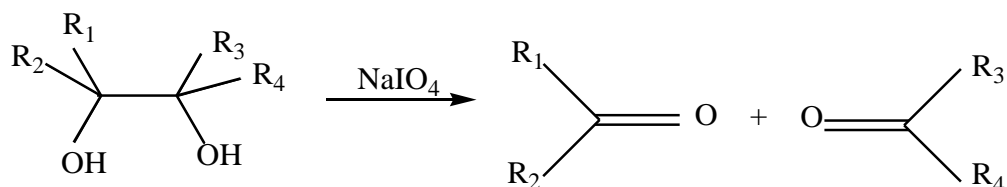
• Les **alcools secondaires** s'oxydent en cétones sous les conditions de Jones (CrO_3 , H_2SO_4 , acétone) et par des oxydants classiques tels que KMnO_4 (en milieu acide ou basique, à haute température) et $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ avec H_2SO_4 .



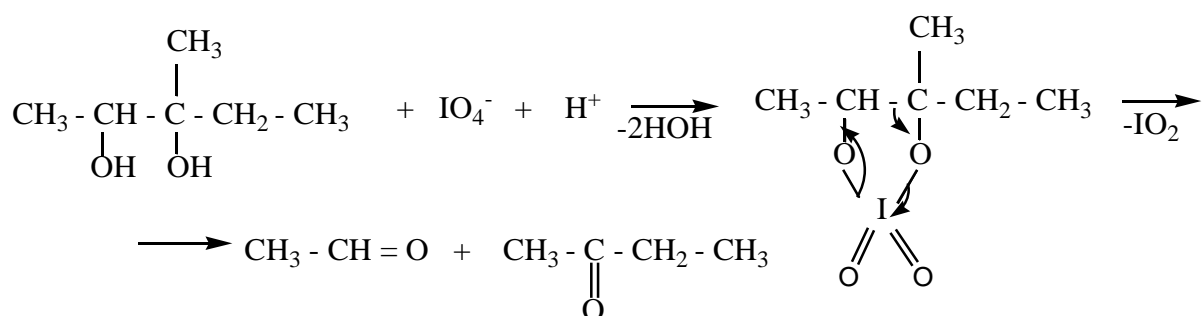
• Les **alcools tertiaires** ne s'oxydent pas directement, mais en milieu acide, ils se déshydratent pour former des alcènes, qui peuvent ensuite être oxydés.



• L'oxydation des **diols vicinaux** par le périodate de sodium (ou l'acide périodique) entraîne une coupure oxydante, rompant la liaison entre les deux fonctions OH pour former deux composés carbonylés (aldéhyde et/ou cétone) selon la nature des groupements R_1 , R_2 , R_3 , R_4 .

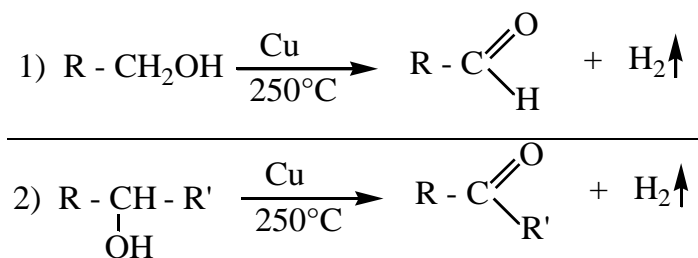


Mécanisme :



VII.5.4. Déshydrogénation des alcools

La déshydrogénation des alcools est une réaction chimique par laquelle un alcool perd deux atomes d'hydrogène pour former une cétone ou un aldéhyde, selon la structure de l'alcool. La déshydrogénation des alcools est souvent réalisée sous l'influence de catalyseurs tels que le cuivre ou des oxydes métalliques, et à haute température (environ 250°C).



Chapitre VIII. COMPOSES CARBONYLES

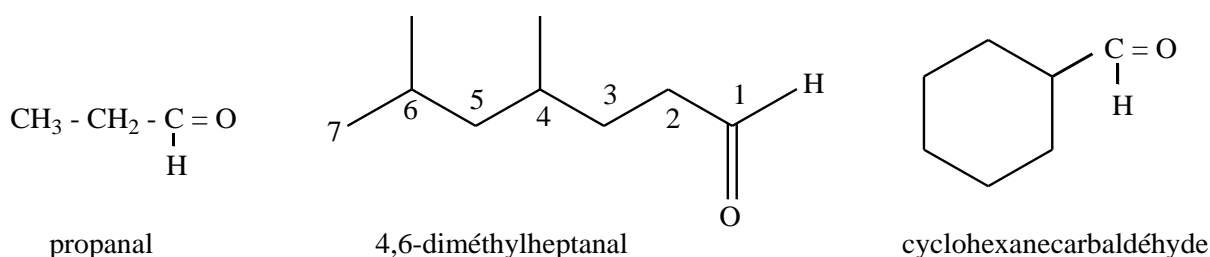
Les aldéhydes et les cétones, regroupés sous le terme de dérivés carbonylés, partagent le même groupe fonctionnel -C=O , appelé *groupe carbonyle ou oxo*.



VIII.1. Nomenclature

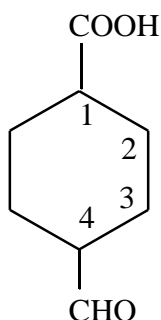
Pour nommer un *aldéhyde acyclique*, on ajoute la terminaison **-al** au nom de la chaîne carbonée principale. Le carbone du groupe CH=O est toujours numéroté 1.

- **Groupe principal** : Suffixe = **-al** ou **-carbaldéhyde**



Le suffixe **-al** est utilisé lorsque le carbone du groupe aldéhyde fait partie de la chaîne carbonée principale. Le suffixe **-carbaldéhyde** est utilisé lorsque ce carbone ne fait pas partie de la chaîne principale.

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



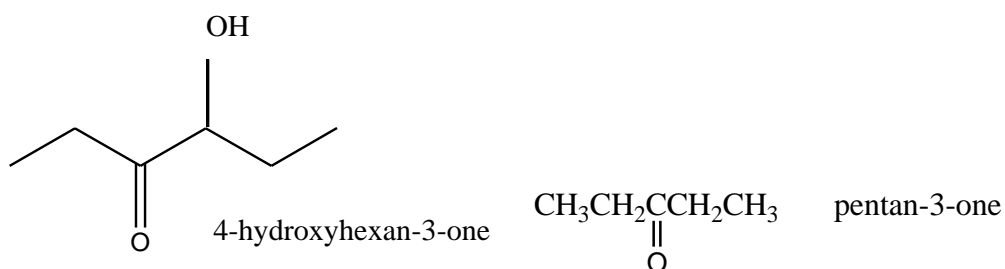
Groupe principal : acide carboxylique \Rightarrow acide ...carboxylique

Groupe secondaire : aldéhyde \Rightarrow formyl-

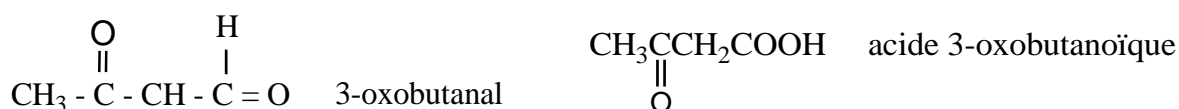
Groupe de base : cyclohexane

Acide 4-formylcyclohexanecarboxylique

Pour nommer une *cétone*, on ajoute la terminaison **-one**, précédée d'un indice de position, au nom de l'hydrocarbure correspondant. La chaîne principale est la plus longue contenant le groupe C=O .



Le préfixe **oxo** est utilisé lorsque le carbone du groupe cétone ne fait pas partie de la chaîne principale.

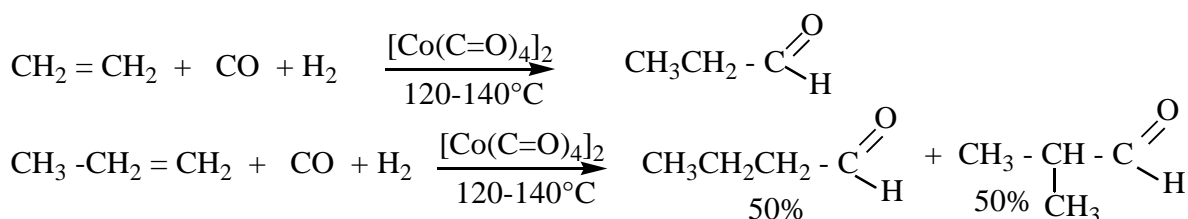


VIII.2. Préparation

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

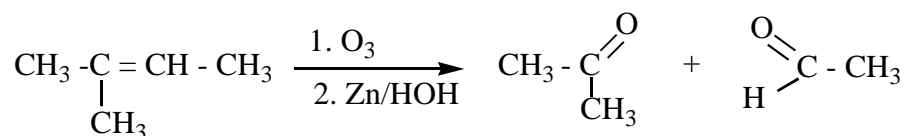
VIII.2.1. À partir des alcènes et du gaz à eau

Les alcènes réagissent avec le gaz à eau (un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène) pour former des aldéhydes ou des cétones par hydroformylation.



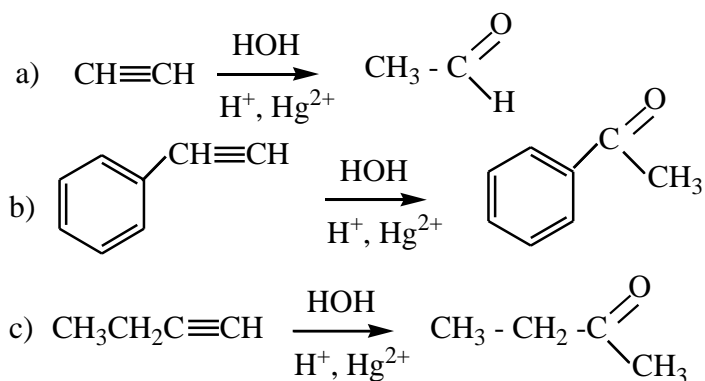
VIII.2.2. Ozonolyse (voir chap. Alcènes)

L'ozonolyse des alcènes implique la rupture de la double liaison par l'ozone, suivie d'une réduction, pour produire des aldéhydes ou des cétones.



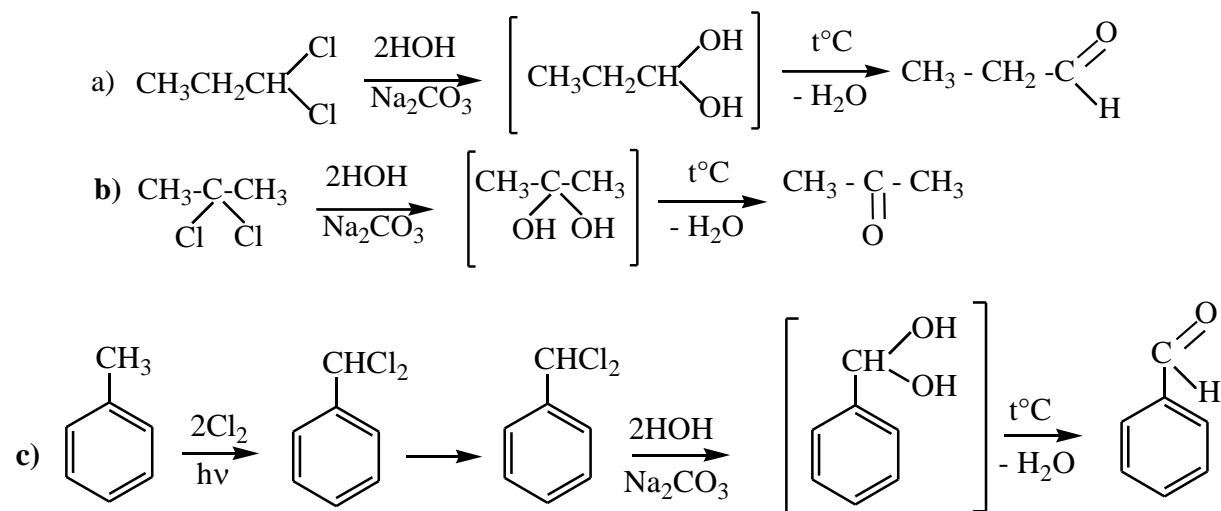
VIII.2.3. Hydratation d'un alcyne : réaction de Koutchérov (voir chap. Alcynes)

L'hydratation des alcynes en présence d'un catalyseur acide (souvent HgSO_4) conduit à la formation d'énols qui se réarrangent en cétones.



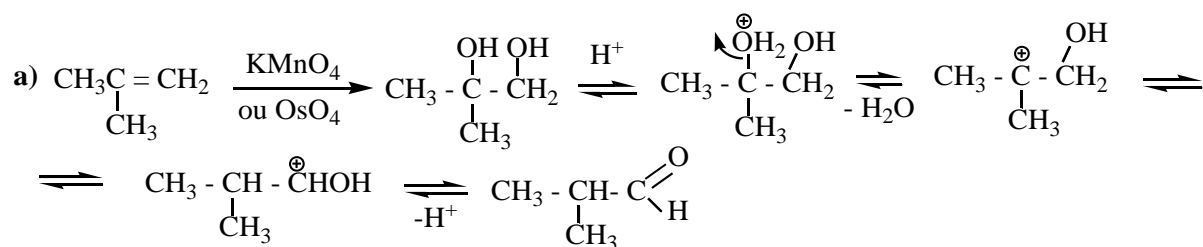
VIII.2.4. A partir des halogénoalcane géminés

Les halogénoalcane géminés (deux halogènes sur le même carbone) peuvent être hydrolysés pour former des aldéhydes ou des cétones.

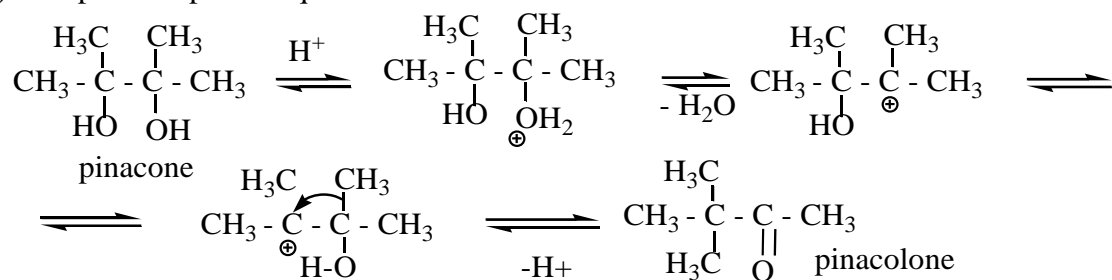


VIII.2.5. A partir des 1,2-diols

Les 1,2-diols peuvent être clivés par des agents oxydants comme le KMnO_4 dilué ou OsO_4 pour former des aldéhydes ou des cétones.

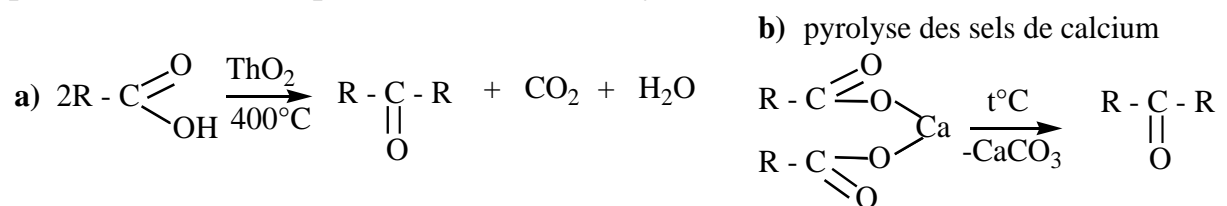


b) transposition pinacolique



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

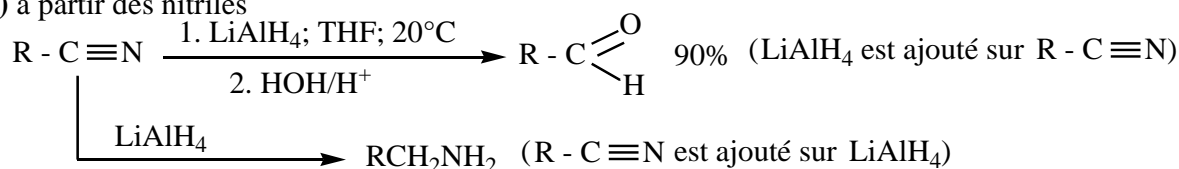
Les acides carboxyliques et leurs dérivés (comme les chlorures d'acyle) peuvent être réduits pour former des aldéhydes ou des cétones.



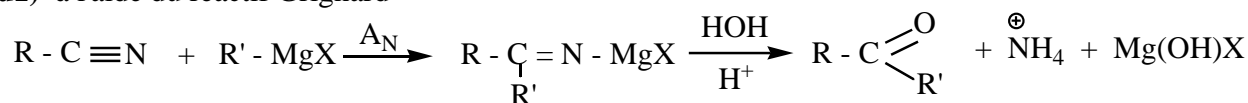
c) à partir des chlorures d'acide selon Rosenmund (1918)



d) à partir des nitriles

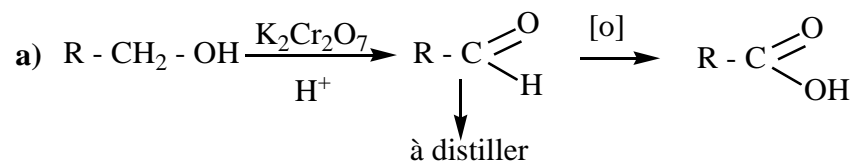


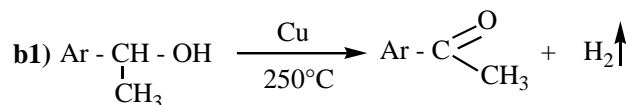
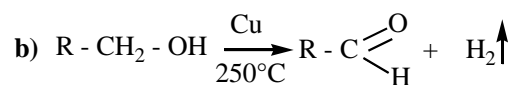
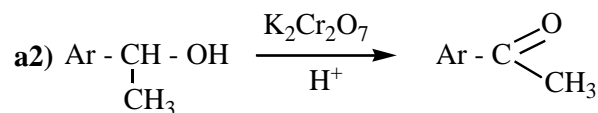
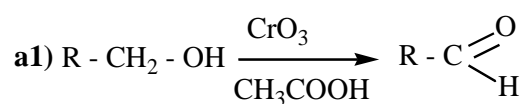
d1) à l'aide du réactif Grignard



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

Les alcools primaires peuvent être oxydés en aldéhydes, et les alcools secondaires en cétones, en utilisant des agents oxydants comme le dichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

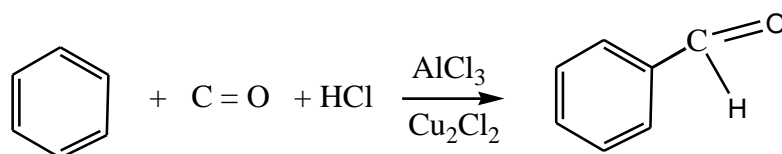




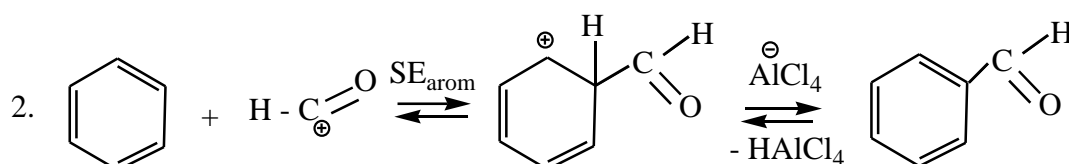
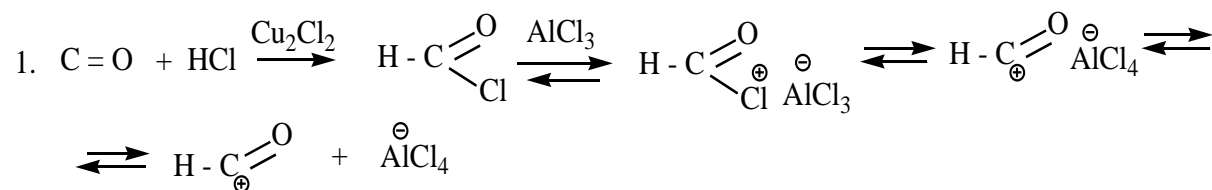
VIII.2.8. Obtention des composés carbonylés aromatiques

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 (AlCl_3 , AlBr_3 , AlI_3 , FeCl_3) activé par Cu_2Cl_2 .

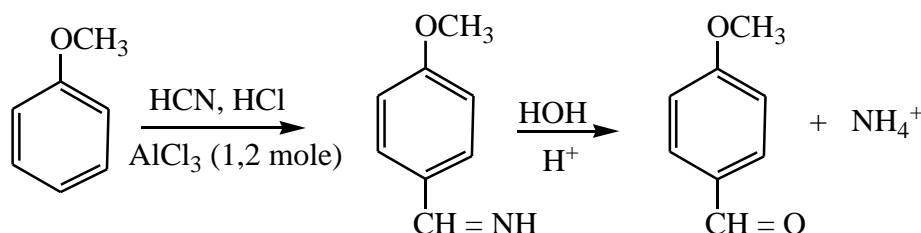


Mécanisme:

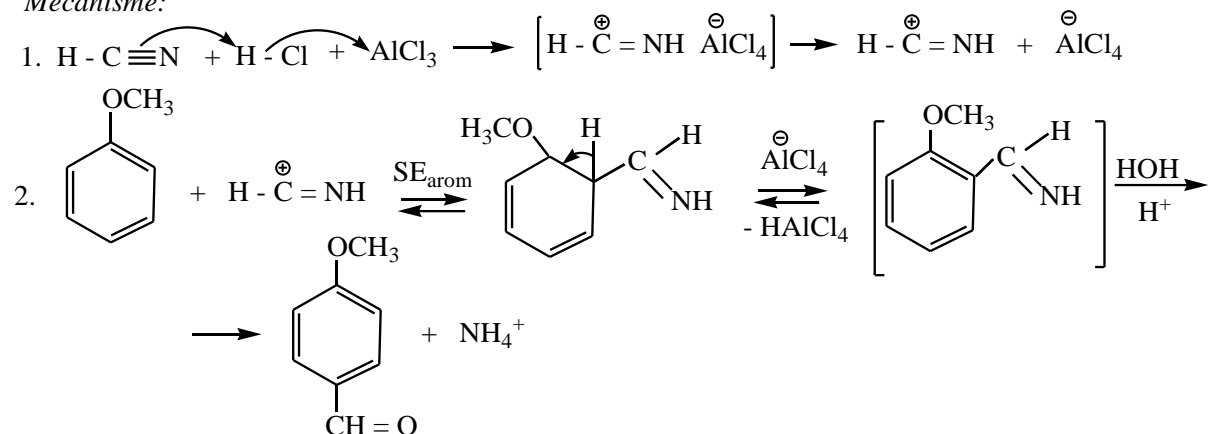


VIII.2.8.2. Réaction de Gattermann

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 (AlCl_3 , ZnCl_2).

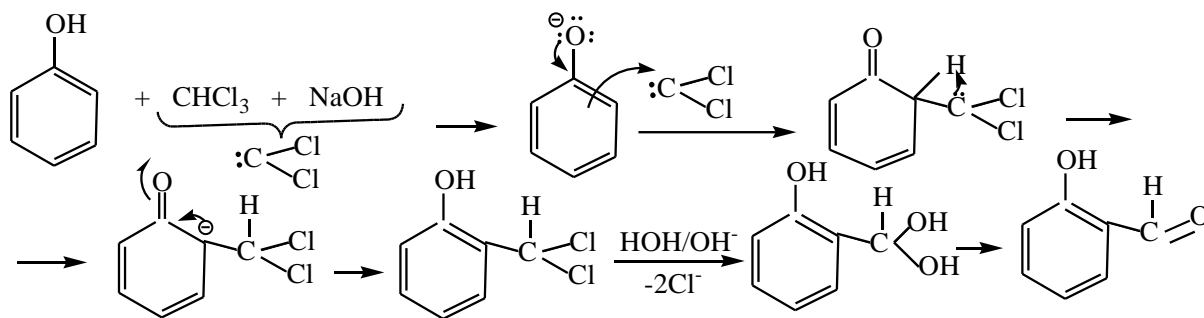


Mécanisme:

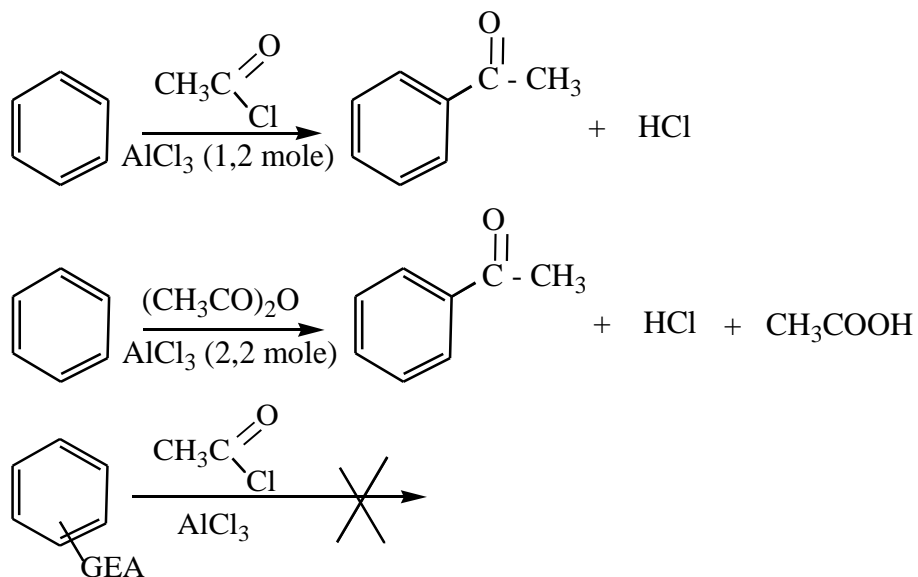


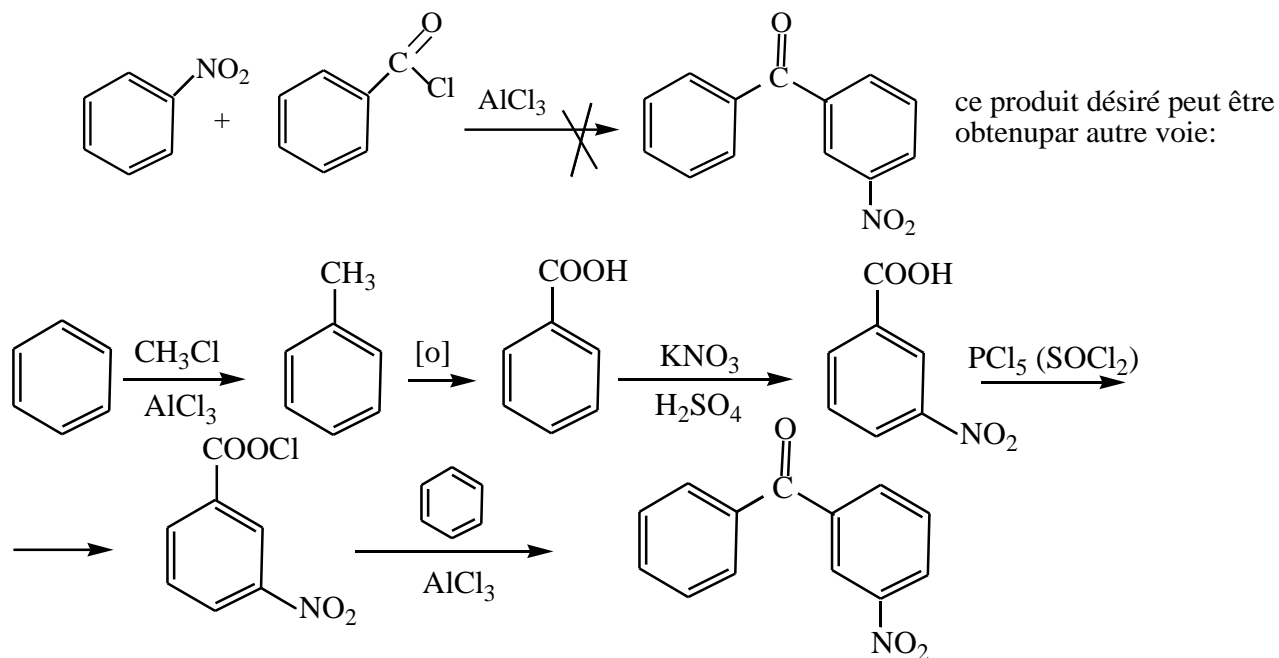
VIII.2.8.3. Réaction de Reimer-Tiemann

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

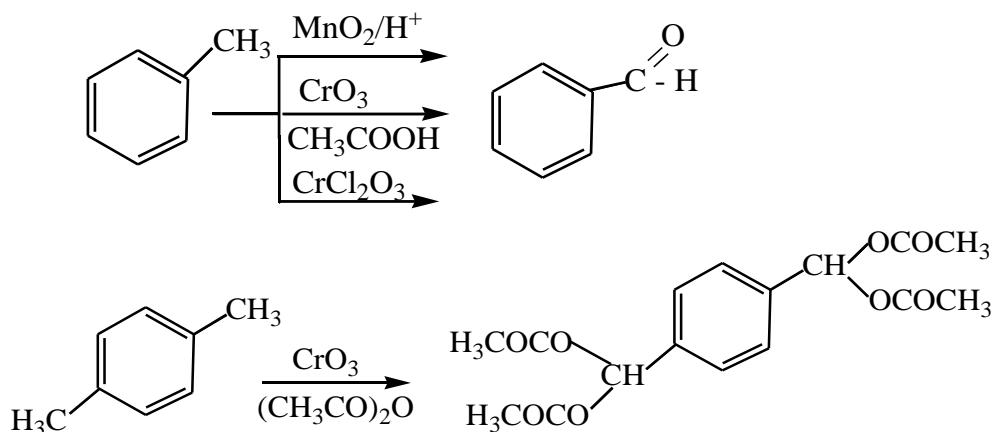


VIII.2.8.4. Réaction de Friedel-Crafts





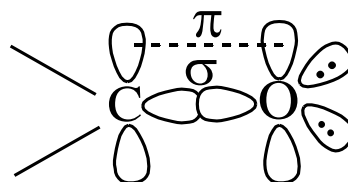
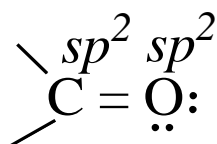
VIII.2.9. Réaction d'oxydation



VIII.3. Structure – Réactivité

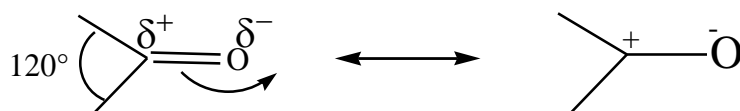
Les éléments structuraux déterminant la réactivité des aldéhydes et des cétones incluent :

- **Liaison σ et liaison π entre C et O** : La double liaison C=O comprend une liaison sigma (σ) et une liaison pi (π), ce qui influence la réactivité.
- **Présence de deux doublets libres sur O** : L'oxygène possède deux paires d'électrons non liants, ce qui affecte la polarité et la réactivité de la molécule.



Le doublet d'électrons π de cette double liaison est délocalisé et les formes mésomères montrent un carbone électrophile adjacent à l'oxygène

➤ **Différence d'électronégativité entre C et O** : Cette différence crée une polarisation de la double liaison, avec un effet inductif attractif sur les liaisons voisines.



➤ **Caractéristiques Physico-Chimiques**

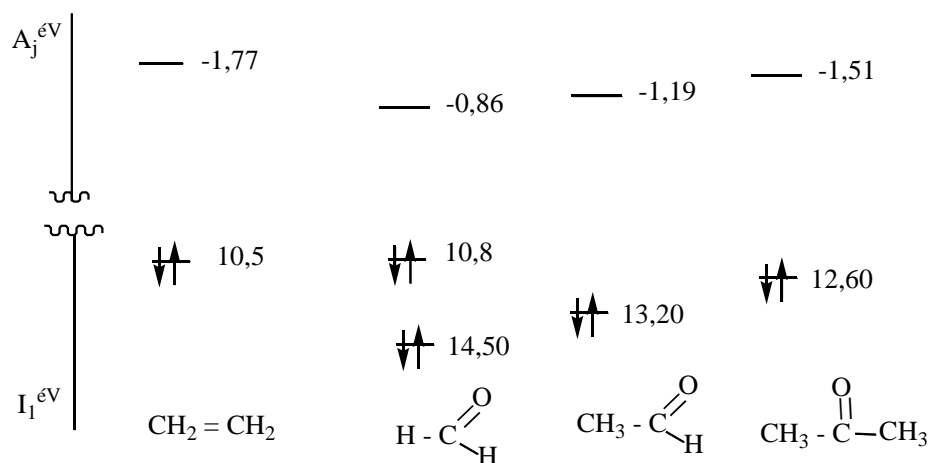
	Å	E (kcal/mol)	μ_D	R_D
C = O	1,12	177	2,8	3,32
C = C	1,34	147,5	0-0,49	4,17

- **Longueur de liaison (Å)** : C=O (1,12 Å) est plus courte que C=C (1,34 Å).
- **Énergie de liaison (E)** : C=O (177 kkal/mol) est plus forte que C=C (147,5 kkal/mol).
- **Moment dipolaire (μ_D)** : C=O (2,8 D) est significativement polaire comparé à C=C (0-0,49 D).
- **Rayon de diffusion (RD)** : C=O (3,32) et C=C (4,17).

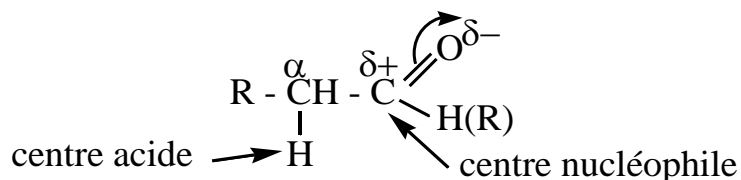
Les caractéristiques physico-chimiques de la double C=O indiquent que les dérivés carbonylés possèdent un moment dipolaire.

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 :

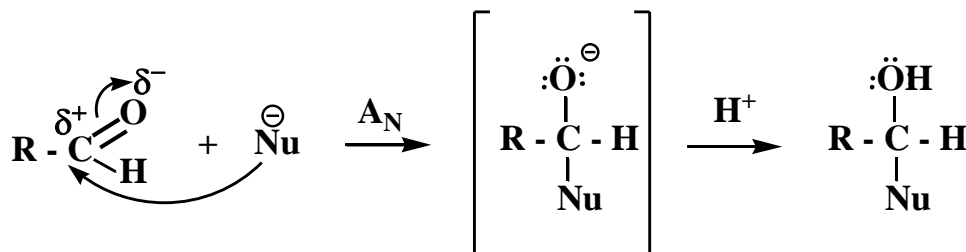


VIII.3.1. Réactions sur le centre nucléophile : Addition Nucléophile (A_N) sur le carbonyle ($C=O$)

L'addition nucléophile (A_N) sur le groupe carbonyle ($C=O$) est une réaction clé pour les aldéhydes et les cétones.

Mécanisme de l' A_N

1. **Attaque du nucléophile** : Le nucléophile (une espèce riche en électrons) attaque le carbone électrophile du groupe carbonyle. Cette attaque est facilitée par la polarisation de la liaison $C=O$, où le carbone porte une charge partielle positive.

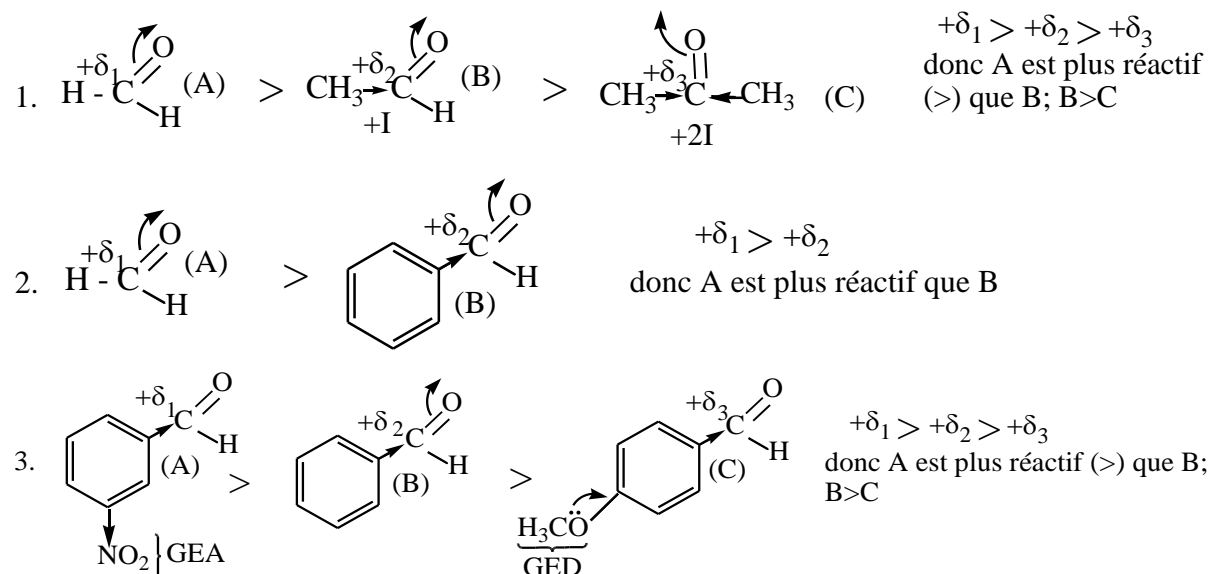


2. **Formation de l'intermédiaire tétraédrique** : L'attaque nucléophile entraîne la rupture de la liaison π du groupe $C=O$, formant un intermédiaire tétraédrique où le carbone est lié à quatre substituants.

3. **Protonation** : L'intermédiaire tétraédrique capte un proton (H^+) pour stabiliser la charge négative sur l'oxygène, conduisant à la formation du produit final.

Réactivité comparée des aldéhydes et cétones

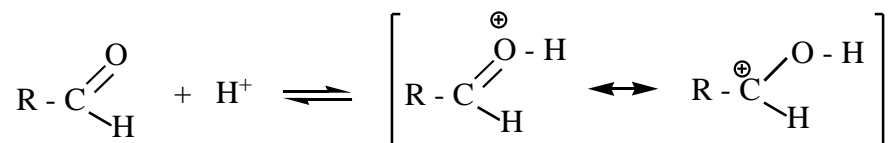
La nature du composé carbonylé et la force du nucléophile influencent la vitesse de l' A_N . Ainsi, plus δ^+ est grande plus l' A_N est facile, et δ^+ dépend de la structure du $C=O$: les GEA augmentent δ^+ et les GED diminuent δ^+ .



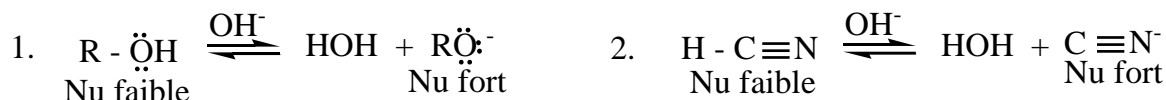
- **Les aldéhydes** sont plus réactifs en raison de le moindre encombrement stérique et de l'effet inductif attractif plus fort.
- **Les cétones** sont moins réactives en raison de l'encombrement stérique plus important et de l'effet inductif moins prononcé.

La **catalyse** accélère également la vitesse de l' A_N .

- La catalyse **acide** augmente la charge positive (+ δ) sur l'atome de carbone

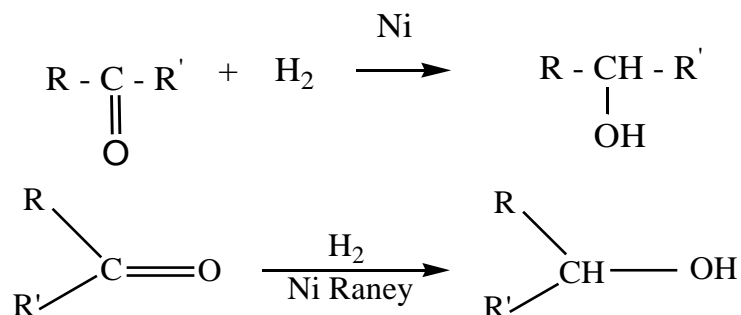


- La catalyse **basique** renforce la puissance du nucléophile (Nu^-)

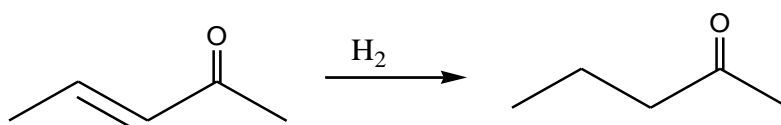


VIII.3.1.1. Addition de dihydrogène H_2 (réduction)

Lors de l'addition de dihydrogène (H_2), un aldéhyde se transforme en alcool primaire et une cétone se transforme en alcool secondaire.

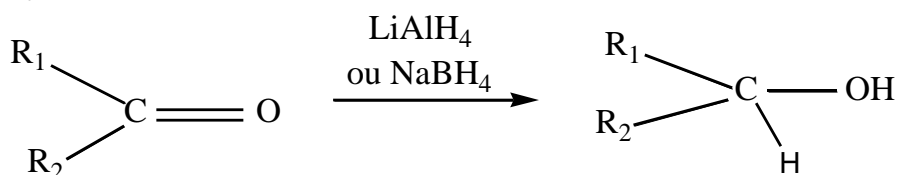


Les cétones α, β -insaturées se réduisent partiellement, avec préférence pour la réduction de la double liaison C=C plutôt que la C=O.

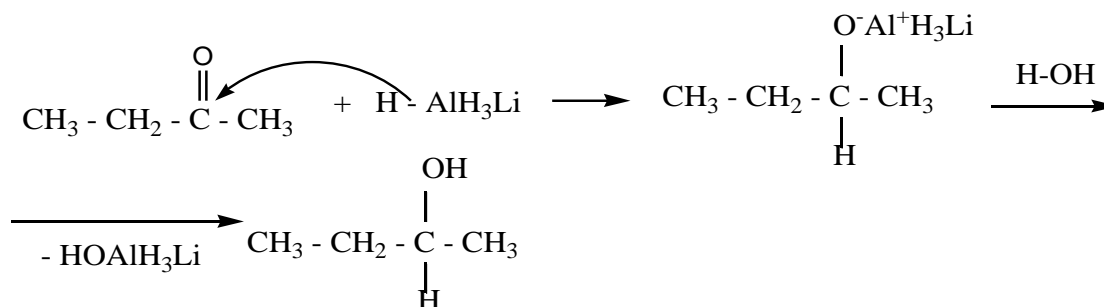


VIII.3.1.2. Addition d'ions hydrure (H⁻) : réduction

L'ion hydrure est fourni par le tétrahydruroborate de sodium (NaBH₄) et le tétrahydruroaluminatate de lithium (LiAlH₄), et le produit obtenu est ensuite hydrolysé.



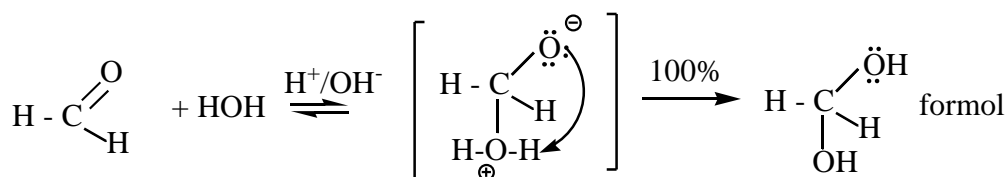
Mécanisme

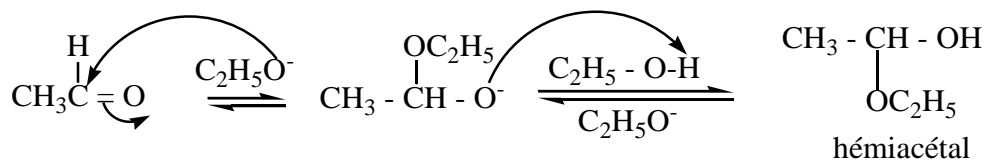


Une molécule de LiAlH₄ réduit 4 molécules de composés carbonylés. Les aldéhydes se réduisent en alcools primaires et les cétones en alcools tertiaires.

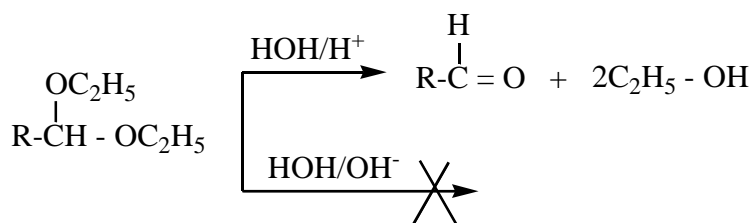
VIII.3.1.3. A_N d'eau (hydratation)

L'addition nucléophile (AN) d'eau, également connue sous le nom d'hydratation, est un processus où une molécule d'eau s'ajoute à un composé. Ce processus est couramment utilisé pour convertir des aldéhydes en hydrates (diols géminés).

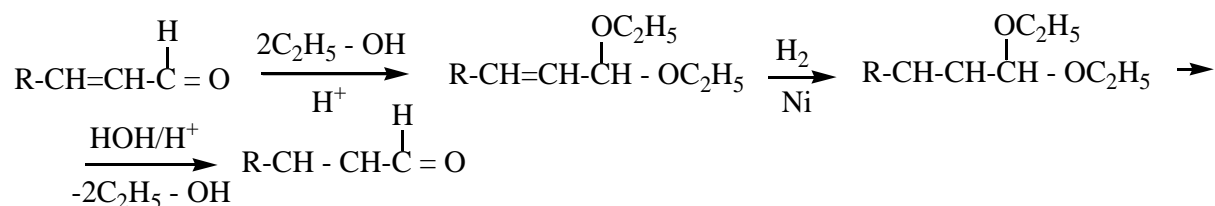




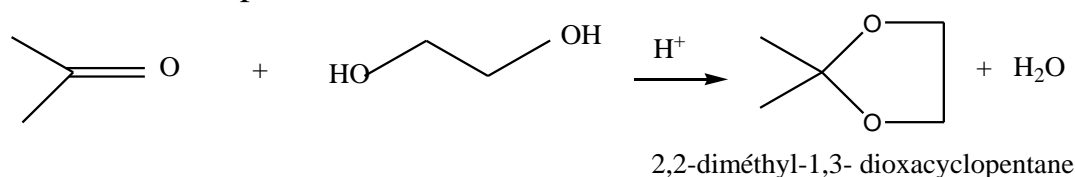
La réaction d'acétalisation est couramment utilisée pour protéger les groupes carbonyles (C=O) pendant les réactions chimiques, car elle s'hydrolyse facilement.



Grâce à cette propriété, les aldéhydes insaturés peuvent être convertis en aldéhydes saturés. Cela permet de manipuler et de protéger les groupes carbonyles pendant les réactions chimiques, facilitant ainsi la synthèse de composés plus complexes.



Bien que les cétones ne forment pas d'hémicétals ou de cétals acycliques, elles peuvent former des cétals cycliques avec des α -diols (glycols). Cette propriété est utile pour la synthèse de structures cycliques complexes, souvent rencontrées dans les produits naturels et les médicaments.



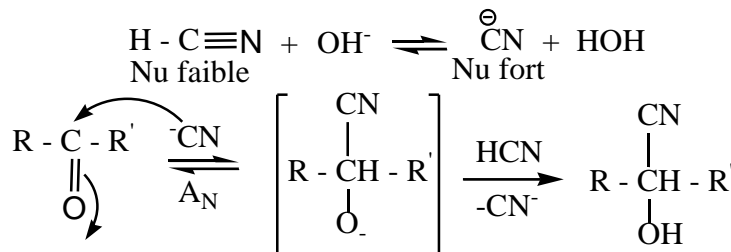
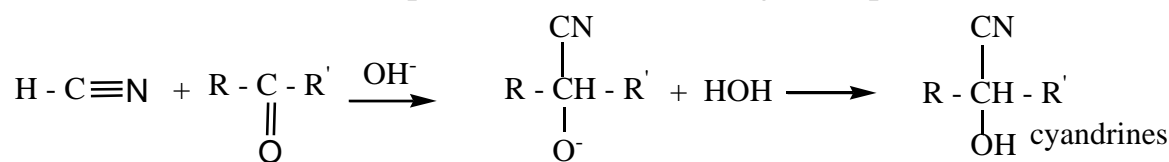
VIII.3.1.5. A_N du cyanure d'hydrogène

L'addition nucléophile (AN) du cyanure d'hydrogène (HCN) est une réaction intéressante avec plusieurs nuances :

1. Réactivité avec les aldéhydes et cétones :

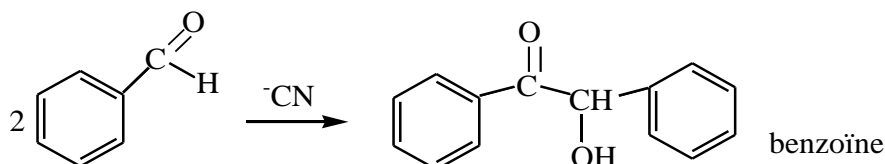
- Les aldéhydes et cétones aliphatiques, ainsi que les cétones cycliques, réagissent facilement avec HCN.
- Les cétones mixtes (Ar-CO-R) réagissent avec un faible rendement.

- o Les cétones aromatiques (Ar-CO-Ar) ne réagissent pas avec HCN.

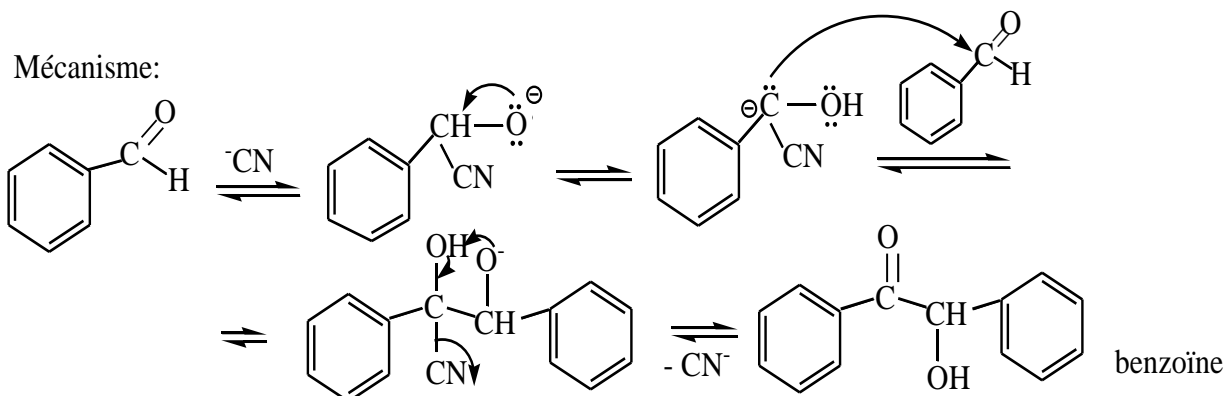


2. Formation de benzoïnes :

- o Les aldéhydes aromatiques, sous les conditions de cette réaction, forment des **benzoïnes**. Ce processus est connu sous le nom de **transposition benzoïne**.

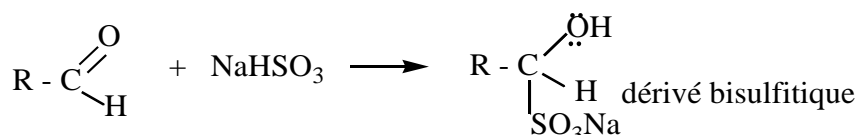


Cette réaction est utile pour la synthèse de divers composés organiques, bien que son efficacité varie en fonction de la structure des réactifs impliqués.

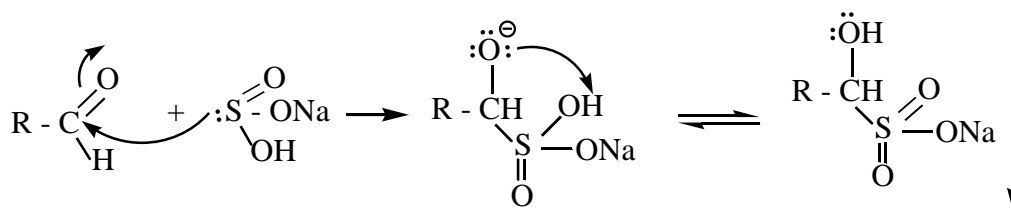


VIII.3.1.6. A_N des S-Nu

L'addition nucléophile (AN) des nucléophiles soufrés (S-Nu) est une méthode efficace pour isoler les composés carbonylés de la masse réactionnelle, car ses dérivés bisulfiteux sont des produits solides.

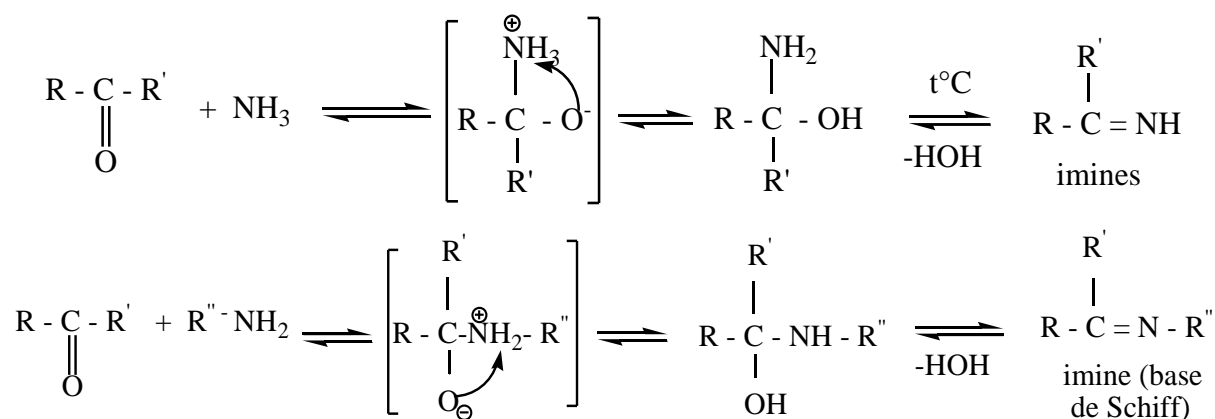


Mécanisme :

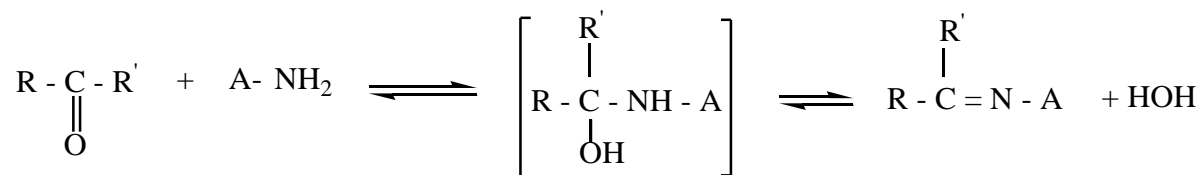


VIII.3.1.7. A_N d'amines et réactifs azotés divers

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.

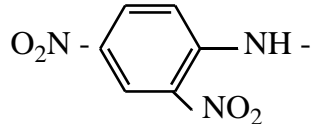
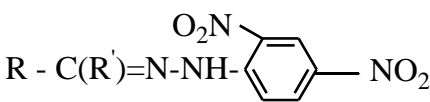


La même réaction est possible avec divers composés azotés de la forme $A-NH_2$ selon le bilan :

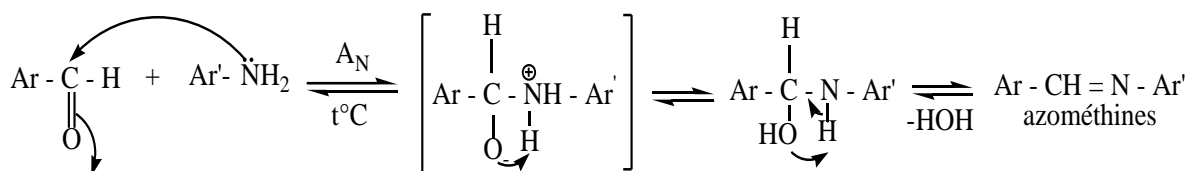


L'intérêt principal de ces réactions est de conduire à des dérivés généralement cristallisés et faciles à obtenir purs, très utiles pour contribuer à la caractérisation et l'identification d'un aldéhyde ou d'une cétone par la détermination de leur point de fusion.

Exemples:

A	réactif	produit
HO -	hydroxylamine	R - C(R')=N-OH (Oxime)
H ₂ N -	hydrazine	R - C(R')=N-NH ₂ (hydrazone)
C ₆ H ₅ - NH -	phénylhydrazine	R - C(R')=N-NH-C ₆ H ₅ (phénylhydrazone)
	2,4-dinitro phénylhydrazine	 2,4-dinitro phénylhydrazone

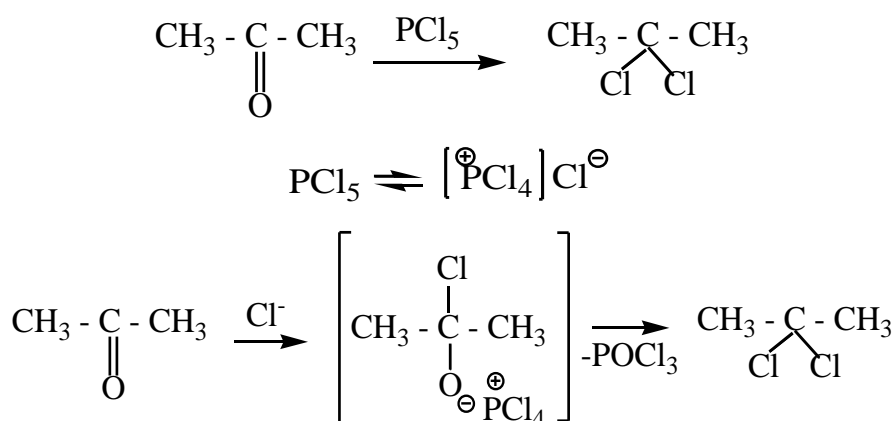
Les aldéhydes aromatiques réagissent avec les amines aromatiques en donnant les azométhines, ces derniers sont utilisés pour fabriquer des luminophores.



VIII.3.1.8. Réaction avec PCl₅

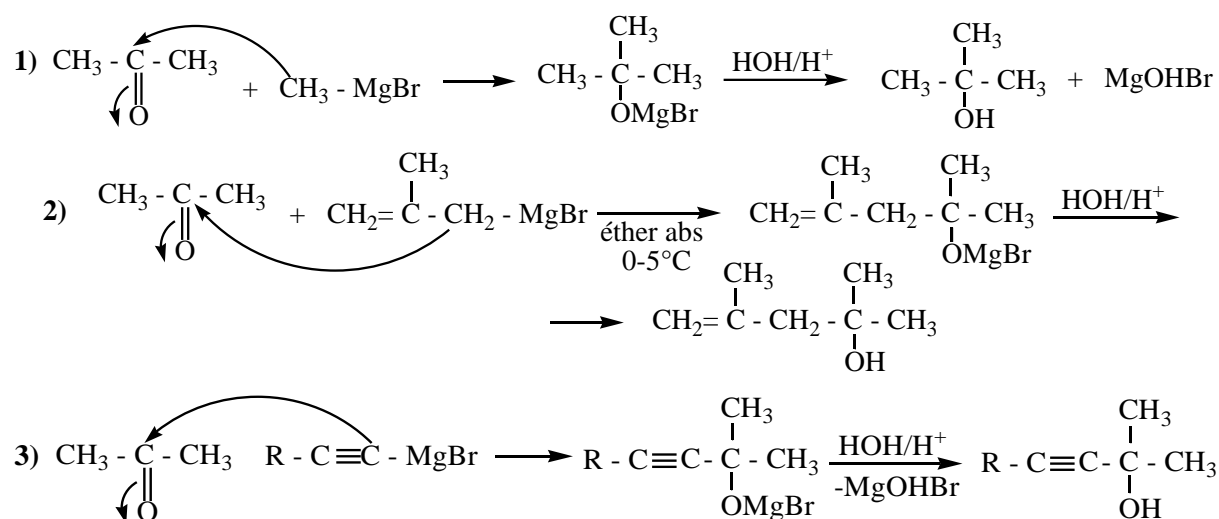
La réaction des composés carbonylés avec le pentachlorure de phosphore (PCl₅) permet effectivement de produire des dihalogénures géminés. Cette réaction remplace l'oxygène du groupe carbonyle par deux atomes de chlore.

Le PCl₅ attaque le groupe carbonyle, entraînant la formation d'un intermédiaire qui se transforme ensuite en dihalogénure géminé. Le produit final est un composé où le carbone initialement lié à l'oxygène est maintenant lié à deux atomes de chlore.



VIII.3.1.9. Réaction avec les réactifs de Grignard

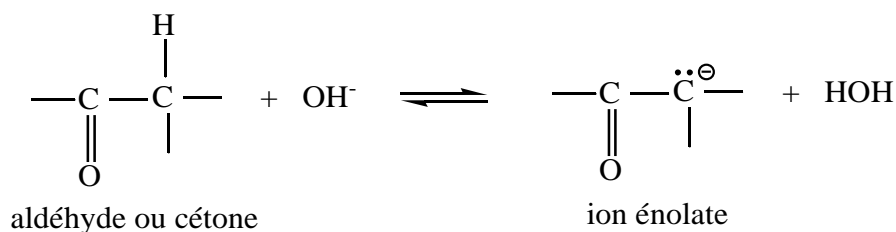
La réaction des composés carbonylés avec les réactifs de Grignard est une méthode clé en chimie organique pour former des **alcools**. Cette réaction est largement utilisée pour la synthèse de divers alcools, qui sont des intermédiaires importants dans la fabrication de produits pharmaceutiques, parfums, et autres composés organiques.



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

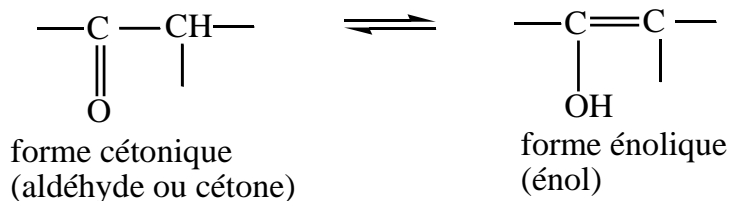
Les hydrogènes attachés à un carbone en position α par rapport au groupe carbonyle ($\text{C}=\text{O}$) sont **labiles**, c'est-à-dire qu'ils sont relativement **acides**. Ces hydrogènes peuvent être facilement arrachés par des bases fortes telles que OH^- , RO^- ou NH_2^- .

Lorsque les hydrogènes α sont arrachés, il se forme un **énolate**, qui est un intermédiaire réactif important.



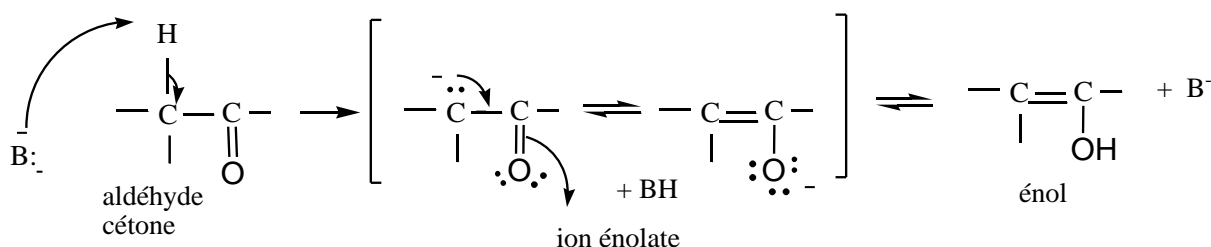
VIII.3.2.1. Equilibre céto-énolique

L'équilibre **céto-énolique** est un phénomène où les aldéhydes et les cétones peuvent exister sous deux formes tautomères : la forme *cétonique* et la forme *énolique* :



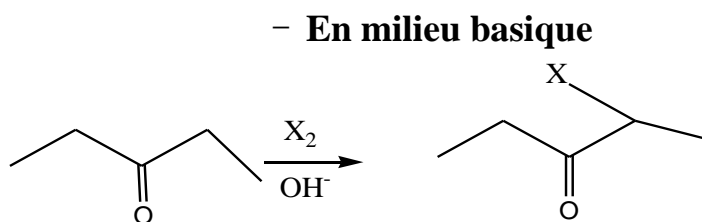
L'établissement de l'équilibre à partir de l'une des deux formes, très lent en milieu neutre, est catalysé par les bases ou par les acides. En **milieu basique**, la transformation réciproque des deux formes tautomères s'effectue par l'intermédiaire de l'ion énolate, selon le mécanisme suivant :

- **Déprotonation** : La base arrache un proton (H^+) en position α du groupe carbonyle, formant un ion énolate.
- **Réarrangement** : L'ion énolate se réarrange pour former la double liaison $\text{C}=\text{C}$ et le groupe hydroxyle (OH).
- **Protonation** : L'ion énolate capte un proton pour former la forme énolique.

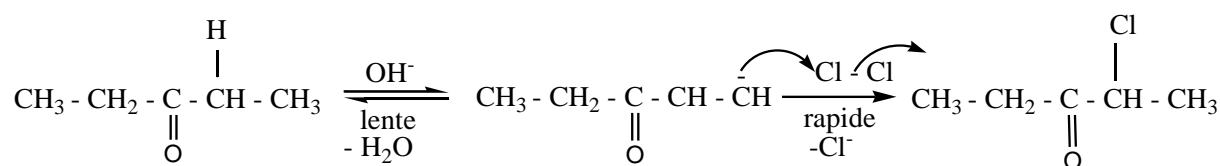


VIII.3.2.2. Halogénéation

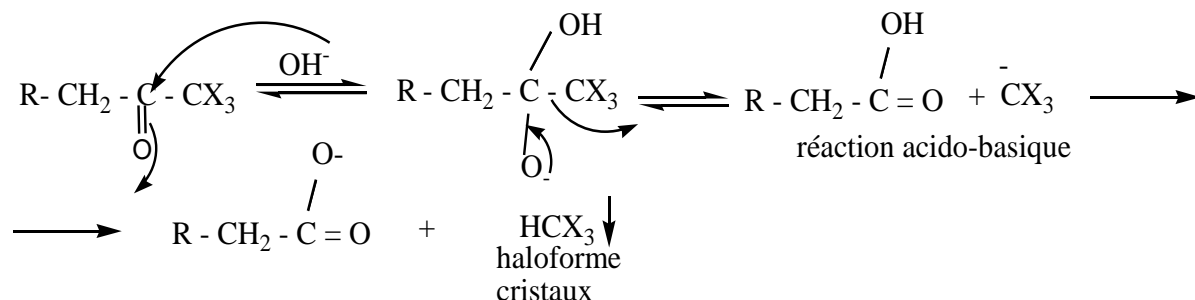
Il s'agit de substituer un ou plusieurs H en α du CO par un ou plusieurs halogènes. Cette réaction peut se faire en milieu basique ou acide. Les résultats seront différents.



Mécanisme :



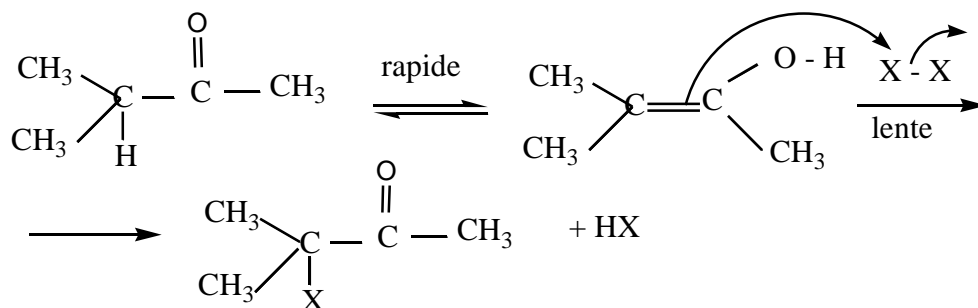
Si la cétone est méthyliée, on aboutit à substituer tous les 3 H_α de R-CH₂COCX₃ en milieu basique, ce composé est détruit de la manière suivante :



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

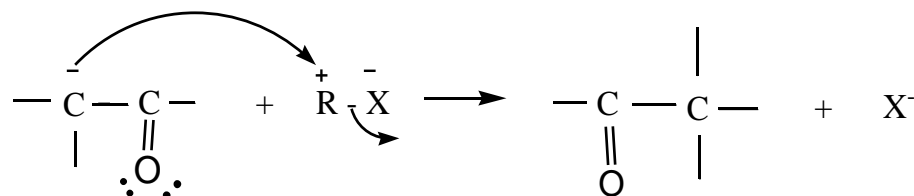
-En milieu acide

L'halogénéation ne se fait qu'une seule fois en milieu acide. L'addition de X₂ se fait sur l'énol. L'énol le plus stable se forme.

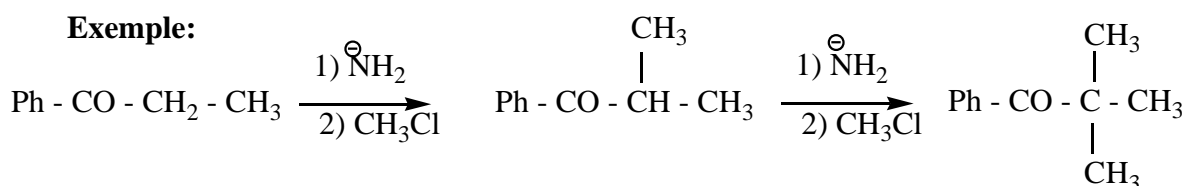


VIII.3.2.3. Alkylation

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

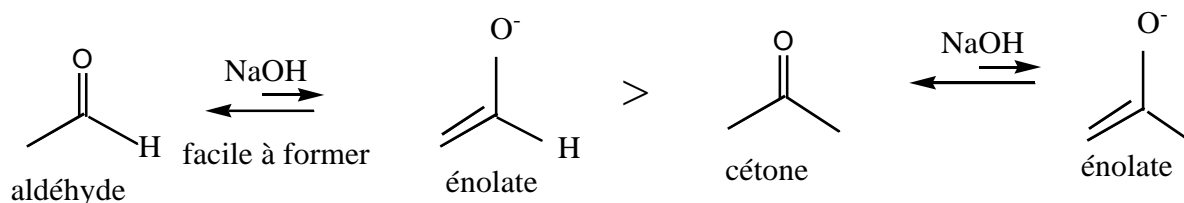


Exemple:

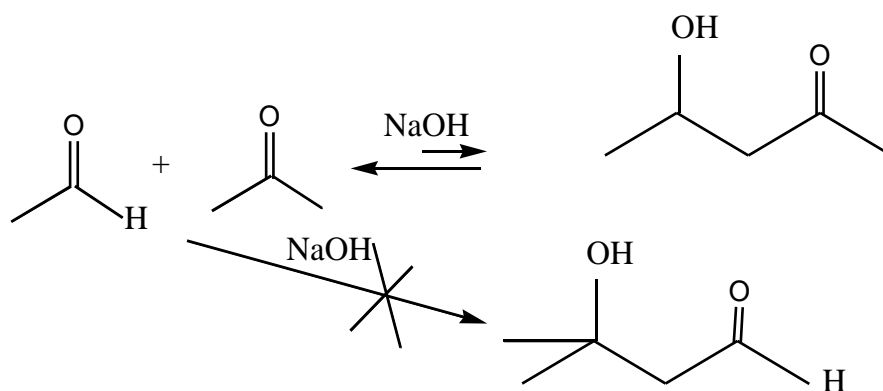


VIII.3.2.4. Aldolisation – Cétoalisation - Crotonisation

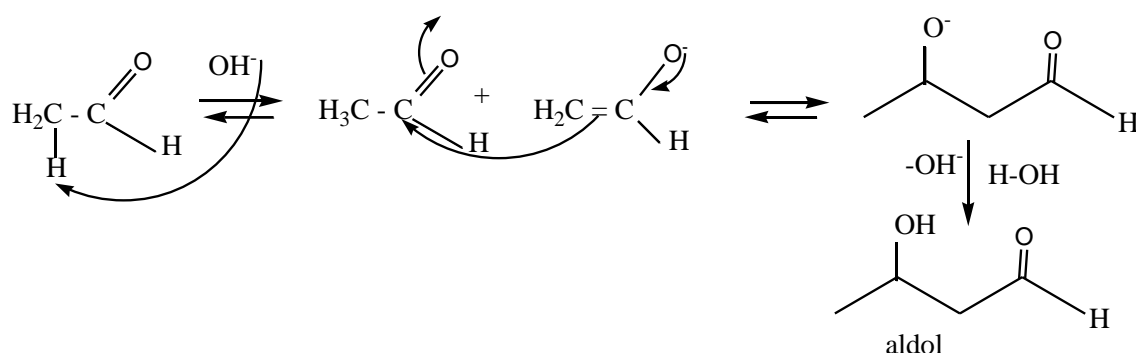
La réaction d'aldolisation – crotonisation est une réaction d'autocondensation qui permet la formation d'une liaison C-C. Les aldéhydes sont plus réactifs que les cétones car la forme énol de l'aldéhyde (énolate) est plus facile à former que celle de la cétone.



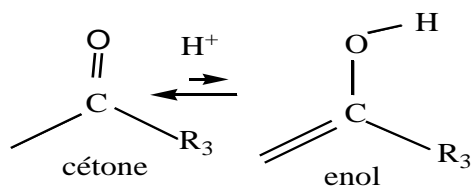
Cependant, l'énolate de la cétone est plus réactif (il est plus nucléophile) que l'énolate de l'aldéhyde. Il y aura donc attaque de l'énolate de la cétone sur le carbone de l'aldéhyde.

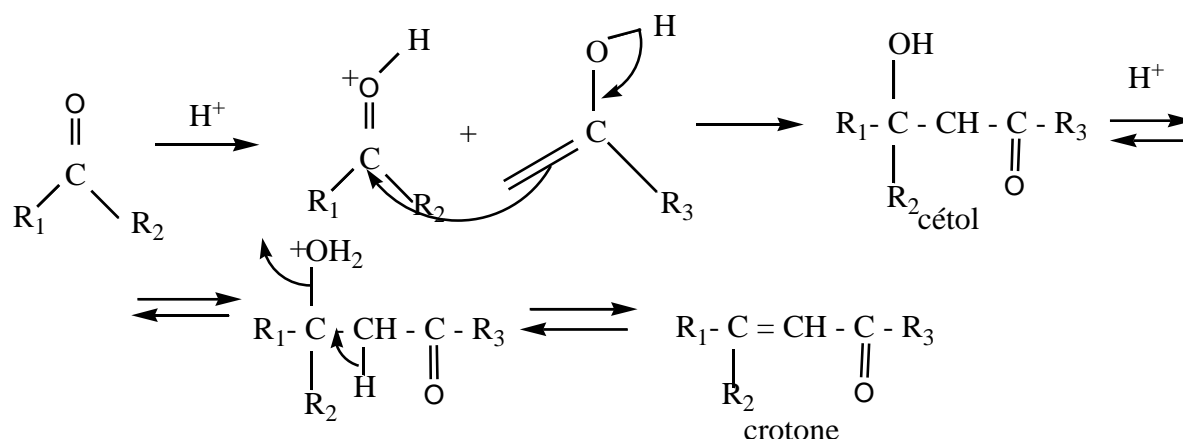


➤ Mécanisme en milieu basique :



➤ Mécanisme en milieu acide

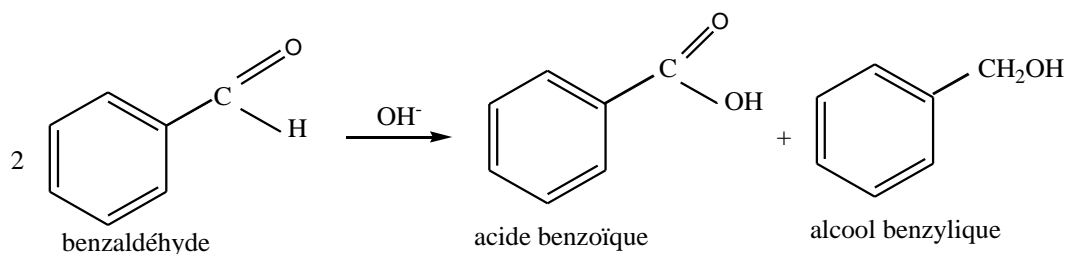




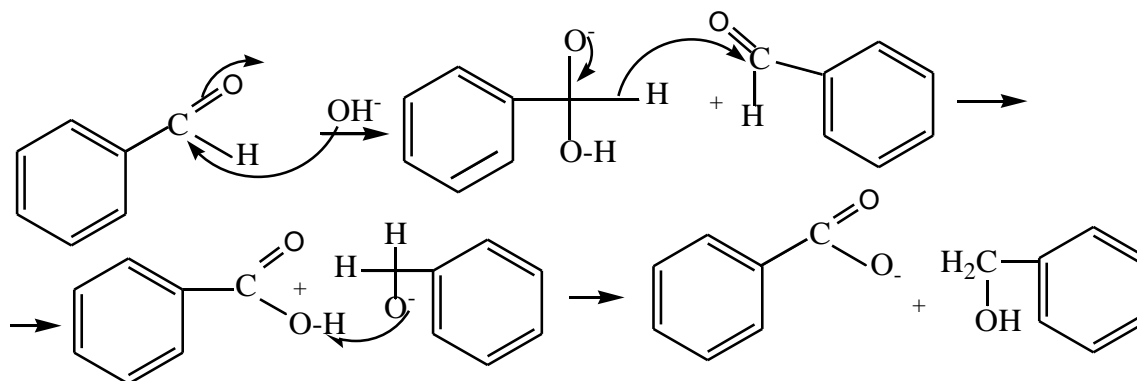
En milieu acide, aldol (cétol) obtenu se déshydrate en donnant un produit de crotonisation.

VIII.3.3. Réaction de Cannizzaro

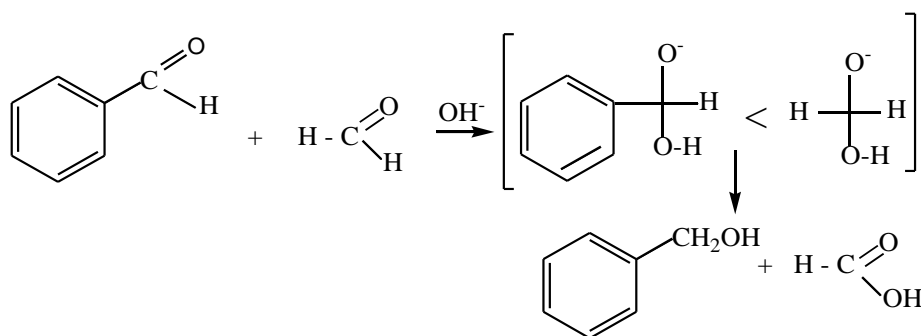
C'est une réaction de dismutation (oxydo-réduction) qui se produit en milieu basique lorsque le dérivé carbonyle n'est pas énolisable (absence de H-acides sur le C en position α). OH^- ne peut jouer son rôle de base et se comporte en nucléophile.



Mécanisme :



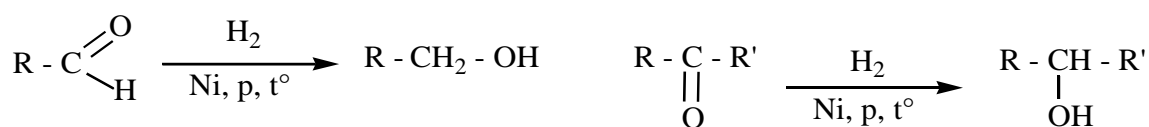
• Réaction de Cannizzaro croisée



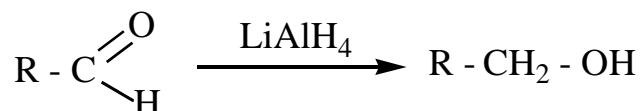
La réaction de Cannizzaro ne s'effectue pas avec les benzaldéhydes dans lesquels H en *ortho* ou *para* est substitué par un GED (ex : *p*-aminobenzaldéhyde; *o*-hydroxybenzaldéhyde).

VII.3.4. Réduction

1. Réduction par H₂



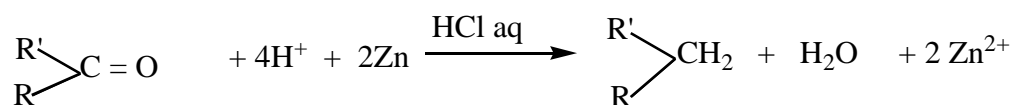
2. Réduction par les hydrures



3. Réduction du carbonyle en méthylène.

3.1. Réduction de Clemmensen (1913)

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

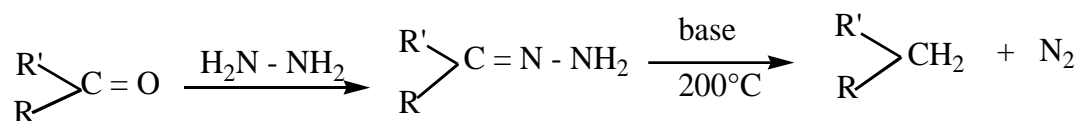


Le mécanisme de cette réduction n'a pas encore été complètement élucidé.

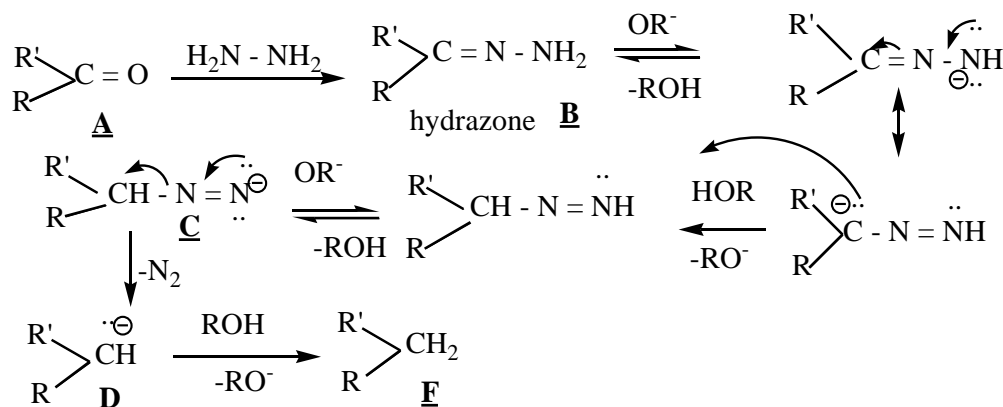
3.2. Réduction de Wolff-Kishner (1911-1912)

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 N₂ ; (4) protonation du carbanion obtenu (**D**) avec formation de l'alcane (**F**).

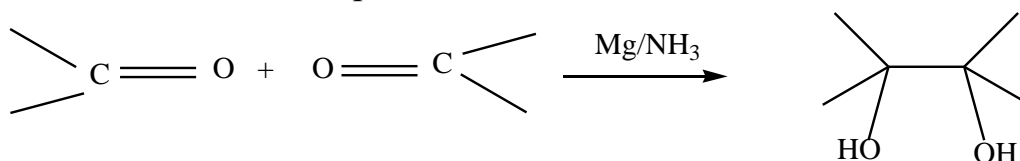


Mécanisme :



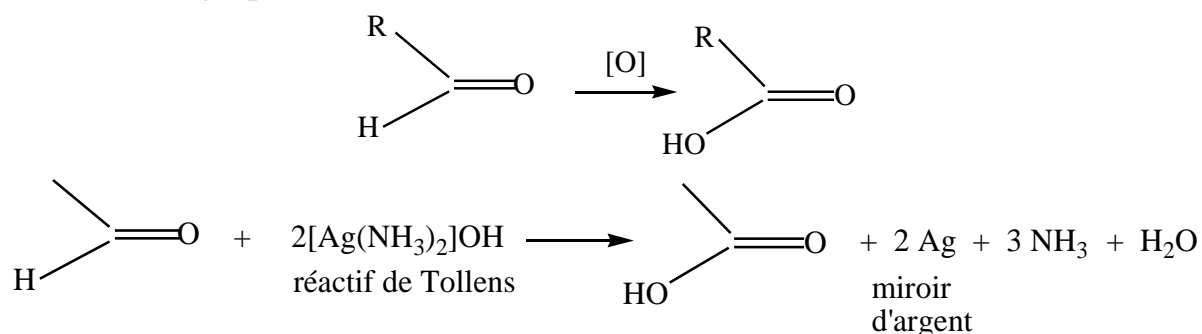
4. Réduction par les métaux

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

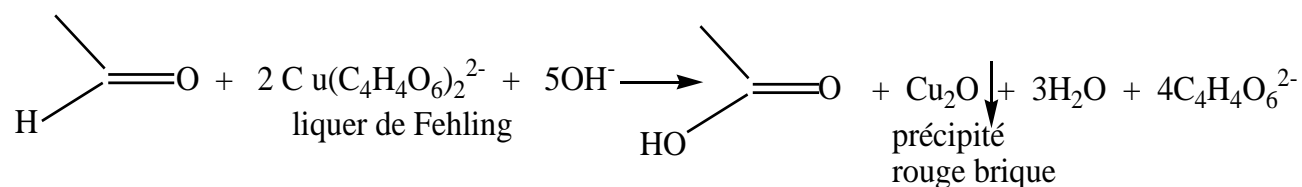


VIII.3.5. Oxydation

- Les **aldéhydes** s'oxydent facilement en acide carboxyliques. De nombreux oxydants courants (KMnO₄, CrO₃), 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**.

