Cours de Chimie Organique de DEUG II

dispensé par le Professeur Hosseini

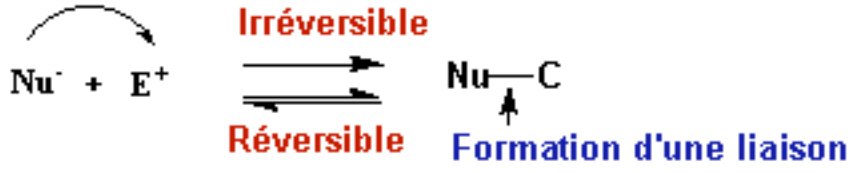
Définitions et conventions

Nucléophile = Nu^- : centre riche en électrons : anionique: R_3C^- (carbanion), OH^- (hydroxide), RO^- (alcoolate), R_2N^- (amidure), COO^- (carboxylate) etc.. ou neutre: R_3N (amine), ROH (alcool), H_2O (eau) etc...

Un nucléophile réagit avec un centre pauvre en électrons (électrophile)

Electrophile = E^+ : centre pauvre en électrons: cationic: R_3C^+ (carbocation) etc.., ou neutre: $R_2C{=}O$ (carbonyle) etc...

Un électrophile réagit avec un centre riche en électrons (nucléophile)

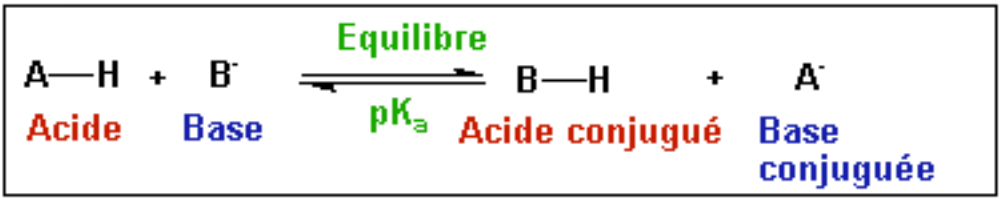


Acide/Base :

Brönsted-Lowry : Acide/Base : la réaction d'échange de proton (H^+) nécessite la présence simultanée d'un acide et d'une base.

Acide = donneur de H^+

Base = accepteur de H^+



Lewis :

Acide = possède une lacune électronique (pauvre en électron): BF_3, $AlCl_3$ etc...

Base = possède un doublet (riche en électron): R_3N, ROH, H_2O etc...

Remarque I : un nucléophile est souvent également une base. Cependant, en modulant l'entourage du centre riche en électrons (en créant de l'encombrement stérique) on peut obtenir un centre fortement basique mais faiblement nucléophile.

Remarque II : le proton (H^+) est un acide de Lewis par excellence, il possède une orbitale *s* vide.

Effets Inductifs et Mésomères :

Inductif : lié à la polarisation de liaison (moment dipolaire : entité vectorielle donc directionnelle résultant de la différence d'électronégativité entre deux atomes formant la liaison), portée faible (2 à 3 liaisons).

Mésomère : lié à la conjugaison (recouvrement latérale d'orbitales p), effet à longue portée, en terme d'énergie plus forte que l'effet inductif.

Géométrie et représentations de molécules polyatomiques

Formules brutes:

La formule brute d'un composé organique donne sa composition chimique sans donner aucune information sur:

-la manière dont les atomes sont liés entre eux

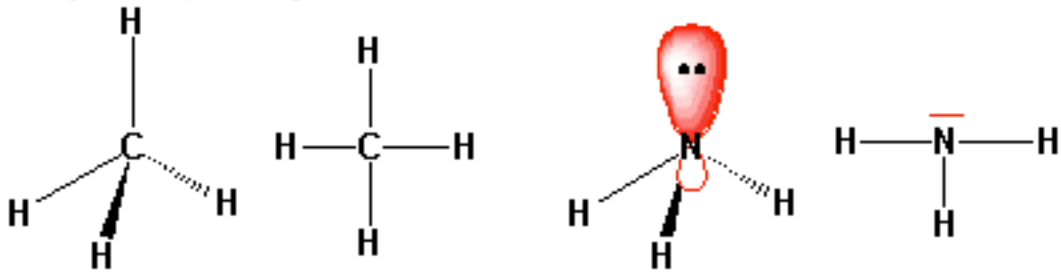
-la position relative des atomes dans l'espace

-pour une composition donnée (formule brute), il peut y avoir plusieurs arrangements possibles. par exemple pour C_4H_7Cl, il y a 19 possibilités.

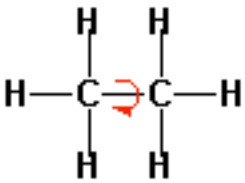
Formules planes:

La formule plane (ou développées planes) est la projection sur le pap de la molécule dans l'espace. On perd toute information spatiale.

Exemple: CH_4 et NH_3

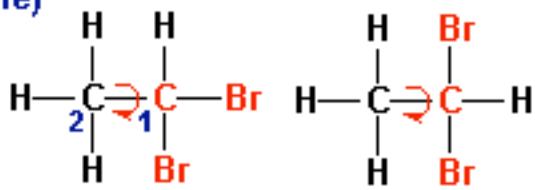


Exemple: C_2H_6 (éthane)

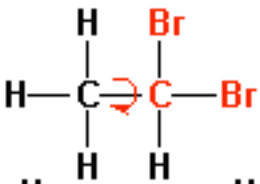


Exemple: $C_2H_4Br_2$(dibromoéthane)

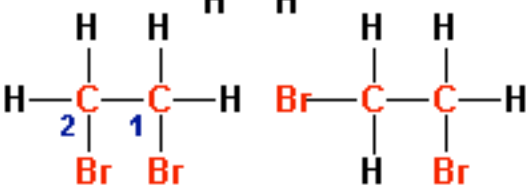
Dibromo-1,1-éthane($C_2H_4Br_2$)

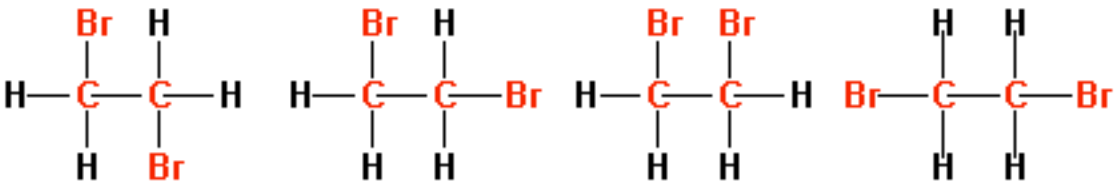


Trois représentations identiques (due à la libre rotaion autour des liaisons σ C-C



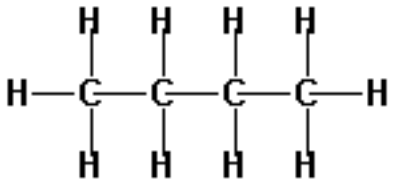
Dibromo-1,2-éthane($C_2H_4Br_2$)



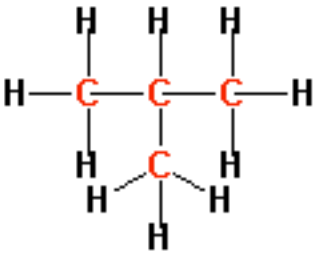


Quand le nombre d'atomes de carbone augmante, des possibilités de ramification apparaissent.

Exemple: C_4H_{10} (butane)



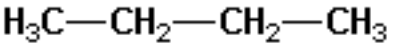
butane normal =*n*-butane



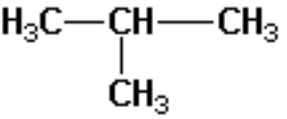
iso-butane

Formules semi-développées:

Elles permettent d'alléger l'écriture des formules planes.



butane normal =*n*-butane



iso-butane

Formules semi-développées simplifiées:

Elles permettent d'alléger encore plus l'écriture des formules planes.

-les carbones C ne sont pas écrits

-les hydrogènes H liés à C ne sont pas écrits

-Les liaisons C-H ne sont pas représentées

-Un trait - signifie une liaison simple C-X (X = C, O, N, P, B, F, Cl etc.)

= signifie une double liaison (et π) C=X (X = C, O, N, P, B etc.)

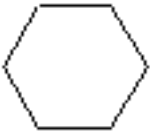
n-butane

iso-butane

cyclopropane

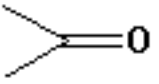
cyclobutane

cyclopentane



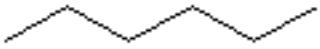
cyclohexane

Benzène

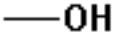
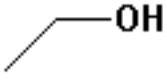
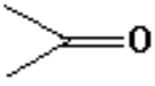
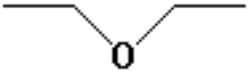


Acétone

Les noms des hydrocarbures saturés de formules générale : C_nH_{2n+2}
(la base de la nomenclature)

CH_4		**Méthane**
C_2H_6		**Ethane**
C_3H_8		**Propane**
C_4H_{10}		**Butane**
C_5H_{12}		**Pentane**
C_6H_{14}		**Hexane**
C_7H_{16}		**Heptane**
C_8H_{18}		**Octane**
C_9H_{20}		**Nonane**
$C_{10}H_{22}$		**Décane**

Quelques noms usuels:

CH_3OH	C_2H_5OH	CH_3COCH_3	$CH_3CH_2OCH_2CH_3$
Méthanol	**Ethanol**	**Diméthylcétone** **Acétone**	**Diéthyléther** **Ether**
			

Isomérie:

Des composés possédant la même formule brute mais des formules développées différentes sont dits isoméres.

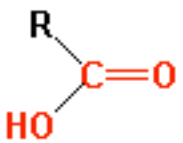
Isomérie: de constitution

Des composés possédant la même formule brute mais des fonctions chimiques différentes sont dits isoméres de constitution.

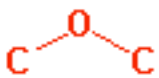
Remarque: quelques fonctions importantes de la chimie:

Fonctions oxygénées

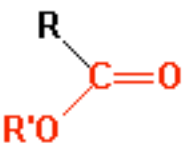
Alcool



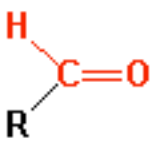
Acide



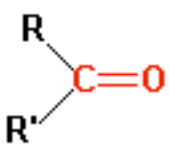
Ether



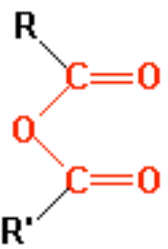
Ester



Aldéhyde



Cétone

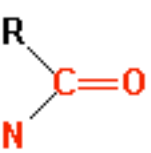


Anhydride

Fonctions azotées

Amine

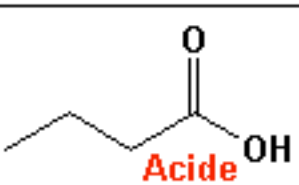
Imine



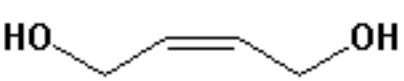
Amide

Nitrile

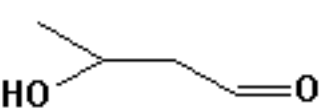
Exemple : $C_4H_8O_2$



Acide



Diol (dialcool)

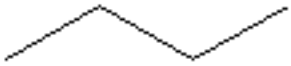


Aldol (Aldéhyde-alcool)

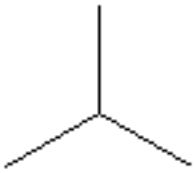
Isomérie: de position

Des composés possédant la même formule brute et les mêmes fonctio mais différent par la position des groupements ou fonctions sont dits isoméres de position.

Exemple: butane et isobutane (C_4H_{10})

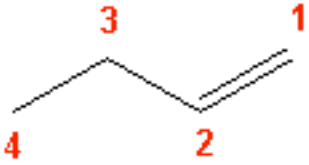


n-butane

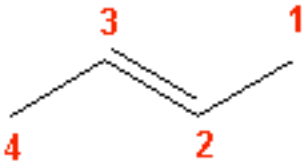


iso-butane

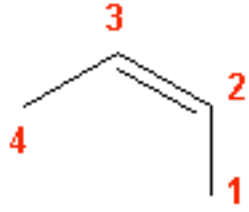
Exemple: 1-butène et 2-butène (C_4H_8)



1-butène



2-butène (isomère E)



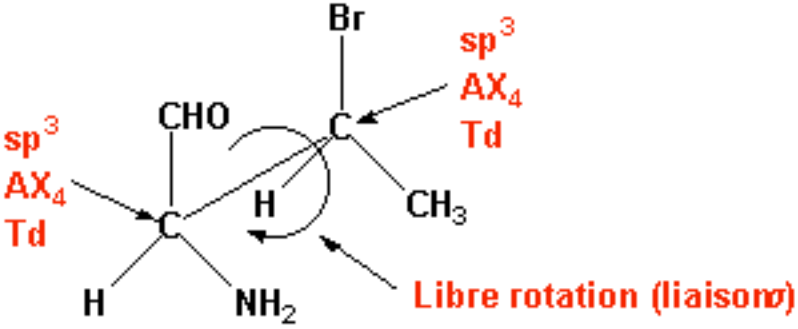
2-butène (isomère Z)

Stéréochimie moléculaire:

Elle traite disposition relative des positions des atomes dans les édifice covalents (molécules neutres ou ions)

Représentation de la géométrie moléculaire:

Représentation en perspective:

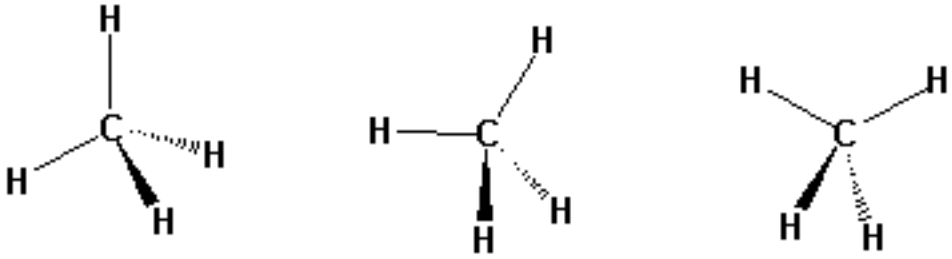


Méthode du "coin-volant":

Elle consiste à représenter une liaison par convention:

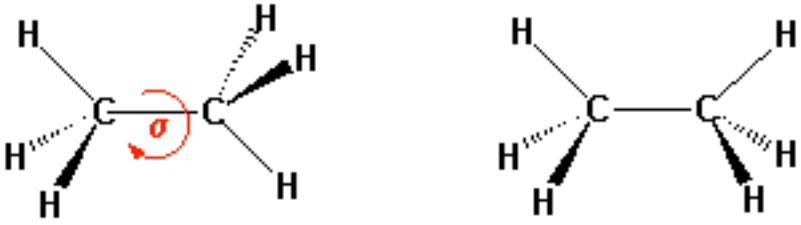
- **Liaison dans le plan du papier:**
- **Liaison en avant de plan du papier:**
- **Liaison en arrière de plan du papier:**

Exemple: le méthane (CH_4)



Remarque: une molécule tourne autour d'elle meme dans l'espace, lors de cette rotation, sa géométrie est conservée.

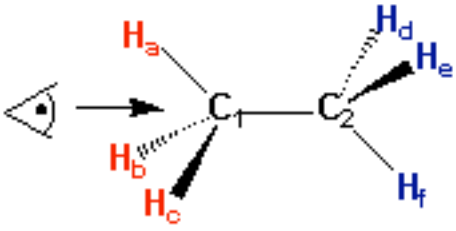
Exemple: l'éthane (C_2H_6)

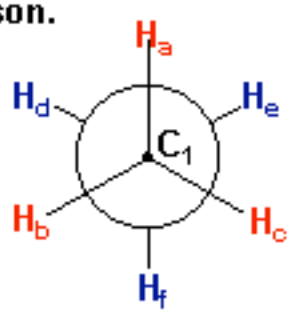


Remarque: autour d'une liaison (symétrie de révolution), la rotation est libre.

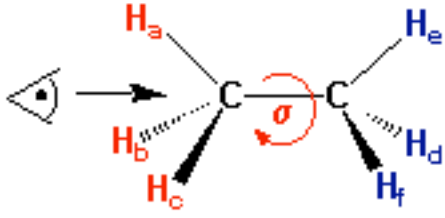
Projection de Newman:

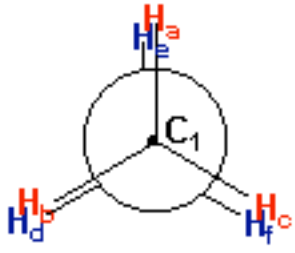
On regarde la molécule le long d'une liaison.





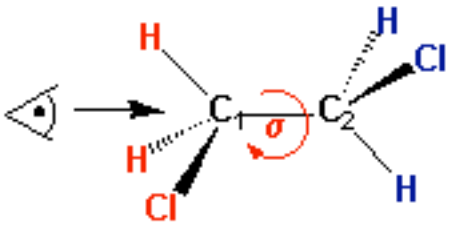
Conformation décalée

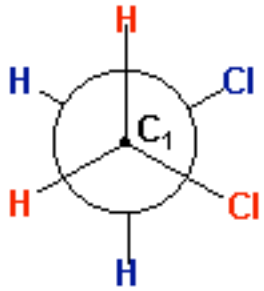




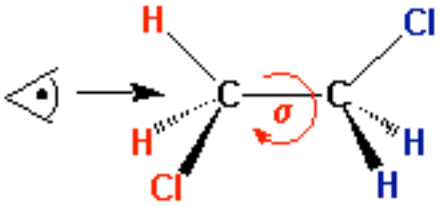
Conformation éclipsée

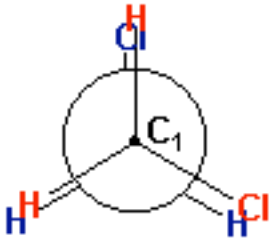
Un autre exemple:



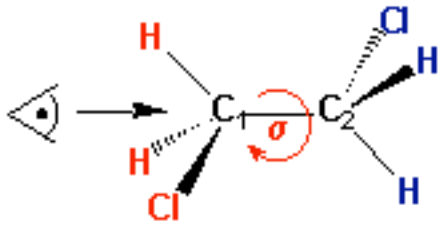


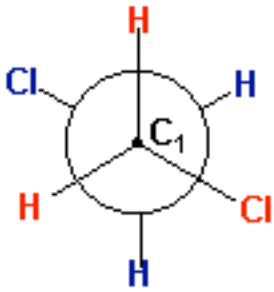
Conformation décalée



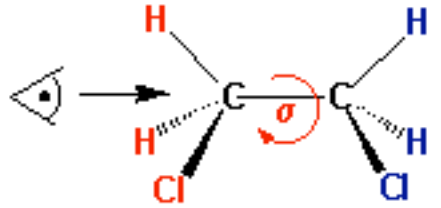


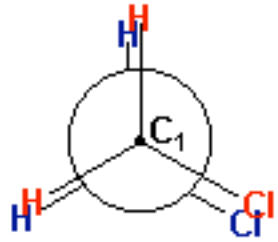
Conformation éclipsée





Conformation décalée



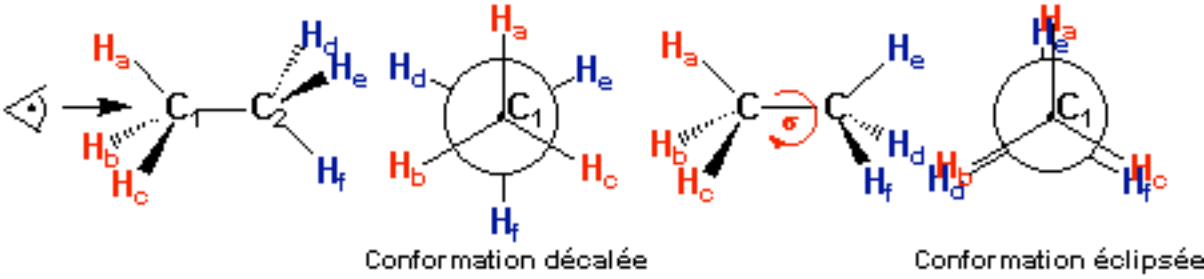


Conformation éclipsée

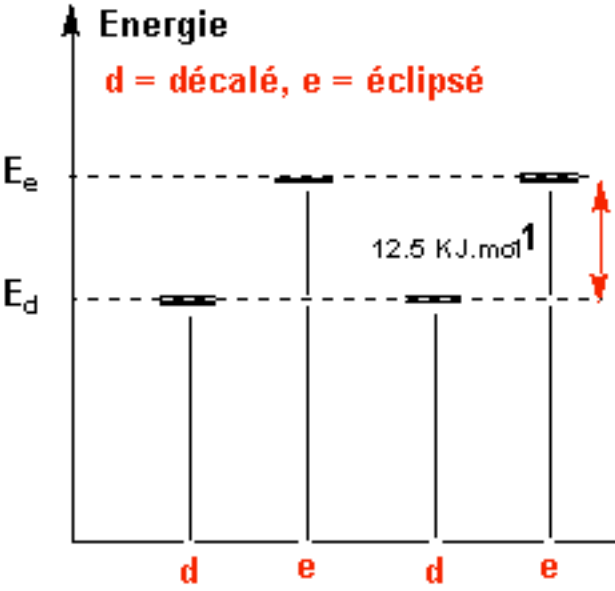
Remarque toutes ces représentations représentent des **conformations** différentes de la même molécule (1,2-dichloroéthane ce sont des **conformères** et non des **isomères**. En réalité, comme on passe de l'une à l'autre par une simple **rotation** et sans rompre une liaison covalente, on les nomme des **rotamères**.

Molécules carbonées:
Chaines saturées acycliques

Exemple: Ethane (C_2H_6)



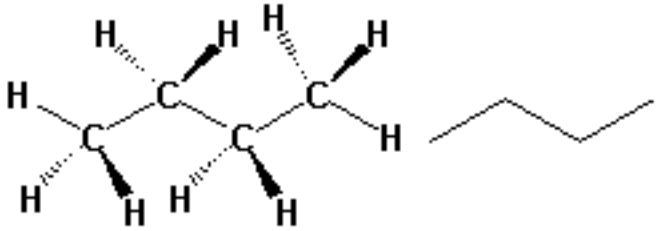
Remarque:pour passer de la position décaléeà la position éclipsée il faut fournir de l'énergie (un travail) car il faut vaincre la répulsion entr les atomes d'hydrogène.Il faut considérer que la distance C-C est de l'ordre de 1.5 Å et que les deux atomes de carbonesont hybridés sp^3 (géométrieTd) et que de ce fait les atomes d'hydrogènesont proches dans l'espace.



La barrière d'énergie (12.5 KJmol-1) est faible. A 25 °C, cette barrière est franchie par l'agitation thermique (chocs entre les molécules). A la température ambiante la rotation autour de la laison C-C se fait aisément. Cependant, la conformation décalée est plus stable (énergie plus basse) que la conformation éclipsée (énergieplus haute) à cause de l'effet stérique (disposition proche des atomes de H dans l'espace).

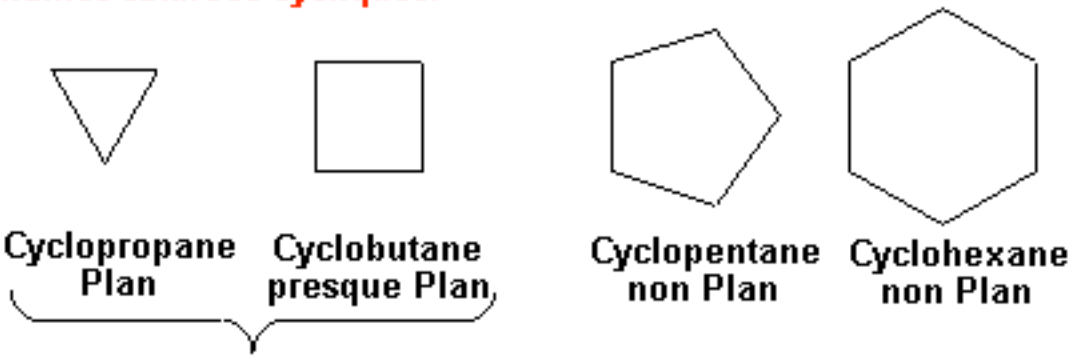
Exemple: Butane (C_4H_{10})

La conformation la plus stable (conformation décalée en zigzag) du butane est celle pour laquelle les atomes d'hydrogène sont les plus éloignés.

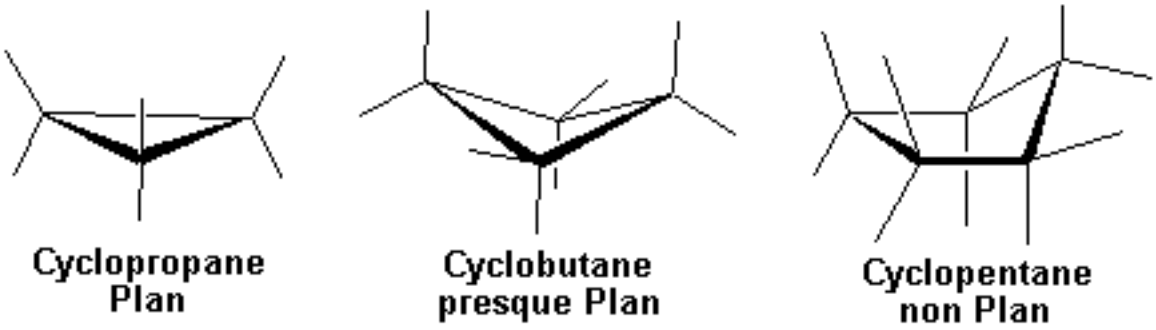


Tous les atomes de C sont dans un mêmeplan,tous les atomes de H appartenantà deux C voisins sont décalés.

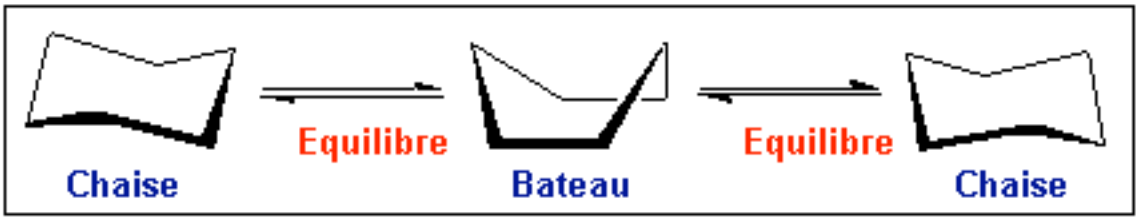
Chaines saturées cycliques:



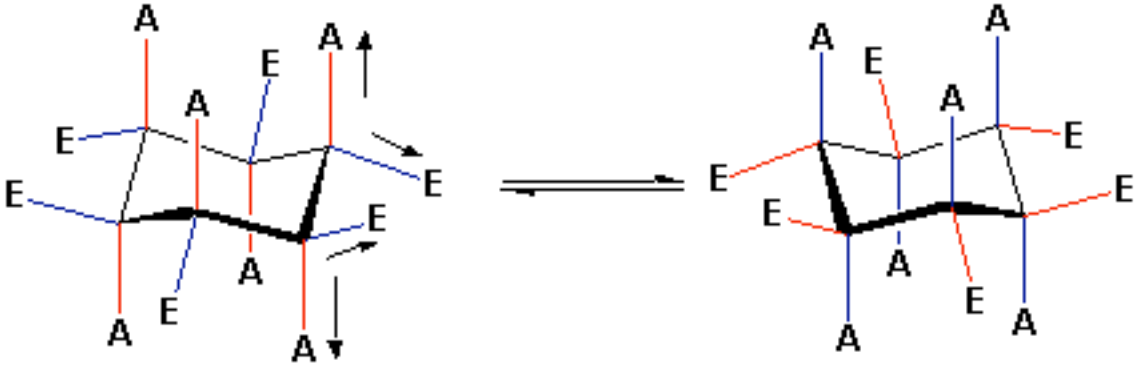
Grande tension (relativement instable) car non respect de l'angle 109°28' ($C\ sp^3$)



Le cas du cyclohexane:



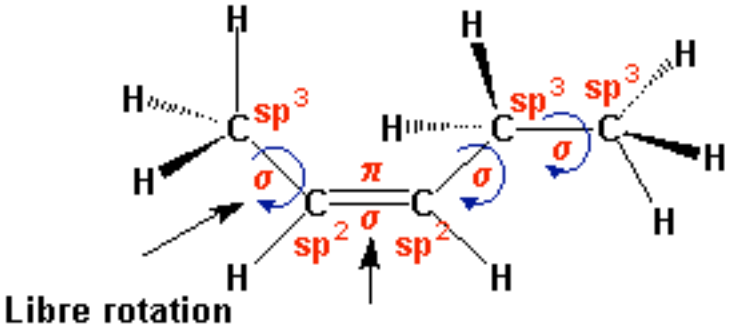
Le cyclohexane adopte deux conformations: chaise (la plus stable) et bateau (la moins stable 1%). Pour la conformation chaise (6 liaisons axiales et 6 liaisons équatoriales), les liaisons C-C voisines sont décalées, alors que pour la conformation bateau, elles sont éclipsée



L'équilibre entre les deux conformations chaises est rapide (5×10^5). Il interchange les positions équatoriales (E) et axiales (A).

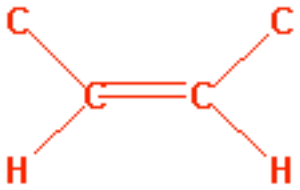
Chaines non saturées acycliques:

Exemple: 2-pentène



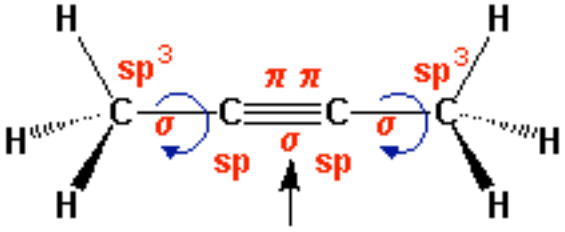
Libre rotation

Rotation bloquée



Ces centres sont dans le même plan

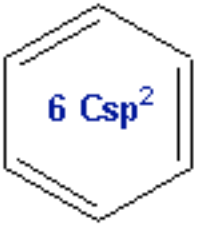
Exemple: 2-butyne



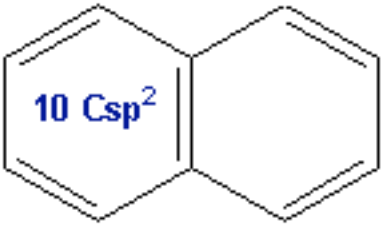
Rotation bloquée

Ces centres sont sur la même droite

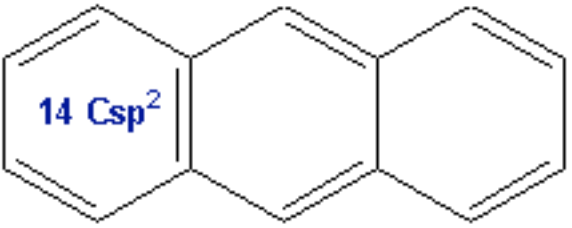
Chaines non saturées cycliques:



Benzène plan



Naphtalène plan



Anthracène plan

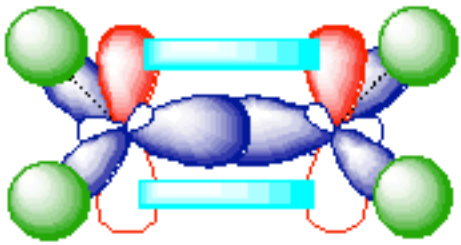
Remarque

Cyclohexane non plan

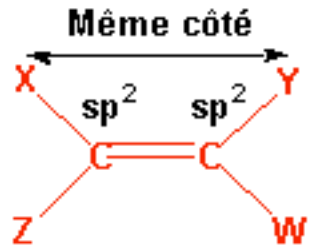
Stéréoisomérie:

Selon la disposition des atomes les uns par rapport aux autres dans l'espace, à une formule plane peuvent correspondre des géométries différentes. Chaque arrangement correspond à un stéréoisomère (ou isomère stérique)

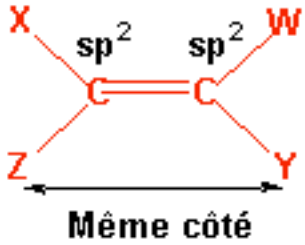
Isomérie E/Z des doubles liaisons:



Remarque: à cause de la liaison π la rotation autour de la liaison C-C est bloquée.

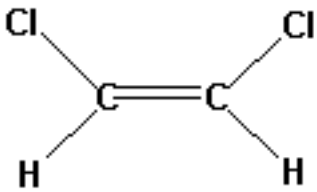


Ces centres sont dans le même plan

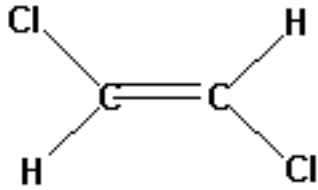


Ces deux composés sont diastéréoisomères car on ne peut pas passer de l'un à l'autre sans casser une liaison.

Exemple: ClCH=CHCl
(1,2-dichloroéthylène)



Les atomes de chlore (Cl) sont du même côté de l'axe C=C, ils sont en position cis, il s'agit de l'isomère Z (Zusammen : ensemble).
(Z)-1,2-dichloroéthylène



Les atomes de chlore (Cl) sont de part et d'autre de l'axe C=C, ils sont en position trans, il s'agit de l'isomère E (Entgegen : opposé).
(E)-1,2-dichloroéthylène

Pour pouvoir définir l'isomérie E/Z, il faut définir un ordre de priorité. On admet les conventions suivantes:

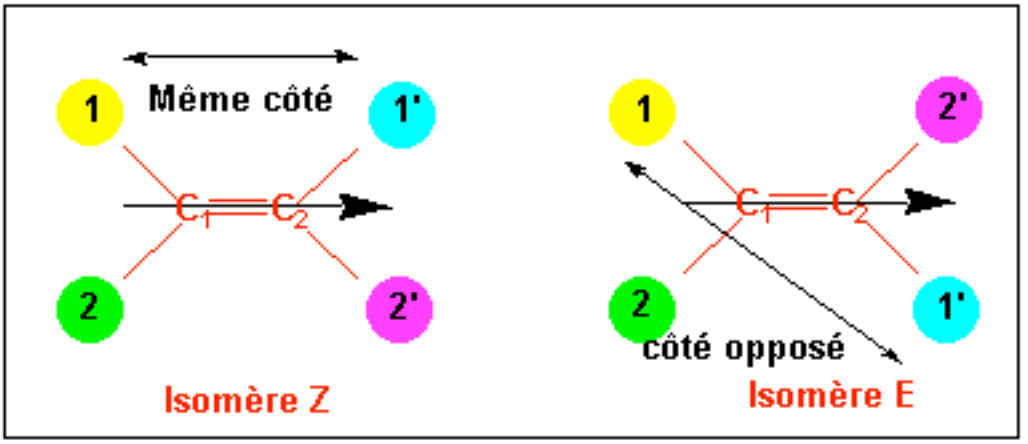
*** On classe les substituants de chacun des deux carbones composant la double liaison C=C par ordre décroissant de numéro atomique Z (le n° 1 = substituant de Z le plus élevé).**

*** Quant on ne peut pas les départager au premier rang car le même Z, on considère le substituant en deuxième position etc...**

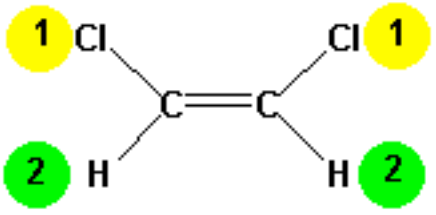
*** un substituant lié par une double liaison est compté double.**

*** un substituant lié par une triple liaison est compté triple.**

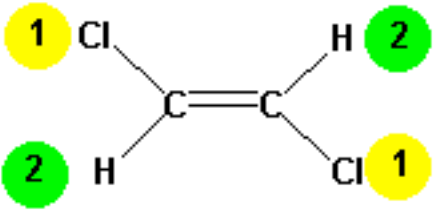
*** les isomères E et Z sont identifiés à l'aide des positions des groupements prioritaires par rapport à l'axe de la liaison C=C**



Exemple: ClCH=CHCl
(1,2-dichloroéthylène)

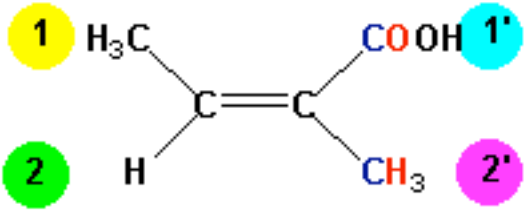


(Z)-1,2-dichloroéthylène

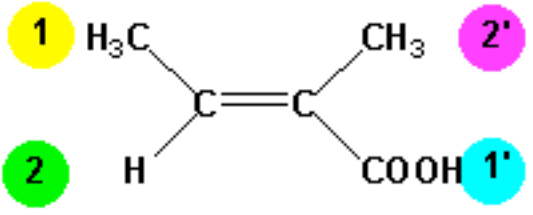


(E)-1,2-dichloroéthylène

Exemple:
$CH_3CH=CCH_3CO_2H$
(2-méthylbut-2-énoïque)

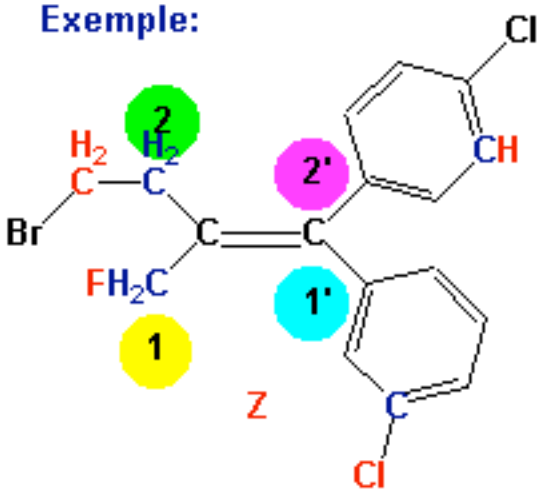


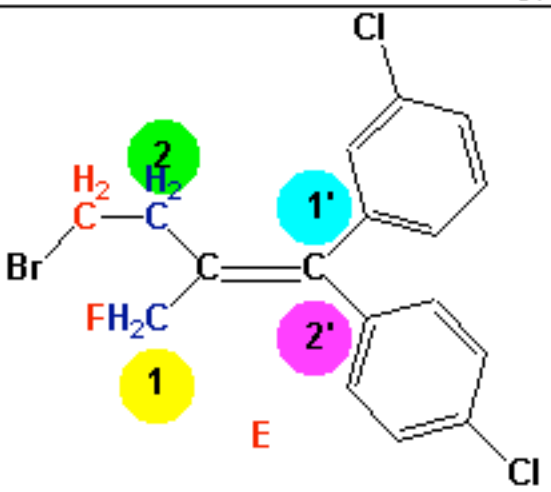
(Z)-2-méthylbut-2-énoïque



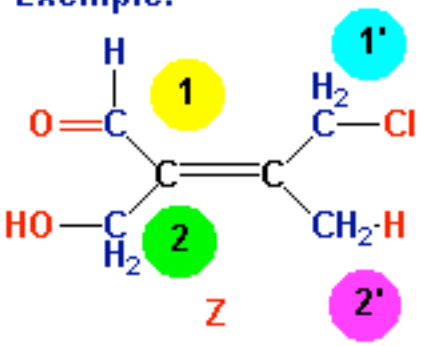
(Z)-2-méthylbut-2-énoïque

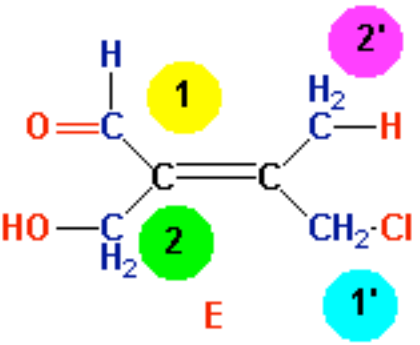
Exemple:



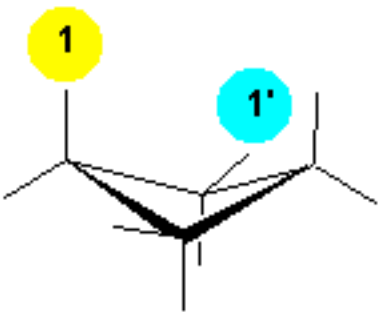


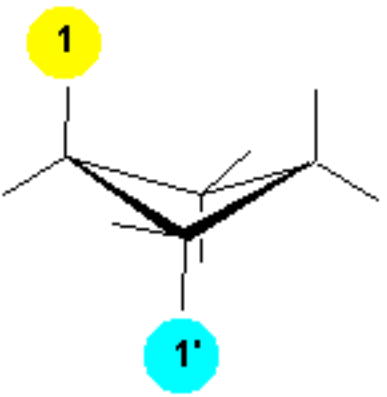
Exemple:





Isomérie cis/trans des composés cycliques:

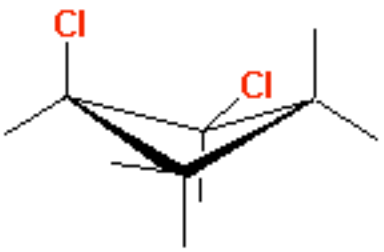


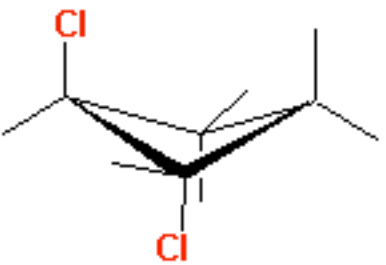


Cyclobutane

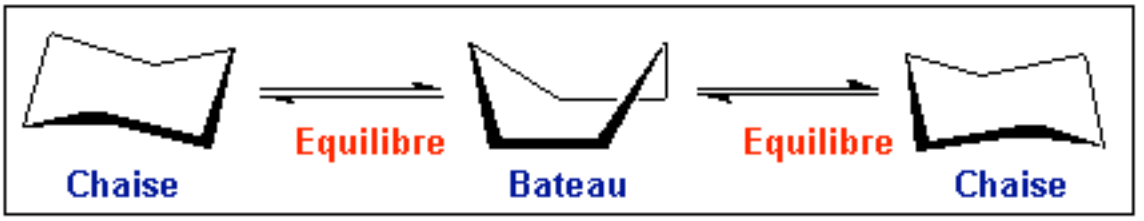
cis

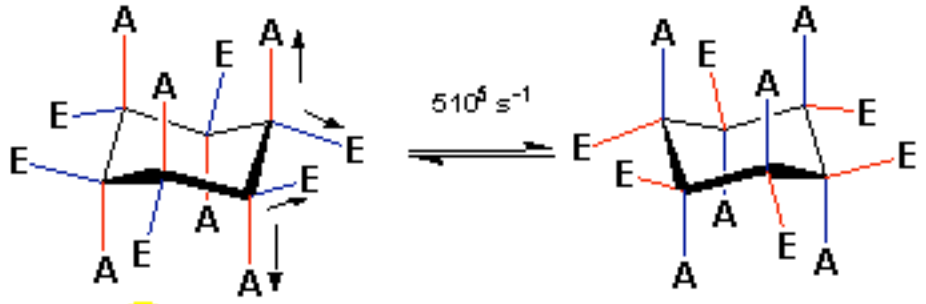
trans

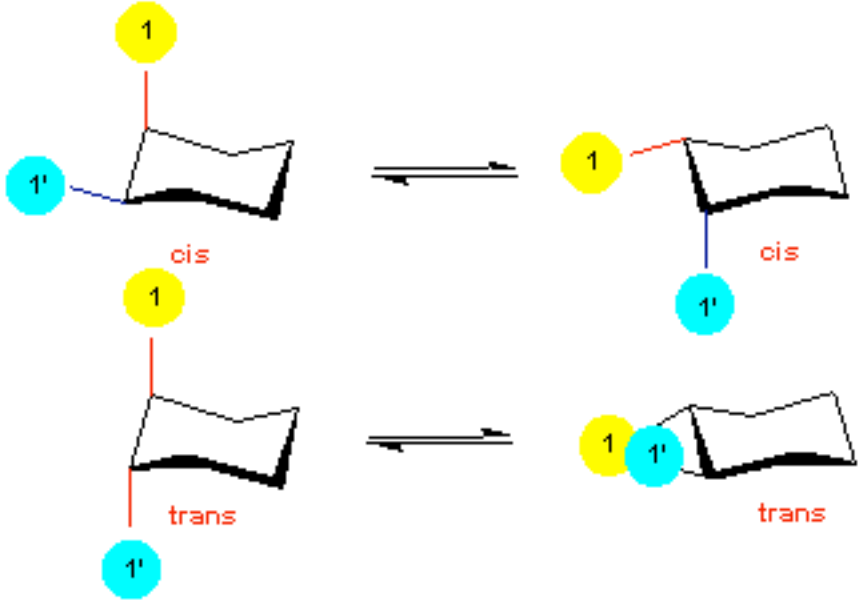




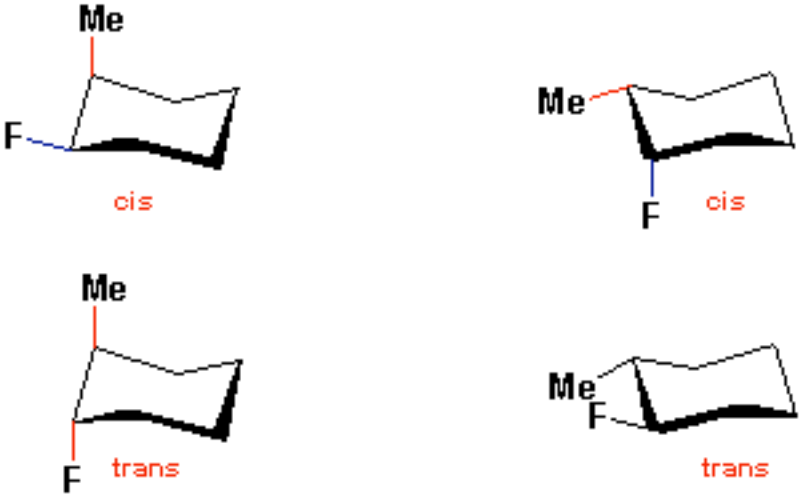
Le cas du cyclohexane:







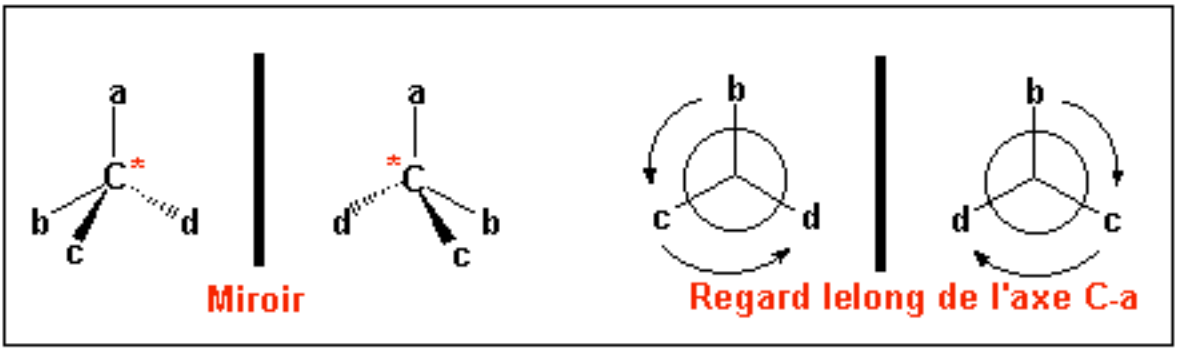
Exemple:fluoro-2-méthylcyclohexane



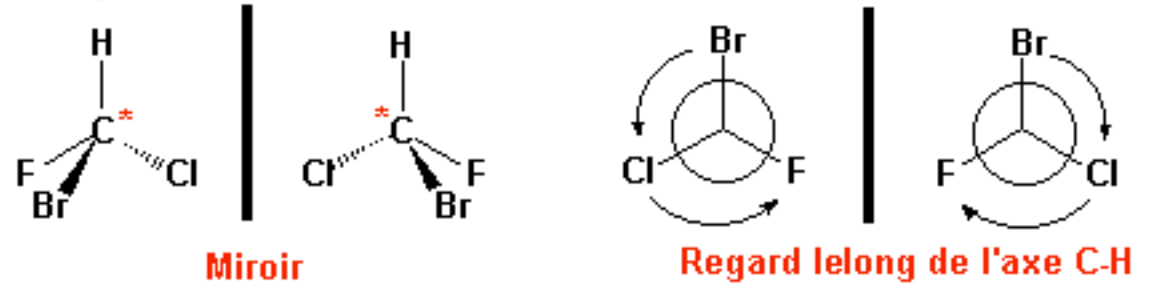
Chiralité:

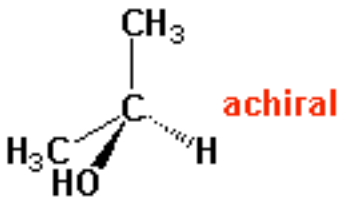
Définition générale: un objet est chiral s'il ne se superpose pas à son image dans un miroir. par conséquent, il ne peut pas possèder un plan de symétrie.

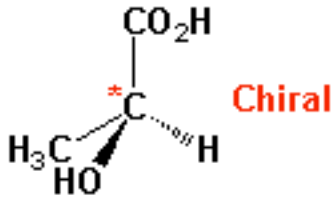
Le carbone asymétrique (noté C*) est un cas possible de chiralité.



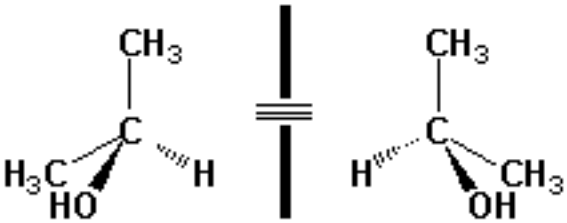
Exemple: CHFClBr



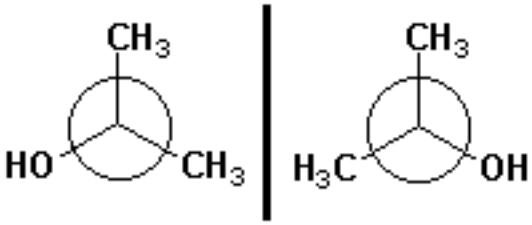




Acide lactique



Ces deux images sont superposables. Le carbone central n'est pas asymétrique, la molécule est achirale



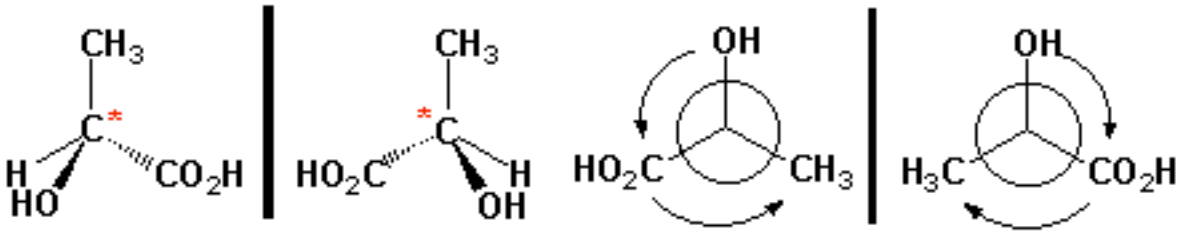
Le plan contenant les liaisons H-C et C-OH est un plan de symétrie

Regard lelong de l'axe C-H

Enantiomères:

Définition générale: une molécule chirale existe sous deux formes géométriques (image l'une de l'autre dans un miroir). Ces deux formes sont dites énantiomères.

Exemple: Acide Lactique



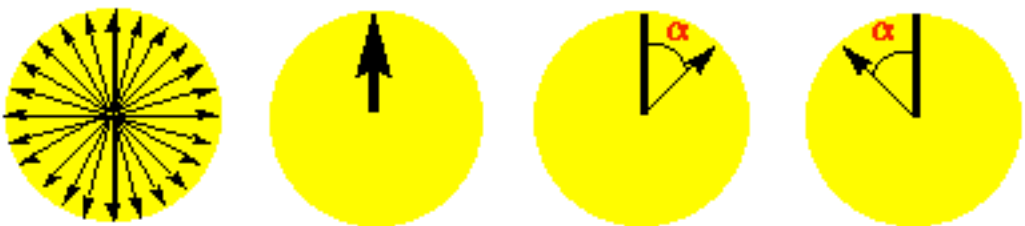
Miroir

Regard lelong de l'axe C-H

les deux énantiomères de l'acide lactique

Activité optique:

Définition générale: deux énantiomères possèdent des propriétés chimiques et physiques identiques à l'exception de leur pouvoir rotatoire: une molécule chirale peut faire tourner le plan de polarisation de la lumière polarisée. Deux énantiomères possèdent des pouvoirs rotatoires opposés.



Lumière non polarisée	Lumière polarisée	Déviation à droite (+) Molécule dextrogyre	Déviation à gauche (-) Molécule lévogyre

Pour distinguer les deux formes (énantiomères), on précise leur propriétés (dextrogyre ou lévogyre) par :

(+) pour dextrogyre

(-) pour lévogyre

Exemple: Acide Lactique:

acide (+) lactique = acide (D) lactique

acide (-) lactique = acide (L) lactique

Remarque: un mélange équimolaire des énantiomères (D) et (L) n'a pas de pouvoir rotatoire, c'est un mélange racémique et il est noté:

(±) lactique

Nomenclature:

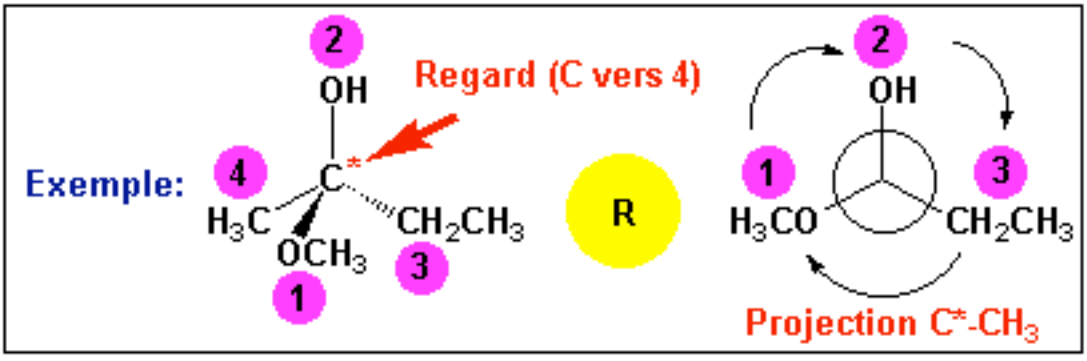
Régles de Cahn-Ingold-Prelog:

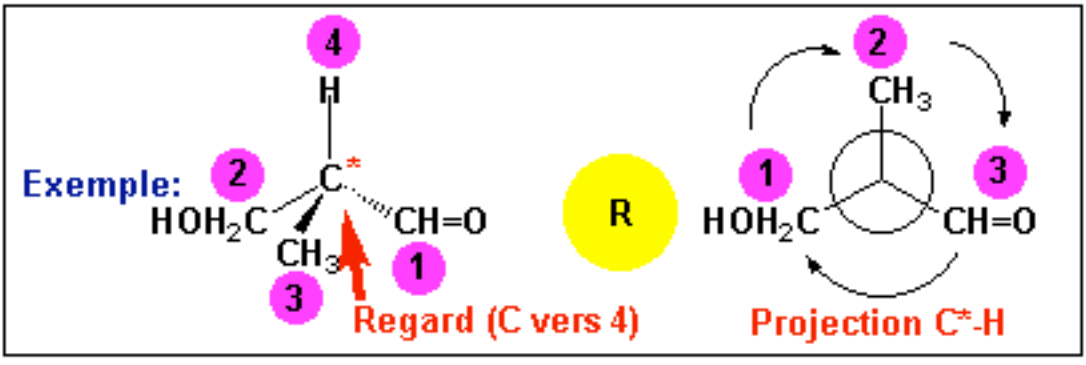
* on classe les substituants du C* en fonction des Z (numéro atomique) croissants (le n° 1 = substituant portant le Z le plus élevé). Lorsque au premier rang on rencontre le même Z, on considère le deuxième voir le troisième rang.
* un substituant lié par une liaison multiple est pris en compte autant de fois qu'il y a de liaisons.
* l'hydrogène a priorité sur un doublet libre non liant.
* on regarde la molécule dans la direction de l'axe C-4 (C vers 4)

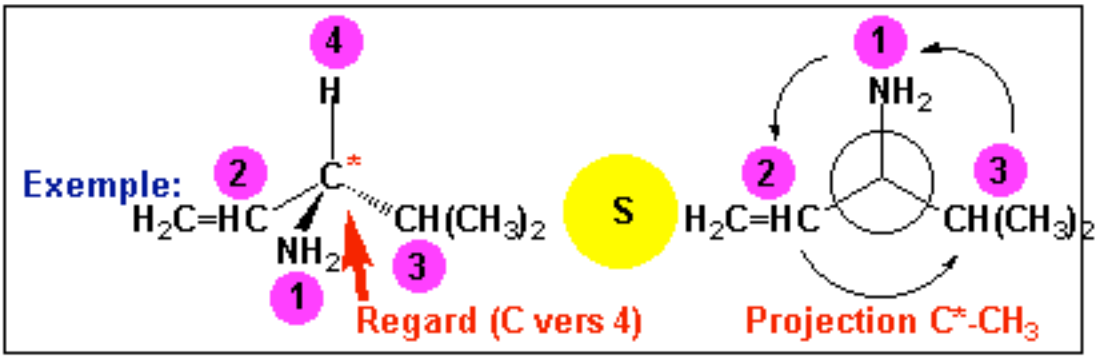
-si les substituants classés 1,2,3 sont lus dans le sens trigonométrique (-) la configuration est dite R (Rectus = Droite)

-si les substituants classés 1,2,3 sont lus dans le sens trigonométrique (+) la configuration est dite S (Sinister = Gauche).

Remarque: la nomenclature ne définit pas la configuration absolue. La forme R n'est pas systématiquement D.
La forme S n'est pas systématiquement L.



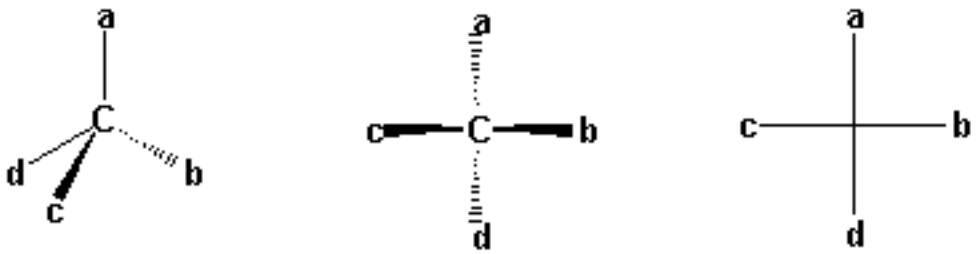




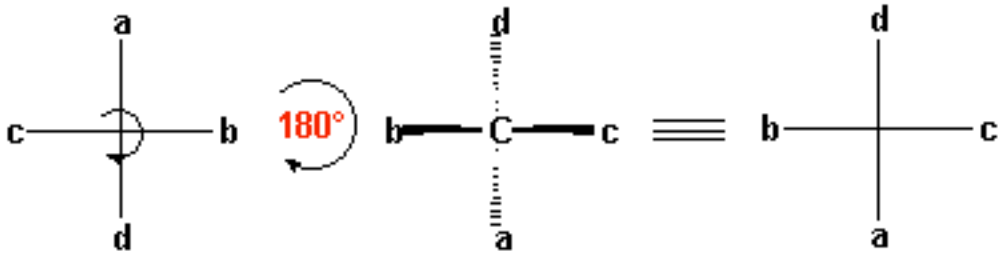
Projection de Fischer:

Cette représentation est surtout utilisée en chimie des glucides (sucres) et pour les aminoacides. Pour un seul centre carboné cette projection ne présente pas d'intérêt.

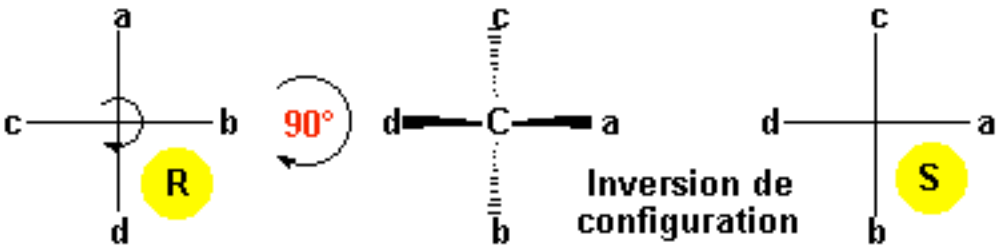
* trait vertical: liaison dans le plan du papier, ou en arrière de ce plan
* trait horizontal: liaisons situées en avant du plan du papier
* on considère la chaine carbonée la plus longue.
* on place la fonction la plus oxidée en "haut".



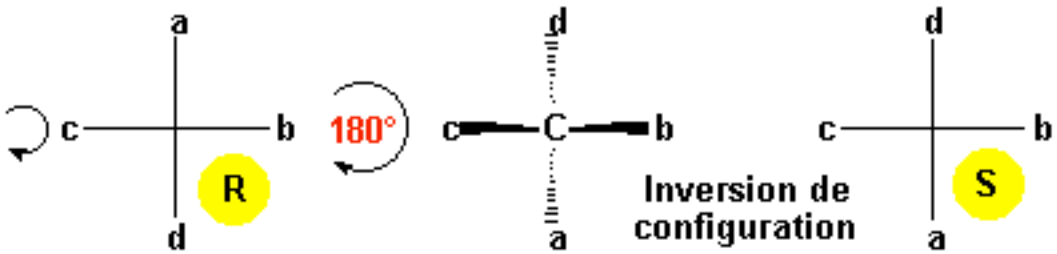
Une rotation de 180° dans le plan du papier donne la même molécule

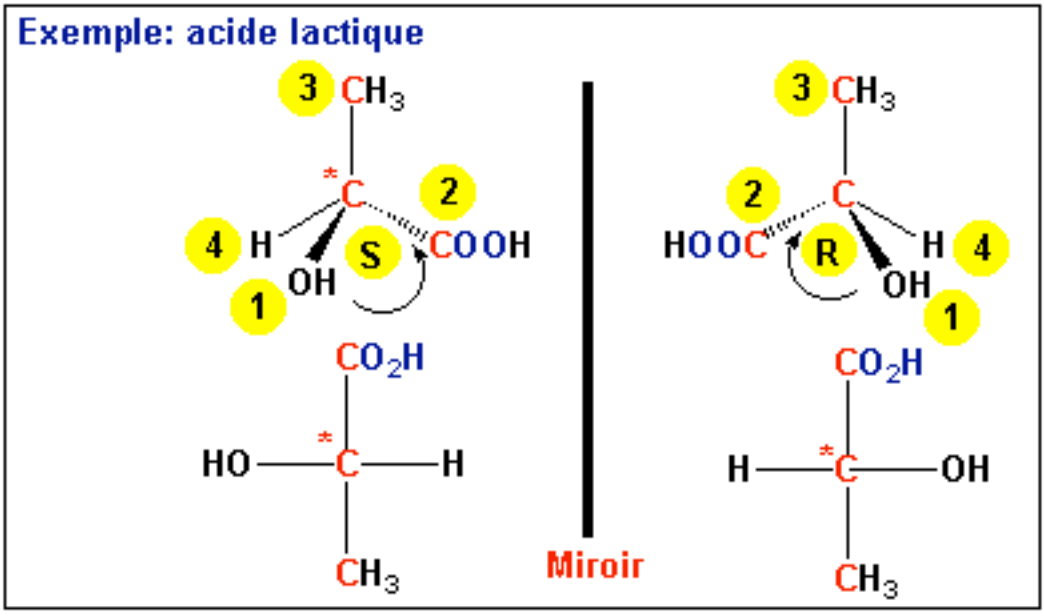


Une rotation de 90° dans le plan du papier donne l'autre énantiomère.



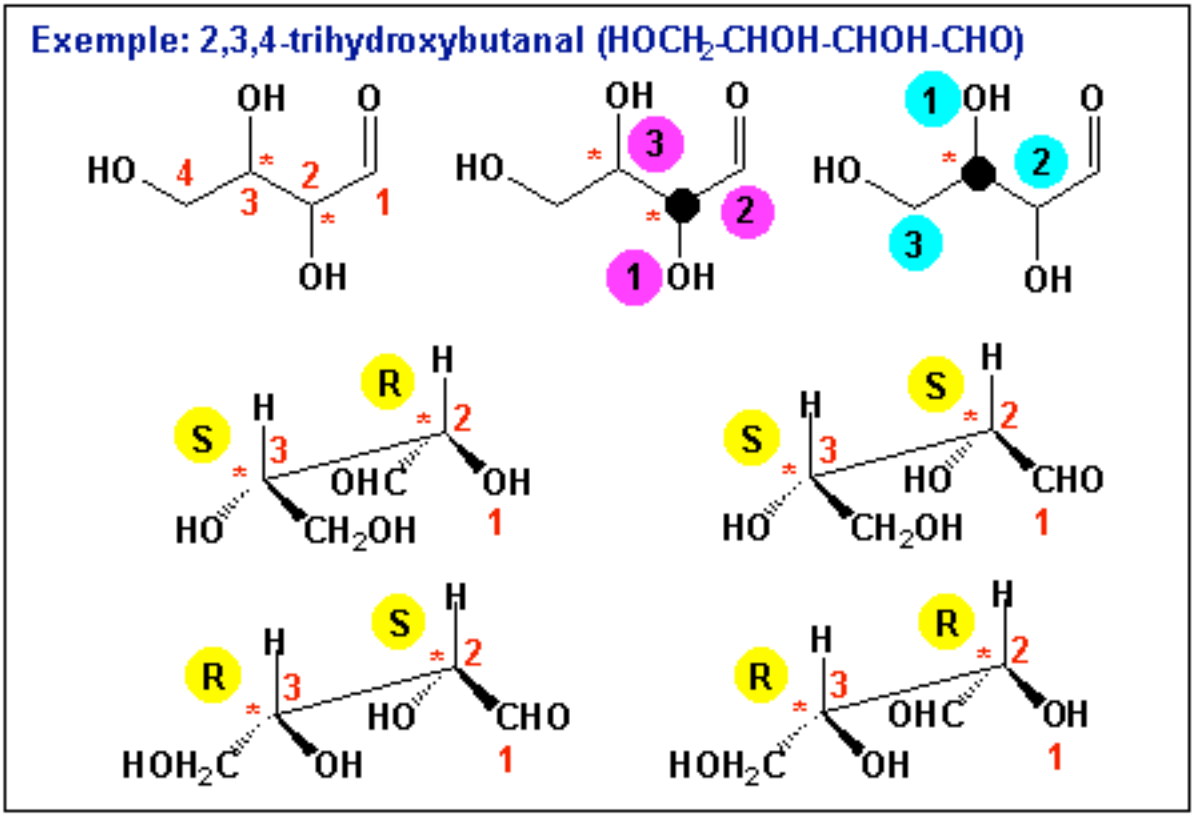
Une rotation de 180° hors du plan du papier donne l'autre énantiomère



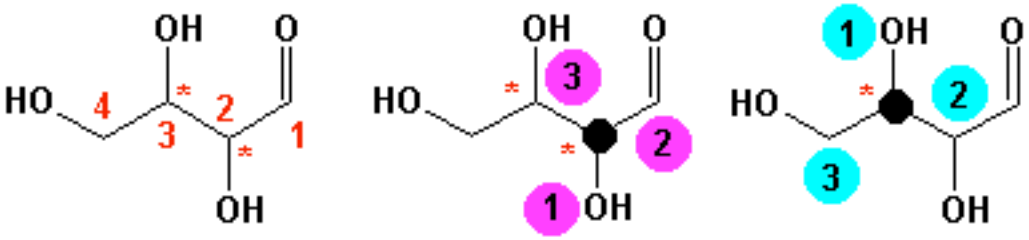


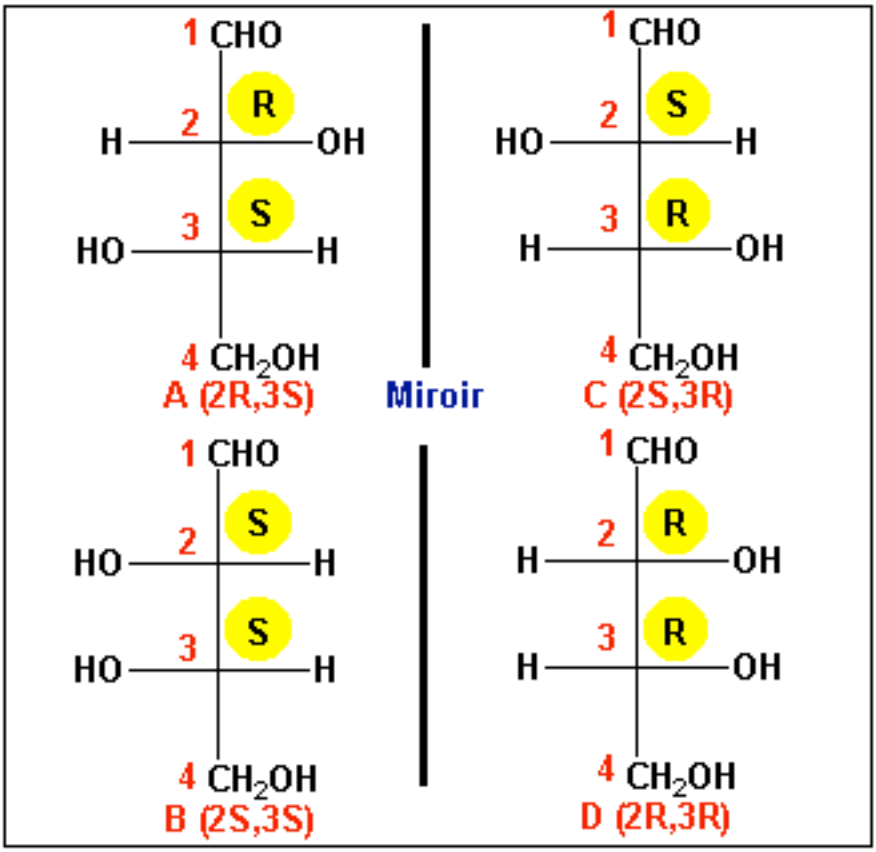
Diastéréoisomérie:
Deux molécules possédant la même formule brute et les mêmes fonctionalités mais différentes par leur géométrie et pas l'images l'une d l'autre dans un miroir (non énantiomères) sont des diastéréoisomères.

Composés à deux carbones asymétriques:
Dans ce cas, chacun des deux carbones asymétriques peut avoir une configuration R ou S.
Ce qui donne 4 possibilités (R,R); (R,S); (S,R); (S,S) et donc en général 4 diastéréoisomères.



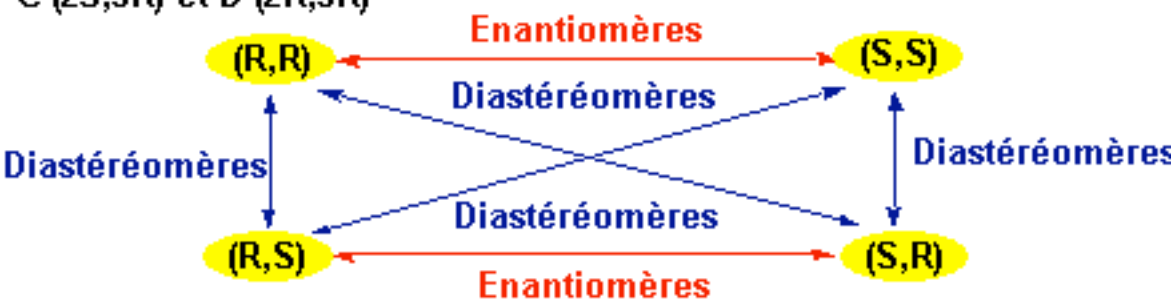
Exemple: 2,3,4-trihydroxybutanal ($HOCH_2CHOH-CHOH-CHO$)





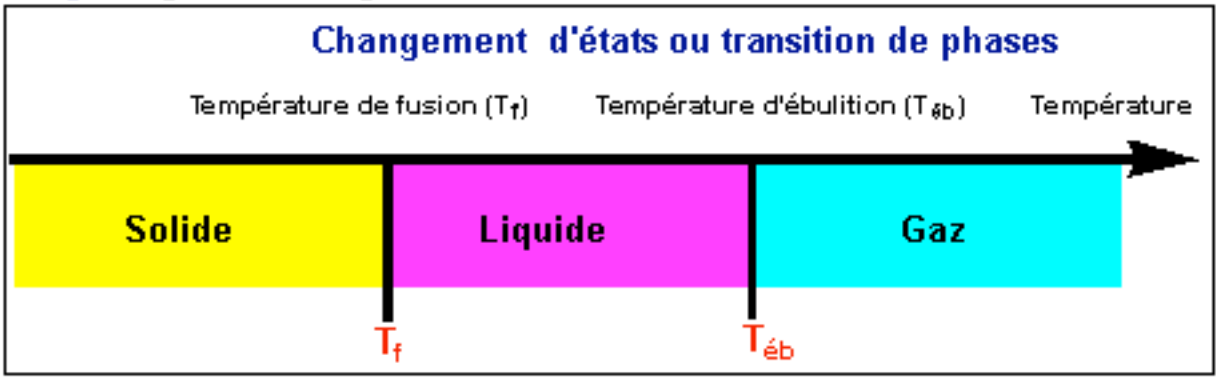
On constate que A (2R,3S) et C (2S,3R) sont images l'une de l'autre: ce sont des énantiomères.
On constate que B (2S,3S) et D (2R,3R) sont images l'une de l'autre: ce sont des énantiomères

A (2R,3S) et B (2S,3S)
A (2R,3S) et D (2R,3R)
B (2S,3S) et C (2S,3R)
C (2S,3R) et D (2R,3R)
} sont des diastéréoisomères



Les Solvants

Un **solvant** est:
*liquide : gamme de température



*Non réactif: doit être compatible avec la réaction envisagée.

*Capable de dissoudre (solvater) un composé (soluté).

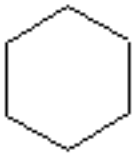
*Il est caractérisé par sa constante diélectrique (ε), sa température d'ébulition : $T_{éb}$(passage à l'état gaz) et congélation (solidification), sa viscosité.

*Il est également caractérisé par son mode d'interaction avec le soluté : on distingue deux types de solvants : protique ou aprotique.

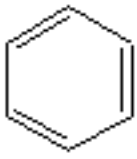
Solvant aprotique ne possède pas d'hydrogènes polarisés ou "acide", peut être faiblement (ε faible) ou fortement polaire (ε élevée): incapable de donner de liaisons Hydrogène. Exemples: alkanes (peu polaires), Dimethylsulfoxide (DMSO), N,N-diméthyleformamide (DMF), éthers tous polaires.

Apolaire

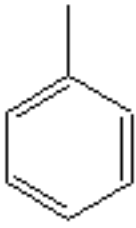
Cyclopentane



Cyclohexane

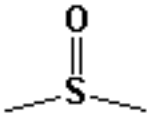


Benzène

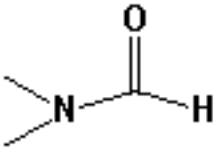


Toluène

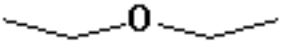
Polaire



DMSO

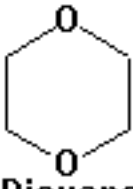


DMF



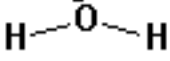
Ether

THF

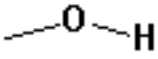


Dioxane

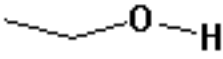
Solvant protique (protonique): possède au moins un hydrogène polarisé ou "acide", habituellement est polaire (ε élevée) : capable de former des liaisons hydrogène. Exemples : H_2O, R-OH.



Eau



Méthanol

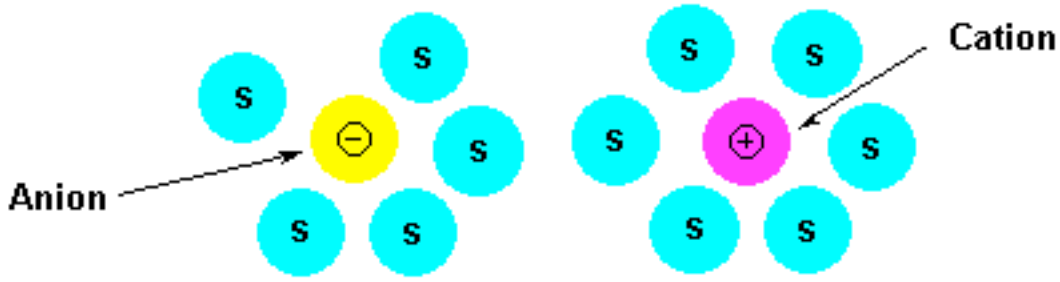


Ethanol

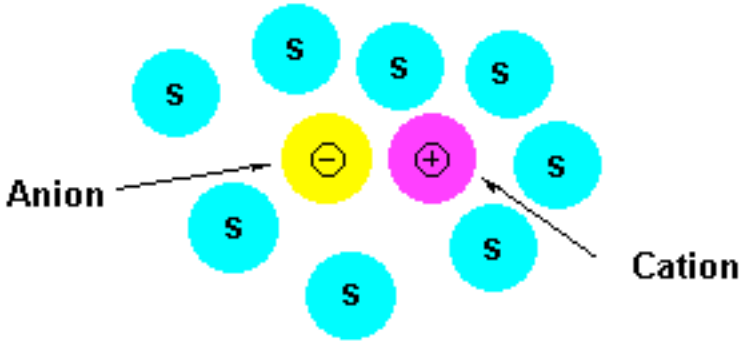
La solvatation

*Plus un composé est polaire, plus il sera insoluble dans les solvants apolaires (faible: alcane, benzène toluène etc...) et plus il sera soluble dans les solvants polaires.

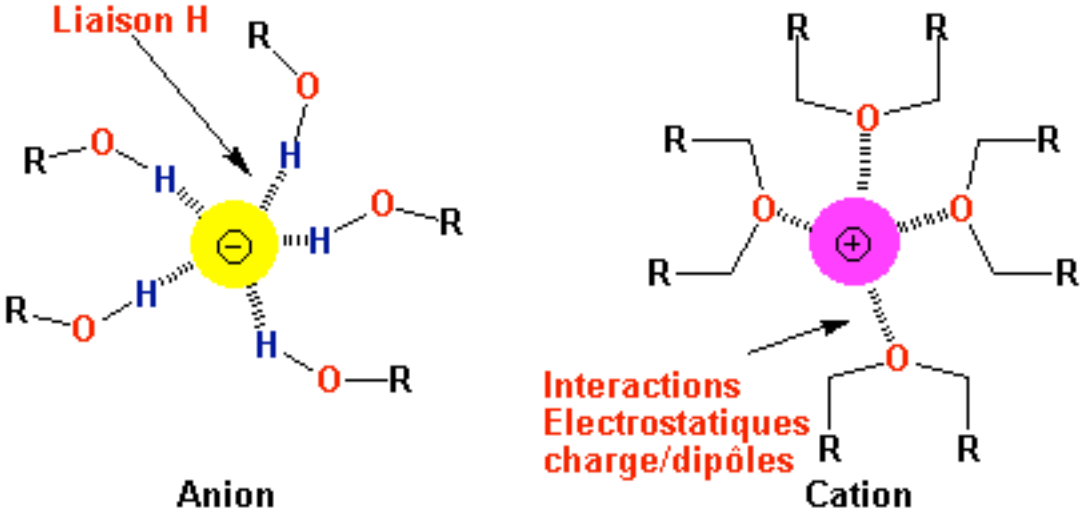
*Plus un solvant est polaire plus il possède un pouvoir dissociant. En solvatant les espèces chargées, il conduit à une séparation des charges (paire d'ions séparés)



*Plus un solvant est apolaire moins il possède un pouvoir dissociant (pas de séparation des charges). Les espèces chargées forment une paire d'ions intimes (associée).



Exemple de solvatation d'anions (par un alcool) et de cations (par un éth



Liaisons faibles

Remarques: l'ordre de grandeur de liaisons covalentes (Kjmol $^{-1}$):

—	=	≡
344	**615**	**812**

Remarques: l'ordre de grandeur de liaisons faibles (8-60 Kjmol $^{-1}$).
Ces interactions sont très importantes. Elles peuvent avoir lieu de façon intramoléculaire (au sein de la même molécule, ou de façon intermoléculaire (entre les molécules, essentiellement en phases liquide et/ou solide). Elle ont des effets très important l'organisation des molécules et par conséquent sur leur réactivité.

Les forces de van der Waals (1837-1923):

Les forces de van der Waals regroupent trois types d'interactions: les forces de Keesom, les interactions de Debye et les forces de London.

*les forces de Keesom: il s'agit d'interactions entre les dipôles permanents: deux molécules possédant des moments dipôlaires μ non nuls s'attirent à cause des interactions électrostatiques. De ce fait, elles s'associent. Cette association conduit ainsi à une organisation moléculaire. Les caractéristiques physiques de ces assemblages dépendent du degrés de cette organisation.

Exemples de manifestation:

Butane	Acétone	Propane	Diméthyléther
M = 58 gl^{1}	**M = 58 gl^{1}**	**M = 46 gl^{1}**	**M = 44 gl^{1}**
μ - 0 D	**μ - 2.3 D**	**μ - 0 D**	**μ - 1.25 D**
$T_{éb}$ = - 0.5 °C	**$T_{éb}$ = + 56 °C**	**$T_{éb}$ = - 45 °C**	**$T_{éb}$ = - 25 °C**

*les forces de Debye: il s'agit d'interactions entre les dipôles permanents et les dipôles induits: une molécule fortement polarisée polarise à cause du champ électrostatique qu'elle génère les molécules se trouvant à proximité. Cette polarisation dépend de la polarisabilité des molécules apolaires.

Exemples de manifestation: Argon (Ar) gaz rare ne possède pas de moment dipolaire. Cependant l'hydrate d'argon (Ar, nH_2O) existe. Les molécules d'eau (fortement polaire(μ = 1.8 D) polarise l'argon et permet sa solubilisation

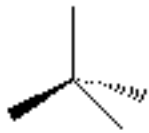
Liaisons faibles

*les forces de London (ou forces dispersives): il s'agit d'interactions entre dipôles instantanés. Même si une molécule (apolaire) ne possède pas un moment dipolaire permanent, instantanément, due à la charge du noyau (+) et de l'électron (-), il existe un moment dipolaire dit instantané. De ce fait, les molécules s'associent.

Exemples de manifestation:

Le pentane possède une surface de contacte plus importante que le néopentane (Td) qui est plus "sphérique".

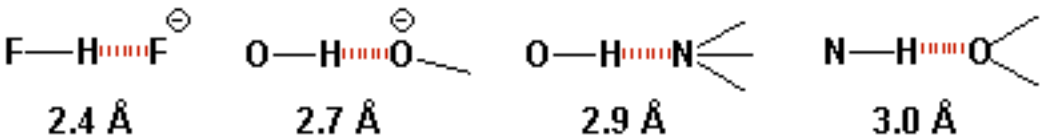
Pentane
μ - 0 D
$T_{éb}$ = 36 °C



Néopentane
μ - 0 D
$T_{éb}$ = + 9.5 °C

Liaison Hydrogène: lorsqu'un hydrogène porté par un atome électronégatif X (liaison H-X fortement polarisée) est localisé à proximité (à une certaine distance) d'un autre atome électronégatif, il s'établie une interaction qualifiée par liaison H (L. Pauling).

D = atome électronégatif portant l'hydrogène, il est appelé Donneur de liaison H.
A = atome électronégatif recevant la liaison H, il est appelé Accepteur.
La liaison H est définie par la distance entre l'atome D et l'atome A (cette distance dépend nécessairement de la nature de D et de A) ainsi que par l'angle DHA.



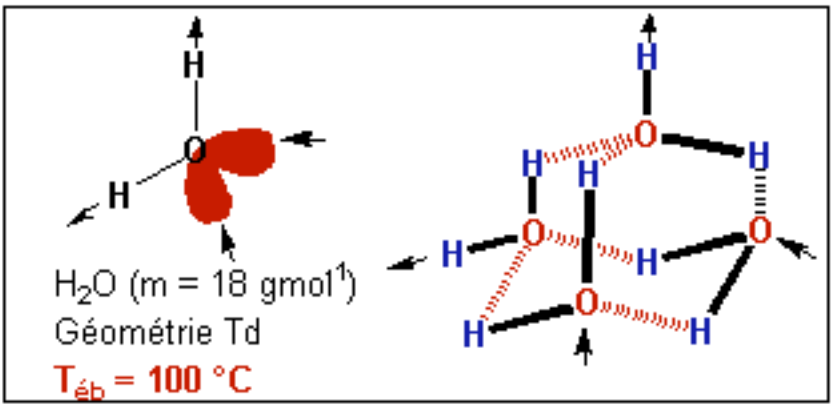
2.4 Å **2.7 Å** **2.9 Å** **3.0 Å**

Energie décroissante (distance croissante) →

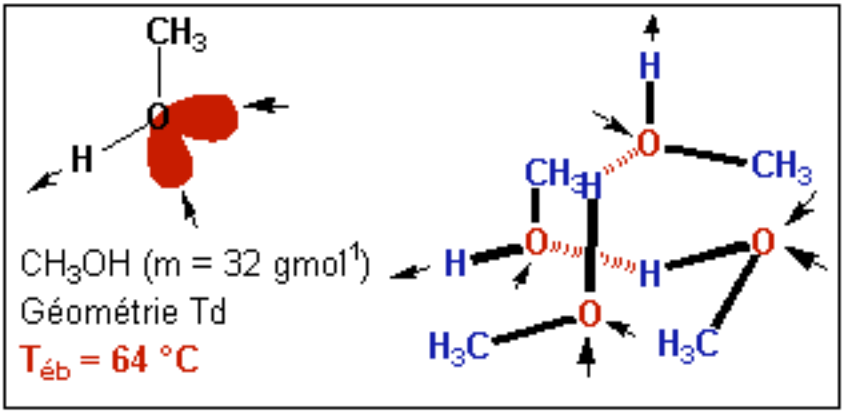
Liaisons Hydrogène

Formation de liaisons H:

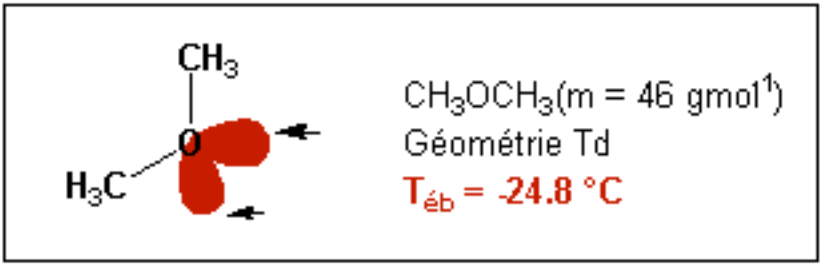
Le cas de l'eau : deux fois donneur et deux fois accepteur de liaison H



Le cas du méthanol : une fois donneur et deux fois accepteur de liaison



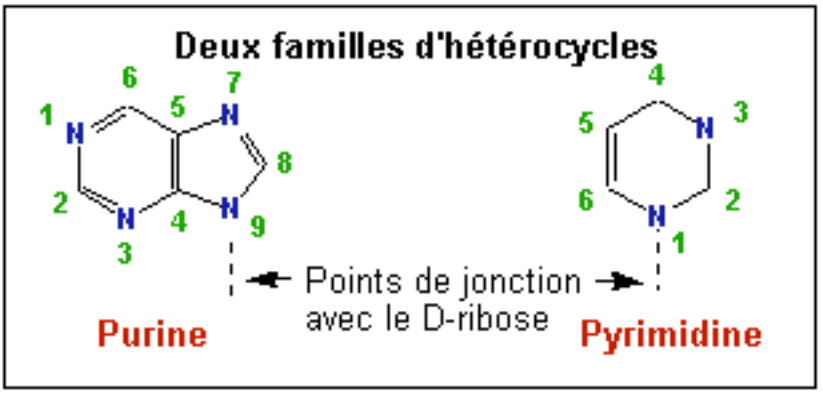
Le cas du diméthyléther : zéro fois donneur et deux fois accepteur de liaison H

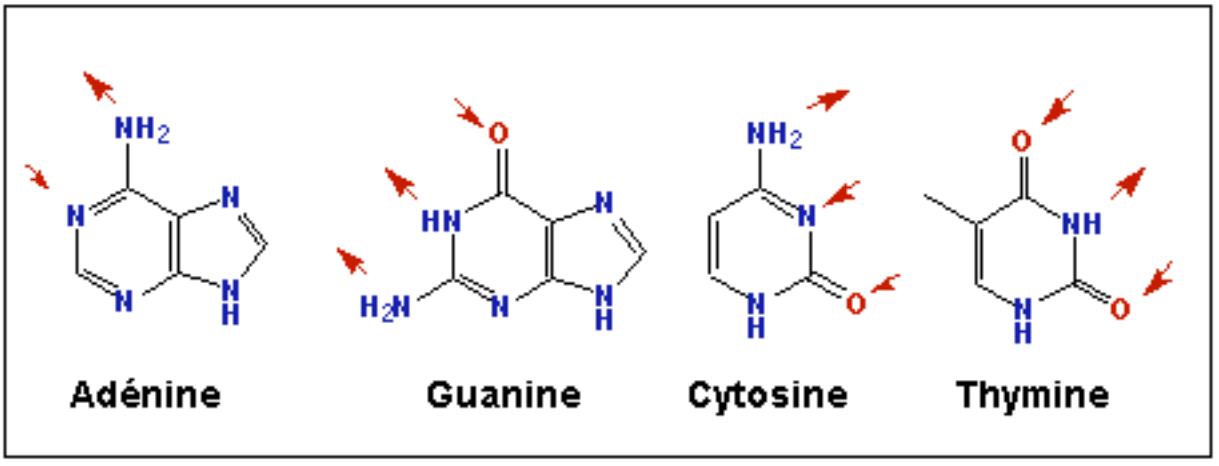


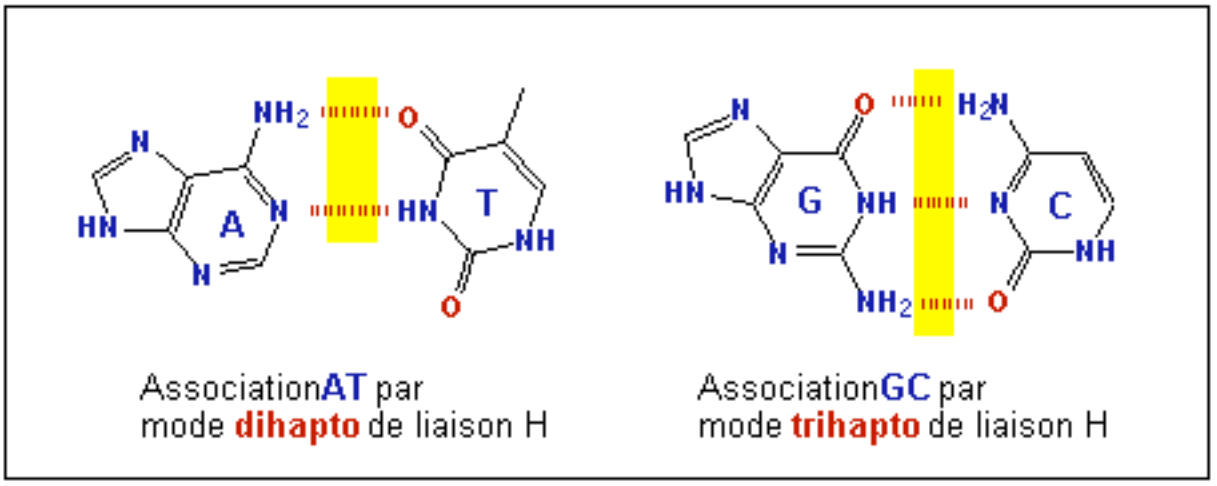
L'association intermoléculaire par liaison H conduit à la formation de réseaux de liaisons H. Ceci affecte le passage à l'état gaz (état non condensé) et se traduit au niveau de la température d'ébullition de ces liquide. Lorsque le nombre de liaisons H augmente, l'énergie nécessaire pour dissocier les molécules augmente (Téb augmente).

Liaisons Hydrogène

Formation de liaisons H:
Le cas des acides nucléiques





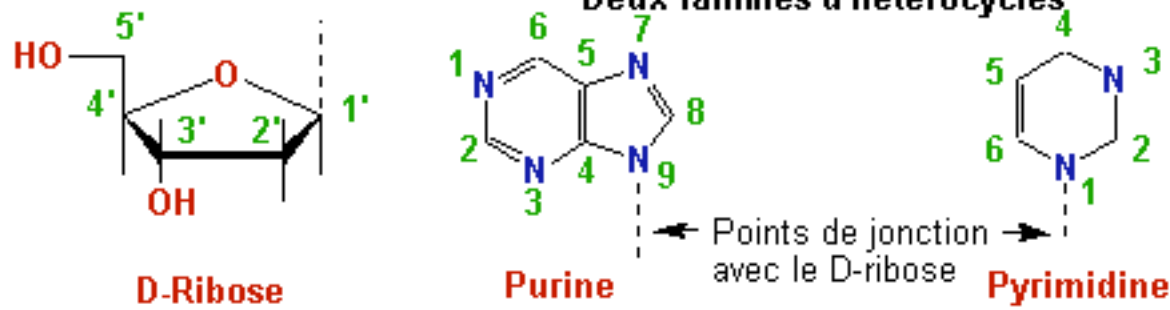


Liaisons Hydrogène

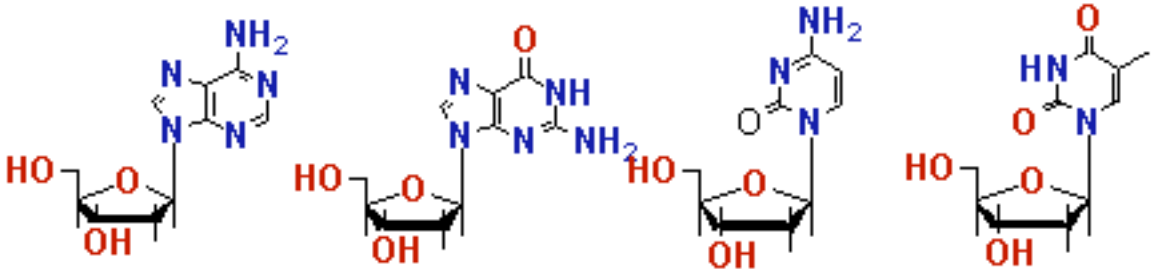
Formation de liaisons H:

L'attachement du D-ribose aux bases nucléiques conduit aux nucléosides

Deux familles d'hétérocycles



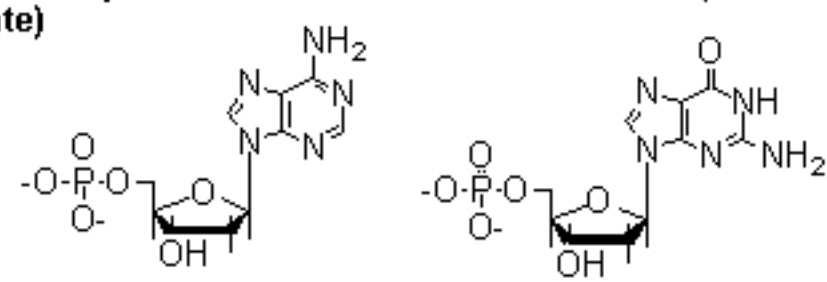
D-Ribose — Purine — Pyrimidine



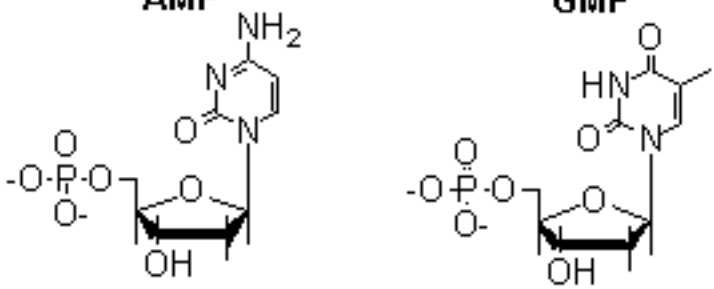
Adénosine — Guanosine — Cytosine — Thymidine

Nucléosides = acides nucléiques + D-ribose

L'attachement d'un groupe phosphate en position 5' du ribose lié à la base nucléique en position 1' conduit aux nucléotides (mono M, di D et tri T phosphate)



AMP — GMP



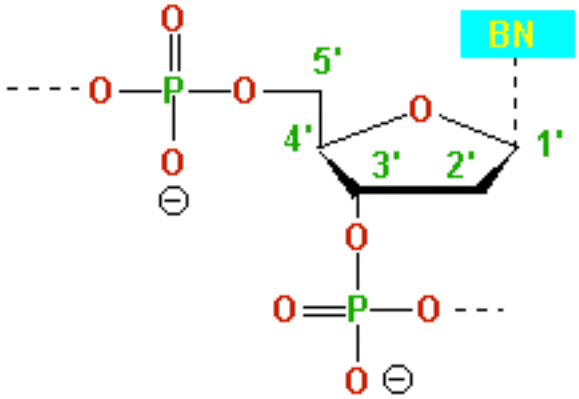
CMP — TMP

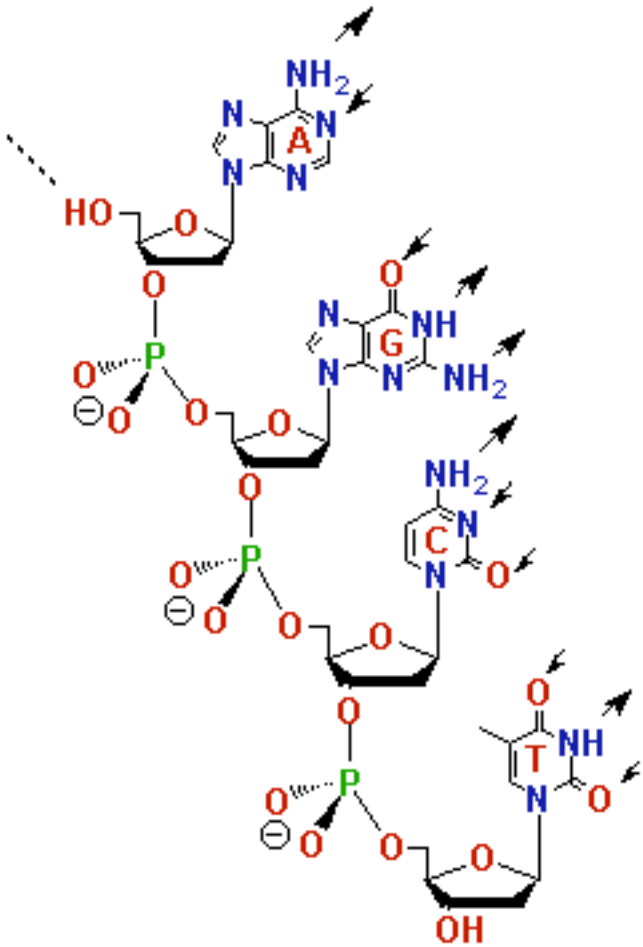
Nucléotides = acides nucléiques + D-ribose + phosphate

Liaisons Hydrogène

ADN = Acide DésoxyriboNucléique

L'interconnexion entre les nucléotides se fait en positions 3' et 5' par une jonction de type phosphodiester et conduit à un oligonucléotide (un fragment d'ADN monobrin).

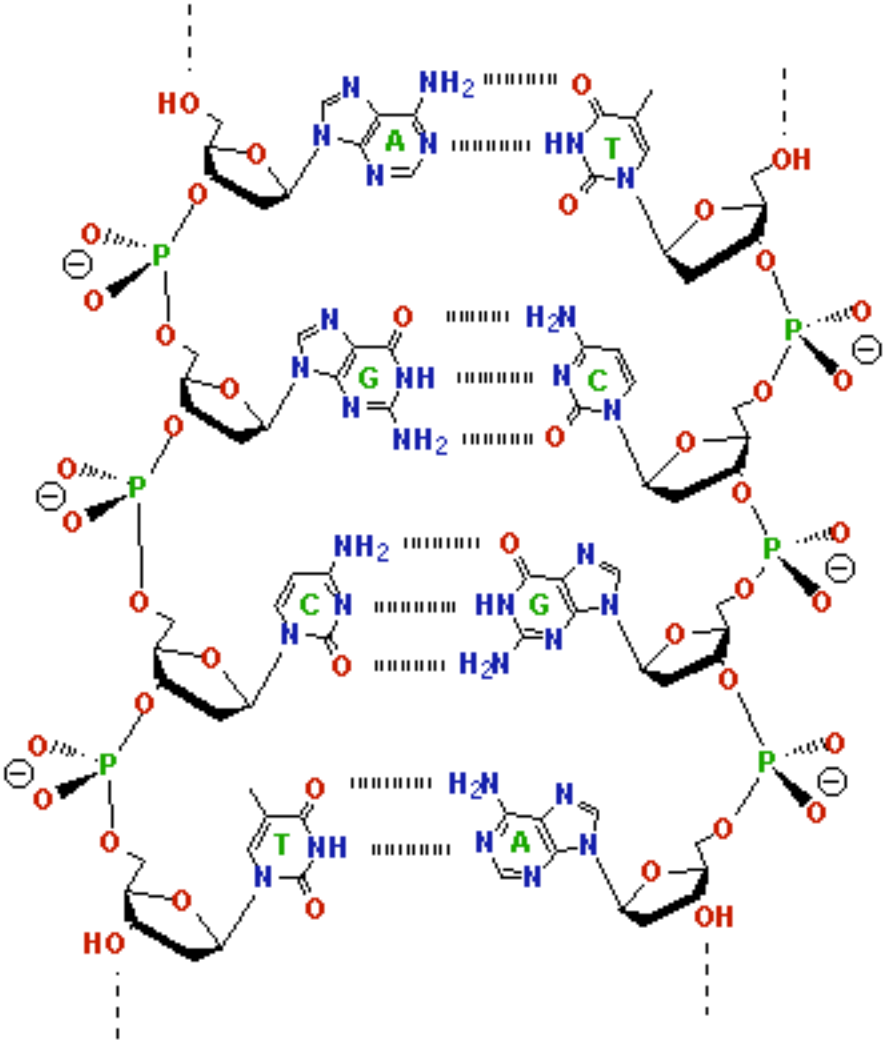




Un oligonucléotide (tétranucléotide ici) = un fragment d'ADN monobrin. Ce fragment adopte une structure hélicoïdale

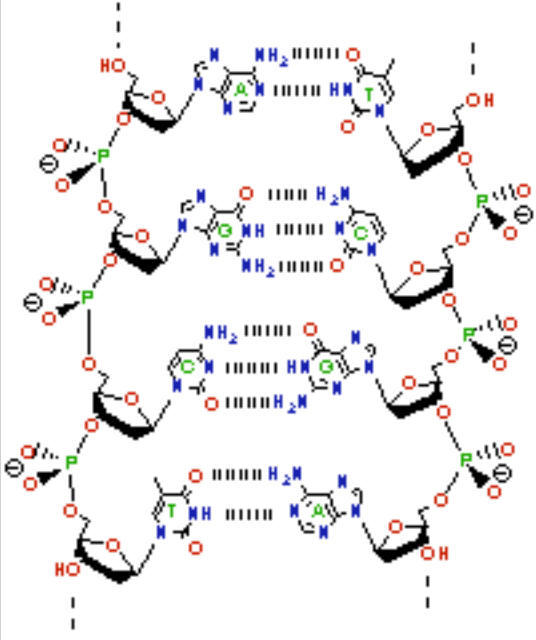
Liaisons Hydrogène

ADN = Acide Désoxyribo Nucléique



Deux oligonucléotides (tétranucléotide) simples brins s'associent par liaison H (couples complémentaires A-T et G-C) pour former un duplex qui adopte une structure de double hélice

ADN = Acide Désoxyribo Nucléique



Deux oligonucléotides (tétranucléotide) simples brins s'associent par liaison H (couples complémentaires A-T et G-C) pour former un **duplex** qui adopte une structure de **double hélice**.

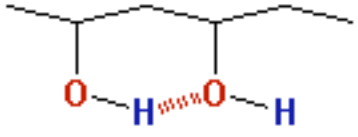
La pas de l'hélice est de 34 Å et compte une dizaine de paires de bases.
La distance en tre les phosphates est de 7 Å. 45% de la surface externe e
occupé par les phophates (négativement chargé).

Liaisons Hydrogène

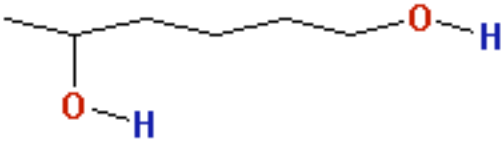
Liaisons Hydrgène intramoléculaires:

Lorsque dans une molécule un donneur et un accepteur de liaison H se trouvent à proximité, il se forme une liaison H intramoléculaire.Ceci conduit à la régidification de la molécule et à la stabilisation d'une conformation. La formation de liaison H intramoléculaire peut également avoir des conséquences sur les caractéristiques physiques de la molécule comme par exemple la température d'ébullition et/ou la solubilité et sur les caractéristiques chimiques comme la réactivité et l'acidité.

Caractéristiques physiques: la température d'ébullition



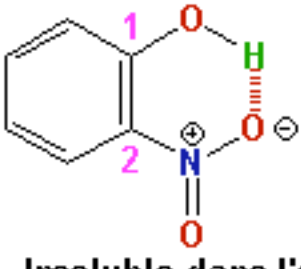
Hexane-2,4-diol
$T_{éb}$ = 188 °C



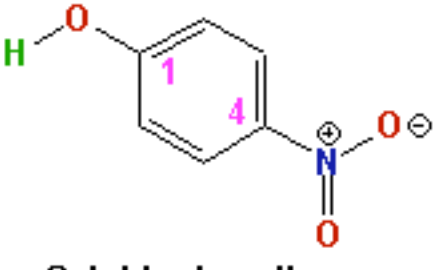
Hexane-2,6-diol
$T_{éb}$ = 238 °C

Pour l'hexane-2,4-diol, il y a formation de liaison H intramoléculaire. L'existence de celle-ci réduit la possibilité de formation de liaisons H intermoléculaires (température d'ébullition plus basse).
Pour l'hexane-2,6-diol, à cause de la distance séparant les groupes OH, il n'y a pas formation de liaison H intramoléculaire. L'absence de liaisons H intramoléculaire augmente la possibilités de formation de liaisons H intermoléculaires (température d'ébullition plus haute).

Caractéristiques physiques: la solubilité



Insoluble dans l'eau

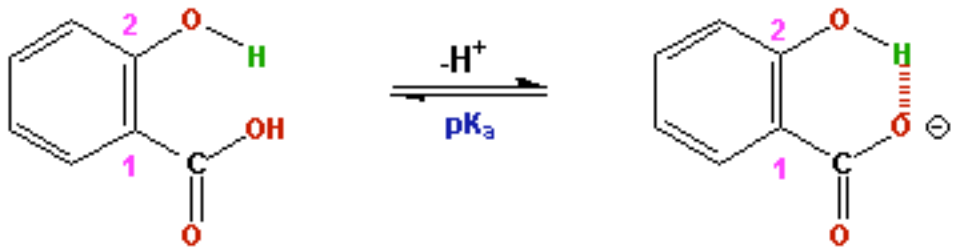


Soluble dans l'eau

Pour le 2-nitrophénol il y a formation de liaison H intramoléculaire. L'existence de celle-ci réduit la possibilité de formation de liaisons H intermoléculaires avec l'eau (insoluble).
Pour le 4-nitrophénol, à cause de la distance, il n'y a pas formation de liaison H intramoléculaire. L'absence de liaisons H intramoléculaire augmente la possibilités de formation de liaisons H intermoléculaires avec l'eau (soluble).

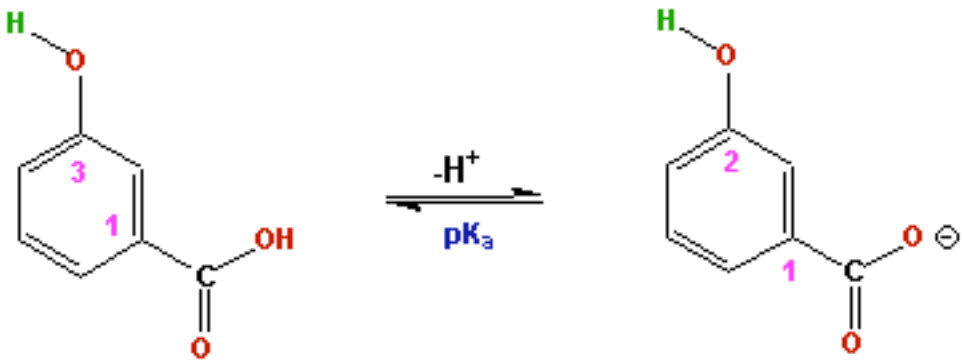
Liaisons Hydrogène

Caractéristiques chimiques: l'acidité



Acide-2-hydroxybenzoïque — 2-hydroxybenzoate

Acide (donneur de H+) — Base conjuguée (accepteur de H+)



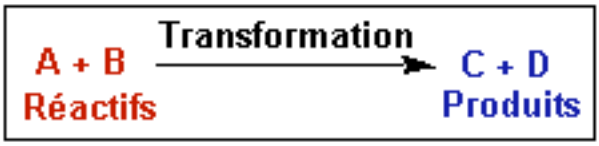
Acide-3-hydroxybenzoïque — 3-hydroxybenzoate

Acide (donneur de H+) — Base conjuguée (accepteur de H+)

Pour l'acide-2-hydroxybenzoïque il y a formation de liaison H intramoléculaire. L'existence de celle-ci stabilise l'anion 2-hydroxy-benzoate (base conjuguée) formé par le départ du proton (H+).
Pour l'acide-3-hydroxybenzoïque, à cause de la distance, il n'y a pas formation de liaison H intramoléculaire entre le OH et le carboxylate ($-COO^-$). La base conjuguée n'est pas stabilisée par établissement de liaison H intramoléculaire.
Par conséquent, l'acide-2-hydroxybenzoïque est plus acide (pK_a plus bas) que l'acide-3-hydroxybenzoïque (pK_a plus élevé).

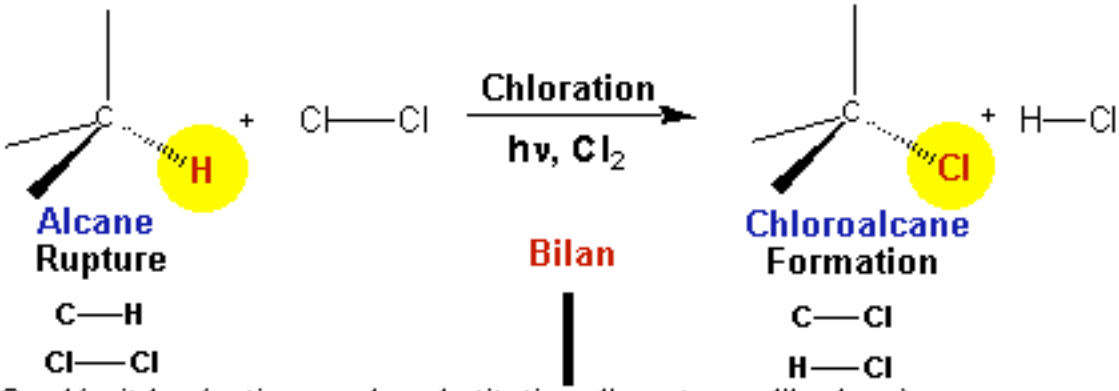
Réactions et leurs mécanismes

Classification des réactions:



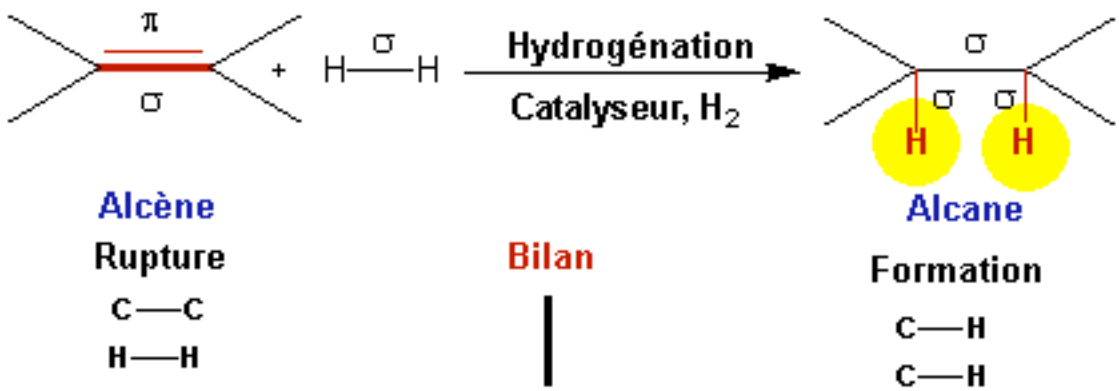
La transformation (réaction chimique) est caractérisée par un certain nombre de ruptures et de formations de liaisons chimiques. Par conséquent, il est indispensable de faire un bilan des liaisons rompues et formées.
On classe habituellement les réactions chimiques en quatre classes selon leur bilan. Ces classes sont: Réactions de substitution (S), Addition (A), Élimination (E) et Réarrangement (R).

Réactions de Substitution: un atome ou un groupe d'atomes remplace un autre atome ou groupes d'atomes dans la molécule:



On décrit la réaction par la substitution d'un atome d'hydrogène par un atome de chlore.

Réactions d'Addition: une molécule se scinde en deux et les deux fragments se fixent sur une autre molécule:

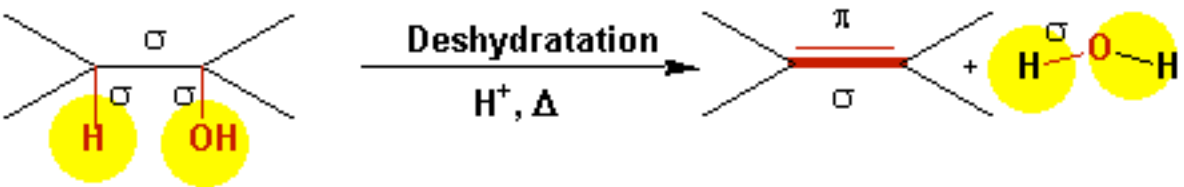


On décrit la réaction par l'addition de deux atomes d'hydrogène sur la double liaison C=C.

Réactions et leurs mécanismes

Classification des réactions:

Réactions d'Elimination: une molécule perd certains des atomes, il en résulte la création de liaisons supplémentaires dans la molécule (liaisons multiples ou formation de cycles).



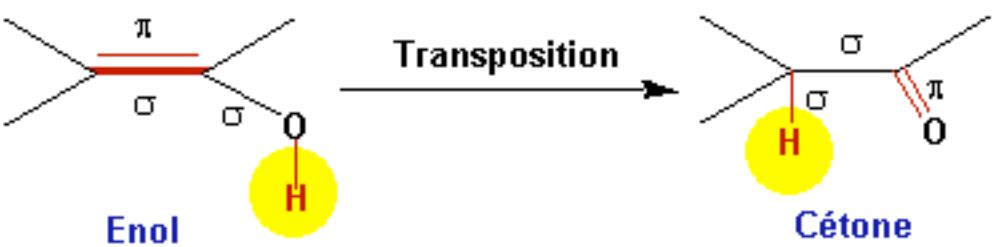
Alcool — Alcène — Eau

Bilan

Rupture	Formation
C—OH (σ)	C—C (π)
C—H (σ)	O—H (σ)

On décrit la réaction par l'élimination d'une molécule d'eau et la création d'une double liaison C=C.

Réactions de Réarrangement (transposition): certains atomes ou groupes d'atomes changent de place (connectivité différente) dans la molécule.



Enol — Cétone

Bilan

Rupture	Formation
C—C (π)	C—O (π)
O—H (σ)	C—H (σ)

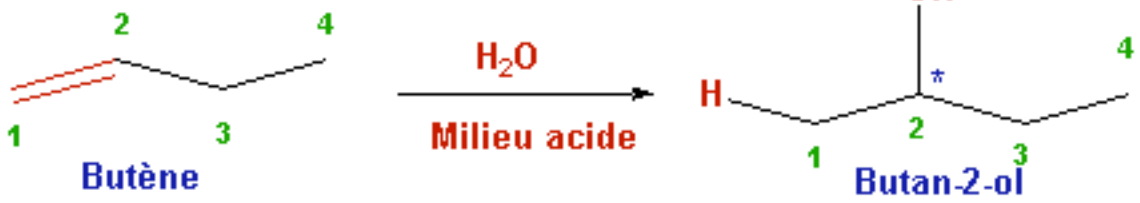
On décrit la réaction par la transposition d'un atome d'hydrogène de l'oxygène au carbone (déplacement de la double liaison)..

Réactions et leurs mécanismes

Mécanisme réactionnel:

Le bilan d'une réaction ne prend en compte que l'état initial (les réactifs) et l'état final (les produits). Il ne donne aucune information sur ce qui se passe durant la réaction!.

Exemple hydratation en milieu acide d'un alcène (double liaison) conduisant à un alcool:



Bilan

Rupture

C—π—C

O—σ—H

Formation

C—π—O

C—σ—H

Les questions qui se posent:

* Une ou plusieures étapes ?
* Rupture et formation de liaisons simultanées ou non ?
* Comment certaines liaisons se coupent et d'autres se forment ?
* Pourquoi faut-il être en milieu acide (quel type d'acide) ?
* Le butan-2-ol possède un carbone asymétrique, dans ce cas pourquoi on obtient un mélange racémique (50% de l'énantiomère R et 50% de l'énantiomère S) ?

Connaissant le mécanisme de cette réaction, on peut répondre de façon relativement précise à ces questions.

Mécanisme

Energie et temps		Espace
Thermodynamique Cinétique	**Electronique**	**Stéréochimie**
Evolution de l'énergie du système Vitesse de transformation	Roles et sort des électrons et des charges lors de la rupture et formation de liaisons	Aspects géométriques, l'emplacement dans l'espace des atomes

Réactions et leurs mécanismes

Thermodynamique:
on s'intéresse aux échange d'énergie entre le système et son environnement. Cet échange peut être un gain ou une perte d'énergie (par convention on utilise – et + respectivement).
*Si l'énergie est cédée par le système, il s'agit d'une réaction **exoénergitique** (si l'énergie cédée est de la chaleur, on parle de réaction exothermique).
*Si l'énergie est gagnée par le système, il s'agit d'une réaction **endoénergitique**(si l'énergie gagnée est de la chaleur, on parle de réaction endothermique).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Enthalpie Libre — Entropie — Enthalpie

*si **ΔG Š 0** (différence d'énergie entre l'état final (produits) et l'état initial (réactifs): la réaction peut se faire de façon spontanée, sans apport d'énergie. En effet, un **ΔG Š 0** signifie que les produits sont plus stables que les réactifs.
*si **ΔG > 0** (différence d'énergie entre l'état final (produits) et l'état initial (réactifs): la réaction ne peut pas se faire de façon spontanée, il faut apporter de l'énergie. En effet, un **ΔG > 0** signifie que les réactifs sont plus stables que les produits.
ΔH < 0: la réaction est exothermique.
ΔH > 0: la réaction est endothermique
ΔH = 0: la réaction est athermique

Cinétique:
alors que la thermodynamique ne s'intéresse qu'aux échange d'énergie entre le système et son environnement et ne tient compte que de l'état initial et l'état final, la cinétique chimique qui traite de la vitesse des réaction s'intéresse au temps et aux étapes intermédiaires (chemin réactionnel, intermédiaires réactionnels).
*Elle traite de la barrière d'activation
*Elle traite de l'ordre de la réaction (premier ordre, deuxième ordre etc....
*Elle étudie les intermédiaires de la réactions (nature, stabilité).

$$nA + mB \xrightarrow{\text{Transformation}} \text{Produits}$$

$$v = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta} \qquad k = Be^{-Ea/RT}$$

v = vitesse, k = constante de vitesse, α = ordre partiel/A, β = ordre partiel/B, α+β = ordre global, B = facteur d'orientation, Ea = énergie d'activation.

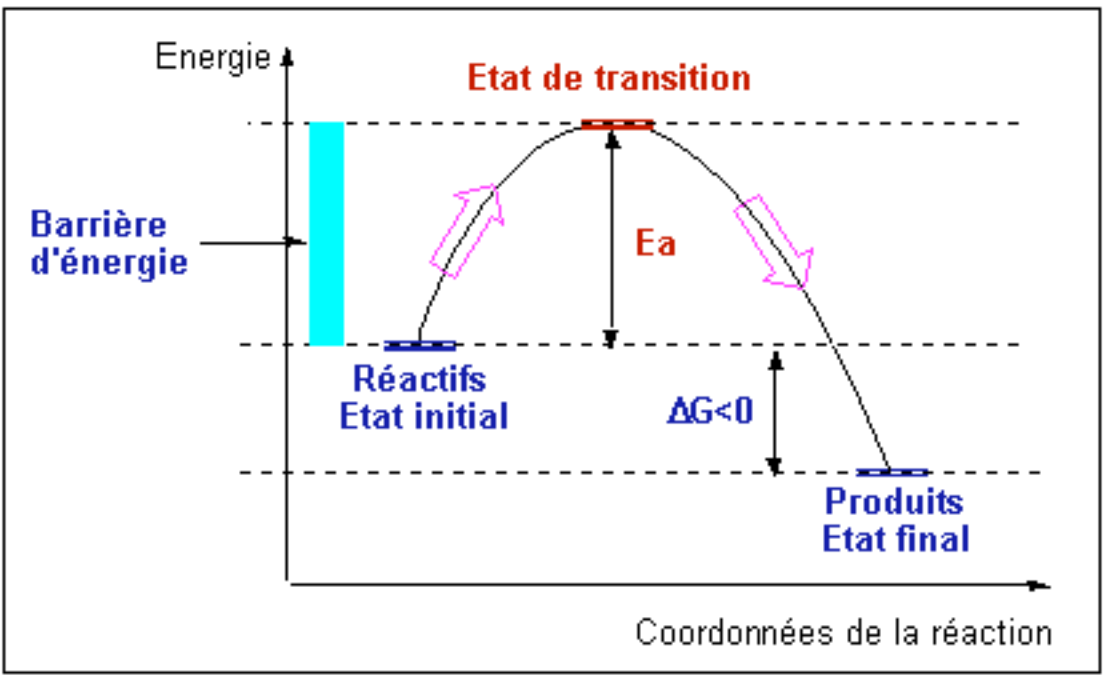
Réactions et leurs mécanismes

Energie d'activation

La condition thermodynamique $\Delta G>0$ n'est pas suffisante pour qu'une réaction se fasse. Il faut en plus que la vitesse de la transformation ne soit pas nulle.
Exemple: la combustion des hydrocarbures ($\Delta G < 0$) doit se faire spontanément, cependant, sans apport d'énergie (étincelle), elle ne se fait pas! Par contre, une fois la réaction initiée, elle se poursuit (réaction auto catalytique).

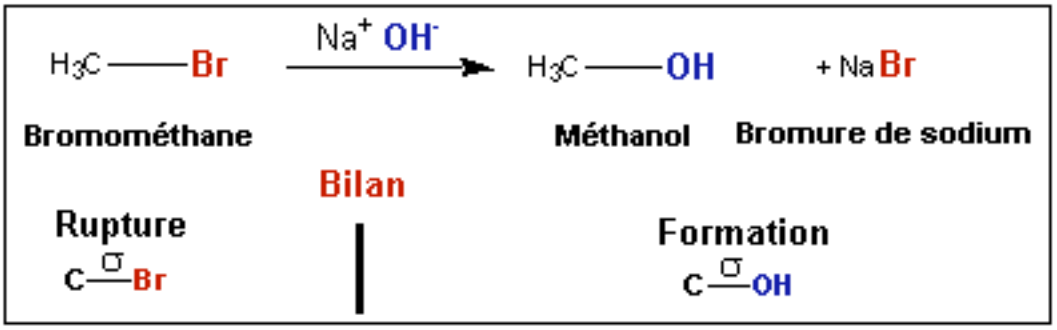
La notion de collision

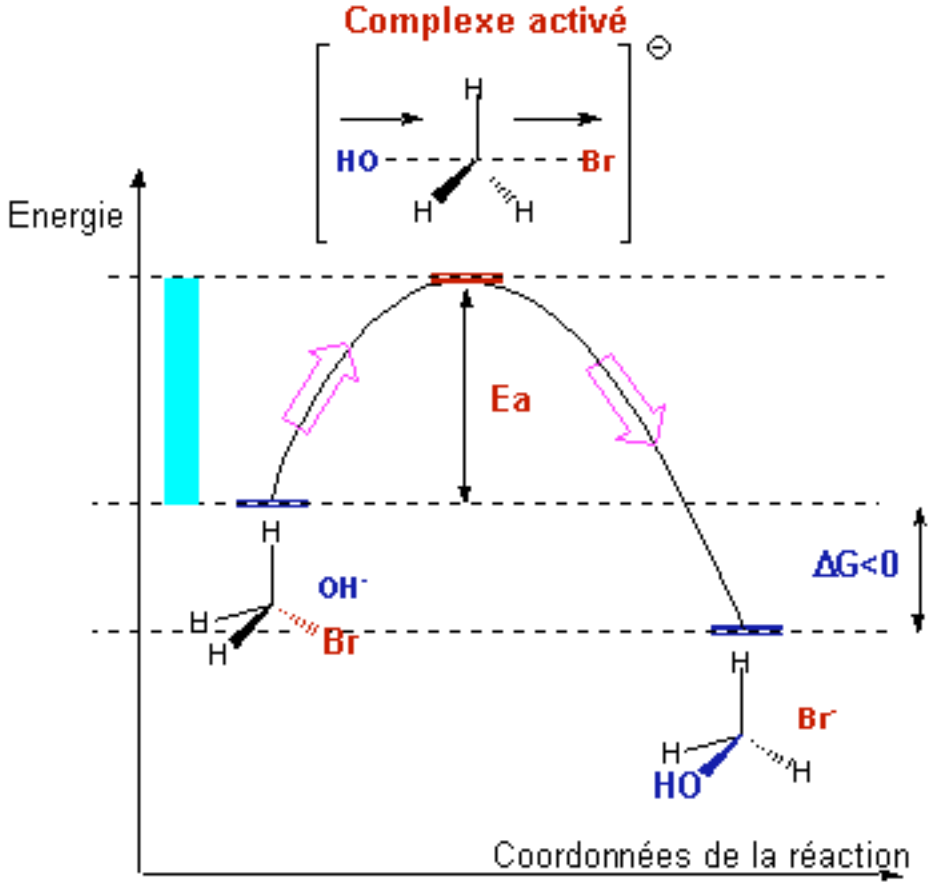
une réaction ne peut avoir lieu que lorsque les réactifs entrent en collision. L'énergie cinétique (agitation thermique) est à l'origine de ces collisions.
Habituellement, à 25 °C et sous 1 atmosphère, il y a 10^9 collisions/s entre les molécules. Toutes ces collisions ne sont pas efficaces (elles ne conduisent pas toutes à la formation et rupture de liaisons), seule une collisions sur 10^9 peut donner une réaction!
L'efficacité d'une collision dépend d'un **facteur orientationnel** et d'un **facteur énergétique**
Une collision est efficace lorsqu'il se forme un état transitoire (**état de transition**) entre les réactifs. Cet état possède une énergie suffisante appelée **Ea** ou **énergie d'activation** (supérieure à celle de l'état initial) et un arrangement spatial (**complexe activé**) spécifique à chaque réaction.



Réactions et leurs mécanismes

Exemple: Hydrolyse en alcool d'un dérivé halogéné primaire en milieu basique: il s'agit d'une réaction de substitution nucléophile **SN_2**.



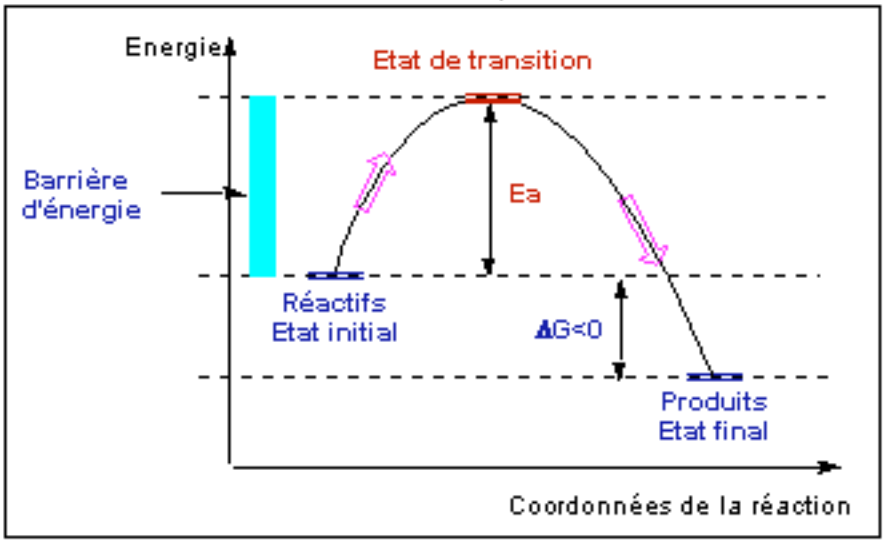


Lors de cette réaction, le **nucléophile OH^-** doit s'approcher (**facteur énergétique Ea**) par le côté opposé du brome (**facteur orientationnel**). A l'**état de transition**, il se forme un **complexe activé** pour lequel un changement de géométrie autour du carbone a lieu (passage du tétraèdre au bipyramide trigonal). Pour ce complexe, la distance C-Br s'allonge (la liaison est en passe de rupture), tandis que la distance C-OH diminue (la liaison est en passe de se former).

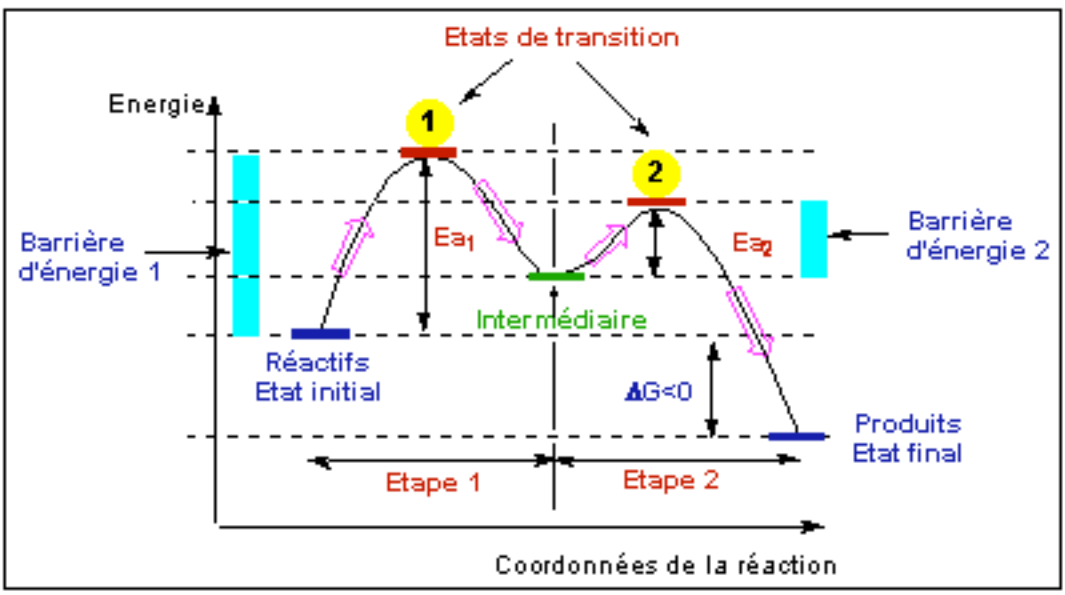
Réactions et leurs mécanismes

Réactions élémentaires et complexes:

Réactions élémentaires: Une réaction élémentaire s'accomplit en un seul acte au cours duquel la rupture et la formation de liaisons ont lieu (il se forme **un seul état de transition**).



Réactions complexes: Une réaction s'accomplissant en plusieurs étapes (c'est souvent le cas), il s'agit d'une succession de réactions élémentaires au cours desquels la rupture et la formation de liaisons ont lieu (il se forment **plusieurs états de transition** et des **intermédiaires réactionnels**).



Un état de transition n'a pas de durée de vie (état transitoire). Par contre un intermédiaire de réaction existe et possède un temps de demi-vie non nul.

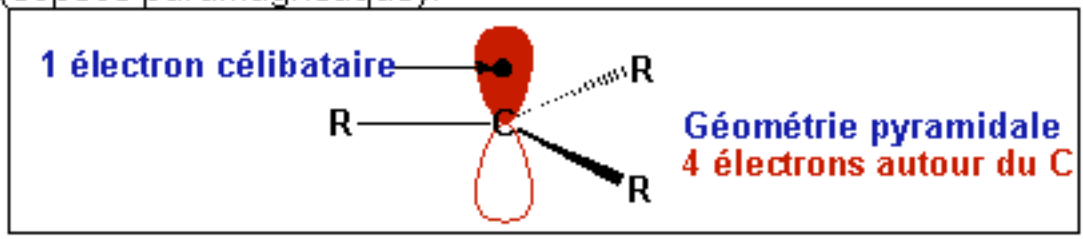
Réactions et leurs mécanismes

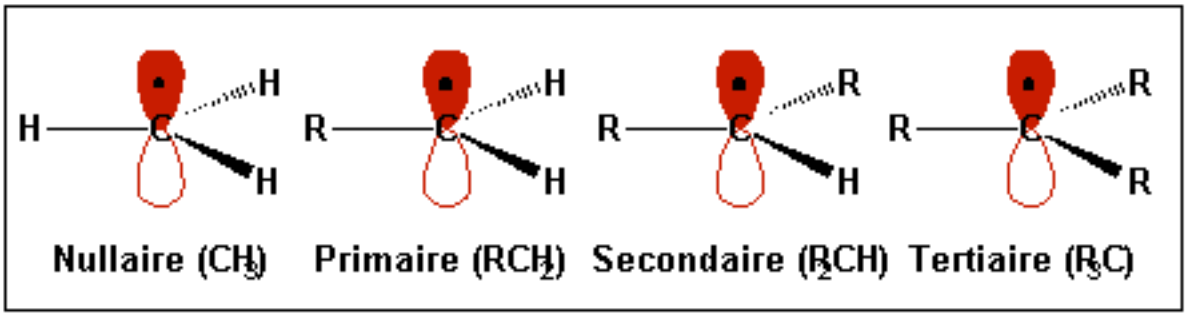
Les intermédiaires réactionnels:

Il existe trois types d'intermédiaires réactionnels: Radicalaire, Carbocationique et Carbanionique.

Les Radicaux:

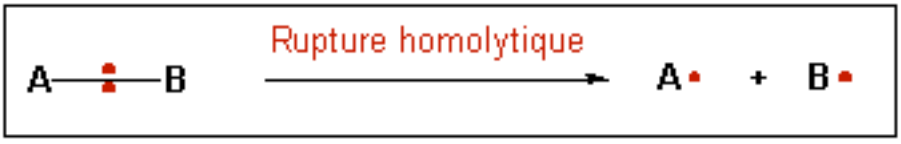
Un radical est une espèce neutre possédant un électron célibataire (espèce paramagnétique).



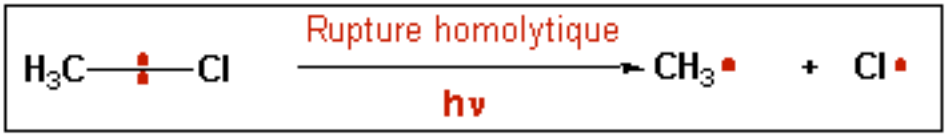


La formation d'un radical se fait par une réaction homolytique de rupture. Elle a essentiellement lieu pour les composés peu polaires sous irradiation (**photolyse**) comme par exemple les hydrocarbures. Cependant, on peut également provoquer une rupture homolytique pour des liaisons polarisées. Des radicaux centrés sur d'autres atomes (hétéro atomes) que le carbone existent également (N, S, P, O etc...).

La formation de radicaux peut également avoir lieu par effet thermique (**thermolyse**).



Exemple Irradiation (hν UV) des chloroalcanes

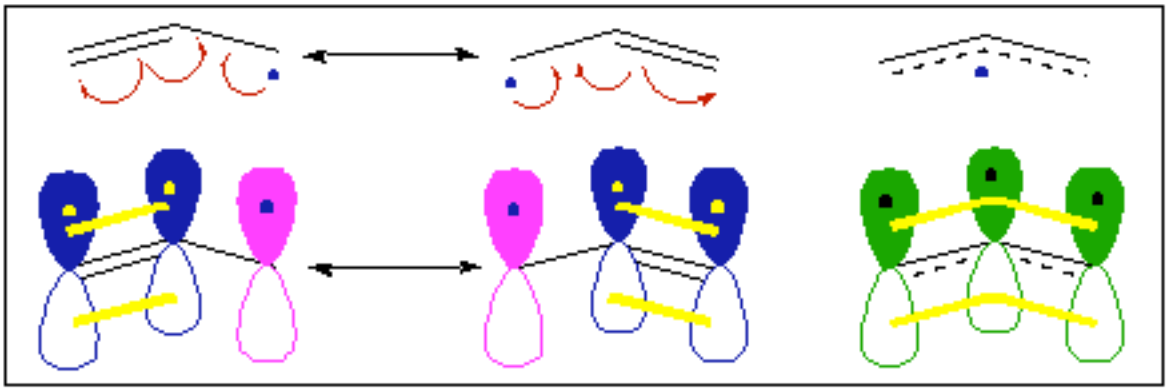


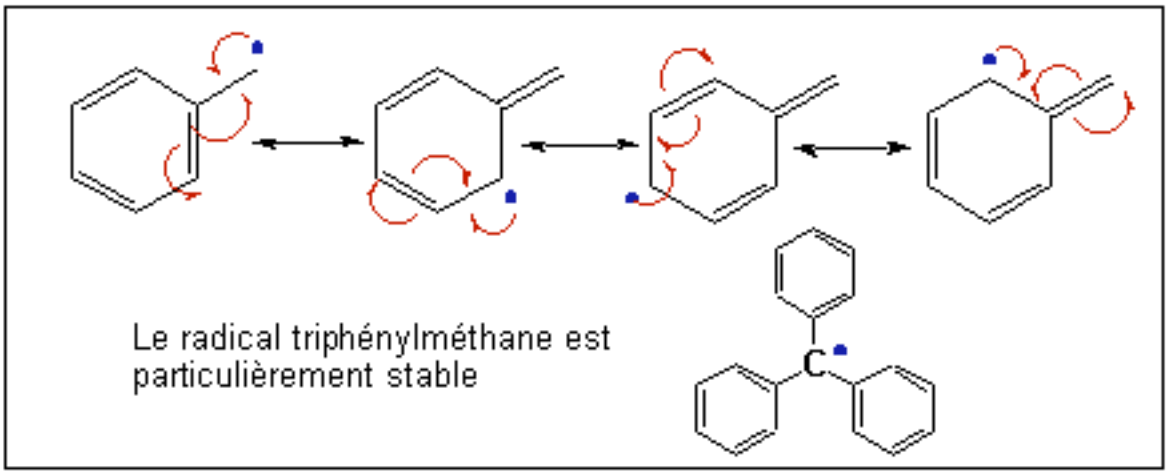
Le point de rupture conduisant à la formation d'espèces radicalaires dépend de la stabilité des radicaux formés.

Réactions et leurs mécanismes

Les radicaux carbonés sont en général des espèces **instables** (fugaces), leur temps de demi vie est court **10^{-6} secondes**.

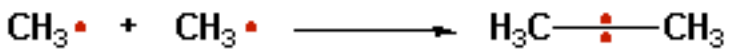
La stabilité des radicaux dépend de leur nature: **nullaire < primaire < secondaire < tertiaire.**
Cependant un radical peut être stabilisé par effet de **conjugaison** (**mésomèrie**).





La réactivité:
Couplage radicalaire:

Exemple couplage de deux radicaux méthyle et formation d'alcane (réaction de terminaison).

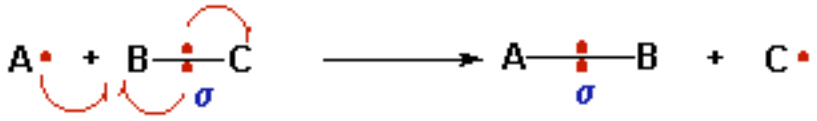


Ethane

Réactions et leurs mécanismes

La réactivité:

Attaque de liaisons simples σ:

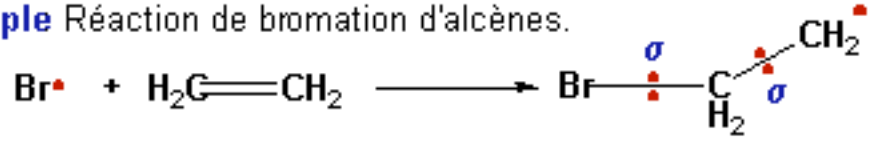


Exemple Réaction de propagation.

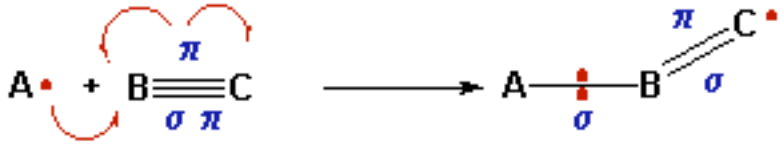
Acide chlorhydrique

Attaque de liaisons doubles π

Exemple Réaction de bromation d'alcènes.



Attaque de liaisons triples π

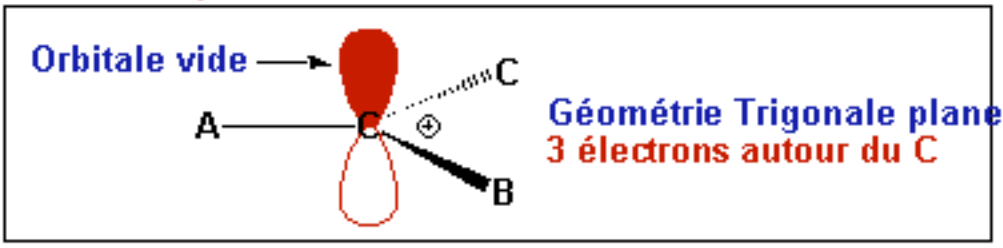


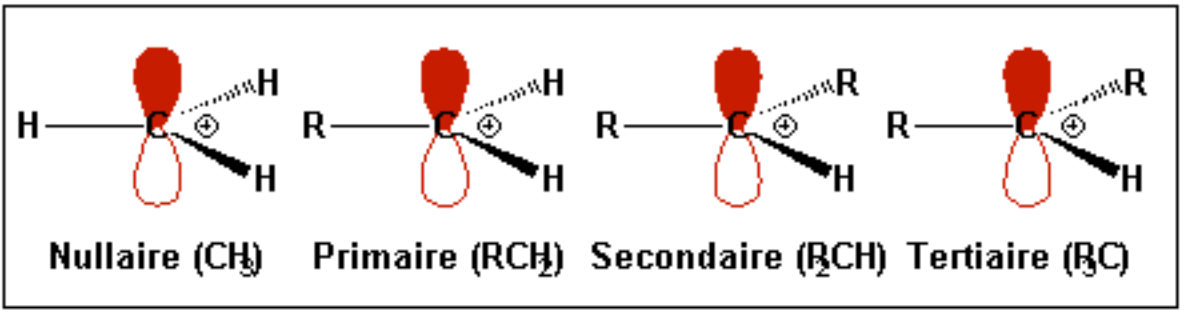
Exemple Réaction de bromation d'alcynes.

Réactions et leurs mécanismes

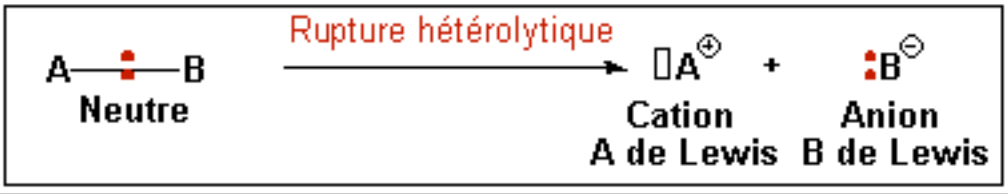
Les Carbocations:

Un carbocation est une espèce **cationique** (chargée positivement) possédant une lacune électronique (orbitale vide), c'est un **acide de Lewis** et **électrophile**.

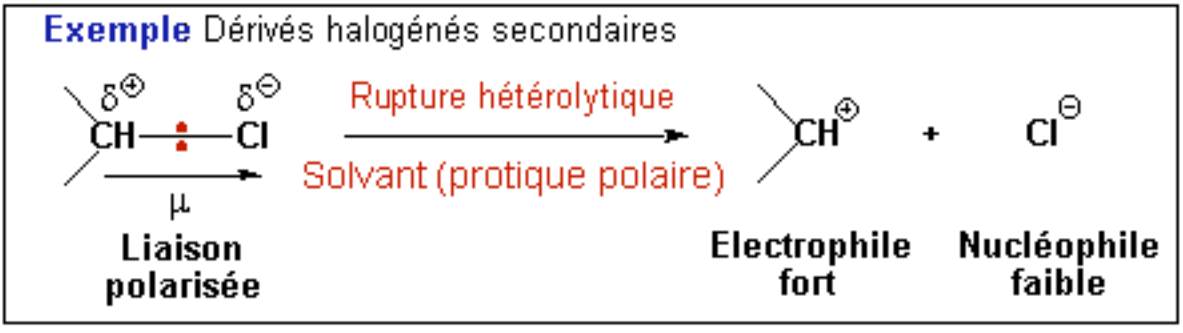




La formation d'un carbocation (espèce plane) se fait par une réaction hétérolytique de rupture. Elle a essentiellement lieu pour les composés possédant une liaison C-X polarisée (X plus électronégatif que C et donc accepteur de la densité électronique et par conséquent, le moment dipolaire de la liaison orienté vers X), en solution, cette rupture hétérolytique est assistée par le solvant (**solvolyse**). Des cations centrés sur d'autres atomes (hétéro atomes) que le carbone existent également (N, S, P, O etc...).
La formation de carbocations peut également avoir lieu par des réactions électrochimiques (échange d'électrons), dans ce cas par une **oxidation** (perte d'un électron).



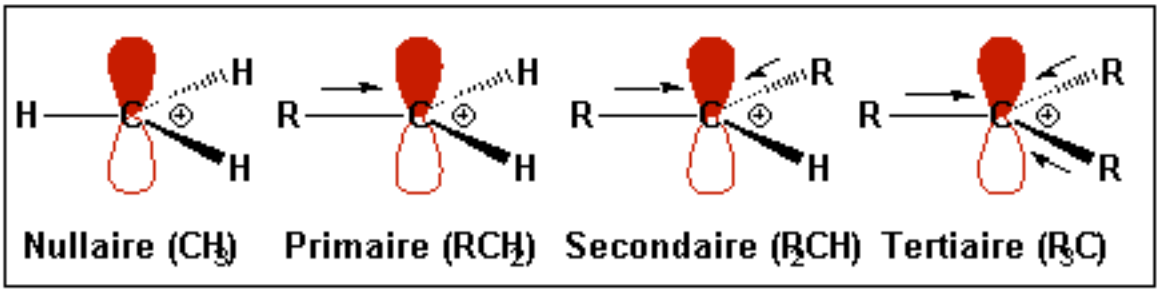
Exemple Dérivés halogénés secondaires



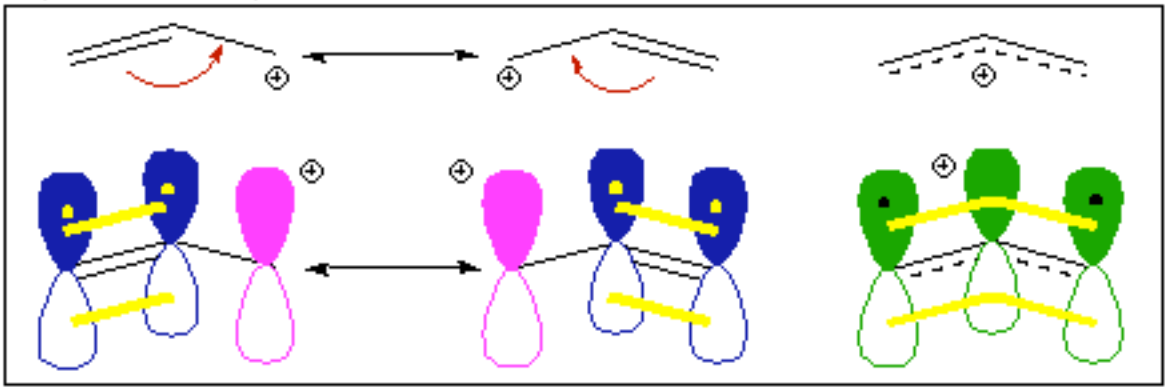
Réactions et leurs mécanismes

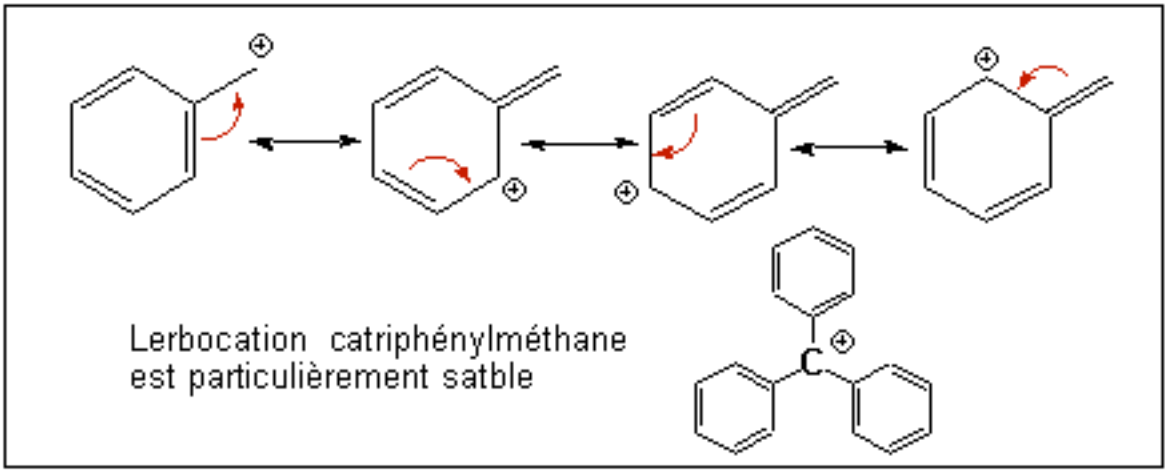
Les carbocations sont en général des espèces peu **stables**, leur temps de demi vie est courte **10^{-3} secondes**.

La stabilité des carbocations dépend de leur nature: **nullaire < primaire < secondaire < tertiaire.** En effet, un carbocation est une espèce déficiente en électron, la présence de groupes capable d'apporter de la densité électronique (combler la lacune) par effet inductif (groupes alkyles) ou mésomère (liaisons doubles et triples, atomes possédant un doublet libre) donneur le stabilise.
Par contre un groupe attracteur par effet inductif (ex. CF_3) ou par effet mésomère (ex. NO_3) déstabilise un carbocation.



Un carbocation peut être stabilisé par effet de **conjugaison** (**mésomèrie**).

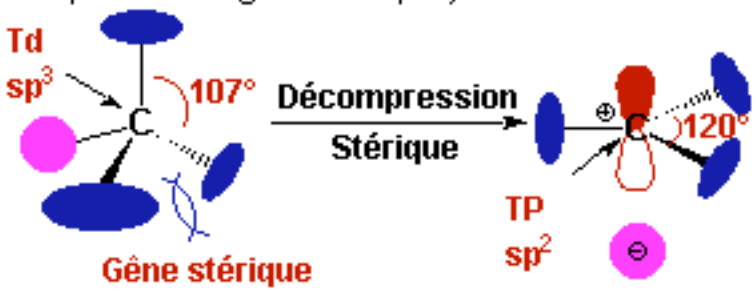




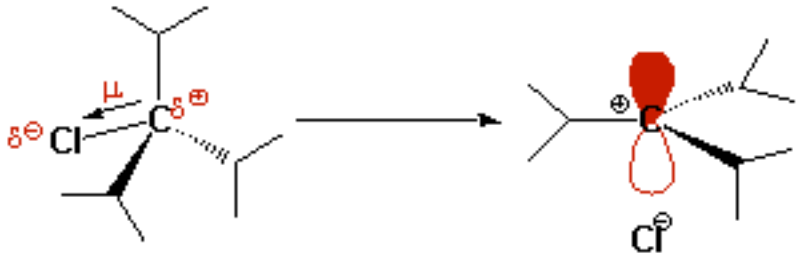
Lerbocation catriphénylméthane est particulièrement satble

Réactions et leurs mécanismes

Les carbocations peuvent se former par effet de décompression stérique (effet purement géométrique).



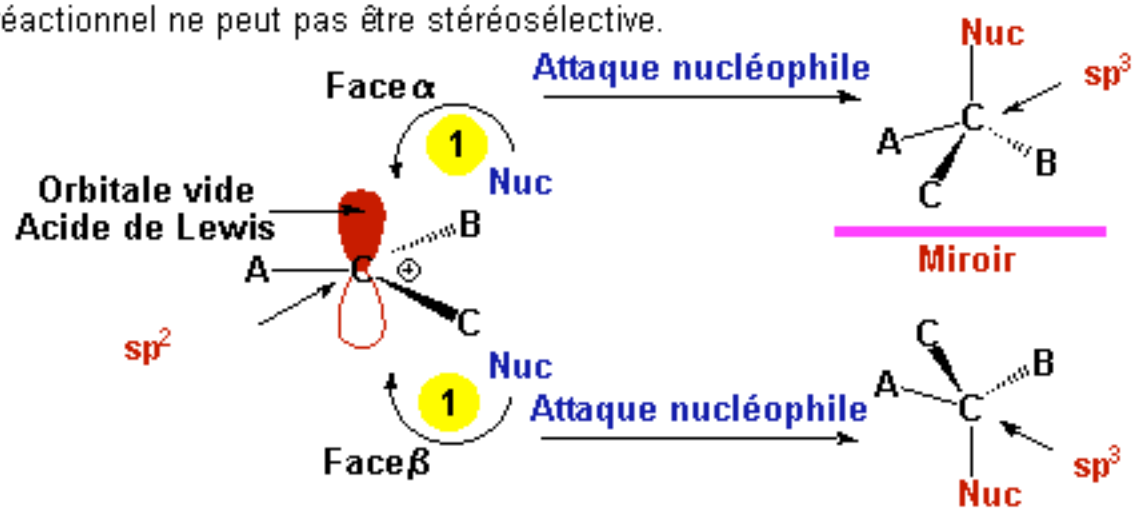
Exemple: le cas du **chloro-tris*iso*propylméthane**



La réactivité:

Un **carbocation** est une espèce pauvre en électron (centre **électrophile**) et possède une lacune électronique (**orbitale vide**) de ce fait c'est un **acide de Lewis** Il réagit essentiellement avec des centres riches en densité électronique (nucléophiles) ou possédant un doublet libre (base de Lewis).

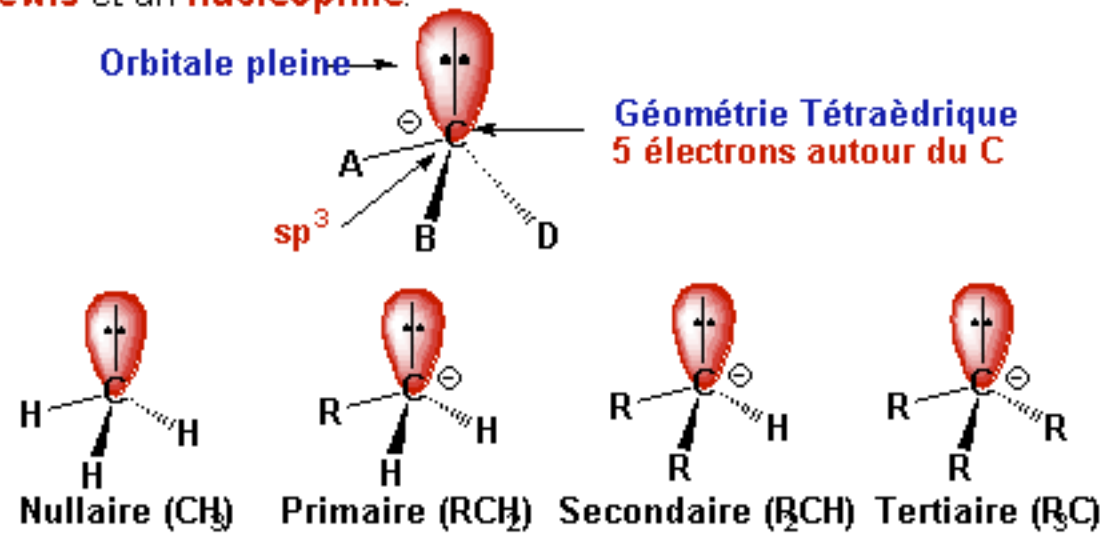
Par ailleurs, un carbocation est plan (passage par un carbocation signifie la perte de l'organisation dans l'espace), ces deux faces (α et β) sont équivalentes et l'attaque du nucléophile peut se faire de la même façon sur les deux faces. Une réaction admettant un carbocation comme intermédiaire réactionnel ne peut pas être stéréosélective.



Réactions et leurs mécanismes

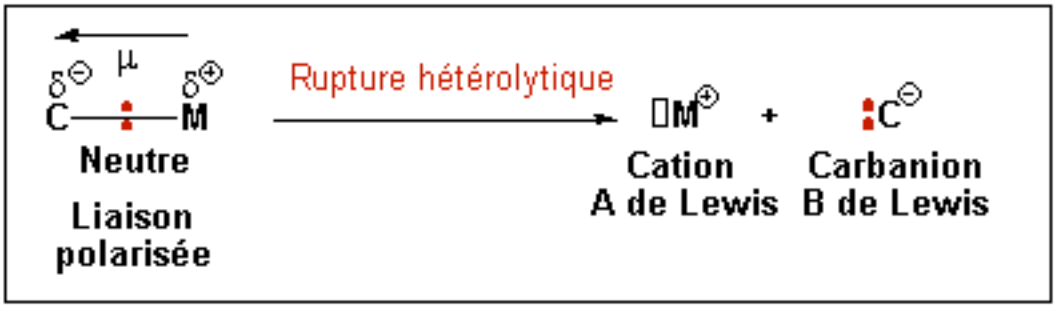
Les Carbanions:

Un carbanion est une espèce **anionique** (chargée négativement) possédant un doublet électronique (orbitale pleine), c'est une **base de Lewis** et un **nucléophile**.



La formation d'un carbanion (espèce tétraèdrique) se fait par une réaction hétérolytique de rupture. Elle a essentiellement lieu pour les composés possédant une liaison C-X polarisée (X moins électronégatif que C et donc donneur de la densité électronique et par conséquent, le moment dipolaire de la liaison orienté vers C), en solution, cette rupture hétérolytique est assistée par le solvant (**solvolyse**). Un carbanion peu être également formé par une réaction acido-basique en présence d'une base (habituellement forte) et lorsque en α d'un centre carboné il existe un hydrogène acide. Des anions centrés sur d'autres atomes (hétéro atomes) que le carbone existent également (N, S, P, O etc...).

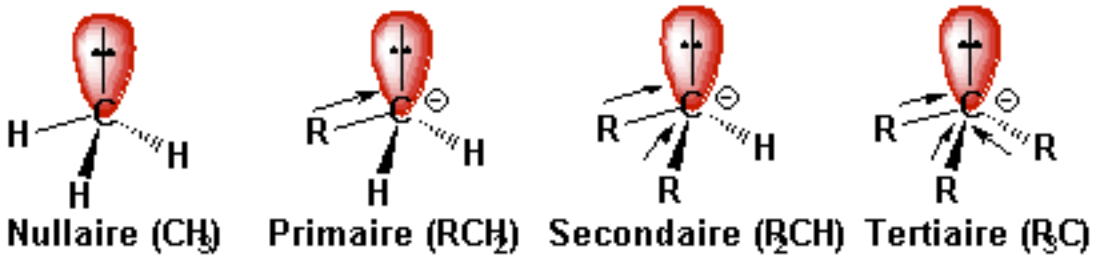
La formation de carbanion peut également avoir lieu par des réactions électrochimiques (échange d'électrons), dans ce cas par une **réduction** (gain d'un électron).



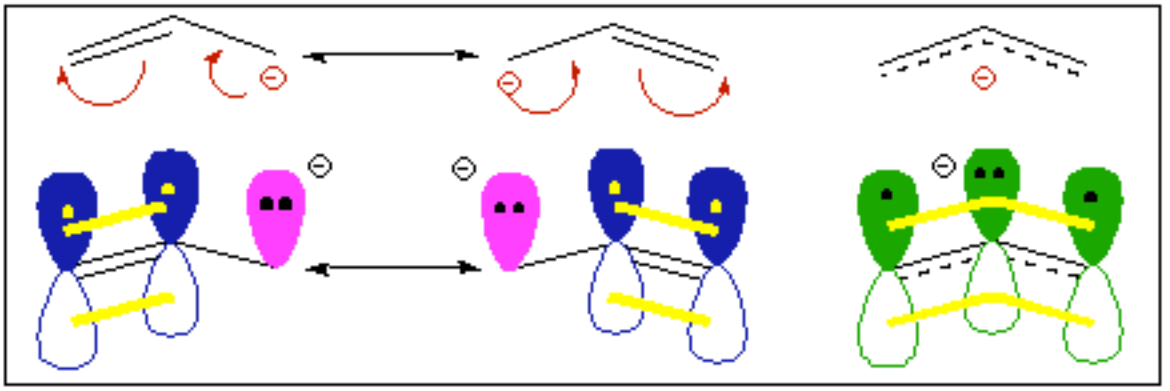
Réactions et leurs mécanismes

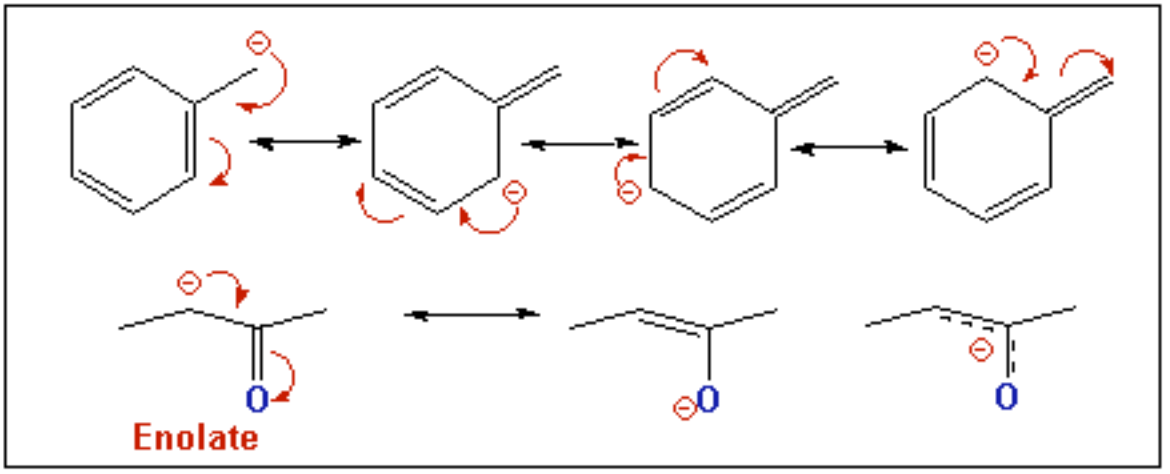
Les carbanions sont en général des espèces peu **stables**.

La stabilité des carbanions dépend de leur nature: **nullaire > primaire > secondaire > tertiaire (séquence inverse de celle des carbocations).** En effet, un carbanion est une espèce riche en électron, la présence de groupes donneurs par effet inductif de densité électronique (groupes alkyles) le déstabilise.
Par contre un groupe attracteur par effet inductif (ex. CF_3) ou par effet mésomère (ex. NO_3) stabilise un carboanion.



Un carbanion peut être stabilisé par effet de **conjugaison** (**mésomèrie**).





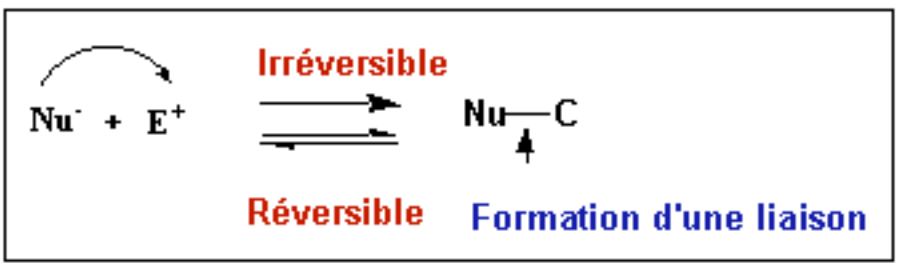
Réactions et leurs mécanismes

Nucléophile = Nu^- : centre riche en électrons : anionique: R_3C^- (carbanion), OH^- (hydroxyde), RO^- (alcoolate), R_2N^- (amidure), COO^- (carboxylate) etc.. ou neutre: R_3N (amine), ROH (alcool), H_2O (eau) etc...

Un nucléophile réagit avec un centre pauvre en électrons (électrophile).

Electrophile = E^+ : centre pauvre en électrons: cationic: R_3C^+ (carbocation) etc.., ou neutre: $R_2C{=}O$ (carbonyle) etc...

Un électrophile réagit avec un centre riche en électrons (nucléophile)



Acide/Base :

Brönsted-Lowry : Acide/Base : la réaction d'échange de proton (H^+) nécessite la présence simultanée d'un acide et d'une base.

Acide = donneur de H^+

Base = accepteur de H^+

Lewis :

Acide = possède une lacune électronique (pauvre en électron): BF_3, $AlCl_3$ etc...

Base = possède un doublet (riche en électron): R_3N, ROH, H_2O etc...

Remarque I : un nucléophile est souvent également une base. Cependant, en modulant l'entourage du centre riche en électrons (en créant de l'encombrement stérique) on peut obtenir un centre fortement basique mais faiblement nucléophile.

Remarque II : le proton (H^+) est un acide de Lewis par excellence, il possède une orbitale *s* vide.

Remarques III:

L'existence et la localisation de sites excedentaires (δ^-) et déficitaires (δ^+) de densité électronique joue un rôle fondamental dans la réactivité de composés organiques. La stabilité de ces sites dépend de l'entourage et des facteurs électroniques (effet inductif et mésomère). Ces sites sont le siège de réaction d'attaques nucléophiles et électrophiles. Une réaction n'est pas uniquement régit par la nature des fonctions chimiques (nature et mode de connectivité des atomes, la polarisation, la polarisabilité)) présentes dans la molécule. Elle est également contrôlée par l'environnement (disponibilité et accessibilité) des centres réactifs.

Sur le plan mécanistique, la grande majorité des réactions de la chimie organiques peuvent être abordée par des considérations de nucléophilie et électrophilie ainsi qu par la notion d'acide/base. Ainsi, il est indispensable de pouvoir localiser ces sites particuliers dans une molécule. En d'autres termes, il est indispensable d'analyser la carte de densité électronique.

Réactions et leurs mécanismes

Aspects stéréochimiques:

L'analyse stéréochimique, en dehors de la chiralité, concerne les considérations suivantes:

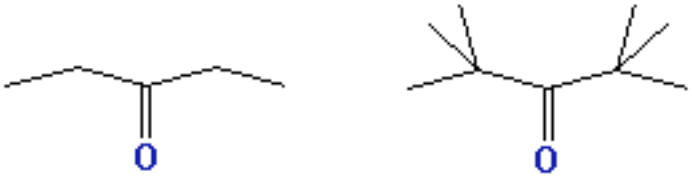
Des composés comportant les mêmes fonctions chimiques (même facteur électronique) ne réagissent pas nécessairement de la même façon (par exemple avec une vitesse différente).

En effet, pour qu'une réaction puisse avoir lieu (formation et rupture de liaisons), il faut que les réactifs puissent rentrer en contact, de ce fait, l'entourage des centres réactionnels (encombrement, accessibilité, taille du nucléophile) joue un rôle important.

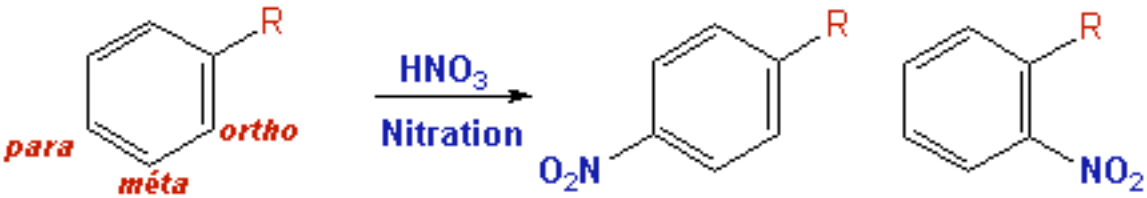
Si le déroulement de la réaction génère ou aggrave une contrainte (déformation angulaire, contacts stériques) la réaction est défavorisée (énergie d'activation grande, vitesse faible voir nulle).

Illustrations:

Effet stérique



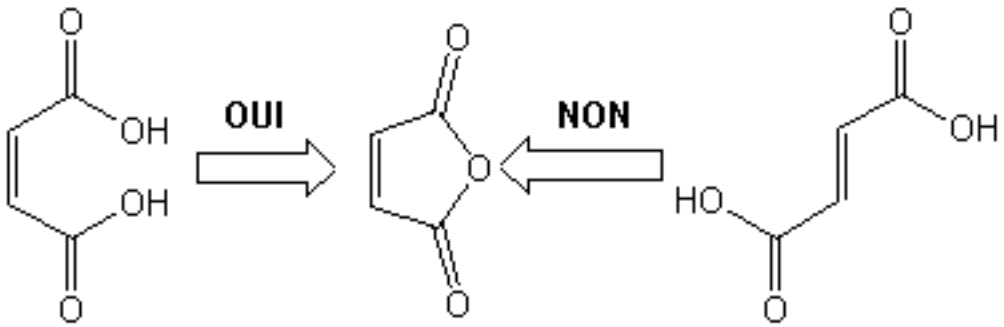
Cetone Réactive **Cetone non réactive**



Pas ou peu de réaction en ***méta*** (effet électronique).

R	CH_3		$(CH_3)_3C$	
Isomère	*ortho*	*para*	*ortho*	*para*
%	61%	39%	18%	82%

La variation du % est due à l'effet stérique.



Acide maléique **Anhydride maléique** **Acide fumarique**

Nomenclature

Justifications:
Etant donné le nombre très élevé de composés synthétiques et naturels (des millions!), il est indispensable de suivre une nomenclature sans équivoque pour désigner les molécules. Pour ce faire, il existe un organisme (**I**nternational **U**nion of **P**ure and **A**pplied **C**hemsitry (**IUPAC**) qui gère les règles de la nomenclature.

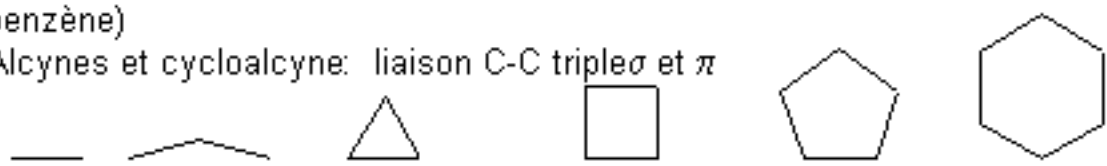
Les fonctions de la chimie organique:

Une fonction (famille de composés) est une combinaison spécifique d'atomes qui présente des propriétés chimiques voisines.

Les hydrocarbures (il ne s'agit pas d'une fonction!) est une famille de composés peu réactifs (sauf les hydrocarbures aromatiques qui eux peuvent être considérés comme une fonction) constituée essentiellement de carbone et d'hydrogène.

Série acyclique et cyclique non benzénique:

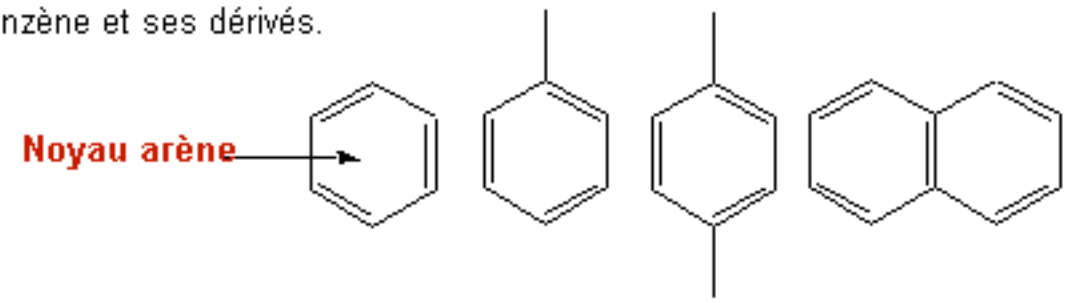
Alcanes et cycloalcanes : liaison C-C simple (σ)
Alcènes et cycloalcène: liaison C-C double σ et π (sauf les dérivés de benzène)
Alcynes et cycloalcyne: liaison C-C triple σ et π



Ethane Propane Cyclopropane Cyclobutane Cyclopentane Cyclohexane

Série benzénique:

Benzène et ses dérivés.

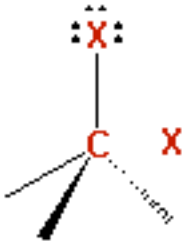


Benzène Toluène p-xylène Naphtalène

Les fonctions importantes de la chimie organique contiennent en générale en plus du carbone et de l'hydrogène, des **hétéroatomes** (O, S, P, N, etc...). On les classes en fonctions du nombre de liaisons entre le carbone et l'hétéroatome: **monovalentes** (1 liaison), **divalentes** (2 liaisons) et **trivalentes** (3 liaisons).

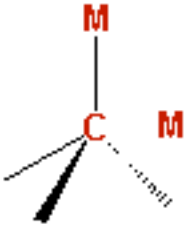
Nomenclature

Fonctions divalentes



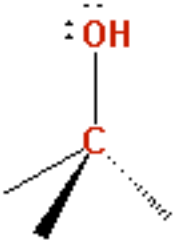
X = F, Cl, Br, I

Halogénure d'alkyle (ou aryle)
Dérivés halogénés

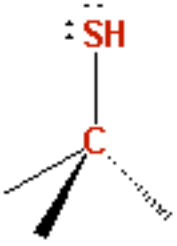


M = Li, Na Mg, Zn

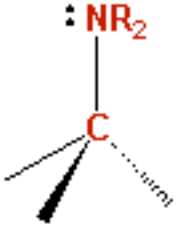
Organométalliques



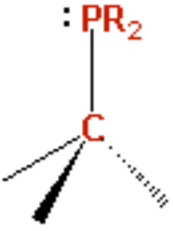
Alcools



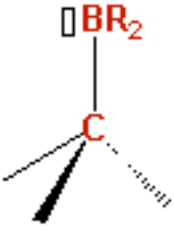
Thiols (mercaptants)



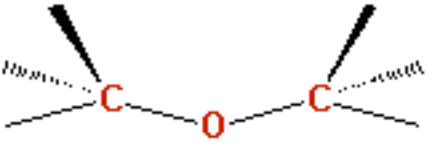
Amines



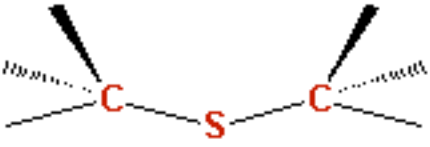
Phosphines



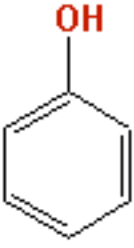
Boranes



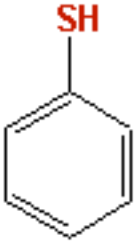
Ethers



Thioéthers



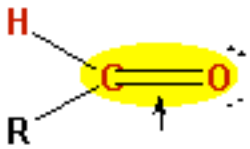
Phénol



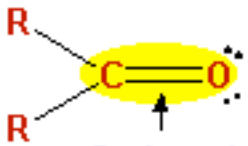
Thiophénol

Nomenclature

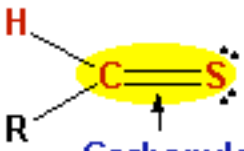
Fonctions divalentes



Carbonyle
Aldéhydes



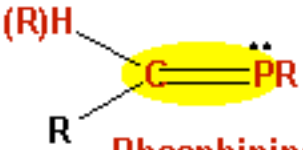
Carbonyle
Cétone



Carbonyle
thioaldéhydes

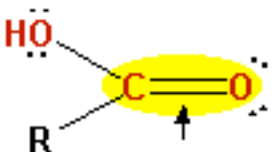
Carbonyle
Thiocétone

Imine

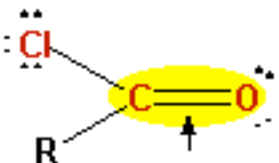


Phosphinine

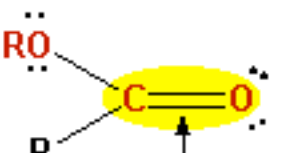
Fonctions trivalentes



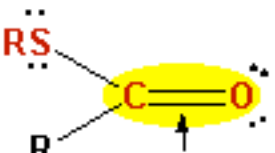
Carbonyle
Acides carboxyliques



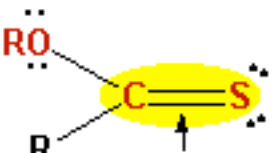
Carbonyle
Chlorure d'acyles



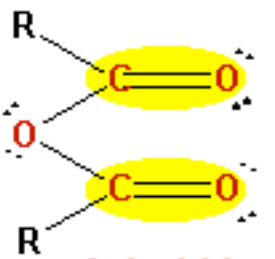
Carbonyle
Esters



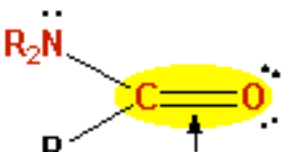
Carbonyle
Thioesters



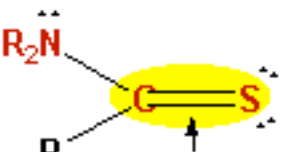
Carbonyle
Thioesters



Anhydrides



Carbonyle
Amides



Carbonyle
thioamides

Nitriles

Nomenclature

Règles de nomenclature

Un nom est construit en deux étapes par la réunion, dans un ordre et selon des règles précises d'écriture, de fragments:

a): le nom de la chaîne carbonée (on considère l'hydrocarbure ayant le même squelette)

b): on ajoute à ce nom des préfixes et / ou suffixes (indiquant la nature des substituants) et des indices numériques (indiquant l'emplacement des substituants)

Alcanes:

Hydocarbures linéaires C_nH_{2n+2}

CH_4	**Méthane**
C_2H_6	**Ethane**
C_3H_8	**Propane**
C_4H_{10}	**Butane**
C_5H_{12}	**Pentane**
C_6H_{14}	**Hexane**
C_7H_{16}	**Heptane**
C_8H_{18}	**Octane**
C_9H_{20}	**Nonane**
$C_{10}H_{22}$	**Décane**
$C_{15}H_{32}$	**Pentadécane**
$C_{20}H_{42}$	**Eicosane**
$C_{30}H_{62}$	**Triacontane**
$C_{40}H_{82}$	**Tétracontane**
$C_{50}H_{102}$	**Pentacontane**

Le groupe **alkyle** (**R**) correspond à un alcane auquel il manque un atome d'hydrogène.
Par exemple: méthyle (CH_3), éthyle (C_2H_5), nonyle (C_9H1_9), décyle ($C_{10}H_{21}$).

Hydocarbures ramifiés C_nH_{2n+2}

On considère la chaîne la plus longue. Les chaînes latérales sont considérées comme des substituants (groupes alkyles). Pour indiquer leur positions on introduit des indices.

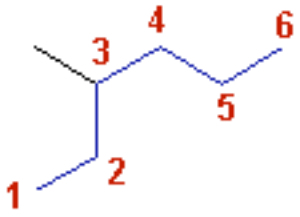
* si plusieures chaînes de même longueur, il faut choisir celle qui possède le plus grand nombre de substituants et si égalité, choisir celle qui donne l'indice de position le plus petit.

* Identifier lers groupes alkyles, leur noms est énoncé devant le nom de l'hydrocarbure. Si plusieurs substituants sont présents, on les classe par ordr alphabétique.

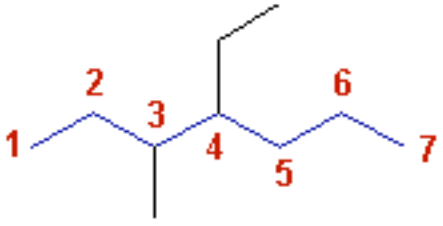
* Donner la position de chaque substituant par un indice.Si un seul substituan choisir le sens de numérotation qui donne l'indive le plus petit, si plusieurs substituants sont présents, choisir la combinaison qui donne la somme des indices la plus petite.

Nomenclature

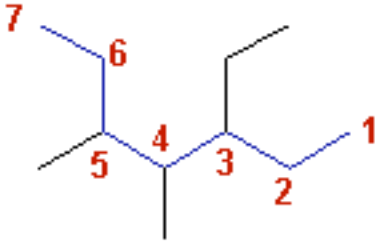
Exemples



Méthyl-3-hexane

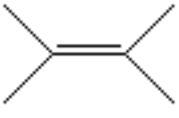


Ethyl-4-méthyl -3-heptane



Ethyl-3-diméthyl -4,5-heptane

Hydrocarbures acycliques insaturés:

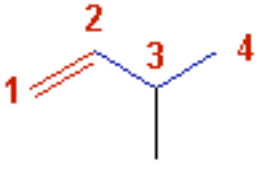


Alcènes

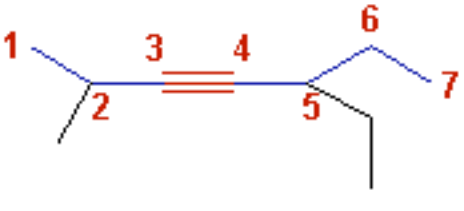
Alcynes

On opère comme pour les alcanes, mais la terminaison ANE est remplacée par **ENE** (pour les alc**ène**s) et par **YNE** (pour les alc**yne**s).
Cependant, la chaîne à considérer n'est pas obligatoirement la plus longue car elle doit contenir l'insaturation.
Il faut indiquer la position de l'insaturation par l'indice (le plus petit possible) porté par le premier carbone portant l'insaturation.
L'insaturation (double et triple) a priorité sur les autres substituants pour le choix du sens de numérotation.

Exemples



Méthyl -3-but-1-ène

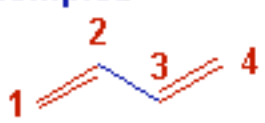


Ethyl -5-méthyl-2-hept-3-yne

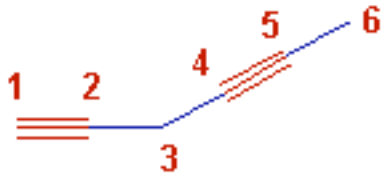
Nomenclature

Si plusieurs insaturations existent, on remplace la terminaison ANE par XENE (pour les alcènes) et par XYNE (pour les alcynes) avec X = di (2), tri (3), tétra (4), penta (5), héxa (6) etc....

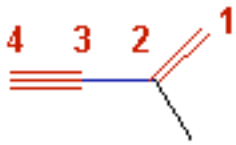
Exemples



Buta-1,3-diène



Hexa-1,4-diyne

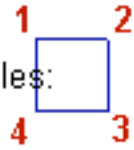


Méthyl-2-but-1-éne-3-yne

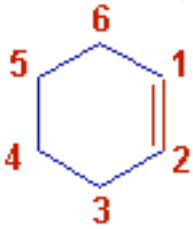
Hydrocarbures monocycliques:

Le nom de l'alcanes linéaires est précédé par le préfixe CYCLO:

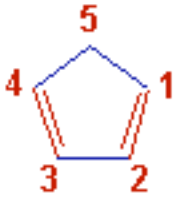
Si pas de chaînes latérales:



Cyclobutane

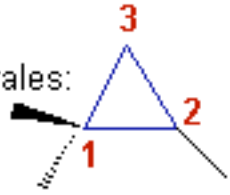


Cyclohexène

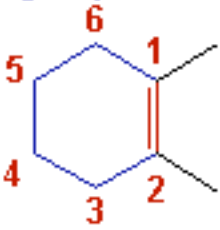


Cyclopent-1,3-diène

Si des chînes latérales:

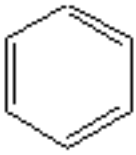


Triméthyl-1,1,2-cyclopropane

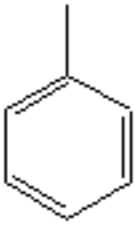


Diméthyl-1,2-cyclohex-1-ène

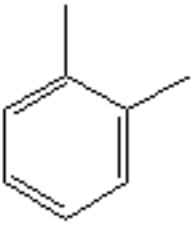
Remarques: Hydrocarbures benzèniques



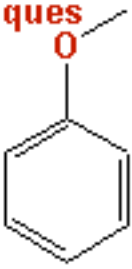
Benzène



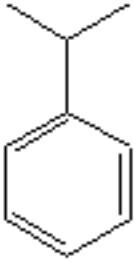
Toluène



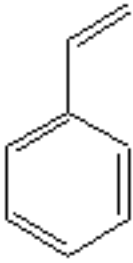
O-Xylène



Anisol

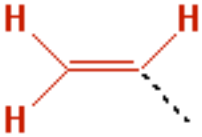


Cumène

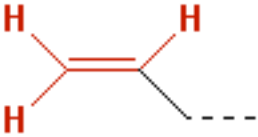


Styrène

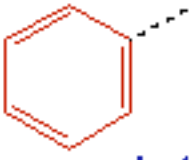
Remarques:



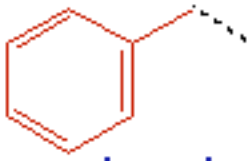
Groupe vinyle



Groupe allyle



Groupe aryle (Ar)



Groupe benzyle

Alcanes

Chaines saturés acycliques:
- Les hydrocarbures saturés linéaires ou ramifiés:

Formule : C_nH_{2n+2}

Représentation: RH avec R = groupe alkyle

Exemples: Propane: CH_3-CH_2-CH_3 = RH avec R = $CH_3CH_2CH_2$- (propyle)

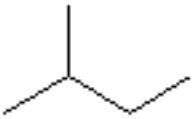
Caractères Physiques:

*Dans une série homologue (par exemple les alcanes linéaires), la température d'ébulition ($T_{éb}$) augmente avec la masse moléculaire.

	CH_4	C_5H_{12}	$C_{17}H_{36}$	$C_{60}H_{122}$
Nom	**Méthane**	**Pentane**	**Héptadécane**	**Hexacontane**
Etat	**Gaz**	**Liquide**	**Solide**	**Solide**
$T_{éb}$ (°C)	**-164**	**+35**		
F (°C)			**+22**	**+99**

*A masse moléculaire identique, la température d'ébulition ($T_{éb}$) diminue quand la ramification augmente

Mm = 72 (C_5H_{12})



$T_{éb}$ (°C) **+35** **+25** **+9**

Explication: Voir liaison faibles (les forces de van der Waals)

* Densité faible
* Insolubles dans l'eau (peu polaires)
* Bons solvants (**aprotique apolaire**) pour les composés organiques apolaires.

Alcanes

Réactivité:

Les liaisons C-C (350 KJmol-1) et C-H (400 KJmol-1) sont fortes, peu polarisées car la différence d'électronégativité entre le carbone (X_c = 2.55) et l'hydrogène (X_H= 2.20) est faible. Ces liaisons sont par ailleurs peu polarisables, l'approche d'un réactif même très polaire n'induit pas de polarisation importante, c'est à dire la création d'un pôle positif (électrophile) et un pôle négatif (nucléophile).

Par conséquent, les alcanes sont stables chimiquement (peu réactifs):

* En général ils ne donnent pas de réaction de rupture hétérolytique.
* Ne sont pas attaqués par les acides, bases et oxidants.

Par contre, ils donnent des réactions de rupture homolytique (réactions radicalaires) thermiques ou photochimiques.

Réaction avec les halogènes:

Tous les halogènes X_2 (X = F, Cl, Br, I) ne se comportent pas de la même façon.

F_2 est à part et ne sera pas traité ici. Par contre Cl_2, Br_2 et I_2 se comportent souvent de la même manière mais pas avec la même vitesse.

$$RH + X_2 \longrightarrow R\text{-}X + H\text{-}X$$

Exemple: $$C_2H_6 + Cl_2 \longrightarrow C_2H_5Cl + H\text{-}Cl$$

Il s'agit d'une réaction de substitution (remplacement d'un H par un Cl).

Réactivité: Cette réaction se fait soit thermiquement à haute température (300 °C) ou photochimiquement sous irradiation (UV).

La **séquence de réactivité** (vitesse de réaction donc aspect cinétique) est:

$Cl_2 >> Br_2 >> > I_2$ (ne réagit pratiquement pas).

Sélevtivité: Cette réaction n'est pas séléctive. Tous les H peuvent être substitués. Il n'est pas possible de contrôler la réaction. Il ne faut pas utiliser cette réaction pour préparer un dérivé halogéné.

$$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + CH_2Cl_2 + CHCl_3 + CCl_4$$

Dichlorométhane

Chloroforme

Tétracholrure de carbone

Alcanes

La substitution Radicalaire (S_R) en chaine:

Il s'agit d'halogénation photochimique des alcanes. Cette réaction se fait en trois étapes (a) initiation, b) propagation, c) terminaison).

a) Initiation: Apparition des radicaux

$$Cl-Cl \xrightarrow[\Delta H° = +242\ KJmol^{1}]{h\nu} 2Cl^{\bullet}$$

Endothermique — Atome de chlore (radical)

b) Propagation:

$$Cl^{\bullet} + CH_4 \xrightarrow[\Delta H° = +8\ KJmol^{1}]{} CH_3^{\bullet} + HCl$$

Endothermique

$$CH_3^{\bullet} + Cl_2 \xrightarrow[\Delta H° = -113\ KJmol^{1}]{} CH_3Cl + Cl^{\bullet}$$

Exothermique

c) Terminaison: Disparition des radicaux

$$Cl^{\bullet} + Cl^{\bullet} \longrightarrow Cl_2$$

$$CH_3^{\bullet} + Cl^{\bullet} \longrightarrow CH_3Cl$$

$$CH_3^{\bullet} + CH_3^{\bullet} \longrightarrow CH_3\text{-}CH_3$$

Remarque $-CH_3^{\cdot} < -CH_2^{\cdot} < -CH^{\cdot} < -C$ (< = moins stable)

Comme les intermédiaires de cette réactions sont des radicaux, leur stabilité intervient.

Exemple: $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \xrightarrow{Cl_2} CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_3Cl$

*6 liaisons C-H (CH_3)
*2 liaisons C-H (CH_2)

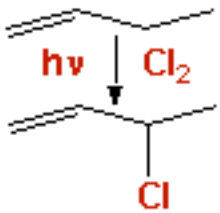
Statistiquement:

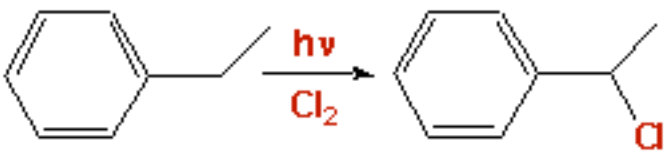
il ya plus de chance d'avoir $CH_3CH_2CH_2Cl$ (75 %) que $CH_3CHClCH_3$ (25 %).

Expérimentalement:

On observe 57 % de $CH_3CHClCH_3$ et 43 % de $CH_3CH_2CH_2Cl$.
Ceci signifie que C-H secondaire est plus réactif que C-H primaire carradical secondaire est plus stable que radical primaire.

Remarque Séléctivité très marquée pour des radicaux (allyliques et benzyliques) délocalisables (radical en positions d'une liaison double).

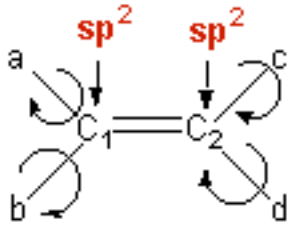


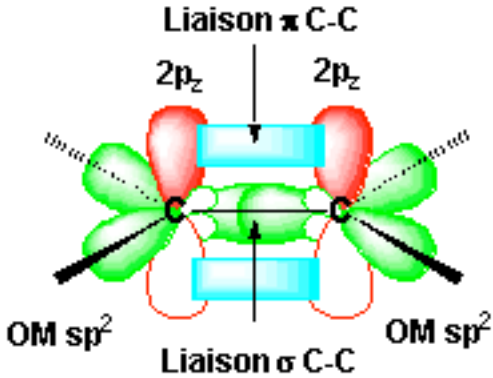


Alcènes

Chaines insaturées acycliques ou cycliques:

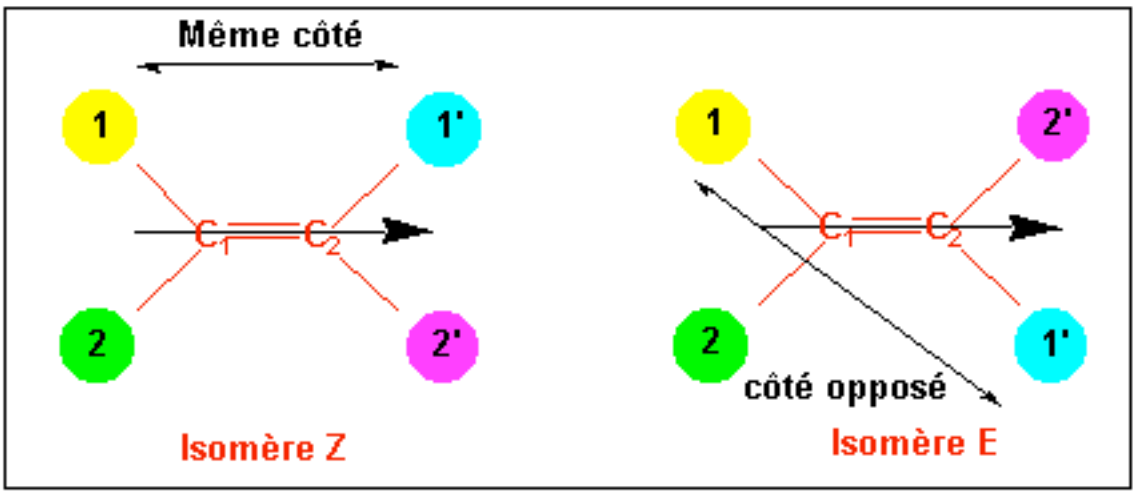
Formule : C_nH_{2n}





a, b, c, d, C1 et C2 sont dans un même plan.
Pas de libre rotation autour de la liaison C=C

Stéréoisomèrie



Caractères Physiques:

* C2, C3 et C4 sont gazeux
* C5 et C>5 sont des liquides
* Les alcènes lourds sont des solides
* Insoluble dans l'eau
* Solubles dans les solvants organiques
* C=C absorbe dans l'UV (185 nm) et dans l'infrarouge (1620 et 1680 cm^{-1})

Alcènes

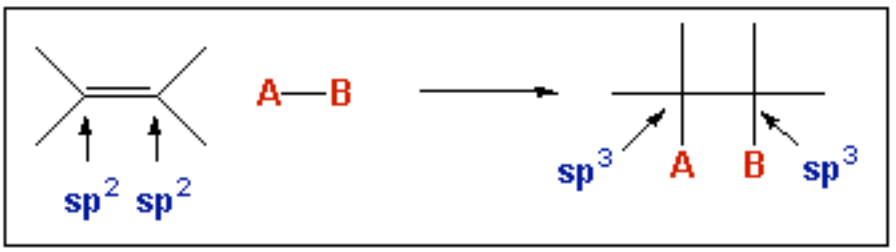
Stabilité:
dépend du degrès de substitution, la C=C la plus substituée est la plus stable

L'isomère E est plus stable que l'isomère Z

Réactivité:

* Contrairement aux alcanes, les alcènes possèdent un véritable site réactif.
* Caractère insaturé (liaison π) donne lieu à des réactions d'addition par rupture de la liaison π (énergie de l'ordre de 250 KJmol-1).
* C=C est un site de forte densité électronique. Cette densité électronique est accessible (recouvrement latéral des orbitales π, le nuage π est perpendiculaire au plan de l'alcène.
* La liaison π subit des attaques par des réactifs électrophiles (cations, atomes difficients en densité électronique.
* A cause de la présence de la double liaison, la coupure totale de la liason C=C (à la fois la rupture de la liaison π et σ) peut avoir lieu en milieu oxydant.

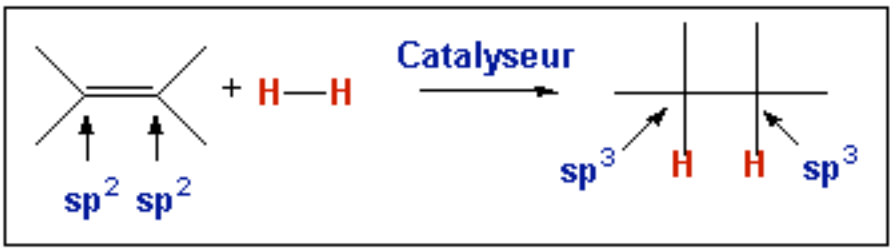
Réaction d'addition:

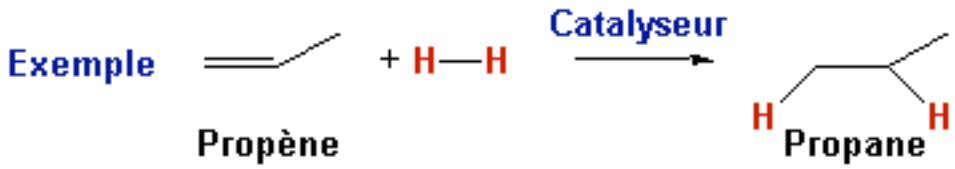


* Rupture de la laison π (C=C)
* Rupture de liaison σ (A-B)
* Formation de deux liaisons σ (C-A et C-B)
* Mécanismes variés
* Addition cis ou trans

Alcènes

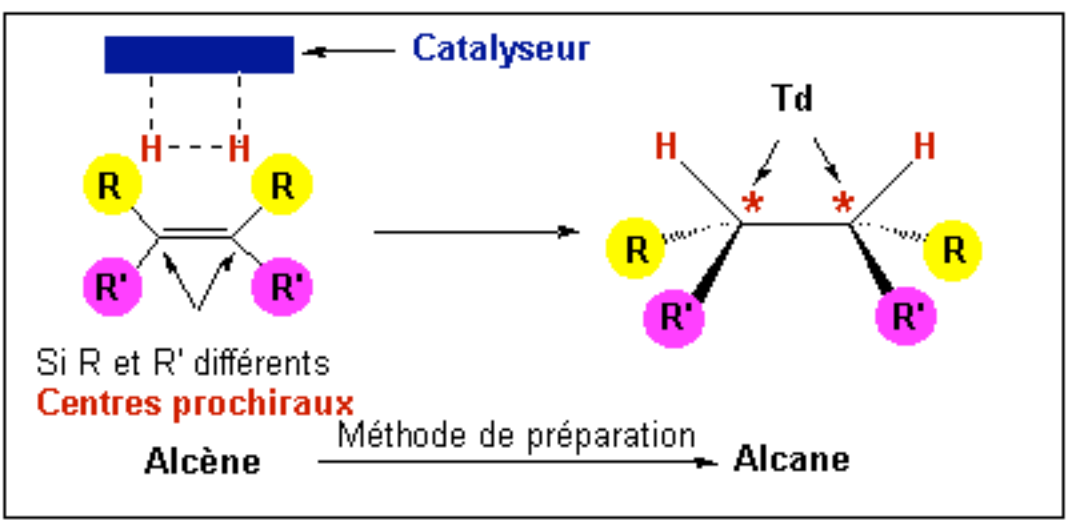
Addition d'hydrogène H_2 (hydrogénation):





Cette réaction se fait en phase gaz ou en solution en présence de catalyseurs et sous pression de d'hydrogène

Catalyseurs: en général il s'agit de métaux de transition (Ni, Pt, Pd, Rh)
Il s'agit d'une réaction de surface, il y a d'abord l'adsorption de H_2 et de l'alcène sur la surface du catalyseur (poudre finement divisée). Cette adsorption conduit à une activation de la molécule d'hydrogène (allongement de la liaison H-H, c'est à dire un affaiblissement de la liaison σ H-H) et un affaiblissement de la liaison C=C.
Le Nickel Raney (une poudre noire préparée d'une certaine façon) est souvent utilisé.
A cause de l'adsorption de H-H sur la surface, l'addition se fait de façon cis (cis-addition).

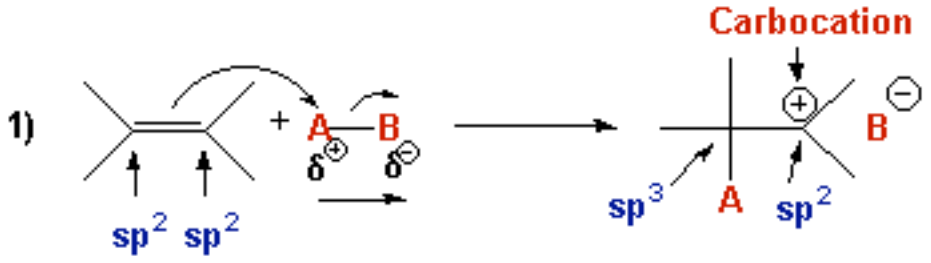


Remarque Pour les alcène portant des centres prochiraux, à cause de la cis-addition, cette réaction est**stéréospécifique**

Alcènes

Addition Electrophile (ionique)

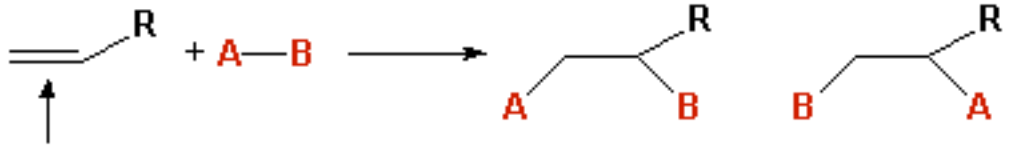
Cette réaction se fait en deux étapes: 1) attaque électrophile sur la double liaison, 2) attaque nucléophile du carbocation généré. Pour ce faire, il faut que la liaison A-B soit polarisée.



Rupture hétérolytique de la liaison A-B (polarisée)
L'attaque de C=C (plane) se fait des deux côtés

Attaque nucélophile du carbocation (C⊕) par le nucléophile (B)
L'attaque du carbocation (plan) se fait des deux côtés.
Cette réaction ne peut pas être stéréosélective.

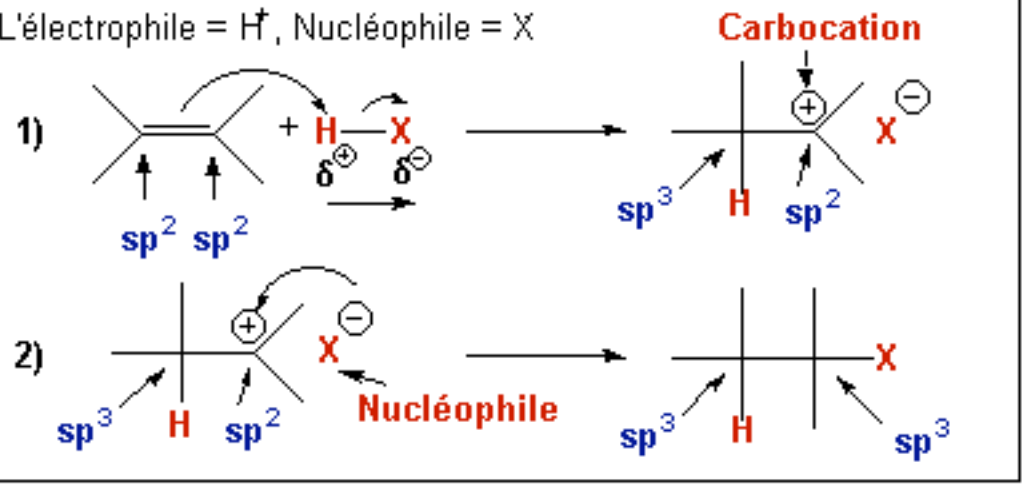
Pour un alcène portant des substituants différents, ce mécanisme explique
* la différence de réactivité
* la géométrie des produits formés
* l'orientation de l'addition



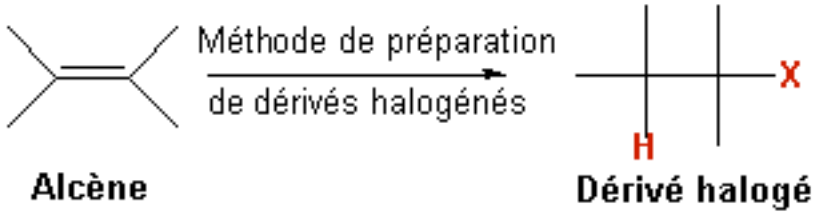
Alcènes

Addition d'hydracide halogénés (HX, X = Cl, Br, I) :

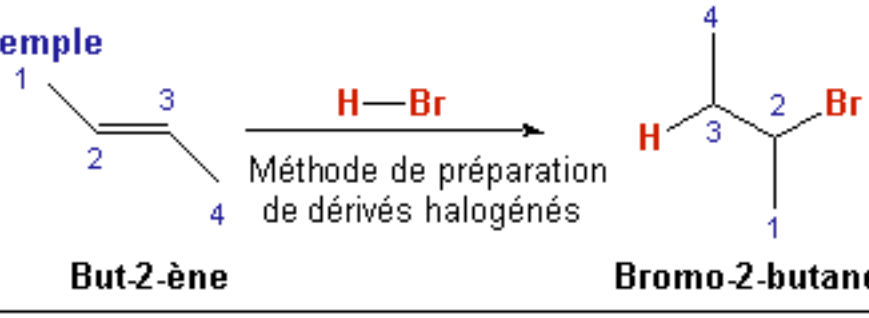
L'électrophile = H^+, Nucléophile = X



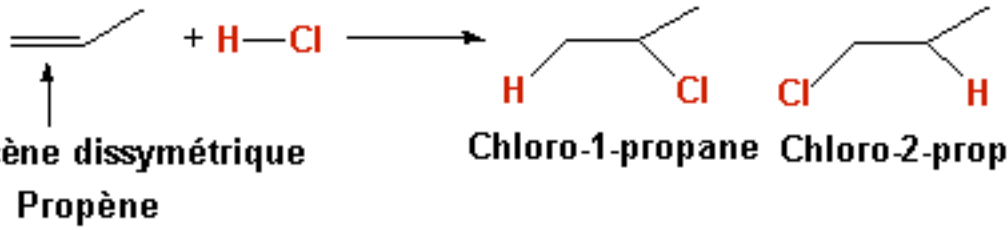
Bilan



Exemple



Remarque Pour un alcène dissymétrique deux produits sont formés. Cependant l'un des produit est majoritaire. Cette réaction n'est pas régiospécifique (un seul produit) mais régiosélective (un produit majoritaire).



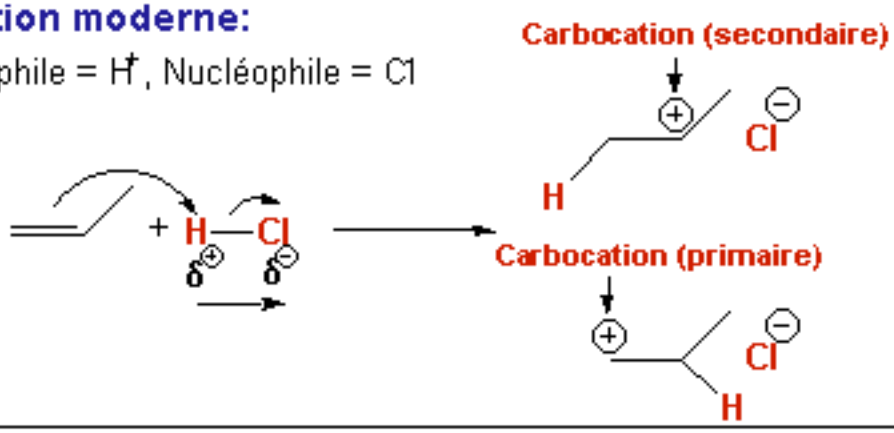
Alcènes

La régle de Markownikov:

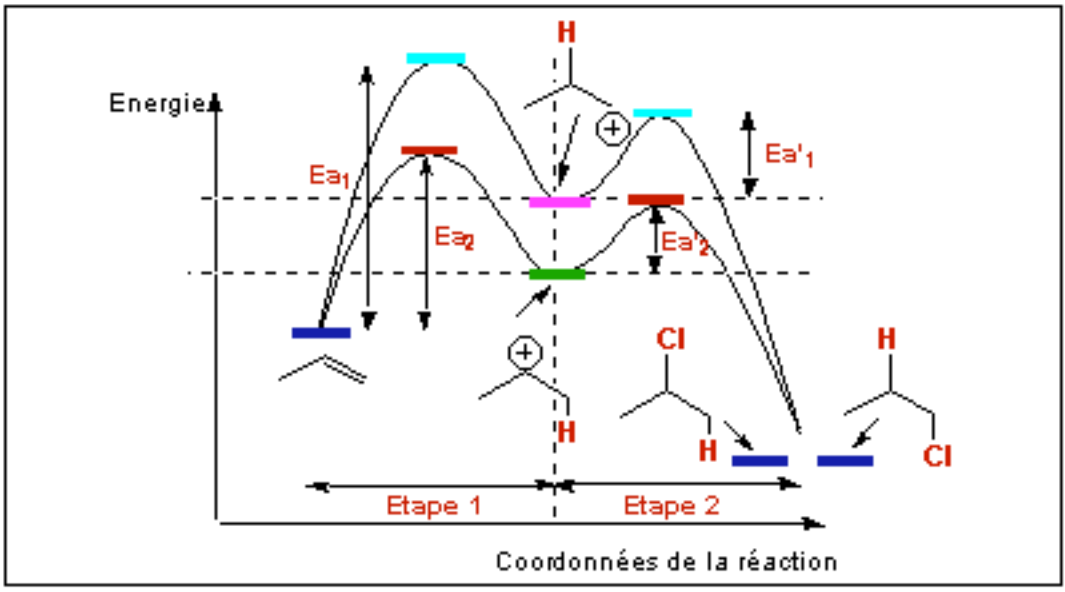
En 1869, Markownicov (chimiste russe) énoce à partir d'observations que lors de l'addition de HX sur une double liaison dissymétrique, l'hydrogène (en réalité le proton) se fixe sur le carbone le moins substitué (ou le plus hydrogéné).

Explication moderne:

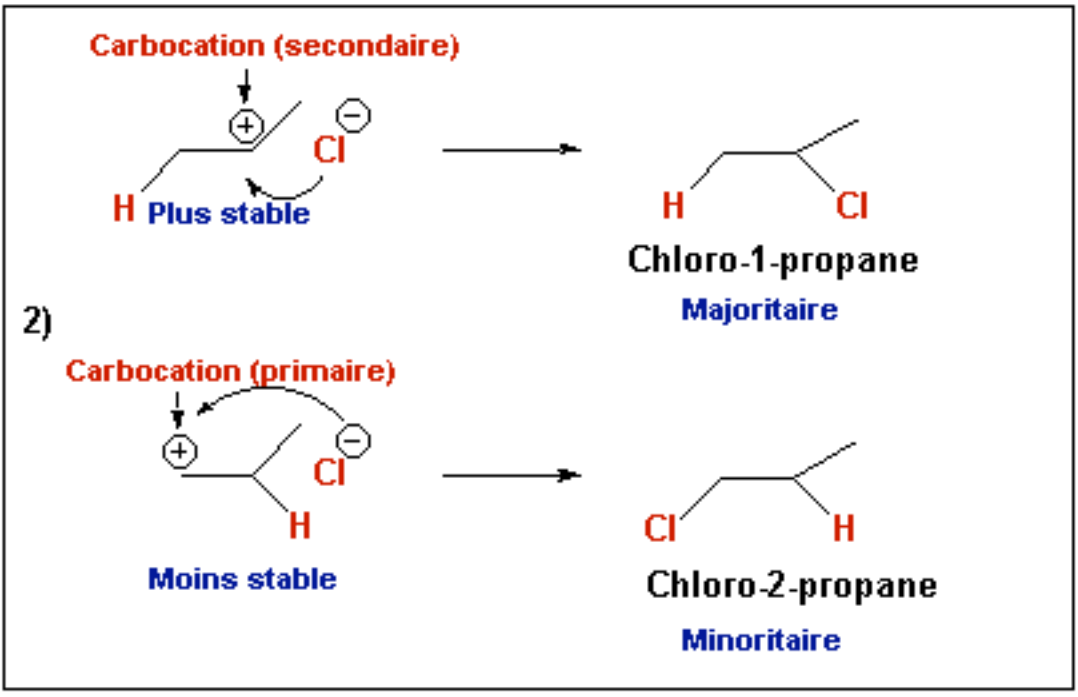
L'électrophile = H^+, Nucléophile = Cl



L'orientation se fait durant la première étape qui est cinétiquement déterminante (car l'étape la plus lente). Dans ce cas il s'agit de la formation de carbocation. Les deux carbocations possibles possèdent des stabilités très différentes. Le carbocation secondaire est plus stable que le carbocation primaire car l'énergie d'activation $Ea_{secondaire}$ est plus faible que $Ea_{primaire}$. En d'autres termes, la vitesse de réaction passant par le carbocation secondaire est plus grande que celle pour le chemin passant par le carbocation primaire.



Alcènes

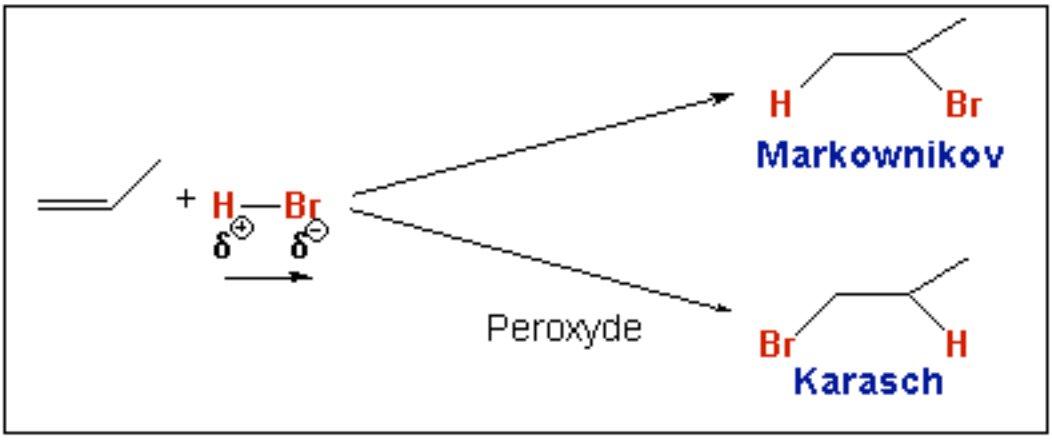


La deuxième étape (attaque nucléophile conduisant aux produits de la réaction) est nettement plus rapide que la première, elle n'intervient pas sur le déroulement de la réaction en terme de régiosélectivité. La réaction est dite sous contrôle cinétique

Un énoncé différent lors de l'addition de A-B sur une double liaison C=C dissymétrique, le produit principal qui se forme est celui qui se forme à partir de l'**intermédiaire réactionnel le plus stable**.

Effet Karasch:

Dans certaines conditions (présence de peroxyde (R-(CO)-O-O-(CO)-R), l'addition de HX sur la double liaison dissymétrique se fait dans le sens opposé de la régle de Markownikov.

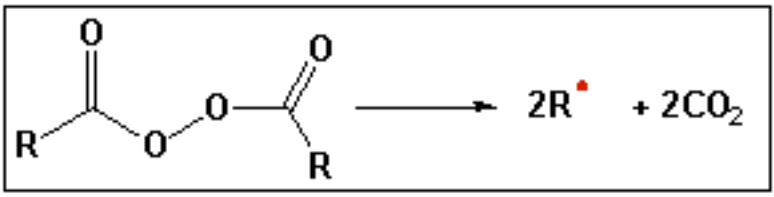


Alcènes

Mécanisme:

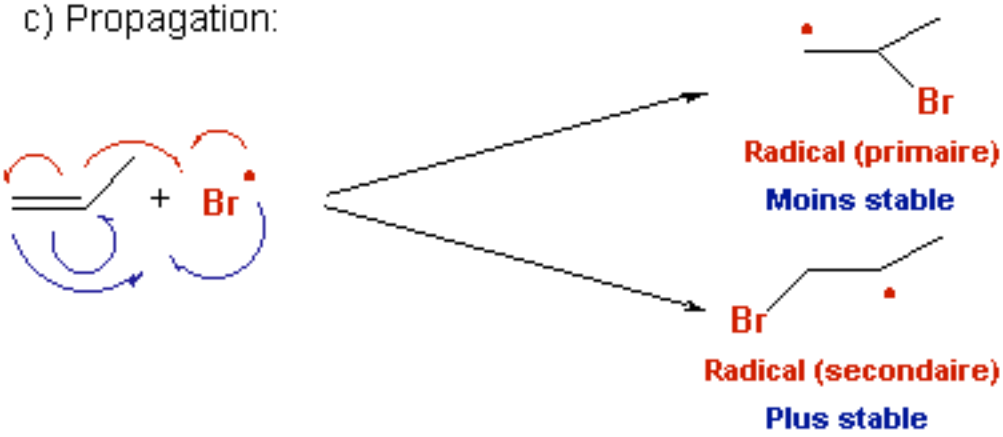
Il s'agit d'une réaction radicalaire.

a) Production de radicaux:

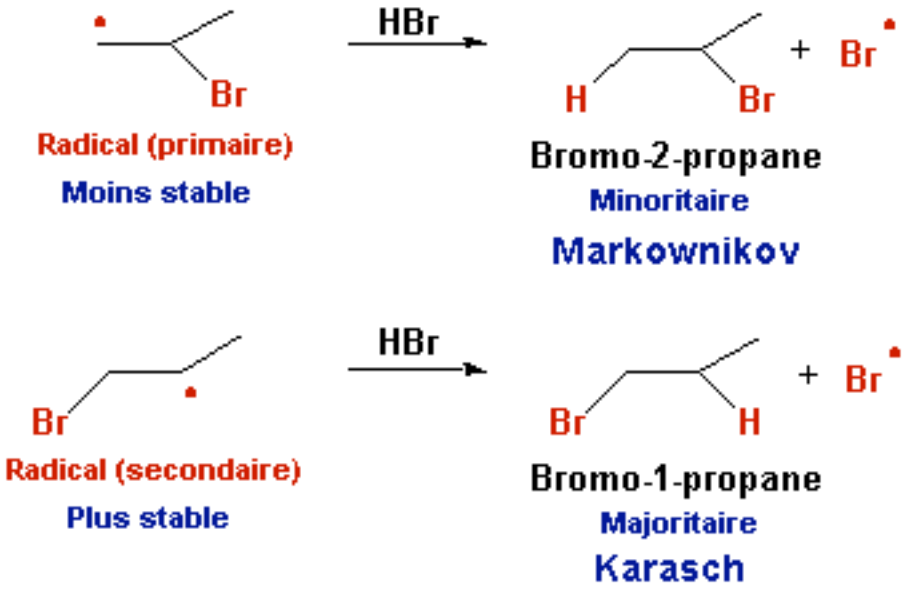


b) Initiation: $R^{\bullet} + HBr \longrightarrow RH + Br^{\bullet}$

c) Propagation:



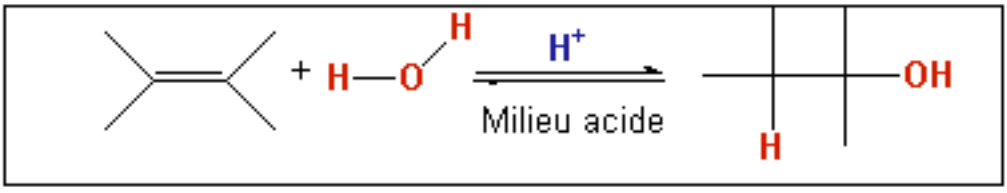
c) Terminaison:

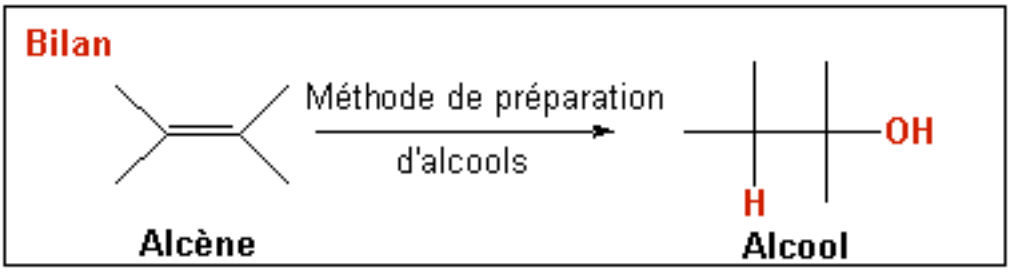


Alcènes

Addition d'eau (hydratation):

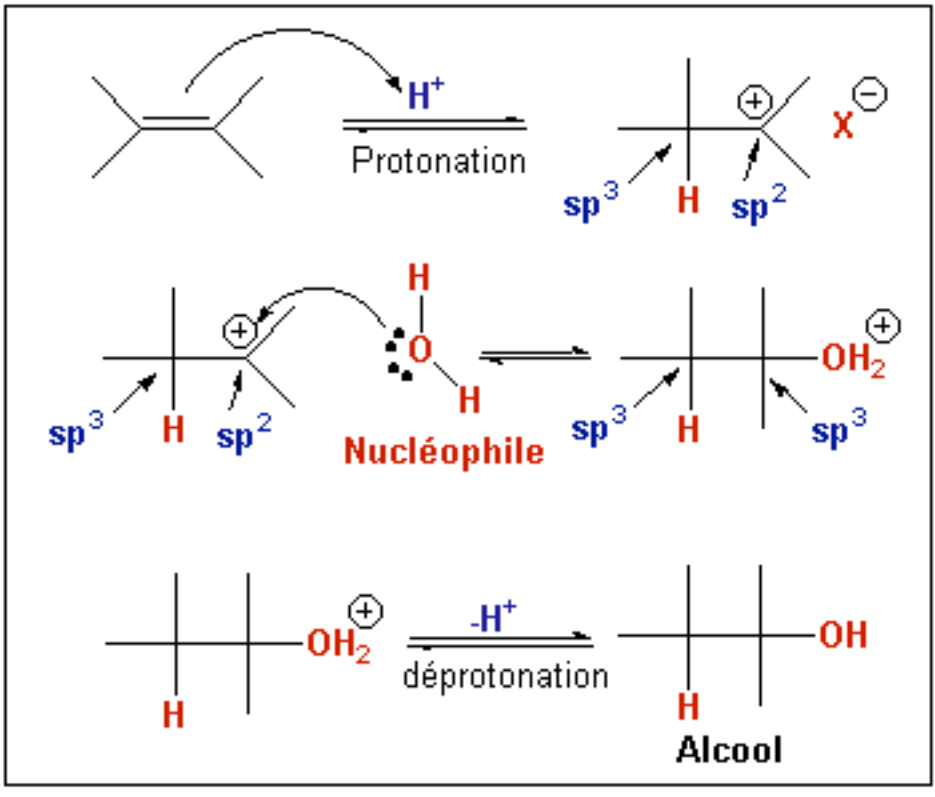
Réaction catalysée par des acides car l'eau n'est pas assez acide pour protoner la liaison C=C. Cependant, on ne peut pas utiliser n'importe quel acide. Il ne faut pas que l'anion (base conjuguée de l'acide) soit nucléophile. C'est pour cette raison que l'on utilise l'acide sufurique (H_2SO_4).





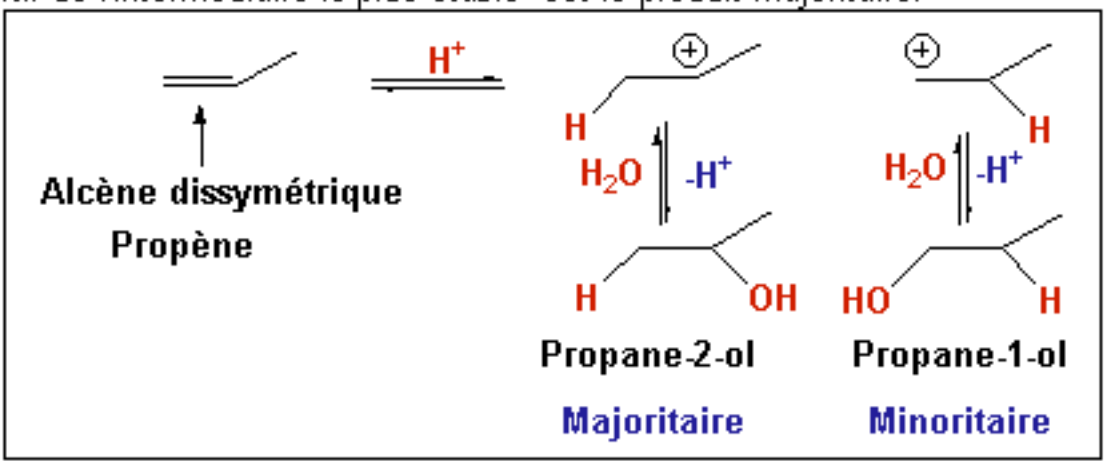
Mécanisme:

Réaction en trois étapes: protonation, attaque nucléophile et déprotonation. La réaction est catalysée par le proton car il se retrouve (par une séquence de protonation-déprotonation) inchangé à la fin de la réaction

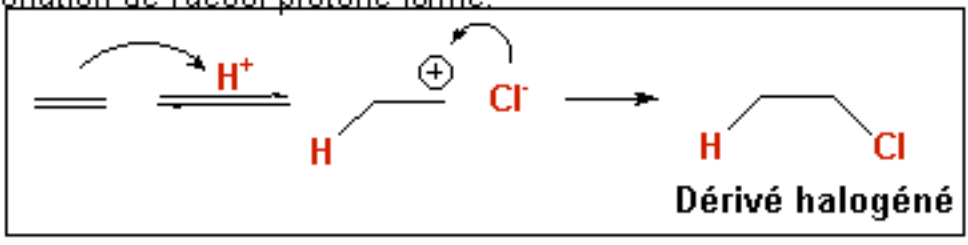


Alcènes

Remarque Pour un alcène dissymétrique deux alcools se forment. La régle de Markownikov s'applique. En d'autres termes le produit qui se forme à partir de l'intermédiaire le plus stable est le produit majoritaire.

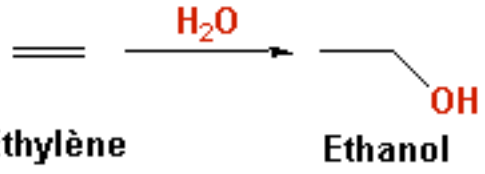


Remarque Pourquoi ne pas utiliser l'acide chlorhydrique (HCl)?
Cl^- est un anion nucléophile (forte densité de charge), en présence de carbocation (électrophile), il se produit une attaque nucléophile de Cl^- conduisant ainsi à la formation d'un dérivé halogéné (addition de HCl sur la liaison C=C) et non une addition de H_2O conduisant à un alcool.
Par contre HSO_4^- n'est pas un bon nucléophile (densité de charge faible car une charge delocalisée sur 5 centres), il n'attaque pas le carbocation et de plus il est faiblement basique pour accepter le proton lors de la déprotonation de l'acool protoné formé.



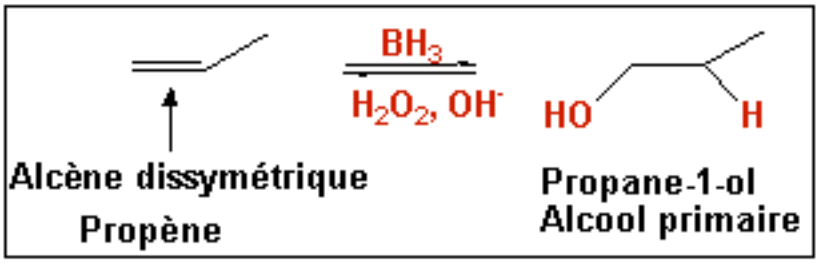
Remarque Toutes les étapes de ce mécanisme sont reversible. Par conséquent dépendant des condtions opératoires, on réalise soit une hydratation (addition de l'eau) soit une déshydration (élimination d'eau).
* A chaud on favorise une deshydratation
* A froid on favorise l'hydratation en présence d'un excès d'eau.

Remarque Synthèse industrielle d'éthanol à partir de l'éthylène



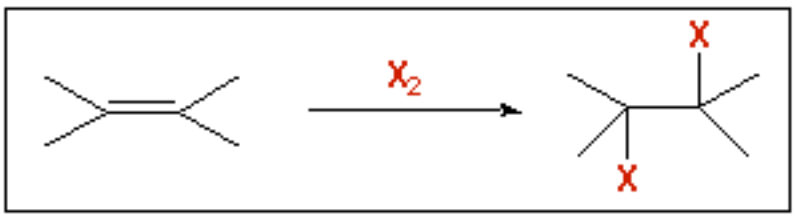
Alcènes

Remarque Pour préparer le produit anti Markownikov, il faut faire une réaction d'hydratation par hydroboration.



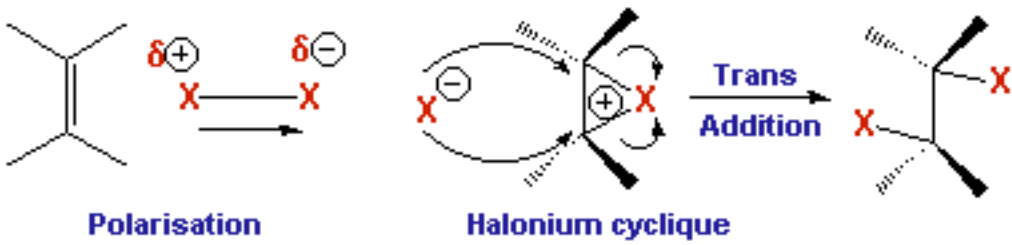
Addition d'halogène (halogénation):

L'addition de X_2 (Cl_2, Br_2, I_2) sur la liaison C=C conduit à un dérivé dihalogéné vicinal (vic-dihalogène).
Cl_2 et Br_2 s'additionnent facilement alors que pour I2 il faut utiliser un catalyseur.



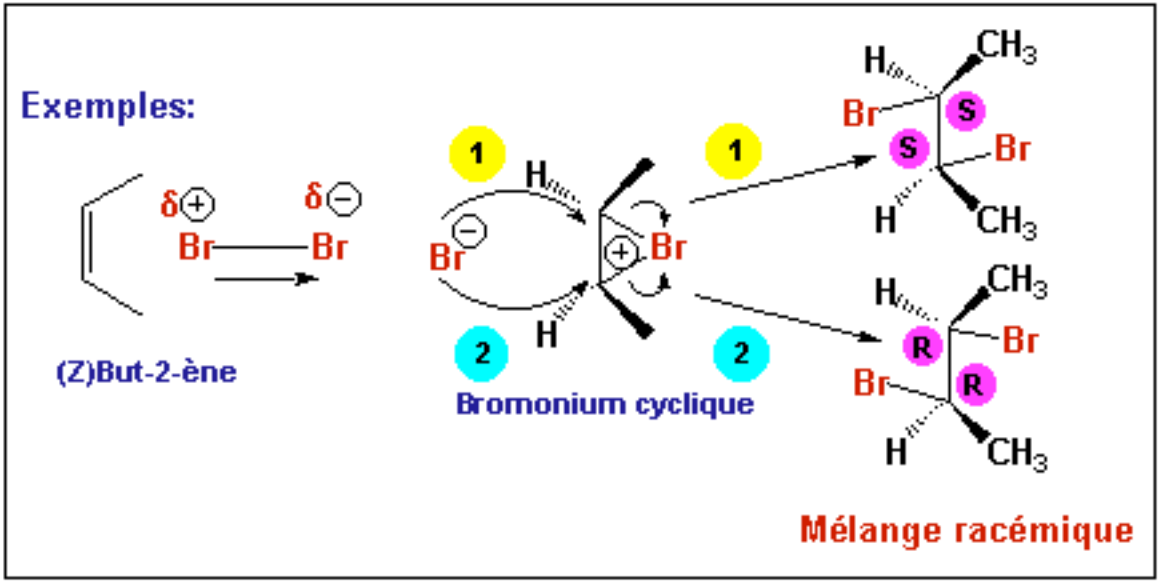
Il a été observé que L'addition de X_2 est stéréospécifique. Il s'agit en réalité d'une **trans addition**.

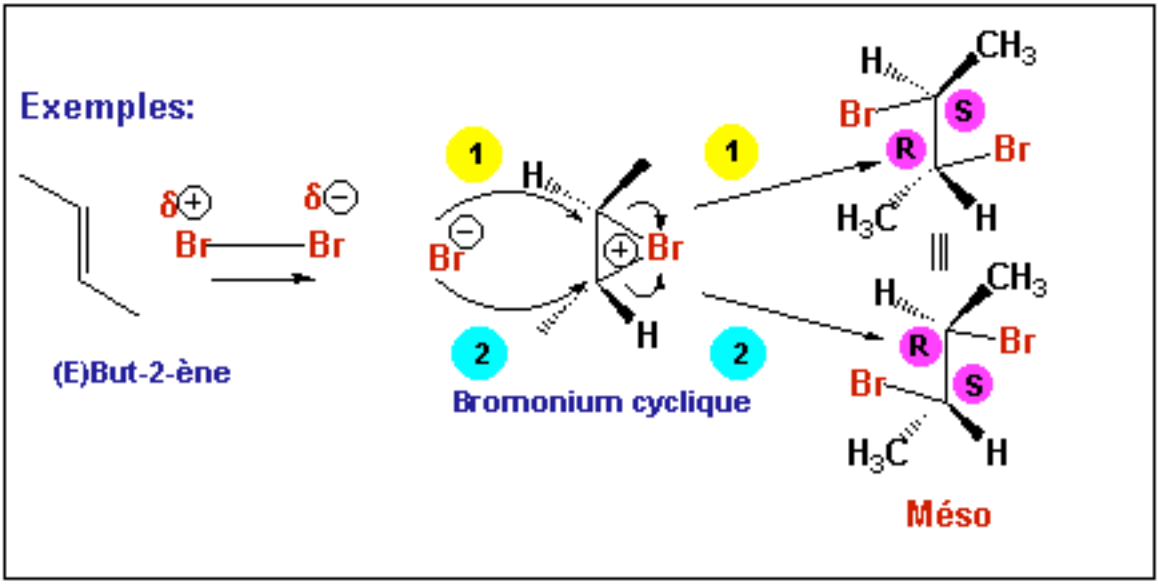
Mécanisme:



A cause de l'encombrement au niveau de l'halonium cyclique, mais aussi pour des raison électronique (stéréoélectronique), l'attaque nucléophile de l'électrophile (halonium) par le nucléophile X- se fait du coté opposé. Par conséquent cette réaction est stéréospécifique. En d'autres termes, pour un alcène possédant des centres prochiraux, les deux isomères ne conduisent pas aux mêmes produits finaux.

Alcènes





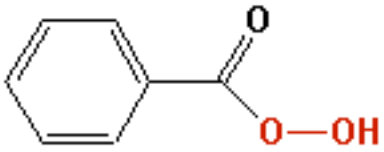
Réactions d'oxydation:

Diverses méthodes d'oxydation donnent divers produits. Les conditions opératoires ([ ], T, acidité, temps) ainsi que le pouvoir oxydant du réactif jouent des rôles fondamentaux.

On considère deux types d'oxydation; celle qui ne donne pas lieu à une coupure de la liaison C-C (oxydants doux, basse température, époxydation, hydroxylation) et celle qui coupe la liaison C-C (oxydants forts , température élevée, ozonolyse, mélange sulfochromique) .

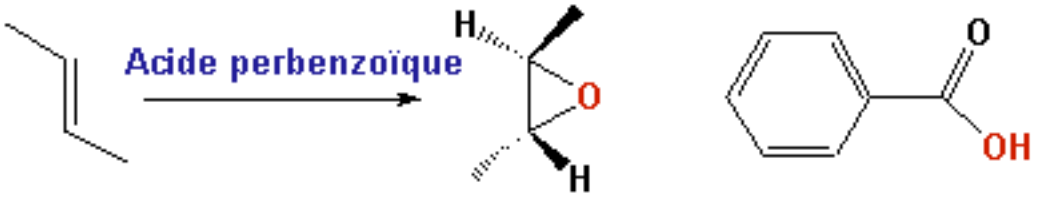
Alcènes

Oxydation sans coupure de liaison C-C:
Epoxydation et dihydroxylation:
Oxydation par les peracides R-C(O)-O-OH



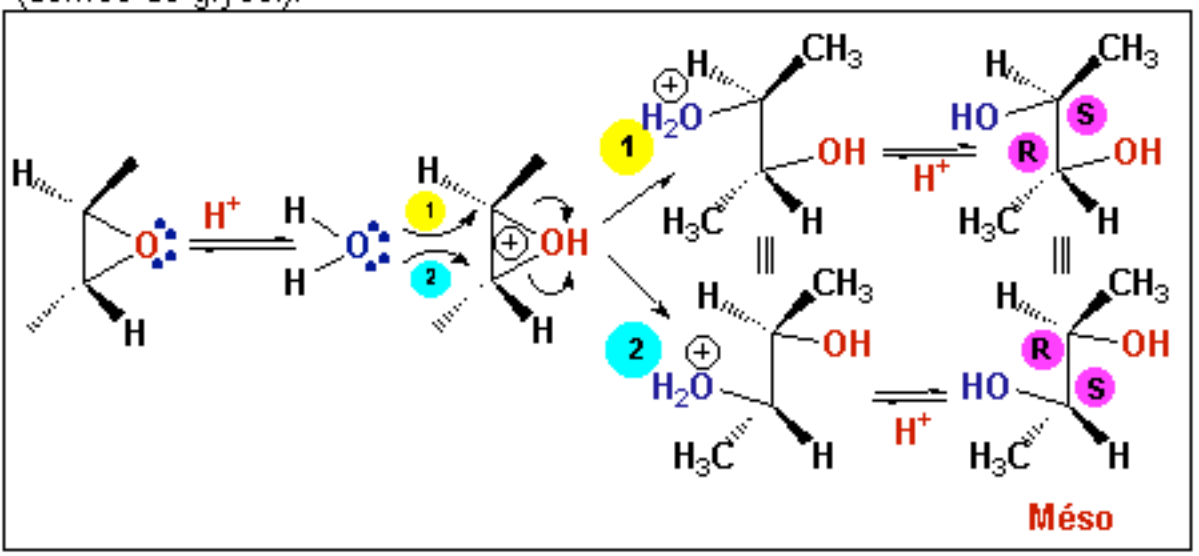
Acide perbenzoïque

Exemples:



(E)But-2-ène — 2,3-époxybutane — Acide benzoïque

Souvent les époxydes ne sont pas stables. En milieu acide ils subissent une réaction d'hydrolyse (attaque nucléophile de l'eau) pour donner desα-diols (dérivés de glycol).

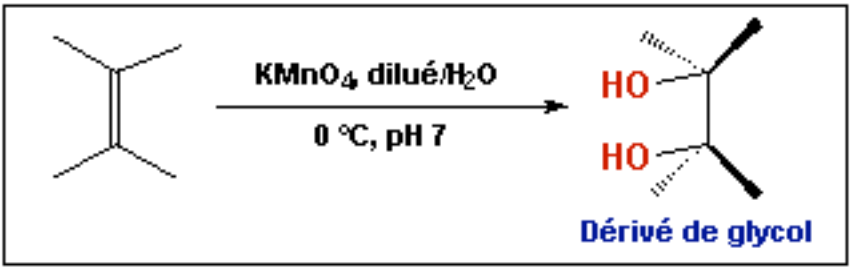


L'ouverture de l'époxyde est stéréospécifique. Globalement, il s'agit d'une **trans dihydroxylation**.

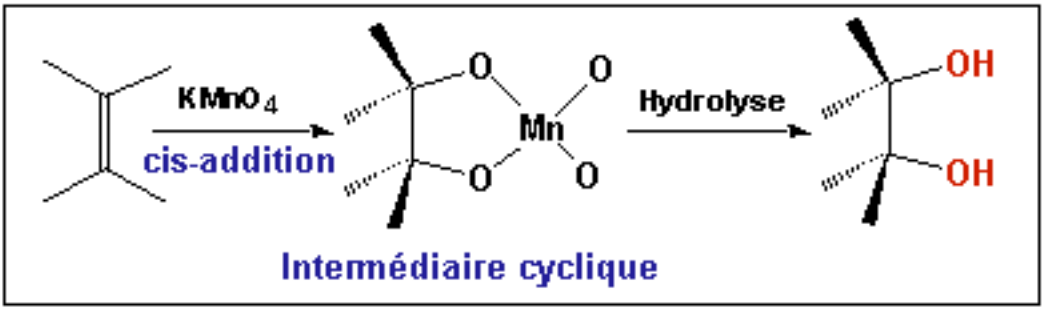
A cause de l'encombrement au niveau de l'époxyde et pour des raison électronique (stéréoélectronique), l'attaque de l'eau se du coté opposé de l'époxyde. Par conséquent cette réaction est stéréospécifique.

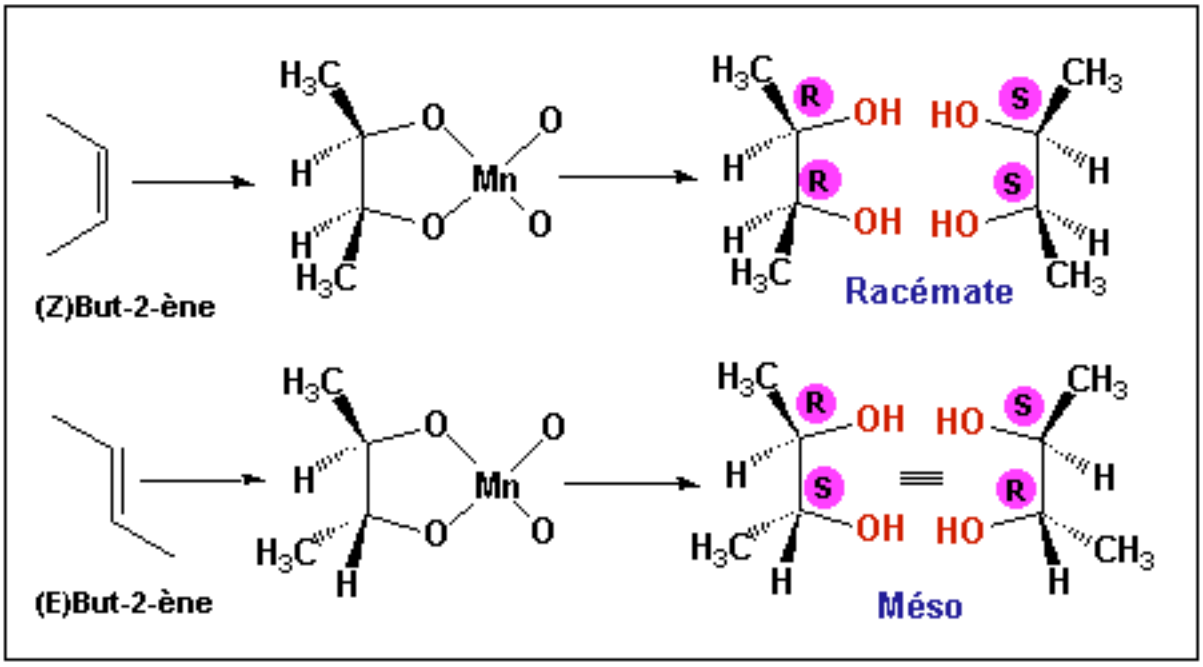
Alcènes

Oxydation par le permanganate de potassium:
En solution aqueuse diluée, à froid et en milieu neutre



La réaction d'oxydation par le permanganate de potassium est une cis-addition, elle est stéréospécifique.
Par comparaison à la réaction d'époxydation suivie d'hydrolyse, la réaction d'oxydation par le permanganate de potassium est chimiquement équivalente mais stéréochimiquement opposée.

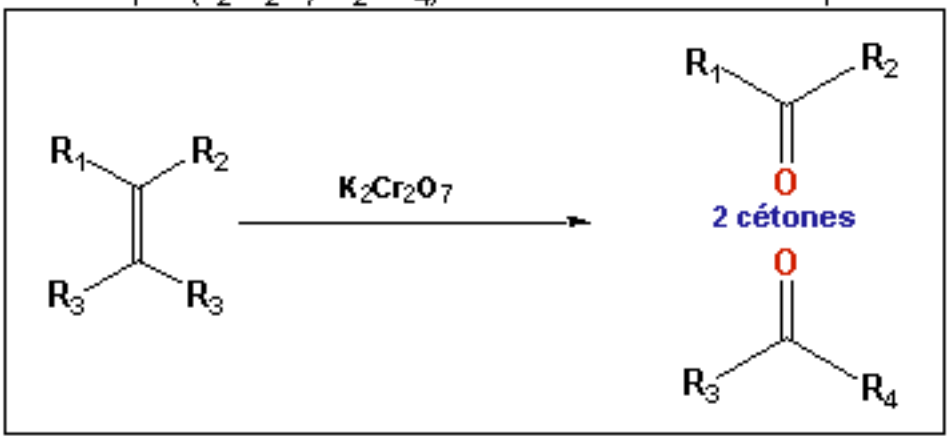




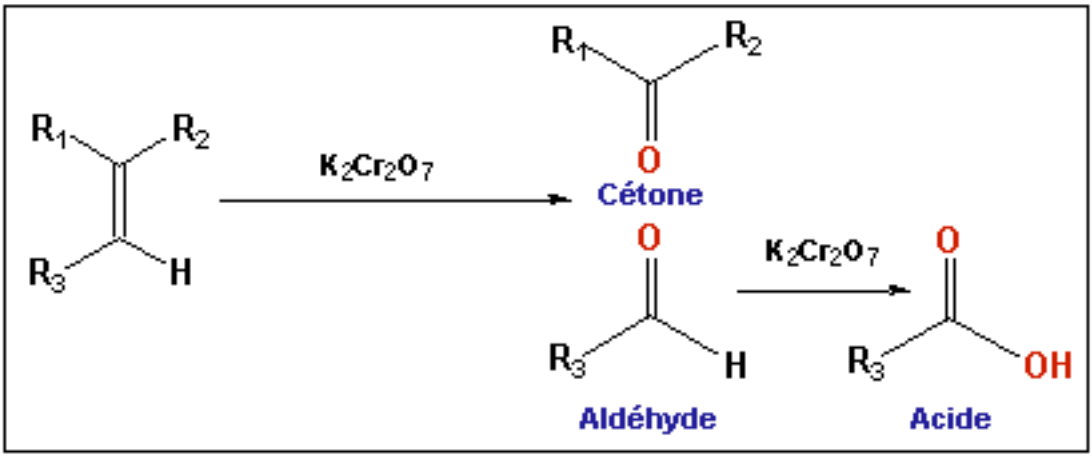
Alcènes

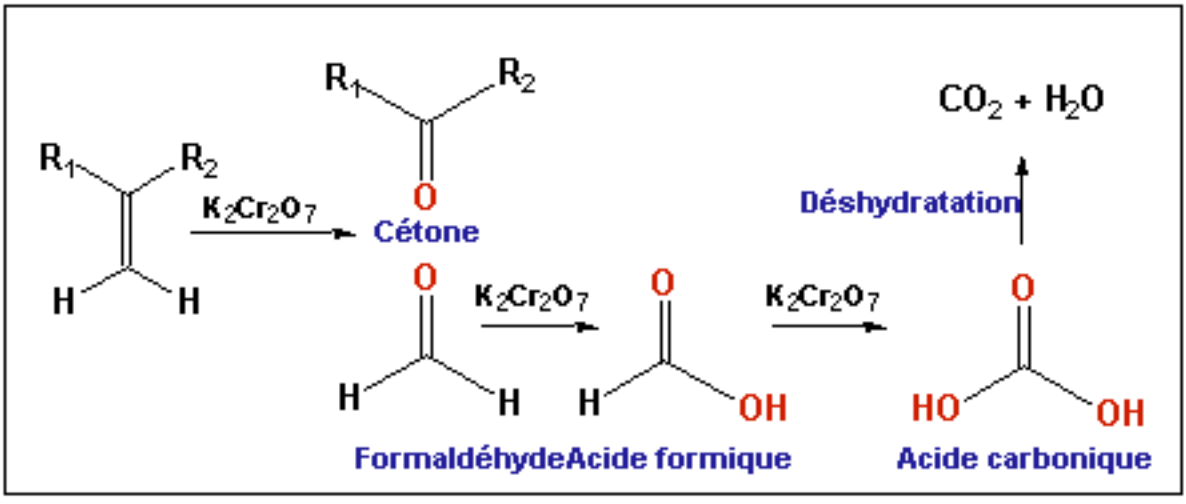
Oxydation avec coupure de la liaison C=C

En présence de $KMnO_4$ concentré et à chaud ou en utlisant le mélange sulfochromique ($K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$) la double liaison est coupée.



Si l'alcène est tétrasubstitué, on obtient deuc cétones.
Si l'alcène possède un hydrogène, on passe par un aldéhyde qui est à son tour oxydé en acide carboxylique par le milieu oxydant.

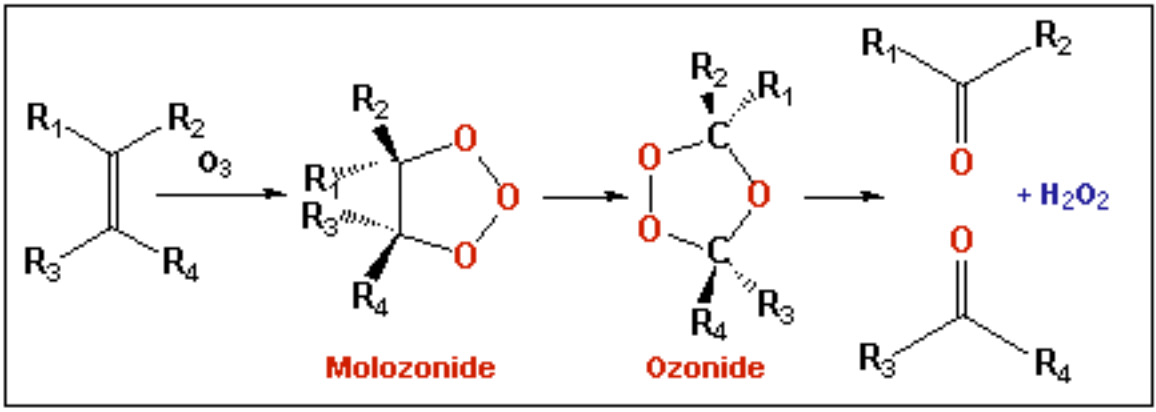




Alcènes

Oxydation par l'ozone (ozonolyse):

$$3O_2 \underset{}{\overset{\text{Décharge ou } h\nu}{\rightleftharpoons}} 2O_3$$

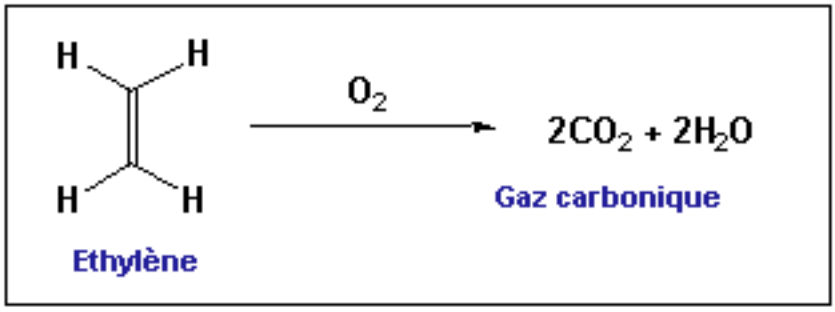


La réaction d'un alcène avec l'ozone conduit à un premier intermédiaire cyclique instable (molozonide) qui se réarrange en un autre intermédiaire cyclique (ozonide) également instable qui conduit aux produits de la réactio (fonction carbonyle).

Comme dans le cas précedant, un alcène possédant des hydrogènes sont oxydés par l'un des produits de la réaction (H_2O_2 : peroxyde d'hydrogène ou eau oxygénée) qui est également un oxydant et par conséquent oxyde l'aldéhyde formé en acide correspondant.

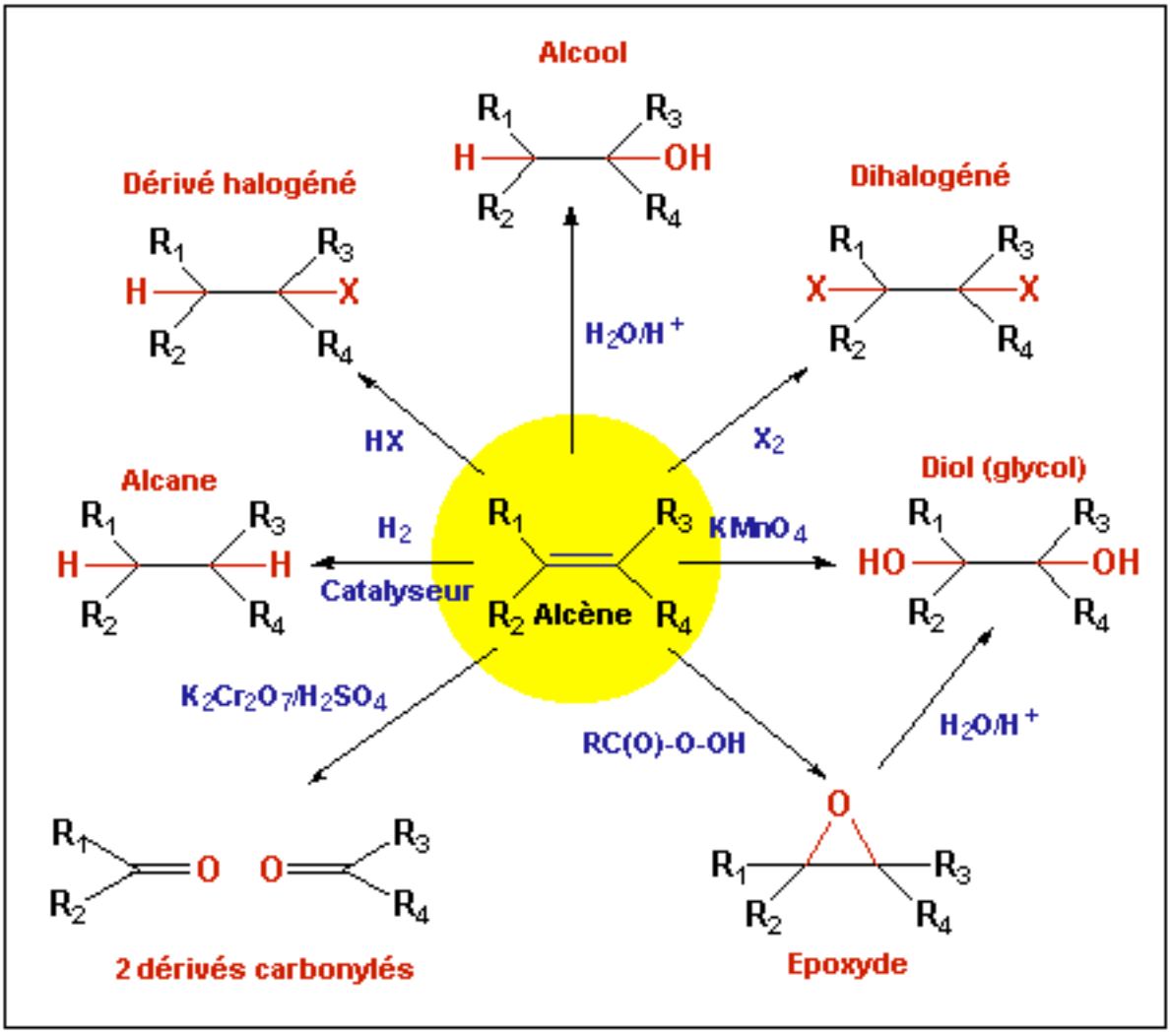
Pour éviter cette suroxydation, on utilise un réducteur auxiliaire, souvent c'est le zinc métallique (Zn^0). En effet, alors que le zinc s'oxyde en Zn^{2+} en réduisant (en cédant deux électrons) l'eau oxygénée (H_2O_2), cette dérnière est réduite en eau (H_2O).

Combustion:



Alcènes

Résumé de la réactivité des alcènes:



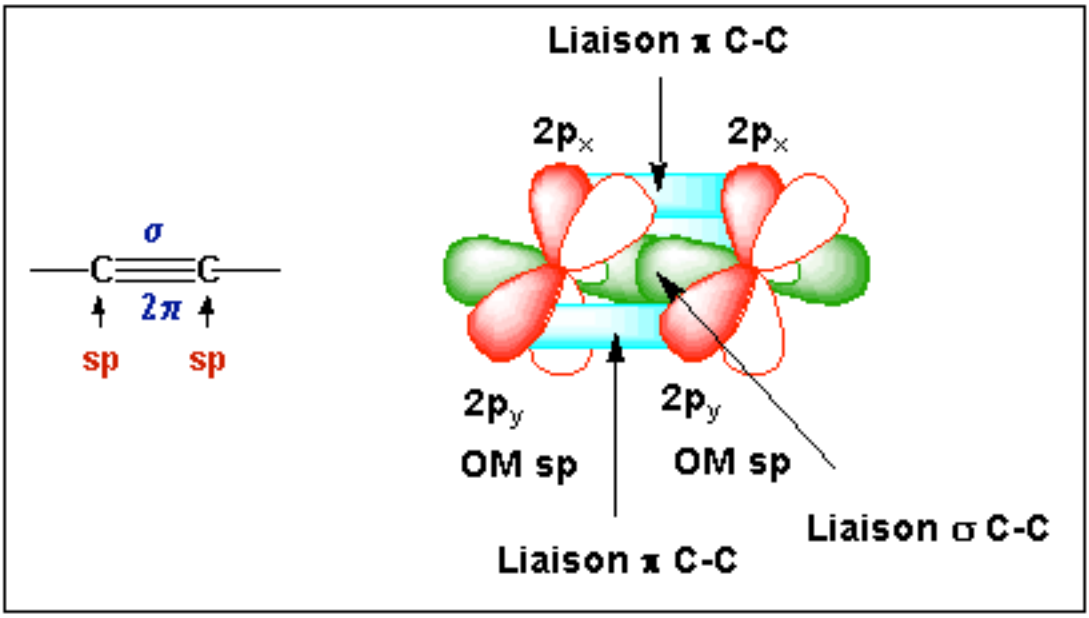
Remarques

* De façon générale les réactions étudiées passent par l'intermédiaire l plus stable (carbocationique, radicalaire ou carbanionique).
* La réaction d'hydrohalogénationet d'hydratationne peuventpas être stéréospécifiques car l'intermédiairede la réaction est un carbocation (plan).
* La réaction d'halogénation (addition de X2) est une réaction stéréospécifique car elle passe par un intermédiaire cyclique (le halonium).
* Les réactions d'hydrogénation(cis) et hydroxylationtrans dans le cas de peracides(passage par un époxyde)et cis dans le cas du $KMnO_4$ sont des réactions stéréospécifiques car il ya passage par un intermédiaire cyclique.

Alcynes

Chaines insaturées acycliques ou cycliques: hydrocarbures acétyliniqu
Particularité: une triple liaison (double insaturation).

Formule : C_nH_{2n-2}



On distingue deux types d'alcynes:

H—C≡C—H	Acétylène
R—C≡C—H	Alcynes monosubstitués (vrais)
R—C≡C—R'	Alcynes disubstitués

Caractéristiques physiques:

H—C≡C—H Gaz à 25 °C (Téb = -83 °C, 1 atm.)

H_3C—C≡C—H Gaz

H_3C—C≡C—CH_3 Gaz

H_3C—C≡C—CH_2CH_3 Liquide

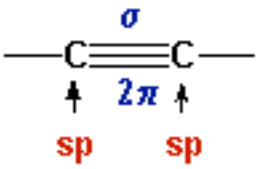
Quand la masse augmente on passe de l'état gaz à l'état liquide puis solide

Les alcynes sont en général peu stables

Alcynes

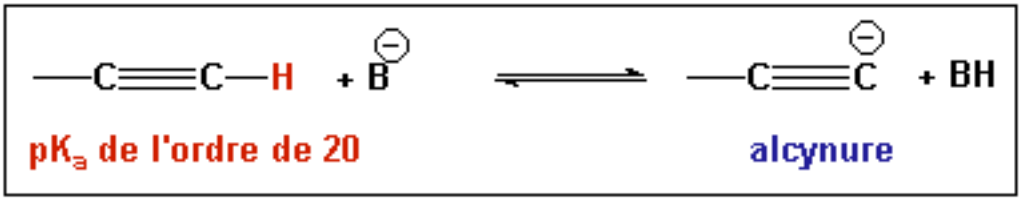
Réactivité:

La triple liaison est formée d'une liaison σ et de deux liaisons π. Cependant, malgré l'existence de deux liaisons π (forte densité électronique) à cause de la distance C-C très courte (1.20 Å), les alcynes sont moins réactifs que les alcènes pour ce qui est des réactions avec les électrophiles.



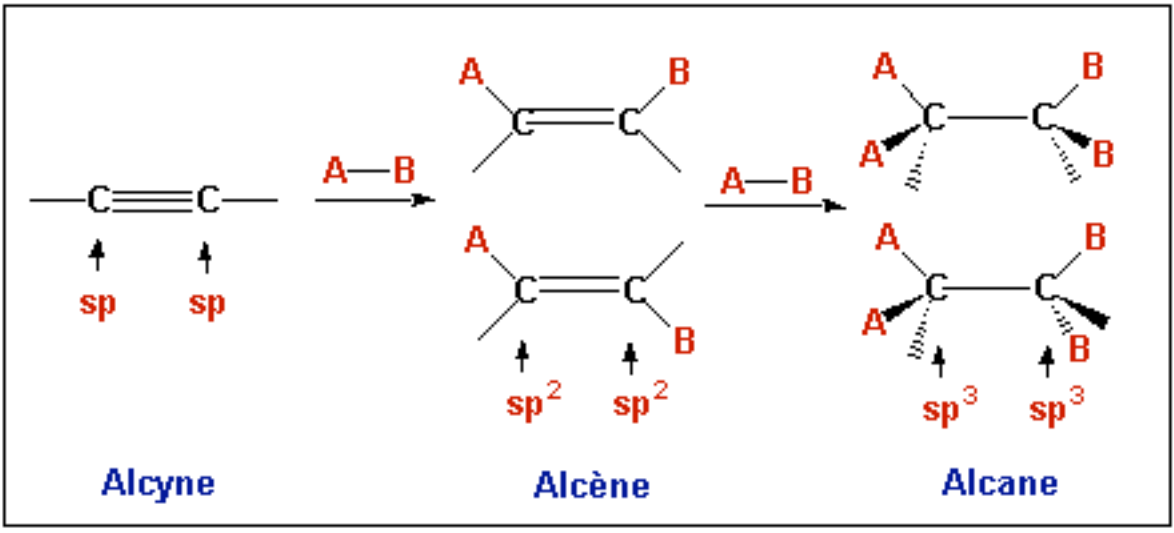
On s'attend, comme pour les alcènes, des réactions d'addition et une fragilité dans les conditions oxydantes.

Les alcynes portant un hydrogène (alcynes vrais) présentent un caractère acide. En présence de base forte, ils perdent un proton pour donner un **alcynure** (entité carbanionique). Comme base on peut employer des amidures ($R_1R_2N^-$).



Réaction d'addition:

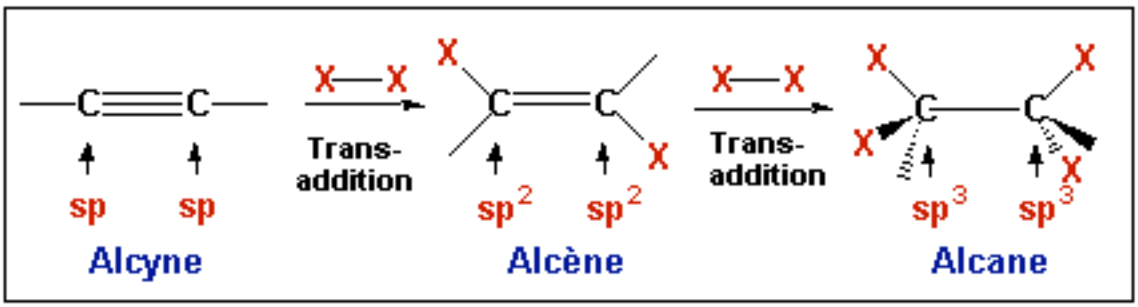
On se pose les questions suivantes: mécanisme, orientation, régiosélectivité et stéréosélectivité.



Alcynes

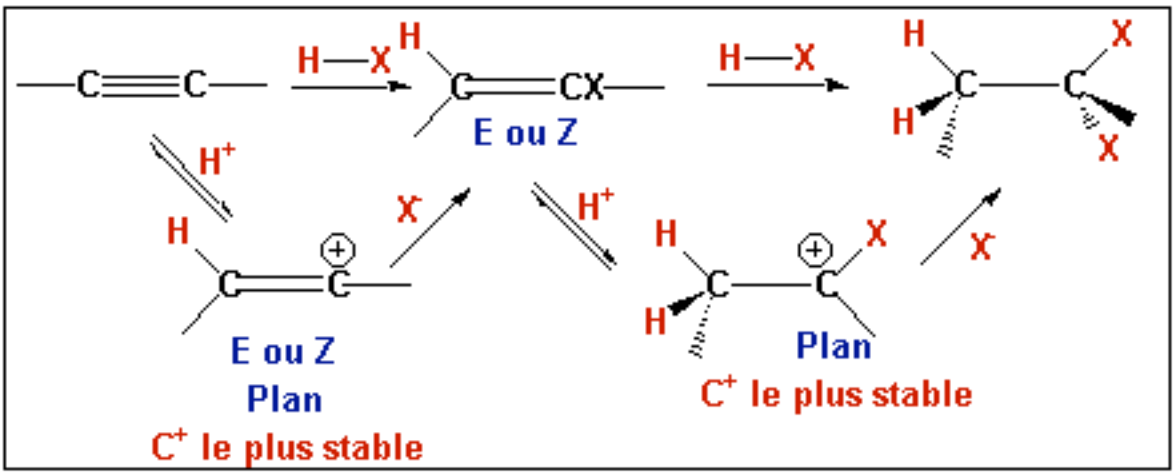
Halogénation: addition de X_2

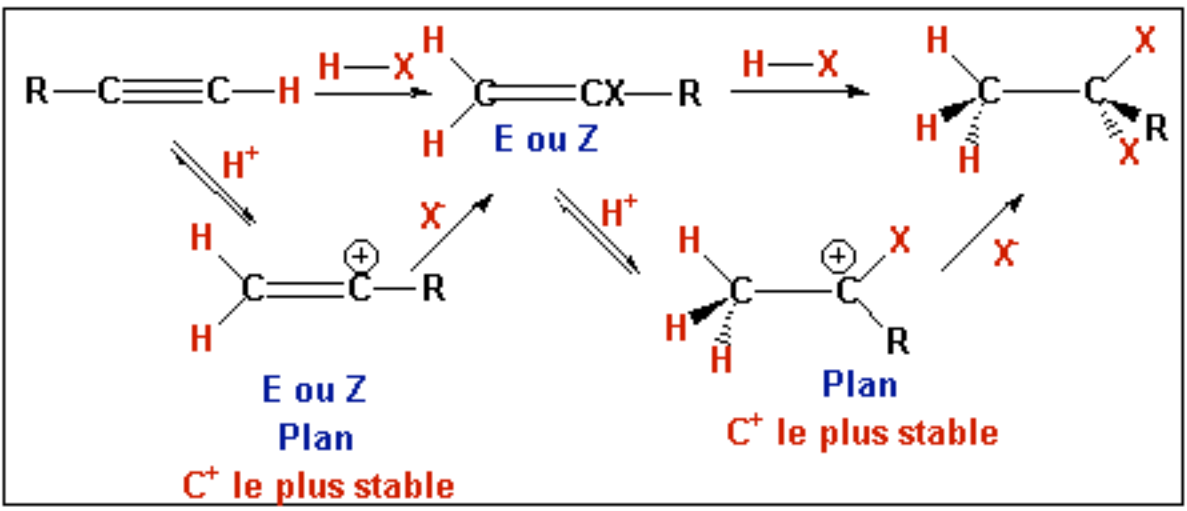
Alors que la réaction d'iodation des alcènes se fait en présence d'un catalyseur, celle avec les alcynes se fait sans catalyseur. Par conséquent, il est possible d'arrêter la réaction au niveau du dérivé diiodé.
La réaction de chloration et de bromation se poursuit jusqu'à la formation du dérivé tétrahalogéné.



Comme pour les alcènes la réaction d'halogénation est une trans-addition (stéréospécifique) à la fois pour la première et la deuxième étapes.

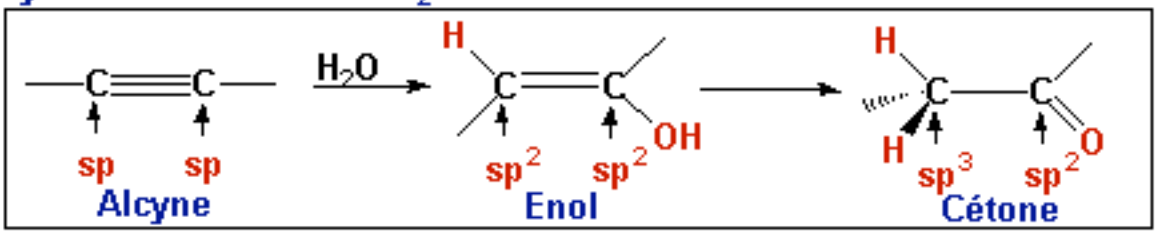
Hydrohalogénation: addition de HX



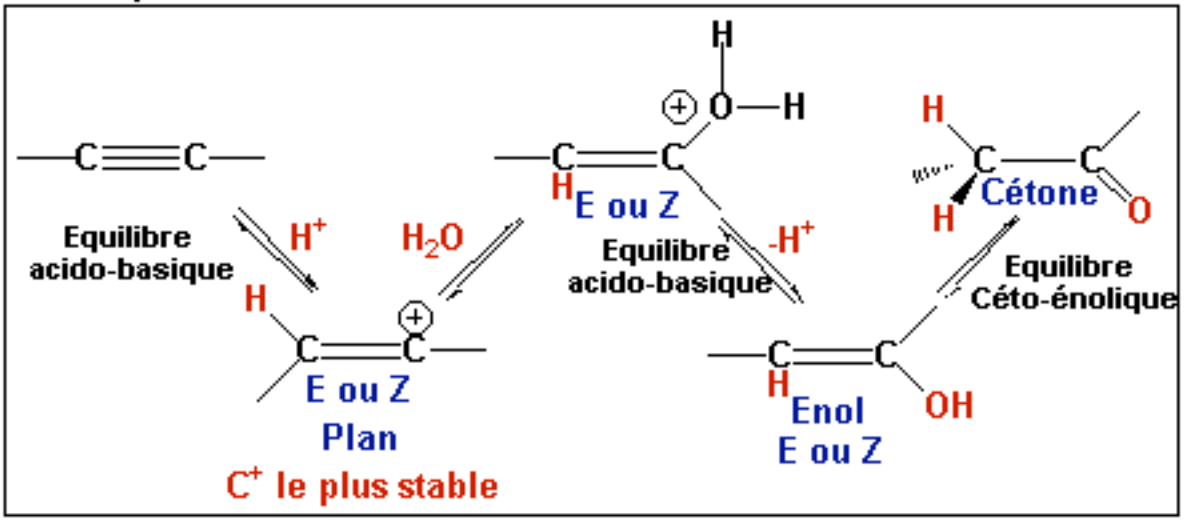


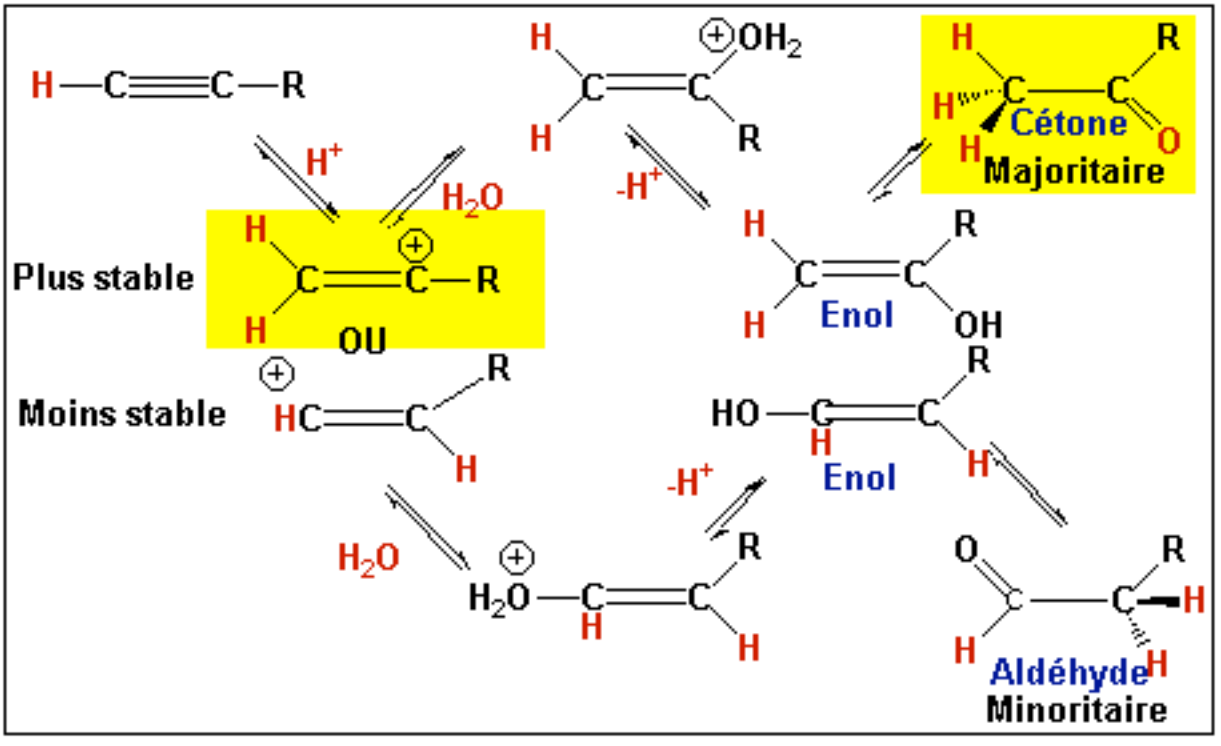
Alcynes

Hydratation: addition de H_2O



Mécanisme: la réaction d'hydratation des alcynes se fait en présence de catalyseurs acides. On utilise une catalyse acide (H^+) car l'eau n'est pas assez acide pour protoner l'alcyne ou ce dernier n'est pas assez basique pour déprotoner l'eau. On peut également utiliser le cation Hg^{2+} (acide de Lewis) pour catalyser la réaction.

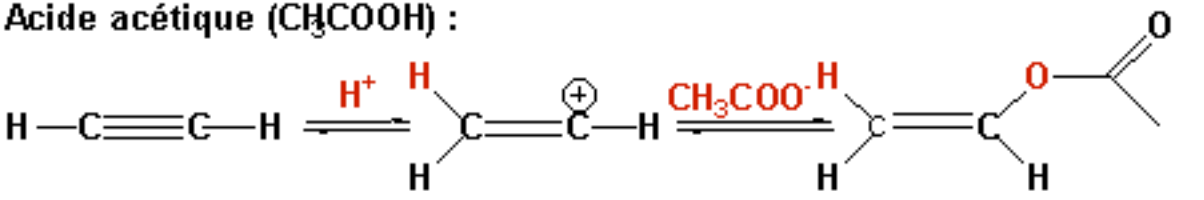




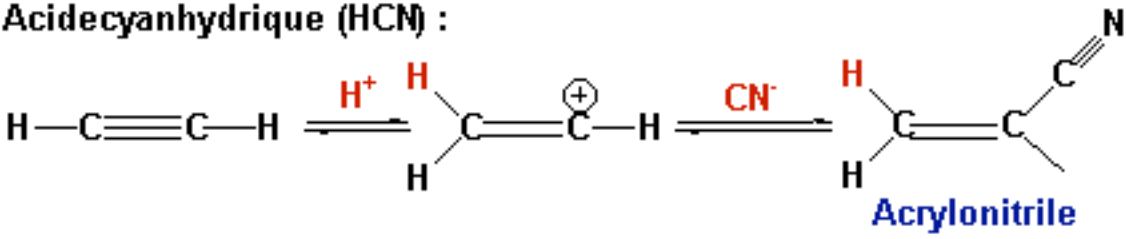
Alcynes

Autres additions:

Acide acétique (CH_3COOH) :

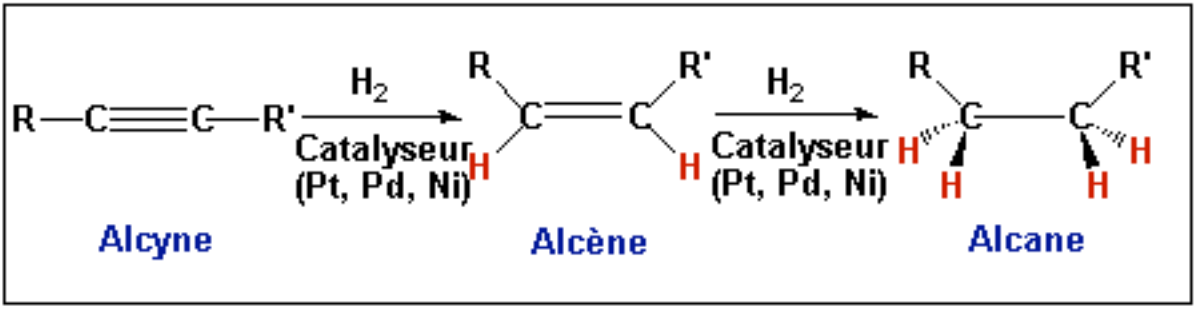


Acidecyanhydrique (HCN) :



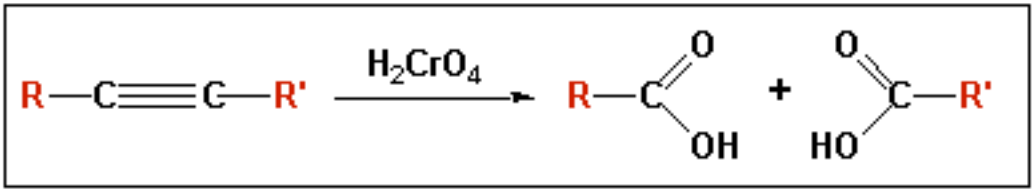
Hydrogénation:

Les alcynes sont hydrogénés (cis-addition de H_2) en présence de catalyseurs et d'hydrogène en alcènes qui à leur tour sont hydrogénés en alcanes. Cependant des catalyseurs spécifiques permettent une hydrogénation partielle.



Oxydation:

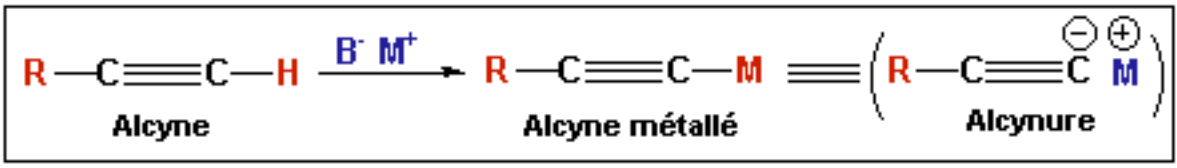
Les alcynes sont plus difficiles à oxyder que les alcènes, cependant en présence de l'acide chromique (H_2CrO_4), oxydant fort, les alcynes sont oxydés par coupure de la triple liaison et donnent deux acides carboxyliques.



Alcynes

Métallation des alcynes vrais:

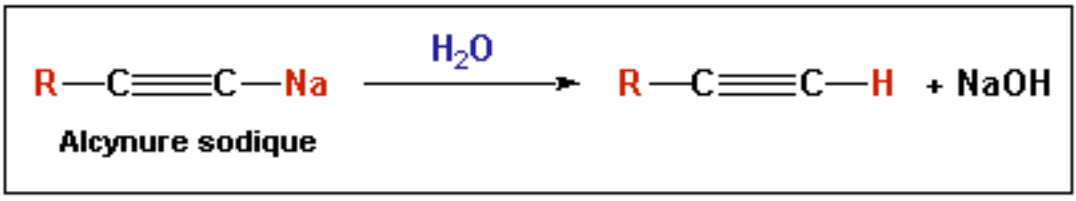
Les alcynes vrais possédent un hydrogène relativement acide, en présence d'une base forte, ils donnent un alcyne métallé.



A cause de la différence d'électronégativité entre le carbone et le métal, la liaison C-M est fortement polarisé, de ce faitels alcynes métallés présentent un caractère d'alcynure (carbanion: forte densité électronique) et par conséquent fortement nucléophile et basique.

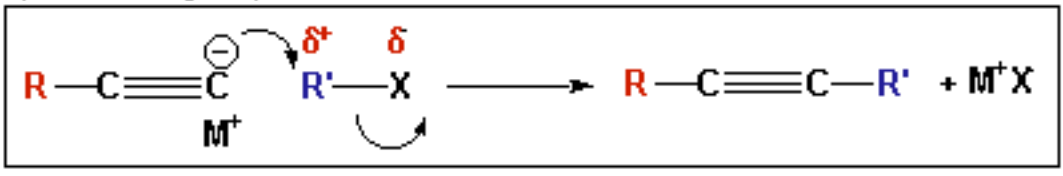
Réactivité des alcynes métallés:

Hydrolyse:



Réaction avec les dérivés halogénés R-X:

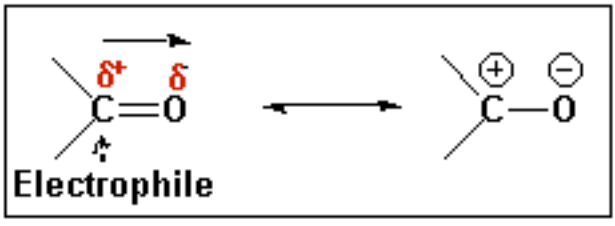
A cause de la différence d'électronégativité entre le carbone et l'halogène, la liaison C-X est fortement polarisé (formation d'un pôle positif sur le carbone δ^+ = centre électrophile) et formation d'un pôle négatif (δ^- = centre nucléofuge = partant) sur l'halogène).



C'est une méthode de préparation d'alcynes disubstitués (symétriques ou disymétriques) à partir d' alcynes monosubstitués (alcynes vrais).

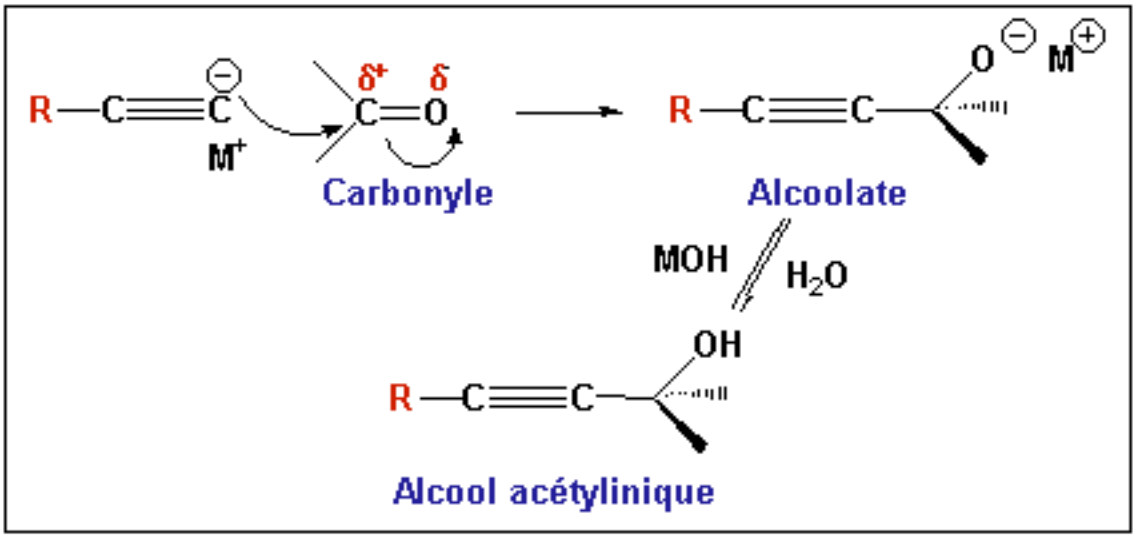
Réaction avec les aldéhydes (R-CHO) et cétones (R-CO-R):

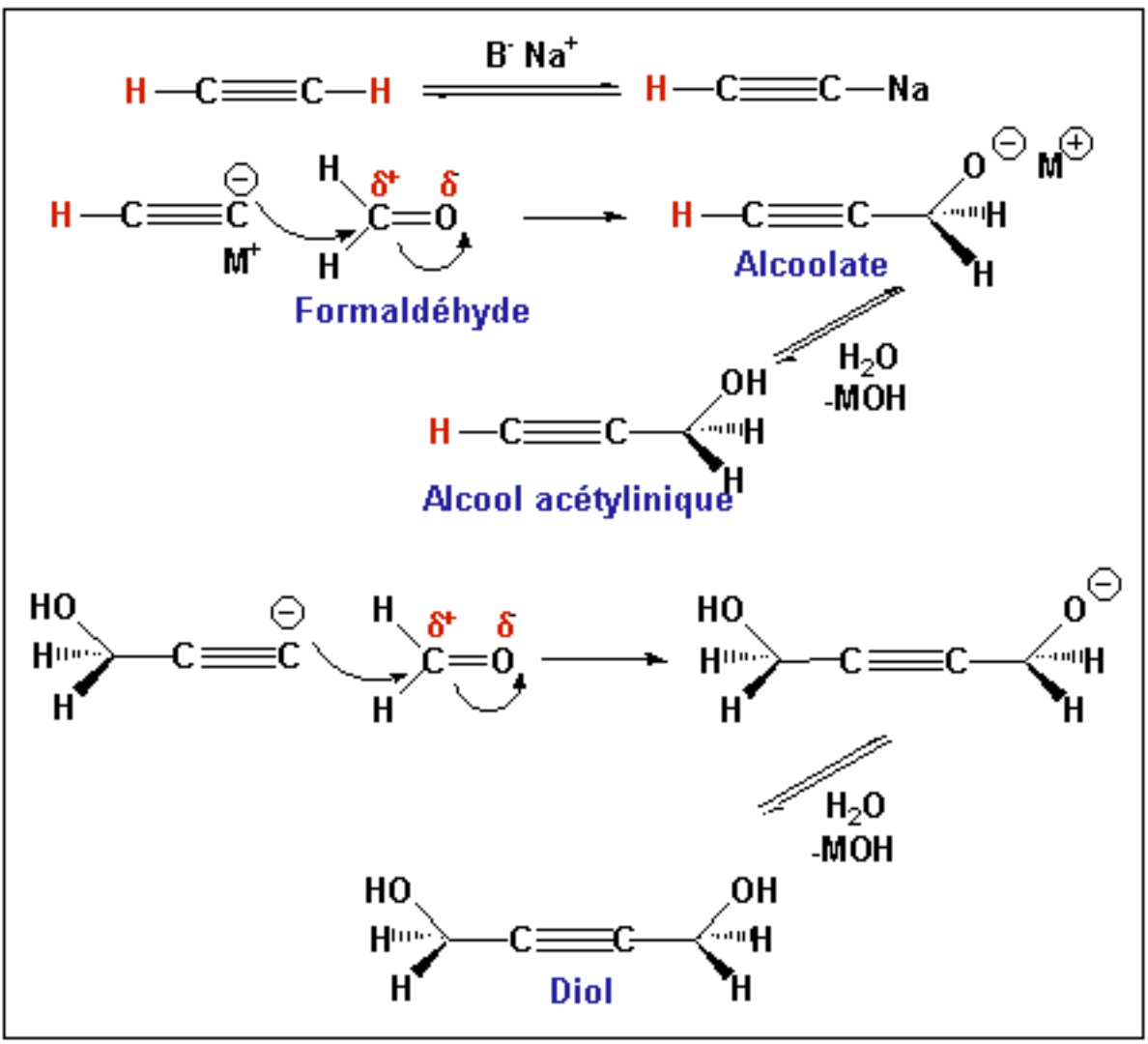
A cause de la différence d'électronégativité entre le carbone et l'oxygène, la liaison C=O est fortement polarisé (formation d'un pôle positif sur le carbone δ^+ = centre électrophile) et formation d'un pôle négatif sur l'oxygène (δ^- = centre nucléophile).



Alcynes

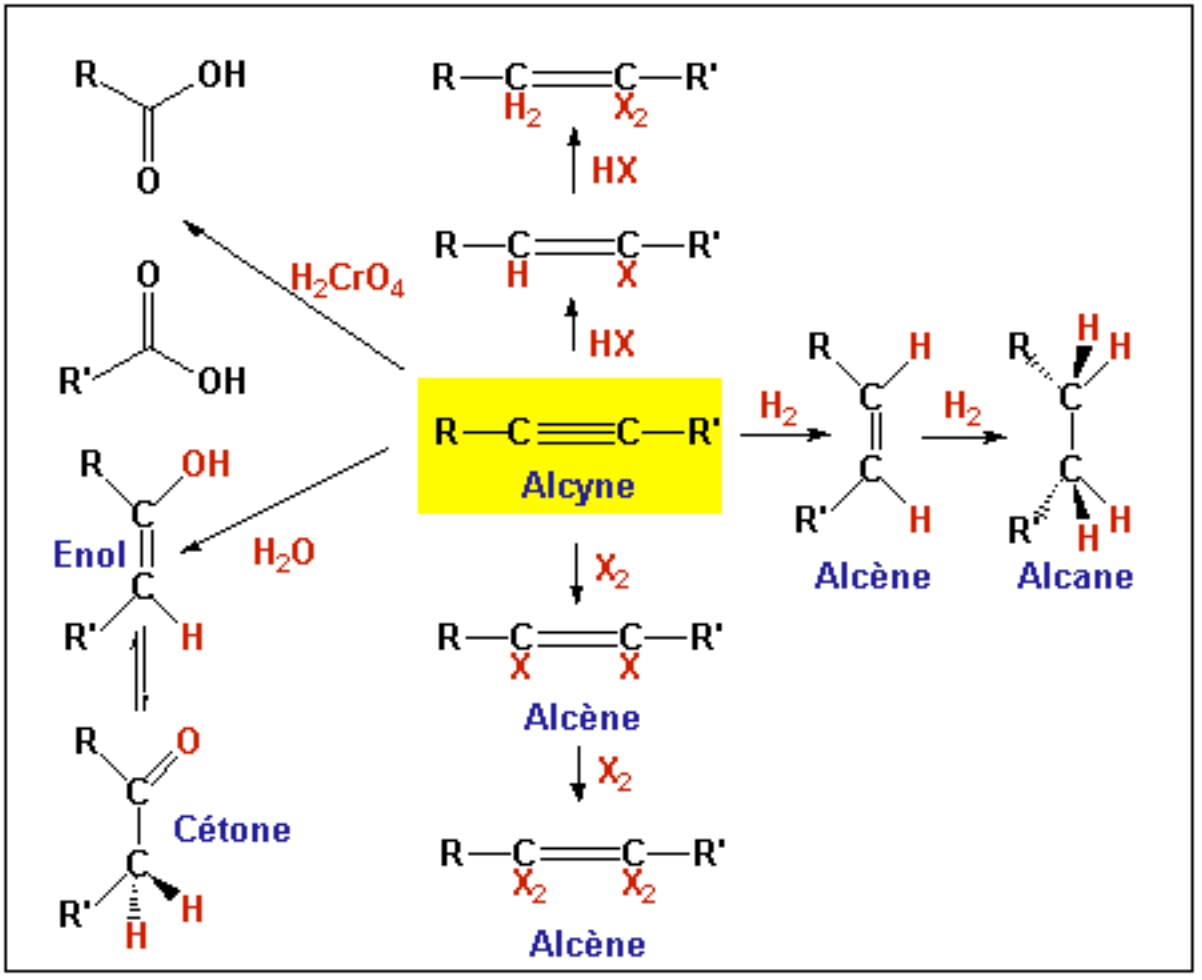
Réaction avec les aldéhydes (R-CHO) et cétones (R-CO-R):

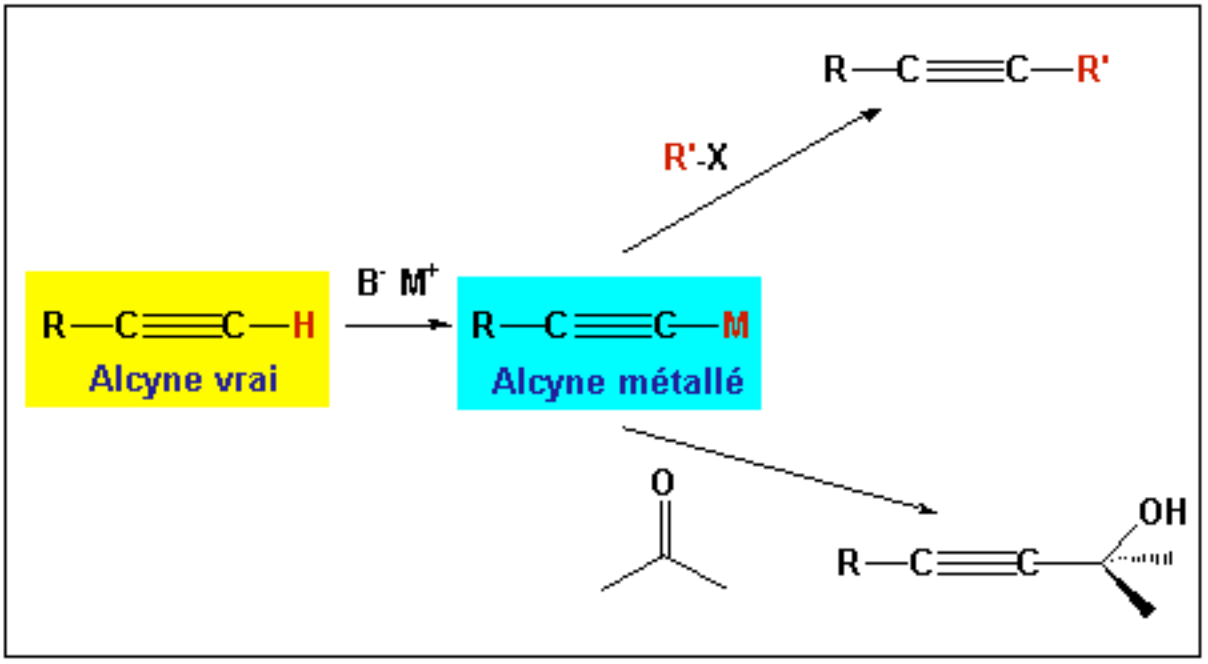




Alcynes

Résumé:



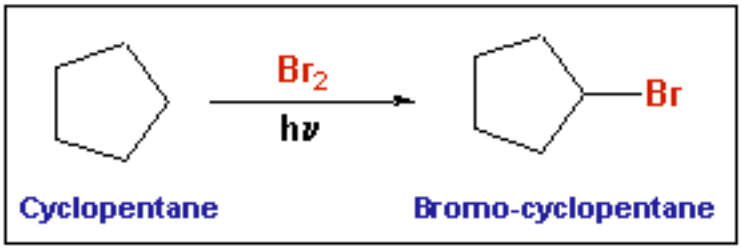


Hydrocarbures Cycliques

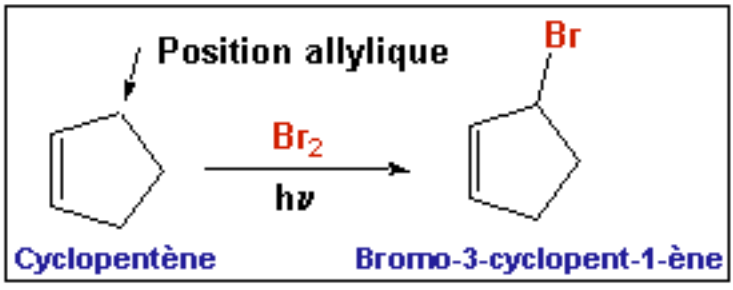
Une grande variété, les cycloalcanes, les cycloalcènes et les cycloalcynes. L hydrocarbures benzéniques ne sont pas considérés comme hydrocarbures cycliques.

Réactivité:
similarité de réactivité entre les hydrocarbures acycliques et cycliques. Cependant pour les petits cycles (cycle à 3 (cyclopropane) et à 4 carbones (cyclobutane), à cause de la tension du cycle, une réactivité particulière (ouverture du cycle) est observée.

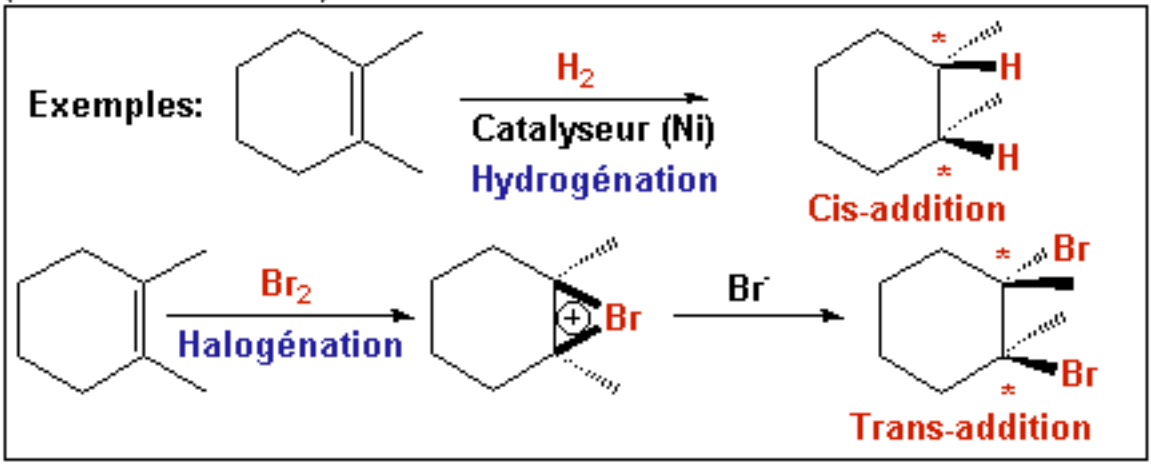
Cycloalcanes: essentiellement des réactions radicalaires. En particulier ces composés sont le siège de réaction d'halogénation photochimique.



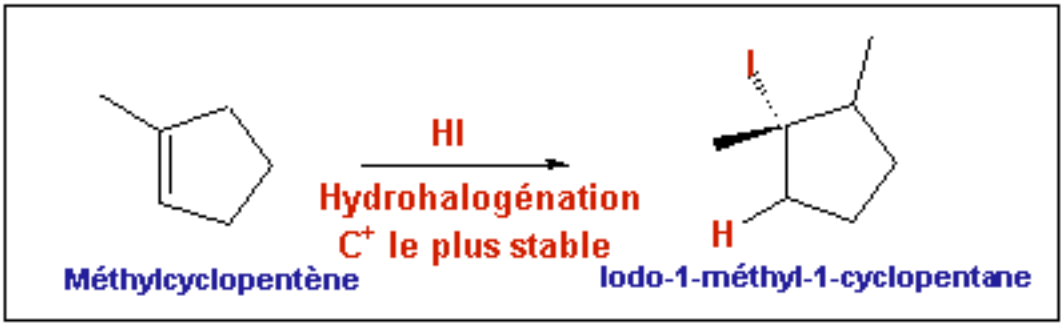
Remarque: réaction particulière pour le cycloalcène correspondant car il existe la possibilité de stabiliser le radical intermédiaire (position allylique).

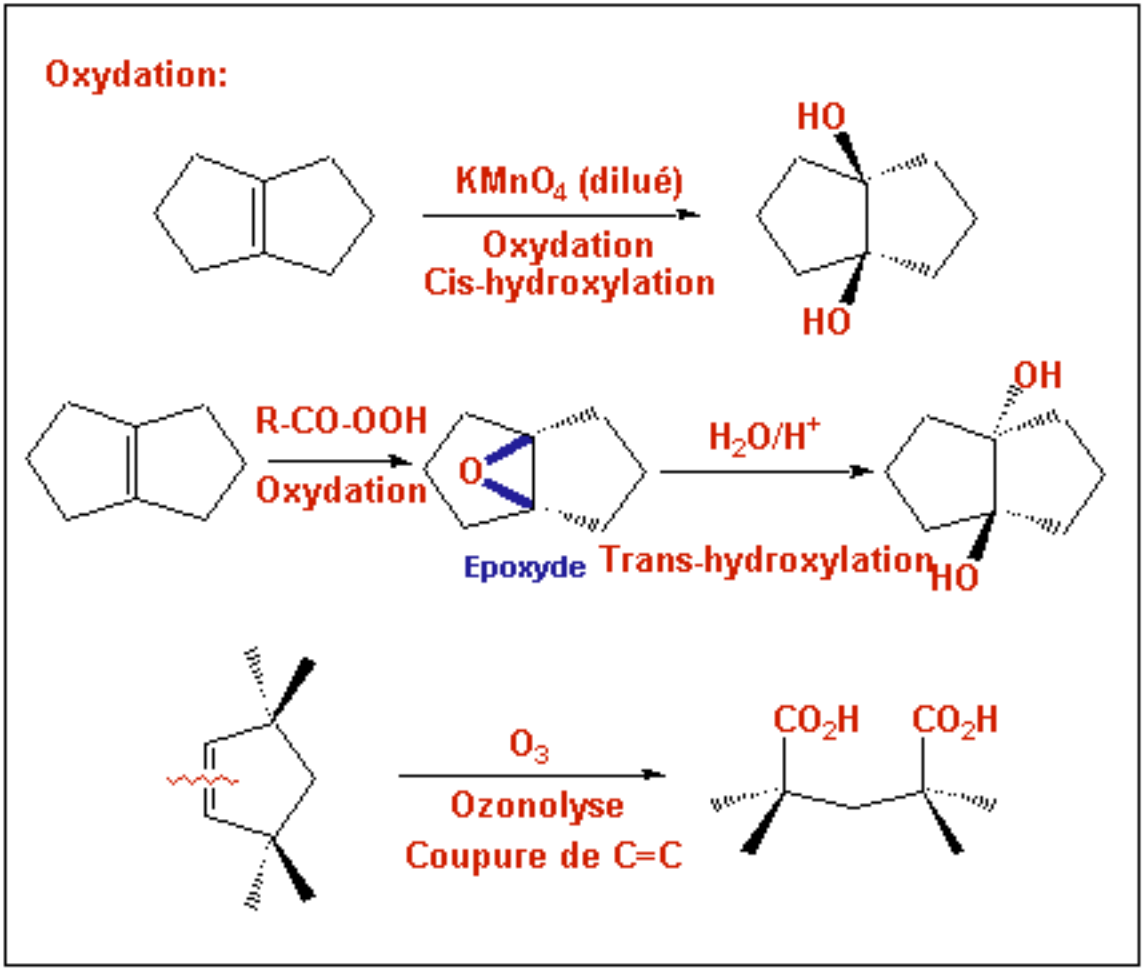


Cycloalcènes: essentiellement mêmes types de réactions que pour les alcènes (régiosélectivité (régle de MarkowniKov) et stéréospécificité (addition cis ou trans)



Hydrocarbures Cycliques



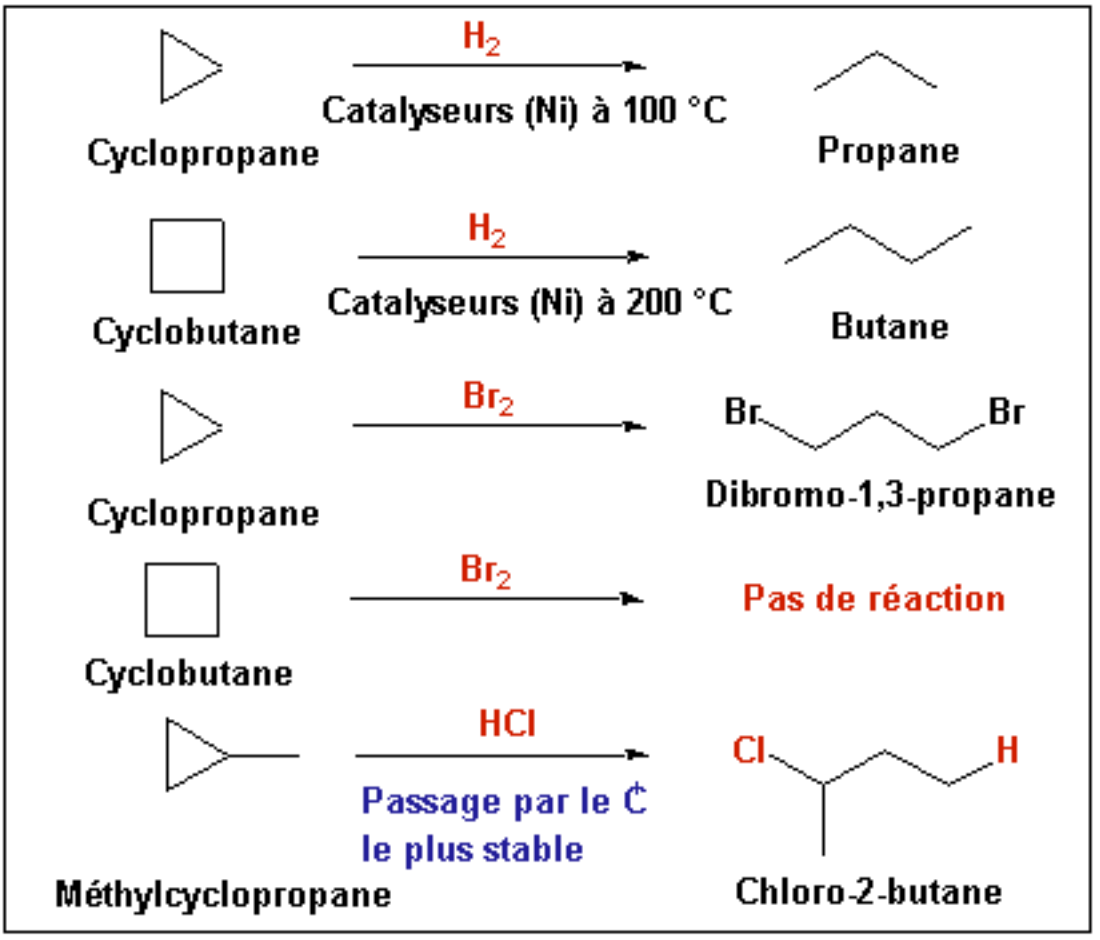


Cycloalcynes: réactions analogues (mécanismes et produits) à celles des alcynes non cycliques.

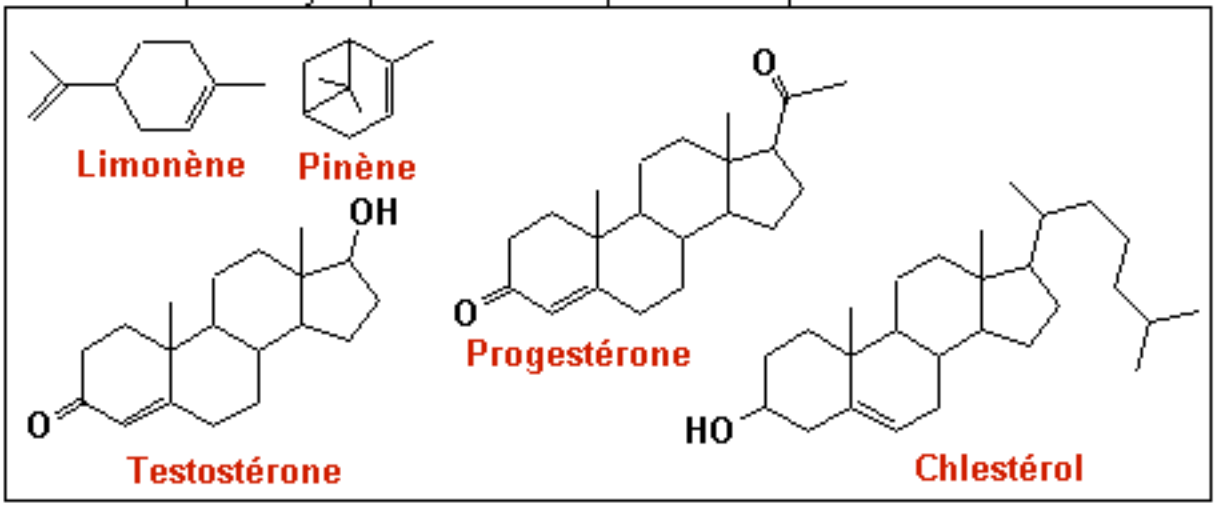
Hydrocarbures Cycliques

Ouverture de petits cycles:

Le cyclopropane et le cyclobutane, à cause des contraintes géométriques (angulaires) se comportent sur le plan de la réactivité comme des alcènes (C=C). Ces deux composés donnent des réactions d'addition avec ouverture du cycle par rupture d'une liaison C-C.
Cependant C=C est plus réactif que cyclopropane qui est plus réactif que le cyclobutane.



Les composés cycliques ont une importance capitale dans le monde vivant.



Dérivés halogénés

Formule: R-X (X = F, Cl, Br, I)

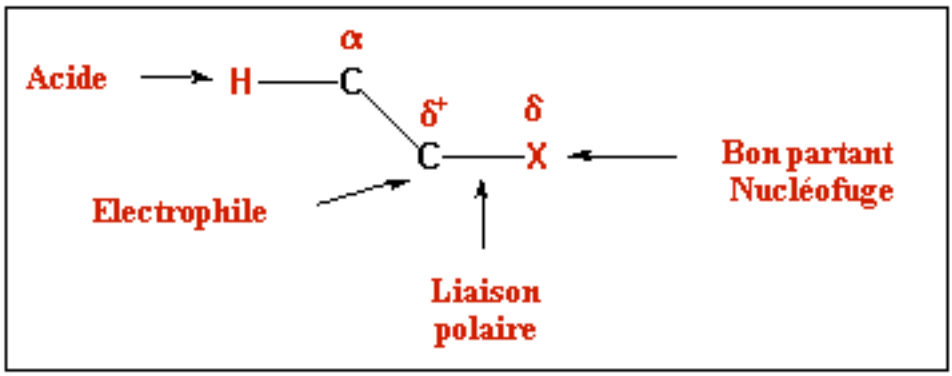
Existence d'une liaison C-X fortement polarisée (à cause de la différence d'électronégativité entre le carbone et l'halogène).
Les fluorures présentent une réactivité très à part (non abordée dans le cadre de ce cours).
On focalise essentiellement sur les autres dérivés halogénés (surtout monohalogénés).

Caractéristiques physiques:

*** Température d'ébulition supérieure à celle des hydrocarbures.**
*** Densité élevée (CH_3I: 2.28).**
*** Solubilité très faible dans l'eau, par contre solubles dans les solvants organiques**
*** Très fortement odorant (chloroforme $CHCl_3$, trichloroéthylène).**
*** Souvent polaire à cause de la polarisation de la liaison C-X (sauf lorsque le moment dipolaire moléculaire est nul pour cause de symétrie, par exemple pour CCl_4).**

Réactivité:

Essentiellement liée à la présence de liaison C-X polarisée (életronégativité de l'halogène est supérieure à celle du carbone). Par conséquent le carbone présente un caractère électrophile (δ^+) tandis que l'halogène devient un bon partant sous forme d'halogénure X^- (possédant un octet d'électrons). Ceci conduit à une réaction de substitution nucléophile (SN).
La deuxième conséquence de cette polarisation de la liaison C-X se traduit par une augmentation de l'acidité de l'hydrogène (propagation de la polarisation) porté par le carbone adjacent (carbone en α de la liaison C-X). En présence d'une base, on observe une réaction d'élimination (E) de X et du proton (H^+) conduisant à une double liaison C=C (alcène).

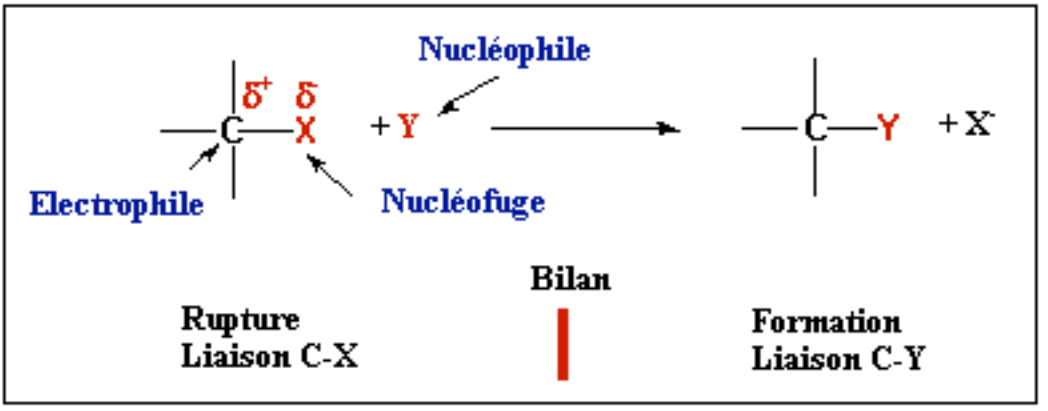


Remarque: la réactivité des dérivés halogénés suit l'ordre suivant:
RF <<< RCl < RBr < RI

Dérivés halogénés

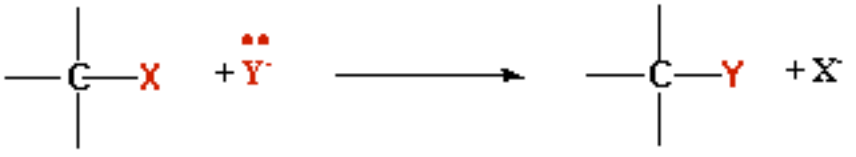
Réaction de substitution:

Existence d'une liaison C-X fortement polarisée (à cause de la différence d'électronégativité entre le carbone et l'halogène).
Les fluorures présentent une réactivité très à part (non abordée dans le cadre de ce cours).
On focalise essentiellement sur les autres dérivés halogénés (surtout monohalogénés).



Remarque: X emporte le doublet électronique (accepteur).
Y doit apporter le doublet électronique (donneur).

Nucléophile anionique : Y^-



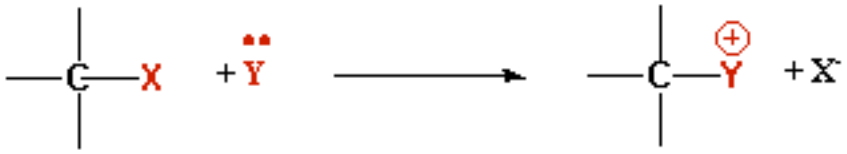
Exemple: hydrolyse du chlorure de méthyle en milieu basique.

Chlorure de méthyle — Méthanol

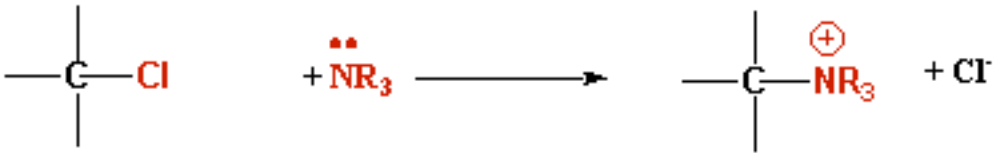
Dérivés halogénés

Nucléophile neutre : Y

* Doublet libre:

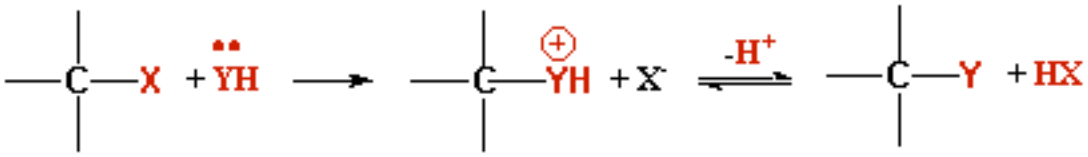


Exemple: formation d'ammonium quaternaire.

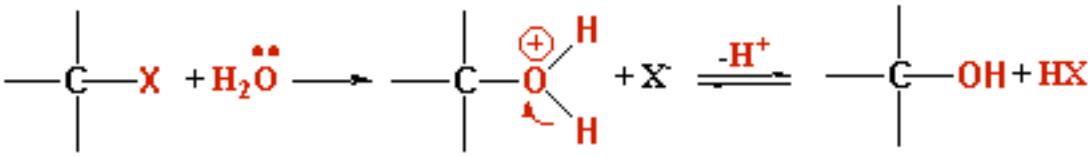


Dérivé halogéné Amine tertiaire Ammonium quaternaire

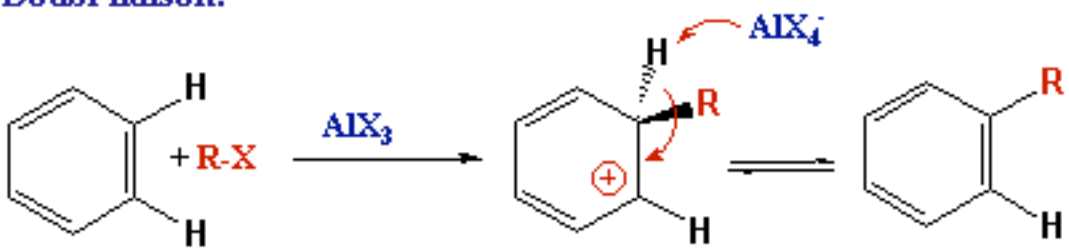
Remarque: si le réactif nucléophile porte un hydrogène sur le centre nucléophile, la substitution est suivie d'une élimination de proton.



Exemple: hydrolyse en milieu neutre de dérivés halogénés.



* Doubl liaison:



Dérivés halogénés

Condensé de réactions: $R—X \xrightarrow{\text{Nucléophile}} R—Y$

Réactif	Nucléophile	Produit	Fonction
Anions			
Hydroxide (OHM)	OH^-	R-OH	Alcool
Alcolate ($R'-O^-M^+$)	$R'-O^-$	R-O-R'	Ether
Carboxylate ($R'-COO^-M^+$)	$R'-COO^-$	R'-COOR	Ester
Cyanure (CN^-M^+)	CN^-	R-CN	Nitrile
Alcynure ($R'-CC^-M^+$)	$R'-CC^-$	R'-CC-R	Alcyne
Organomagnésien ($R'-MgX$)	"R'^-"	R'-R	Hydrocarbure
Nitrite ($NO_2^-M^+$)	NO_2^-	$R-NO_2$	Dérivé nitro

	Produit	Fonction
Neutres = nucléophile		
Eau (H_2O)	R-OH	Alcool
Ammoniac (NH_3)	$R-NH_2$	Amine
Amine ($R'NH_2$, R_1R_2NH)	R'RNH, $R'R_1R_2N$	Amine
Amine tertiaire ($R_1R_2R_3N$)	$R'R_1R_2R_3N^+$	Ammonium
Arène (R'Ph)	R'Ph-R	Arène

Dérivés halogénés

Substitution nucléophile: mécanisme

$$R—X \xrightarrow{\text{Nucléophile}} R—Y$$

Ils existent deux posssiblités de substitution nucléophile SN_1 (monomoléculaire) et SN_2 (bimoléculaire).

Mécanisme SN_1:

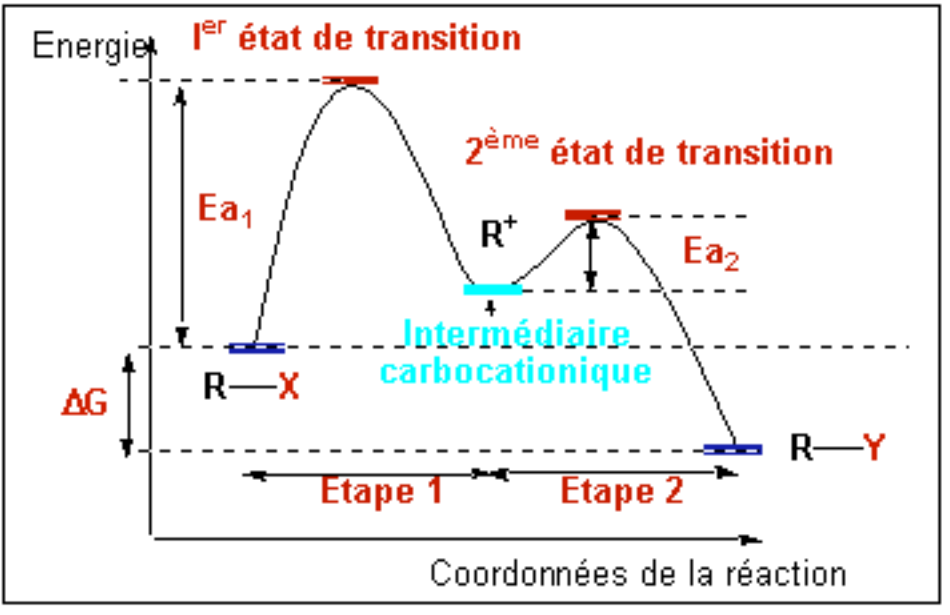
Ce mécanisme est fondé sur une réaction en deux étapes. Il y a d'abord une rupture de la liaison C-X conduisant à un carbocation C^+ (étape lente et par conséquent cinétiquement déterminante), puis l'attaque du carbocation C^+ par le nucléophile Y (étape rapide) conduisant à la formation de la liaison C-Y.

$$\overset{\delta^+}{R}—\overset{\delta}{X} \xrightarrow[\text{Lente}]{} \underset{\text{Carbocation}}{R^+ \quad X^-} \xrightarrow[\text{Rapide}]{Y^-} R—Y$$

Remarque: la rupture de la liaison C-X ne se fait pas sans raison, mais elle est assistée en solution par le milieu: nature du solvant (polarité, protique), température etc..

Sur le plan cinétique, le réactif nucléophile n'intervient pas dans l'étape la plus lente et par conséquent cinétiquement déterminante (la vitesse de la réaction (ordre global = 1) $V = K[RX]^1[Y^-]^0$).

La rupture de la liaison C-X peut provoquée par un catalyseur (acide de Lewis: ex. AlX_3, BX_3).



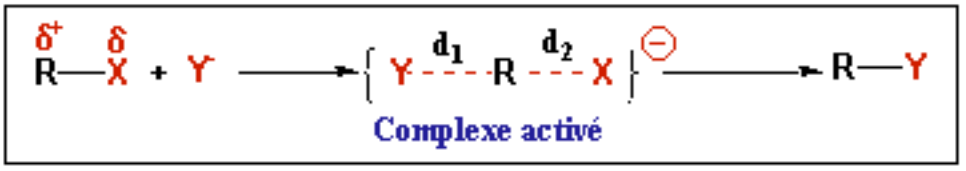
Dérivés halogénés

Substitution nucléophile: mécanisme

$$R-X \xrightarrow{\text{Nucléophile}} R-Y$$

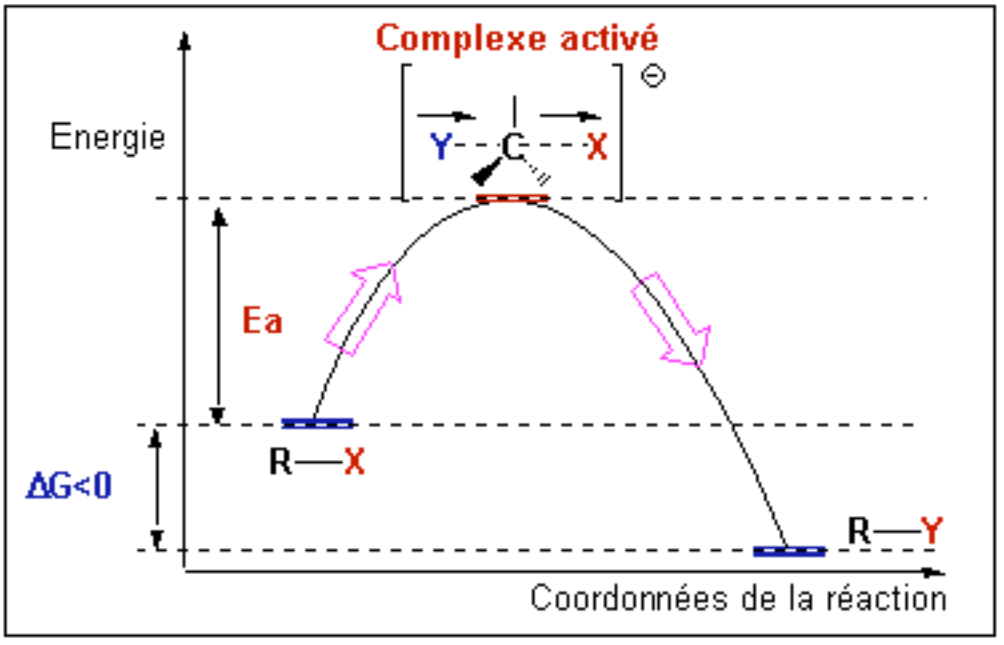
Mécanisme SN_2:

Ce mécanisme est fondé sur une réaction en une seule étape. L'approche du nucléophile du côté opposé du nucléofuge et en ligne conduit à un état de transition (complexe activé) qui conduit par la rupture de la liaison C-X et la formation concomitante de la liaison C-Y aux produits de la réaction. La demande stéréoélectronique de ce mécanisme (attaque avec un angle et une énergie adéquate) est élevée. Comme la liaison formée entre le carbone et le nucléophile est localisée à l'opposé du celle entre C et X, ce mécanisme conduit à une inversion de configuration si le centre d'attaque est chiral.



Remarque: **Pour le complexe activé la distance d_1 (qui donne l'approche du nucléophile vers le centre réactif (C électrophile) est égale à la distance d_2 (qui donne le départ du nucléofuge (groupe partant)). Cependant, la distance d_2 est supérieure à la longueur de liaison C-X. A fur et à mesure de l'approche du nucléophile, la distance C-X s'allonge (l'interaction entre C et X devient de plus en plus faible). A partir du complexe activé (état transitoire), la distance d_1 diminue (formation de la liaison C-Y) alors que la distance d_2 augmente (rupture définitive de la laison C-X).**

Sur le plan cinétique, le produit de départ ainsi que le réactif nucléophile interviennent. (la vitesse de la réaction (ordre global = 2) $V = K [RX]^1 [Y^-]^1$).



Dérivés halogénés

Facteurs déterminant le mécanisme :

Ces deux mécanismes ne sont pas exclusifs, ils peuvent intervenir tous les deux de façon simultanée. On observe souvent une compétition entre ces deux mécanismes. La part de chaque mécanisme dépend de la vitesse relative de chaque processus.

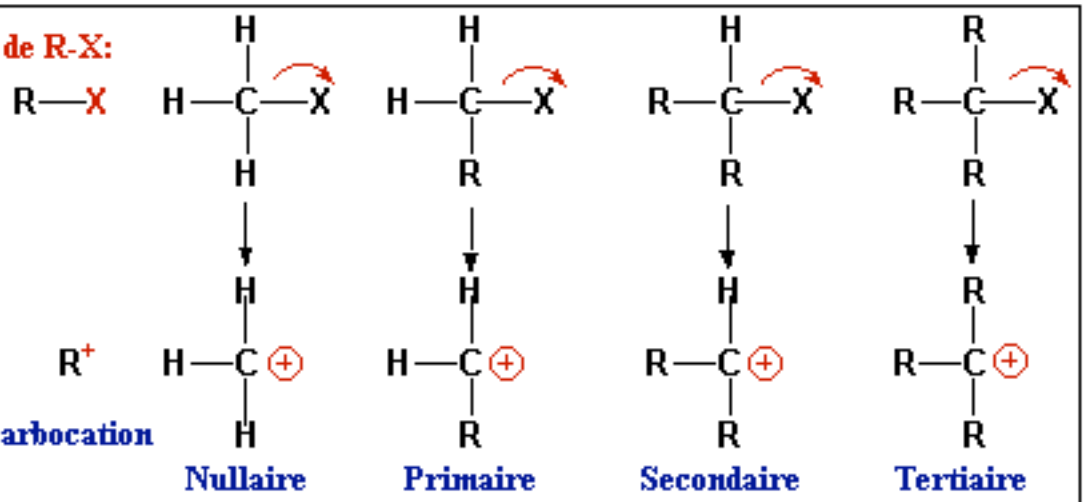
On peut orienter le processus de transformation chimique (globalement une substitution) en modulant les conditions expérimentales.

En particulier:

* la nature de RX (à la fois R (primaire, secondaire ou tertiaire) , et X (Cl, Br, I)).
* la nature du nucléophile (encombrement, nucléophilie).
* le solvant (polaire, apolaire, protique, aprotique)
* Catalyseur (acide de Lewis)
* Concentration (une réaction monomoléculaire est moins affectée par la concentration qu'une réaction bimoléculaire).
* La température.

Remarque: Dans le cadre de ce cours on ne considère que deux facteurs: la nature de R-X et la nature du solvant.

Nature de R-X:



Séquence de stabilité des carbocations: (< signifie moins stable)

$CH_3^+ << RCH_2^+ << R_2CH^+ << R_3C^+$

Remarque: En SN_1 (passage par un carbocation (C^+), la stabilité de l'intermédiaire joue un rôle fondamental (l'énergie d'activation conduisant à l'intermédiaire dépend fortement de la nature du carbocation). Ainsi, plus un carbocation est stable (E_a faible), plus la réaction est rapide.

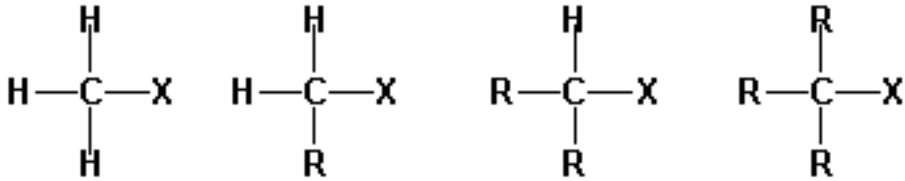
La stabilisation de carbocation par mésomèrie (carbocation allylique ou benzylique) favorise un mécanisme de type SN_1.

Exemple : la vitesse de la réaction de CH_3-X est 10000 moins grande que celle de la réaction de $(CH_3)_3$-X.

Dérivés halogénés

Remarque: En SN_2 (réaction bimoléculaire), l'efficacité des collisions conduisant au complexe activé dépend de façon cruciale de de l'encombrement au niveau de RX et du nucléophile. Plus le RX est encombré, moins le nucléophile peut s'approche pour former le complexe activé. Par conséquent, la vitesse de la réaction sera faible.

Nature de R-X:



Nullaire Primaire Secondaire Tertiaire

Séquence d'encombrement: (< signifie moins encombré)

$X\text{-}CH_3 \ll X\text{-}CH_2R \ll X\text{-}CHR_2 \ll X\text{-}CR_3$

Remarque: en ce qui concerne la nature du dérivé halogéné, en résumé on observe les séquences suivantes:

SN_1	$X\text{-}CH_3 \gg X\text{-}CH_2R \gg X\text{-}CHR_2 \gg X\text{-}CR_3$
SN_2	$X\text{-}CH_3 \ll X\text{-}CH_2R \ll X\text{-}CHR_2 \ll X\text{-}CR_3$

Commentaires: Un halogénure nullaire ne donne pas de réaction de substitution de type SN_1, par contre il favorise un mécanisme de type SN_2.
Pour les mêmes raisons, un halogénure tertiaire participera essentiellement à un mécanisme de type SN_1 et non SN_2. Dans les autres cas, une compétition entre ces deux mécanismes aura lieu.

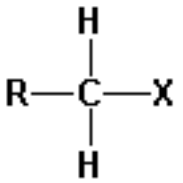
Nature du solvant:
Le solvant (polaire, apolaire, protique, aprotique) joue un rôle capital dans le chemin (mécanisme SN_1 ou SN_2) que prend la réaction.
De façon générale, un solvant polaire assiste la séparation des charges (nécéssaire pour le mécanisme SN_1). Tandis qu'un solvant apolaire ne provoque pas une séparation des charges et par conséquent favorise le mécanisme SN_2.

solvants protiques : donneur de liaisonH (H_2O, R-OH) favorise le mécanisme de type SN_1 car ils provoque la séparation de charges (solvatation ducarbocation et de l'anion X^-). Cependant, comme ils sont également nucléophiles (présence de doublet sur l'oxygène), ils réagissentavec la carbocation (un carbocation n'existe pas dans l'eau!).

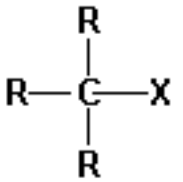
solvants aprotiques polaires : (DMSO, DMF, acétone) favorise le mécanisme SN2 car ils solvatent le cation associé au nucléophile Y- (en réalité Y^-M^+ pour des raisons de neutralité de charges).

Dérivés halogénés

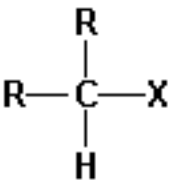
Résumé:



Primaire — Solvant: Aprotique polaire → SN_2



Tertiaire — Solvant: Protique polaire → SN_1



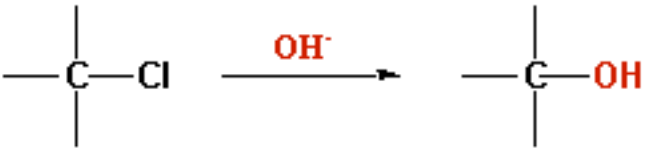
Secondaire — Solvant: Aprotique polaire → $SN_1 + SN_2$; Solvant: Protique polaire → $SN_1 + SN_2$

Etude mécanistique:

Comment montrer expérimentalement si il s'agit de mécanisme SN_1 ou SN_2?

Aspects cinétiques: **en étudiant expérimentalemnt l'ordre de la réaction, on peut dans certains cas (si la réaction suit un seul chemin) conclure sans ambiguité quant au mécanisme de la réaction.**

Exemple: **hydrolyse basique de chlorure de tertiobutane:**



chlorure de tertiobutane — Tertiobutanol

$v = k\,[(CH_3)_3Cl)]^1$

Réaction monomoléculaire

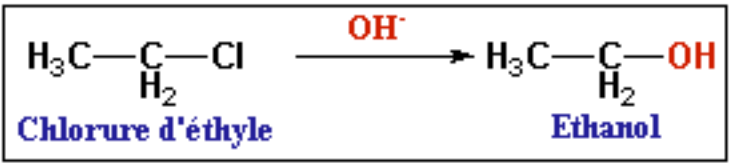
Ordre partiel / R-X = 1

Ordre partiel / OH^- = 0

Ordre global = 1+0 = 1

Dérivés halogénés

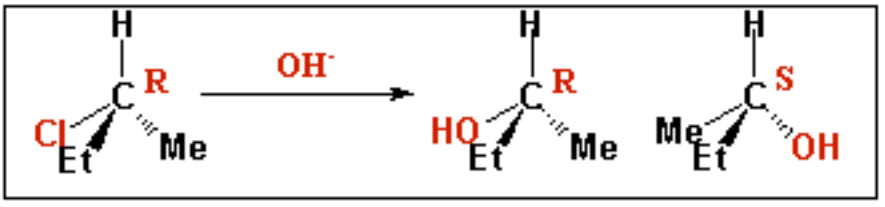
Exemple: hydrolyse basique de chlorure d'éthyle:



$v = k\,[(CH_3)_3Cl)]^1[OH^-]^1$	Ordre partiel / R-X = 1
	Ordre partiel / OH^- = 1
Réaction bimoléculaire	Ordre global = 1+1 = 2

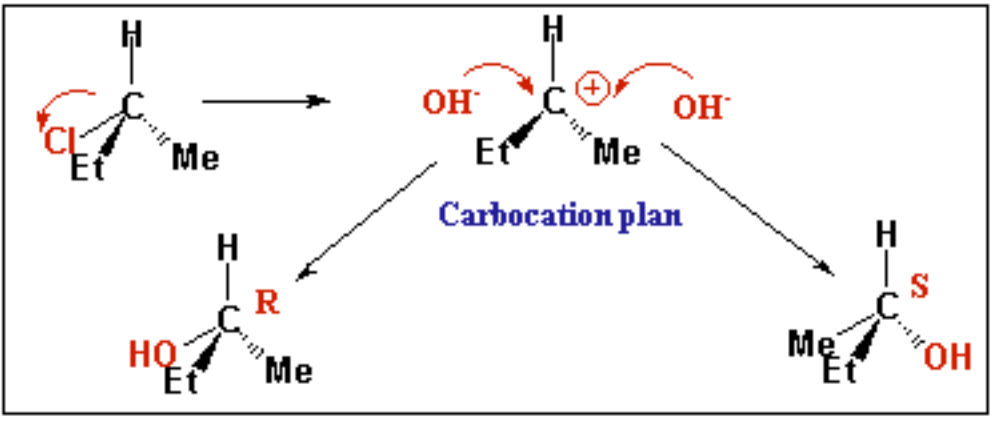
Aspects stéréochimiques : le devenir configurationnel d'un centre portant de l'information stéréochimique peut être un outil puissant pour étudier le mécanisme d'une réaction.

Exemple: réaction de substitution nucléophile du (R)2-chlorobutane par un nucléophile Y^-:



Observation : conditions SN_1: on observe un racémate (50 % d'alcool R et 50% d'alcool S).

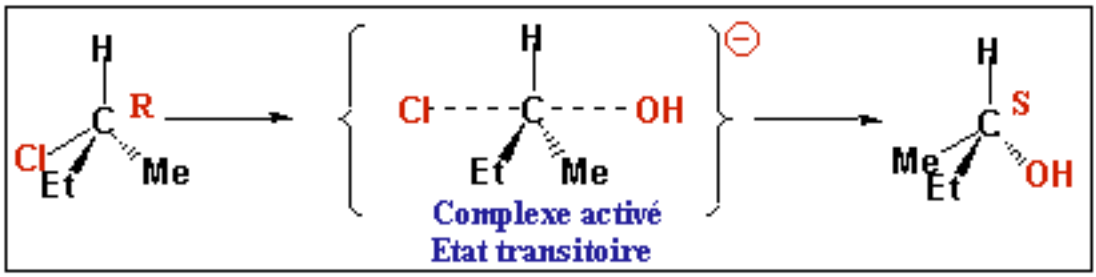
Explication : comme le dérivé de départ était optiquement pur (énantiomère R), l'apparition de l'énantiomère S au niveau du produit ne peut venir que d'une inversion de configuration. Il doit s'agir d'un mécanisme de type SN_1. Comme on observe un racémate, le mécanisme doit être exclusivement de type SN_1. En effet, la réaction est passée par un intermédiaire carbocationique plan (les deux faces sont indifférenciées et par conséquent l'attaque du nucléophile (OH^-) peut se faire avec la même probabilité sur les deux faces).



Dérivés halogénés

Observation : mécanisme SN_2: le fait que l'on observe un racémate (50 % d'alcool R et 50% d'alcool S), n'est pas compatible avec un mécanisme SN_2.

Explication : un mécanisme SN_2 donne nécéssairement une inversion de configuration. On aurait due observer 100 % d'alcool S. En effet, dans ce cas la réaction doit passer par un complexe activé pour le quel l'entrée de OH^- doit se faire du coté opposé de Cl^- (inversion de configuration).



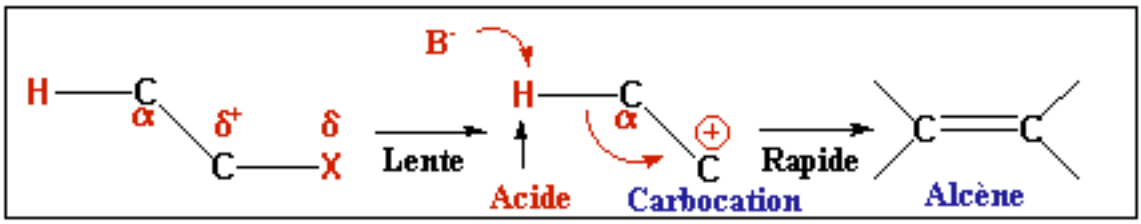
Réaction d'élimination:

A cause de l'existence d'une liaison C-X fortement polarisée, l'hydrogène porté par le carbone adjacent (carbone en α de la laison C-X) devient acide. En présence d'une base, on observe une réaction d'élimination (E) de X et du proton (H^+) conduisant à une double liaison C=C (alcène).

Ils existent deux posssiblités d'élimination E_1 (monomoléculaire) et E_2 (bimoléculaire).

Mécanisme E_1:

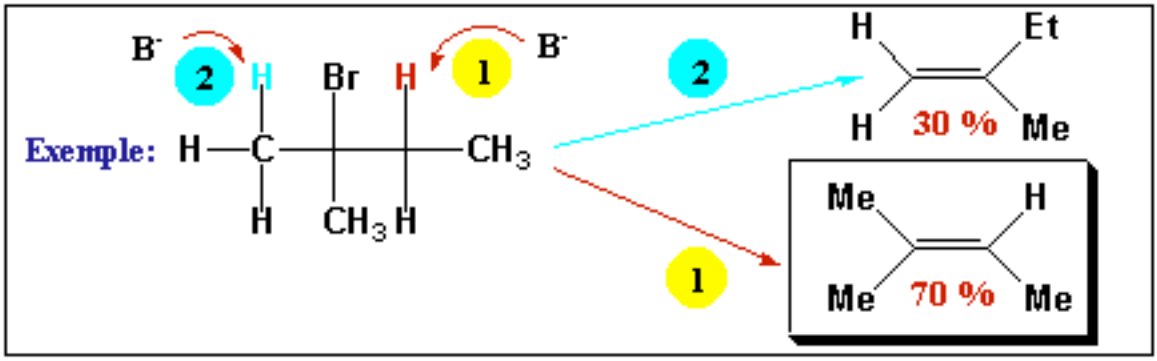
Ce mécanisme est fondé sur une réaction en deux étapes. Il y a d'abord une rupture de la liaison C-X conduisant à un carbocation C^+ (étape lente et par conséquent cinétiquement déterminante), puis l'élimination du proton (acide) en α du carbocation C^+ par la base (étape rapide) conduisant à la formation de l'alcène.



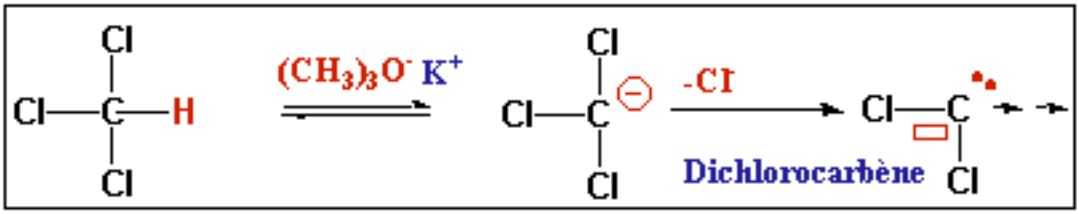
Remarque: Cinétiquement on détermine un ordre 1 pour cette réaction (E1).
Le processus est favorisé par les facteurs facilitant la formation de carbocation (solvants protiques, halogénures tertiaires).
Ce mécanisme est souvent observé avec les bases fortes peu nucléophile (en combrées).

Dérivés halogénés

Observation: la réaction d'élimination El est régiosélective. La double liaison se forme à partir du carbocation le plus stable (régle de Zaïtsev, 1875).

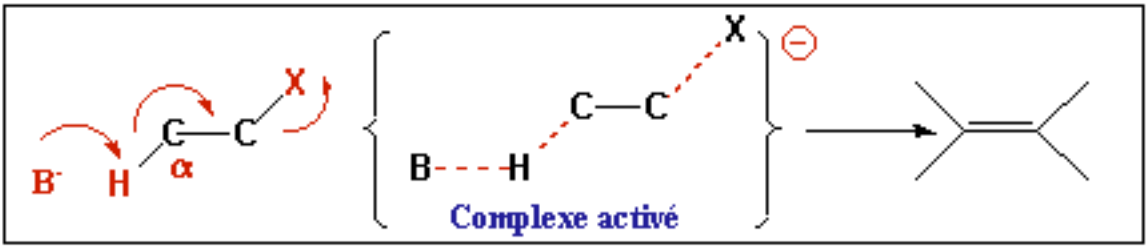


Remarque: si le carbone portant l'halogène porte également un hydrogène, c'est quand même l'hydrogène en α qui est arraché par la base car l'arrachement de l'hydrogène sur le carbone portant l'halogène conduit à un carbène qui estparfaitement instable. Cependant, quand il n'y a pas le choix, le carbène est formé, mais il se décompose très rapidement.



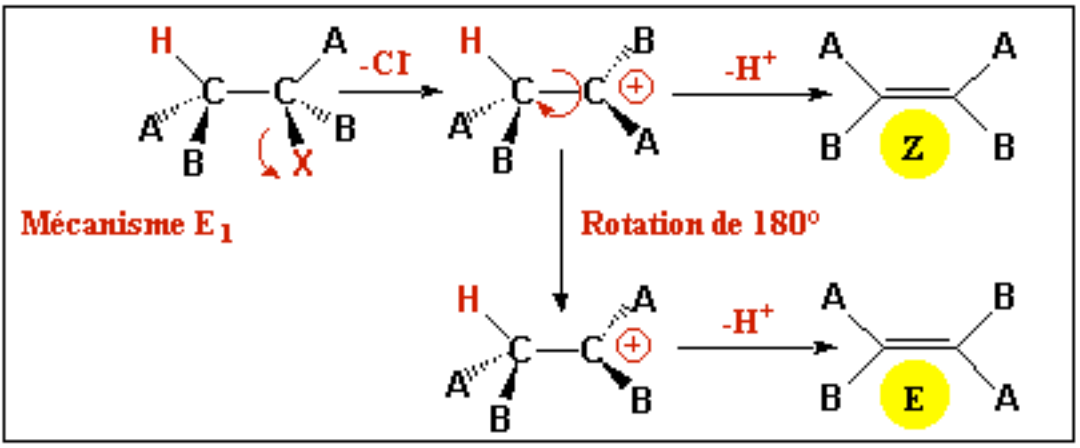
Mécanisme E_2:

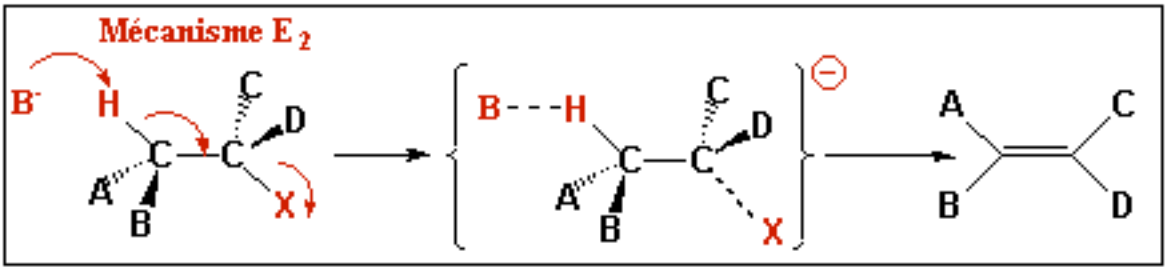
Ce mécanisme, favorisé lorseque E_1 est défavorisé (C^+ pas stable), est fondé sur une réaction en une seule étape. L'approche de la base du côté opposé du nucléofuge et dans un même plan (trans antipériplanaire) conduit à un état de transition (complexe activé) qui conduit par les ruptures concomitantes des liaisons C-H et C-X à la formation de C=C. La demande stéréoélectronique de ce mécanisme (attaque avec un angle et une énergie adéquate) est élevée. Comme l'hydrogène et l'halogène doivent se trouver dans un arrangement particulier, cette réaction est stéréosélective.

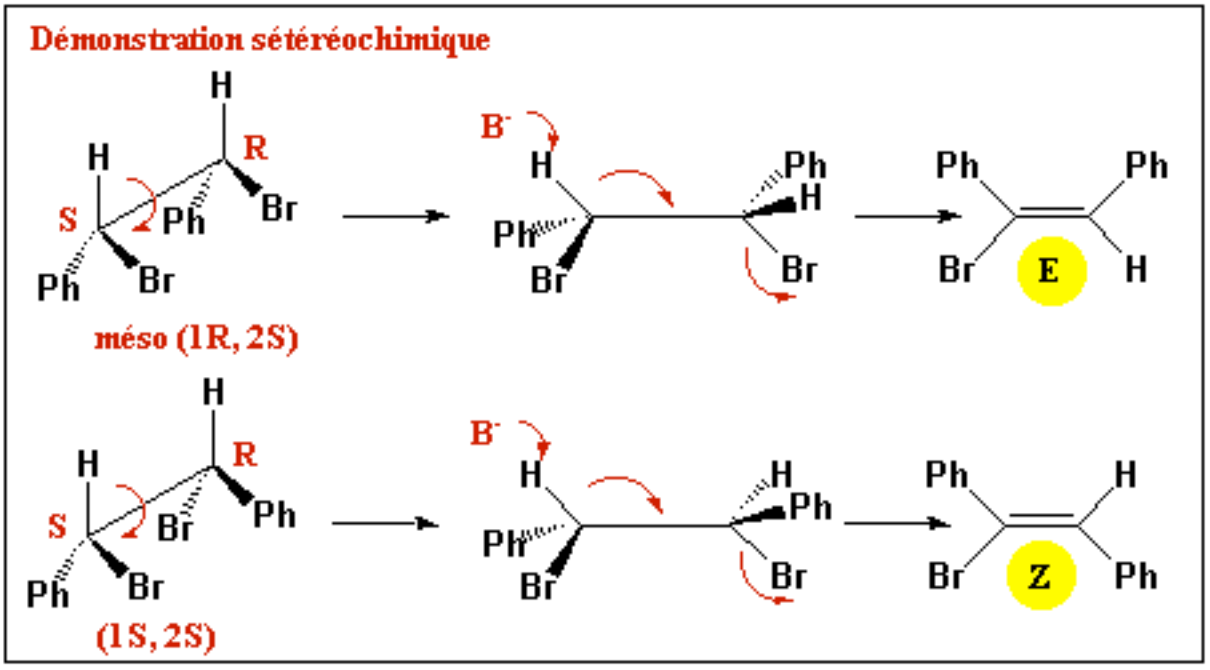


Dérivés halogénés

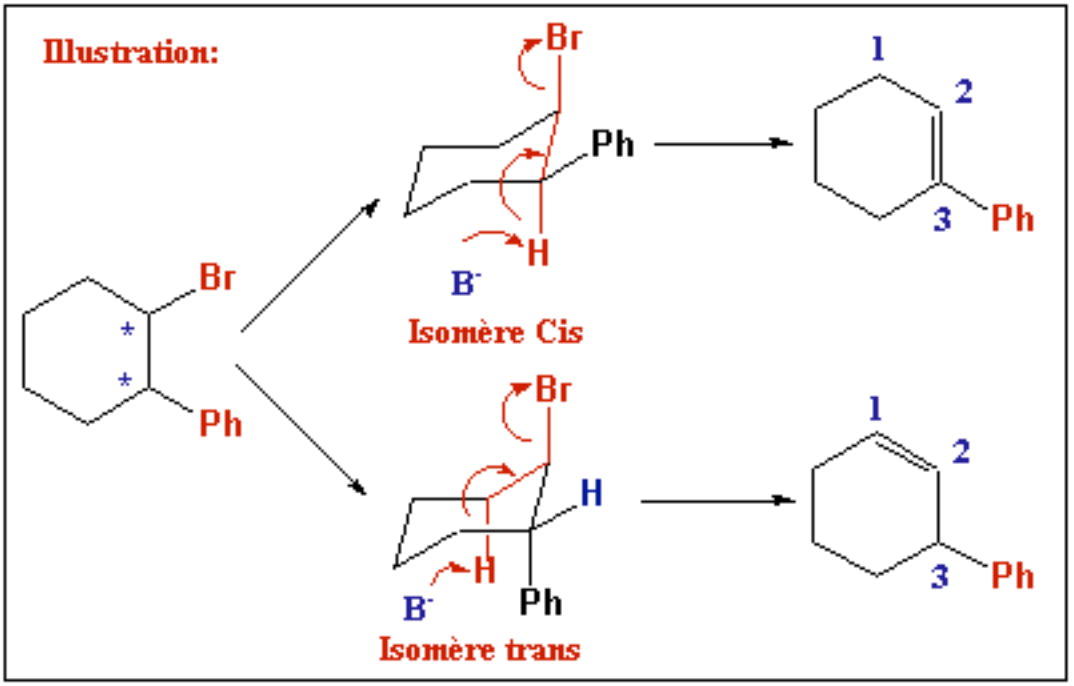
Aspects stéréochimiques: le mécanisme E_1 n'est pas stéréospécifique (obtention d'un mélange d'alcènes E et Z) car il y a passage par un état carbocationique plan (perte de disposition tridimensionnelle). Par contre la réaction E_2 est stéréospécifique. En effet, à l'état de transition les liaisons C-H et C-X doivent être parallèles, coplanaires et opposées (antipériplanaires). Dépendant de la configuration du produit de départ, on ne forme que l'un des alcènes (E ou Z). Cependant, la stéréosélectivité de cette réaction ne peut être exprimée que si le composé de départ contient un centre chiral.







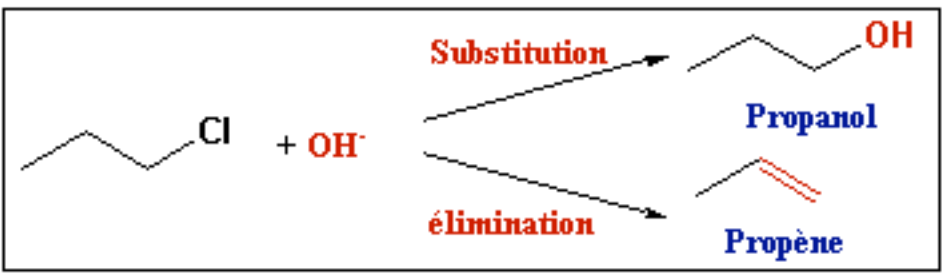
Dérivés halogénés

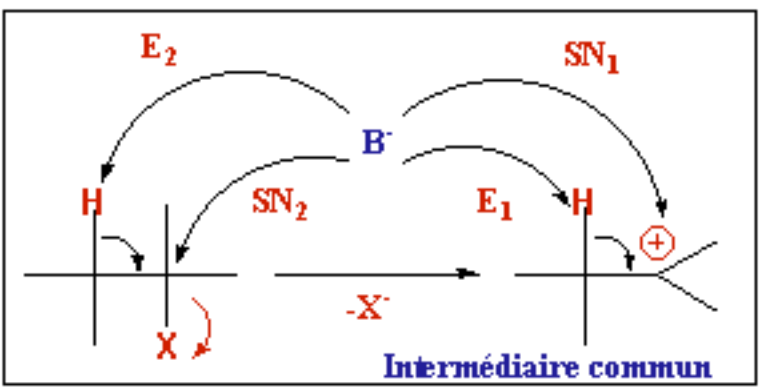


Compétition substitution/élimination:

Une base est nécéssairement un nucléophile et inversement. Par conséquent, il y a toujours une compétition entre une réaction de substitution et une réaction d'élimination. Cependant, en jouant sur l'encombrement stérique (accessibilité), une base peut perdre son caractère nucléophile.

Exemple: réaction de chloropropane avec la soude.

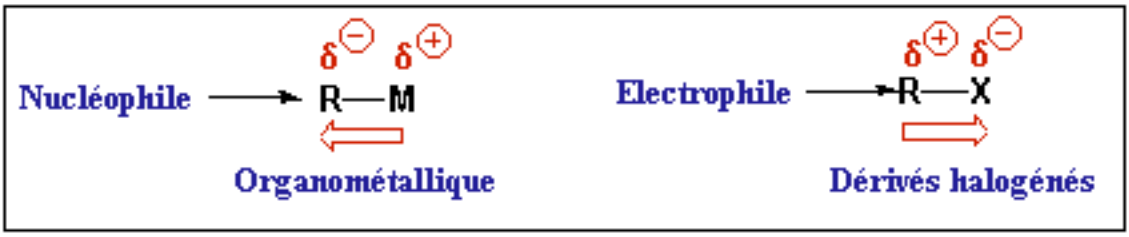


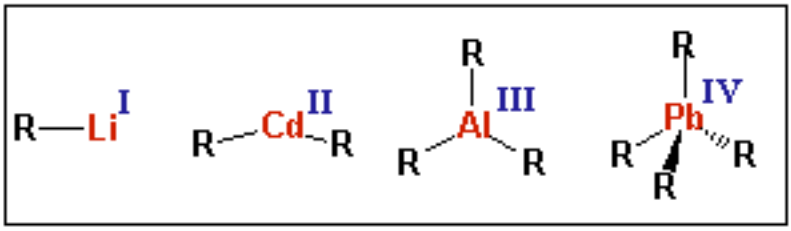


Remarque: Une base forte et peu nucléophile provoque unr élimination
Une base fortement nucléophile et peu basique provoque une substitution
L'augmentation de la température favorise l'élimination.

Organométalliques

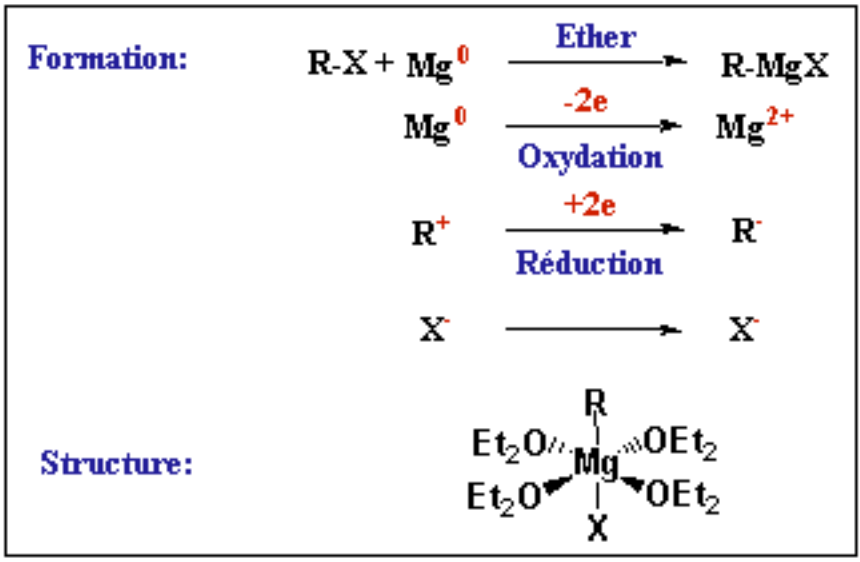
Formule: existence d'une liaison C-M (M = Li, Na, K (métaux alcalins monovalente, Mg, Cd, Zn, Pd, Pt, Hg (métaux divalents), Al (métal trivalent), Pb (métal tétravalent)).
A cause du fait que le carbone est plus électronégatif que le métal, la liaison C-M est polarisée dans le sens métal vers le carbone. De ce fait, le carbone présente un caractère anionique et par conséquent fortement basique et nucléophile.
Par rapport aux dérivés halogénés pour lesquels le carbone lié à l'halogène présente un caractère électrophile (déficient en densité électronique), pour les organométalliques, on oberve une polarisation inverse (inversion de polarisation).





Remarque: à l'exception des alcynures de sodium (R-CCNa), les R-Na sont particulièrement instables.
Les R-Li sont nettement plus stables, cependant il ne s'agit pas d'espèces mononucléaires.
R-ONa (alcoolate) n'est pas un organométallique car il ne possède pas de liaison C-M mais O-M

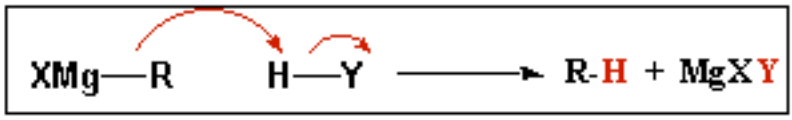
Organomagnésiens: RMgX (X = Cl, Br, I)
On utilise surtout les RMgBr (bromure d'alkyle magnésiens)



Organométalliques

Réactivité: les alkyle magnésiens sont formellement équivalents des carbanions (R^-). Ils se comportent par conséquent soit comme une base (très forte) soit comme nucléophile.

Réaction en tant que base:



Hydrolyse: $R\text{-}MgX + H_2O \longrightarrow R\text{-}H + MgXOH \longrightarrow Mg(OH)_2$

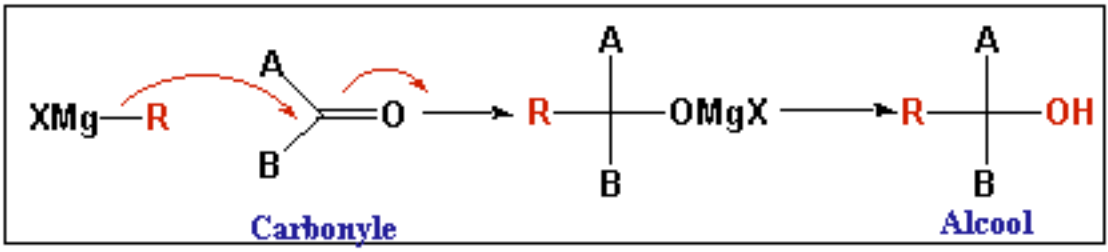
Alcolyse: $R\text{-}MgX + R'OH \longrightarrow R\text{-}H + MgXOR'$

Acidolyse: $R\text{-}MgX + HX \longrightarrow R\text{-}H + MgX_2$

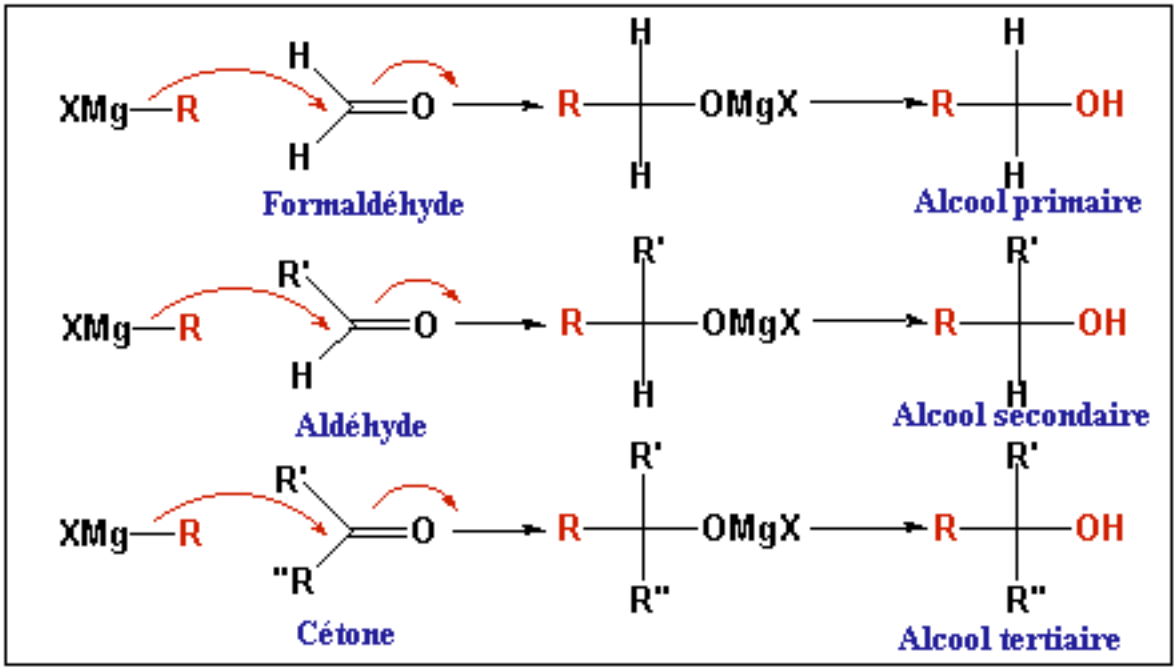
Réaction en tant que nucléophile:

$R\text{-}MgX + R'\text{-}X \longrightarrow R\text{-}R' + MgX_2 \longrightarrow Mg(OH)_2$

Réaction importante car elle permet la formation d'une liaison C-C



Remarque: l'attaque nucléophile de "R^-" se fait sur un centre électrophile (C=O) polarisée. Elle ne peut pas se faire sur une liaison C=C.

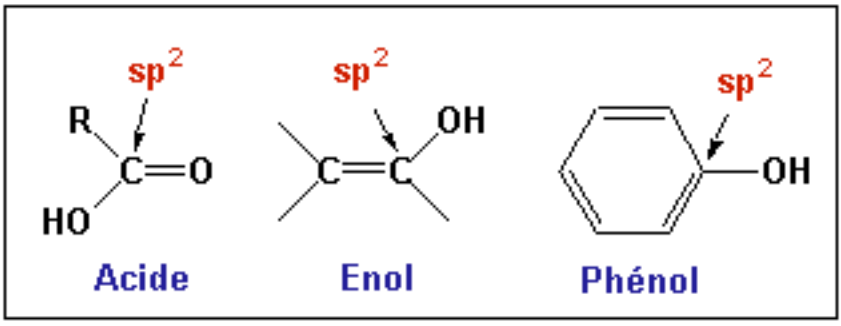


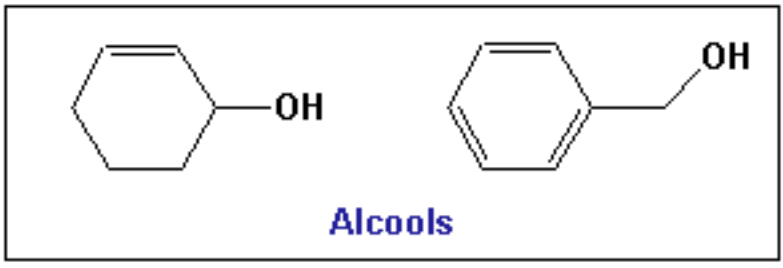
Alcools

Formule: R-OH

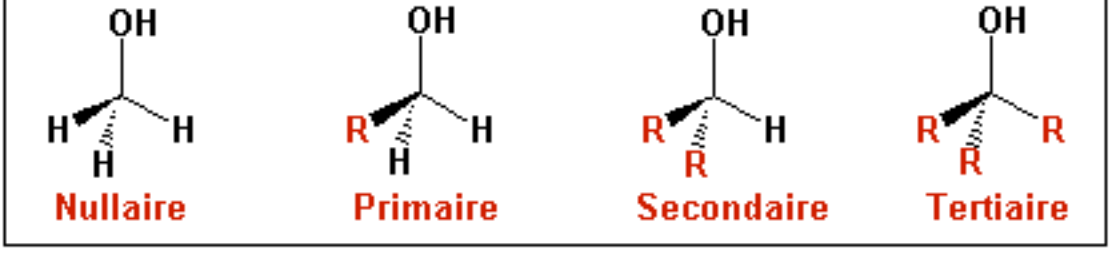
La fonction alcool est définie par une liaison **C (sp^3)-OH** .

C (sp^2)-OH ne constitue pas une fonction alcool





Il existe trois classes d'alcools (primaire, secondaire et tertiaire)

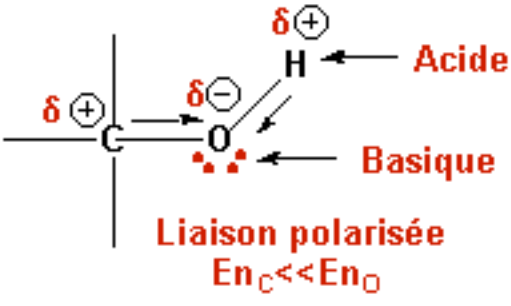


Caractéristiques physiques:

* Aucun alcool n'est gazeux à 25°
* Les alcools contenant de C1 à C12 atomes de carbone sont des liquides
* Les alcools contenant de C13 à plus atomes de carbone sont des solides
* Point d'ébulition élevé à cause de la présence de liaison H intermoléculaire
* Les alcools de faible poids moléculaire (MeOH, EtOH, PrOH) sont solubles dans l'eau à cause de l'existence de liaisons H avec l'eau.

Réactivité:

Deux ruptures possibles C-O et O-H

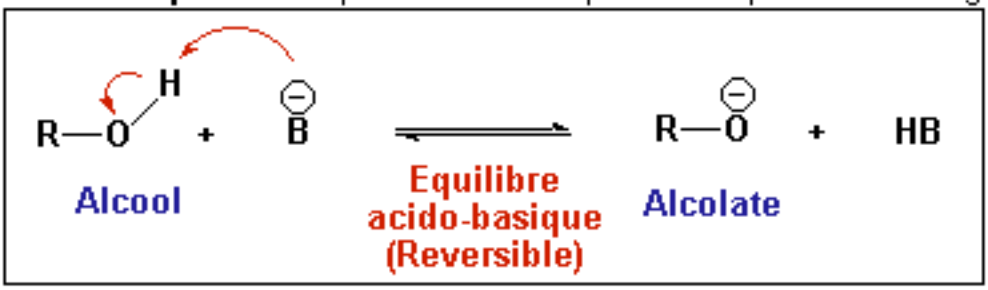


Alcools

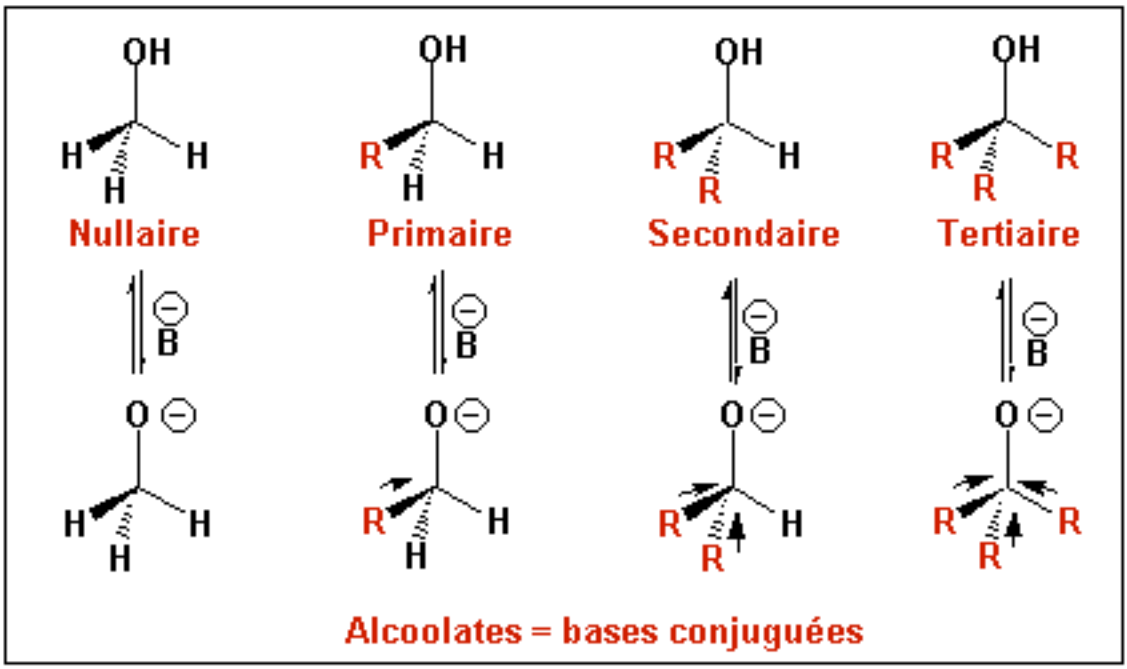
Deux types de réactivités possibles: rupture de la liaison **O-H** ou rupture de la liaison **C-O**.

* Rupture de la liaison O-H:

En milieu basique: il faut que la base soit plus forte que l'alcoolate généré.



Remarque:



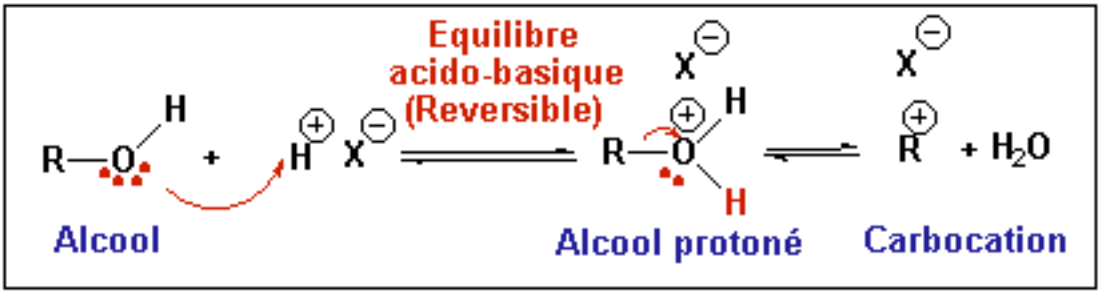
A cause de l'effet inductif donneur des groupes alkyles, un alcolate tertiaire est moins basique (base moins forte) qu'un alcolate primaire. Autrement dit la base conjuguée d'un alcolate tertiaire est plus déstabilisée que la base conjuguée d'un alcolate primaire. On observe la séquence suivante pour les alcools: Nullaire < Primaire < Secondair < Tertiaire (< signifie moins acide) et la séquence suivante pour les alcoolates : Nullaire > Primaire > Secondaire > Tertiaire (> signifie plus basique).

Les alcoolates sont des éspèces à la fois basiques et nucléophiles. La nucléophilie dépend de l'encombrement. Ainsi un alcoolate tertiaire (ex. tertiobutanolate) est plus basique que nucléophile. Par contre un alcoolate primaire est à la fois basique et nucléophile.

Alcools

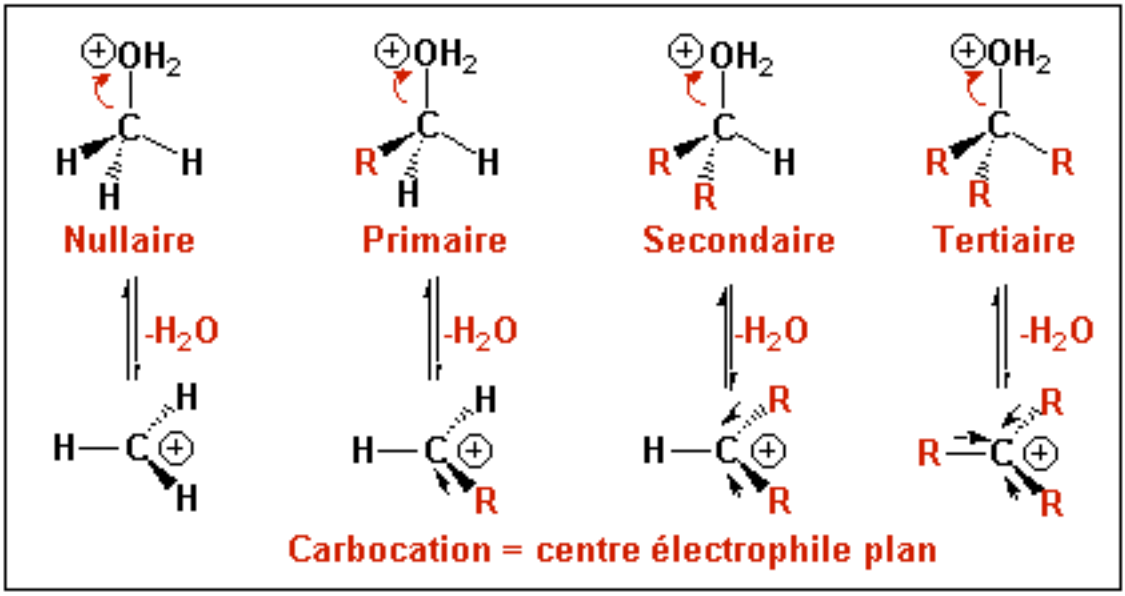
* Rupture de la liaison C-O:

En milieu acide l'acide peut être un H^+ ou un acide de Lewis

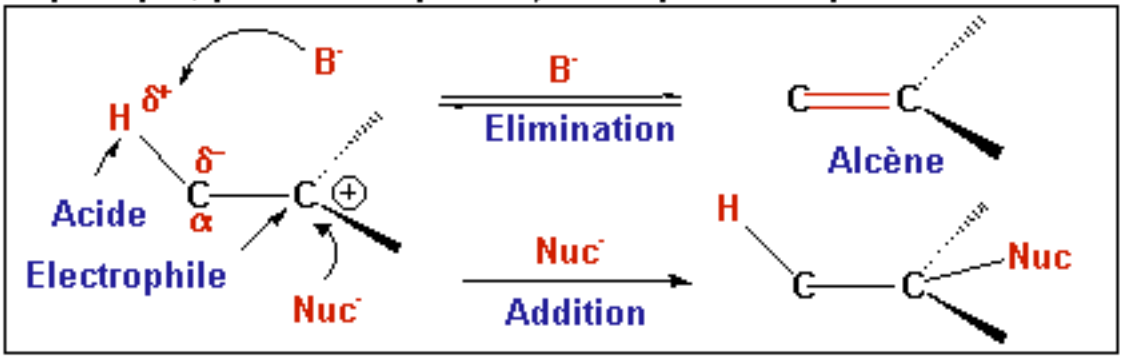


La protonation d'un alcool conduit à un alcool protoné qui contient comme group partant une molécule d'eau. Dans certaines conditions (nature et stabilité du carbocation, solvant, température) la rupture de la liaison C-O se produit pour donner naissance à un carbocation et de l'eau.

Remarque:



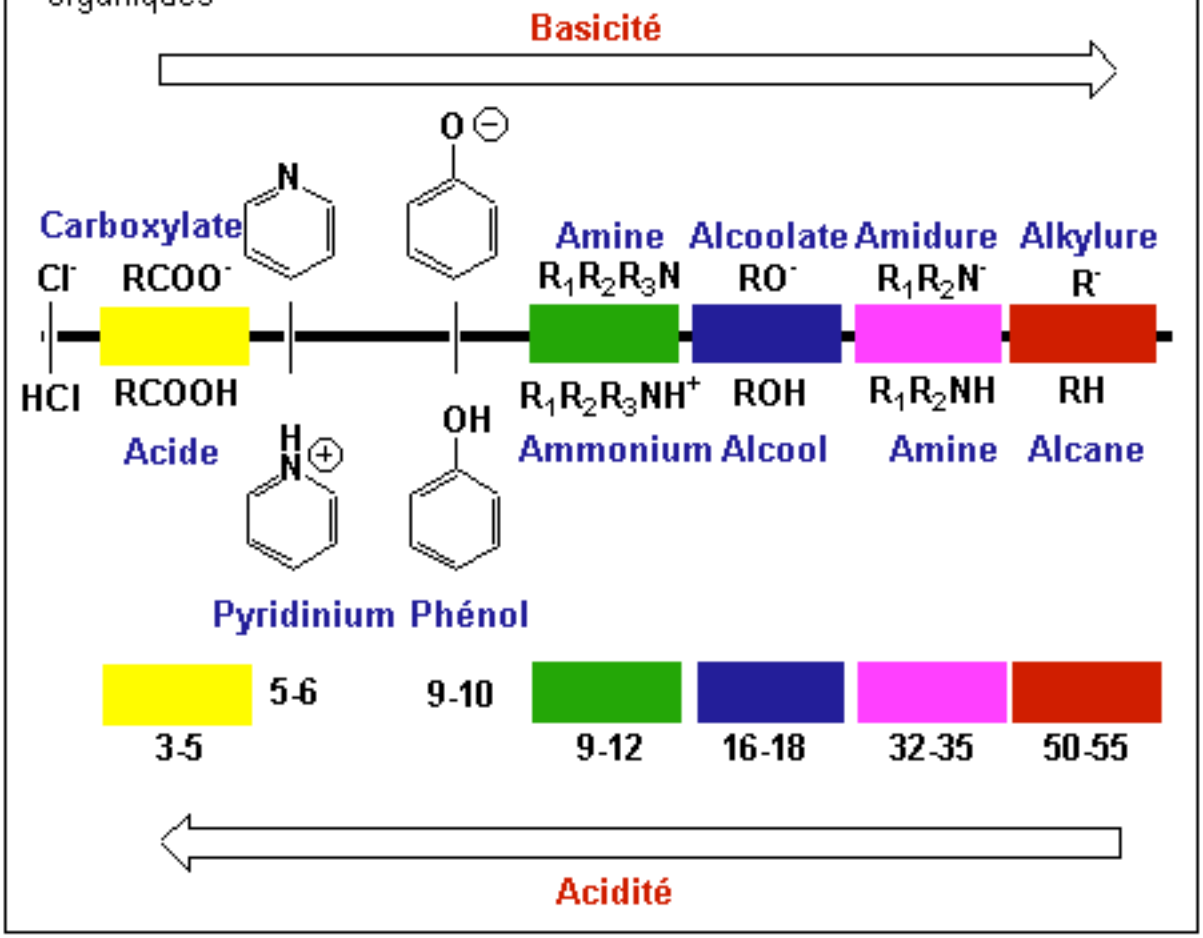
A cause de l'effet inductif donneur des groupes alkyles, le carbocation tertiaire est plus stable que le carbocation primaire. Habituellement le carbocation nullaire ne se forme pas. Pour les carbocations primaires (pas très stable) et secondaires leur formation dépend fortement des conditions expérimentales, en particulier la nature du solvant (protoq ou aprotique, polaire ou apolaire) ainsi que la température de réactio

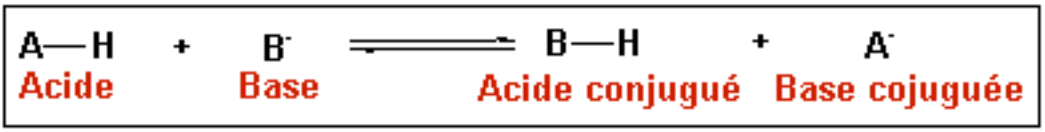


Alcools

* Réaction avec les bases:

Remarque: ordre de grandeur de basicité et d'acidité des acides et bases organiques



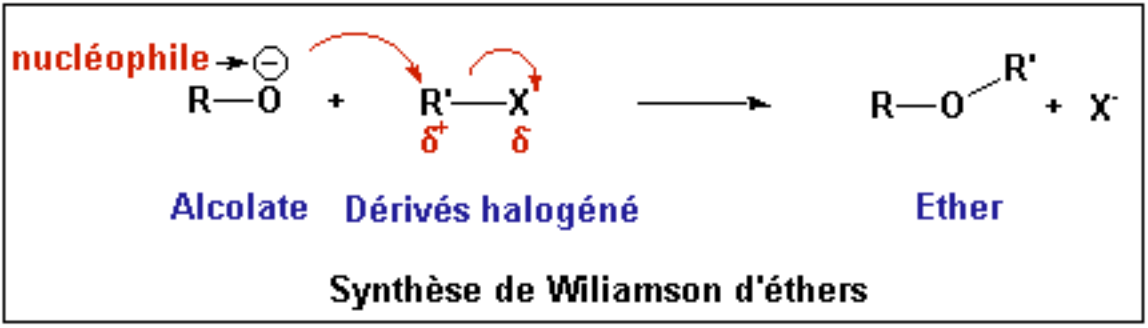


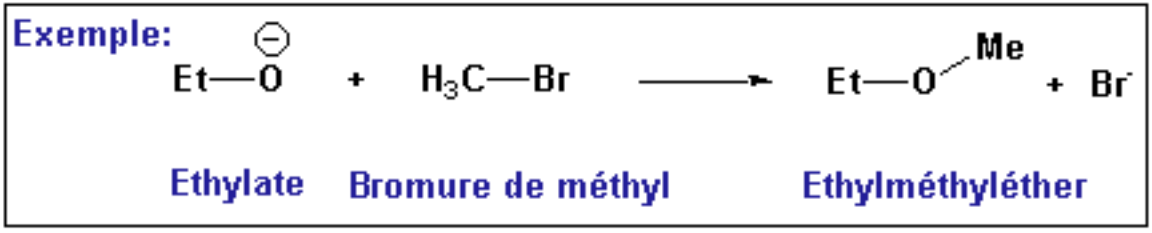
Remarque: la réaction acido-basique (échange de proton entre un donneur et un accepteur) est une réaction équilibrée. La proportion des différentes espèces dépend de la force de la base et de l'acide en présence. Pour déprotoner un acide, il faut que la base utilisée soit plus basique que la base conjuguée de l'acide en question. En d'autre termes, il faut que l'acide conjugué de la base soit moins acide que l'acide à déprotoner.

Alcools

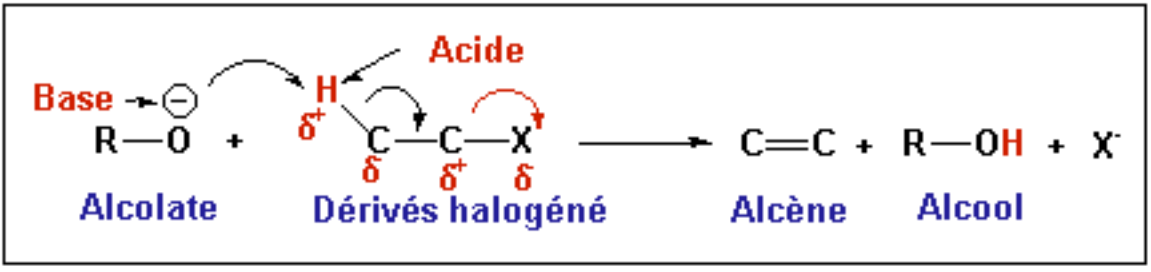
Réactivité des alcoolates:

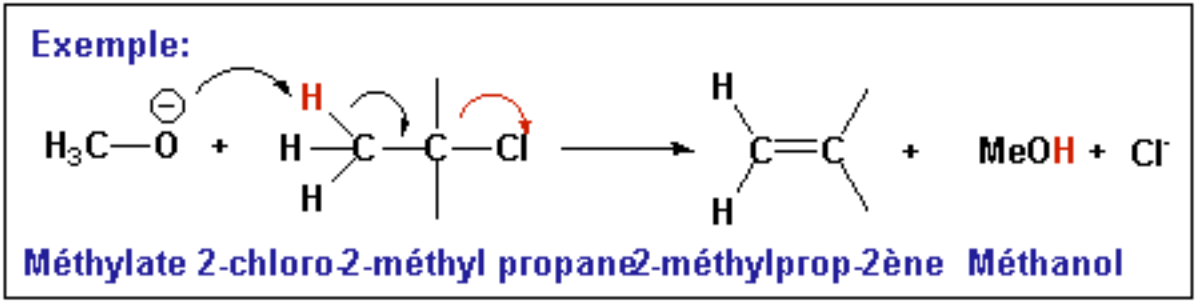
Substitution nucléophile (l'alcoolate joue le rôle de nucléophile)





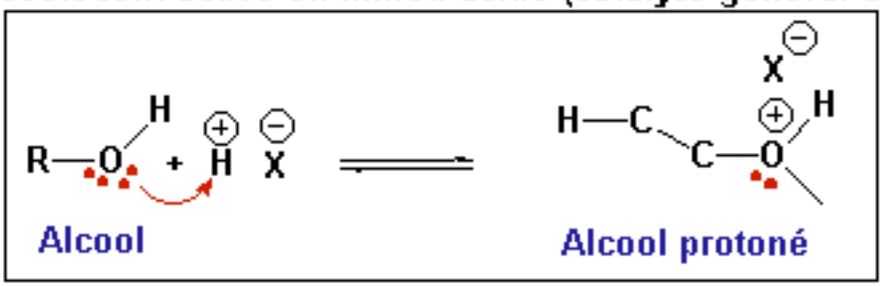
Elimination (l'alcolate joue le rôle de base)

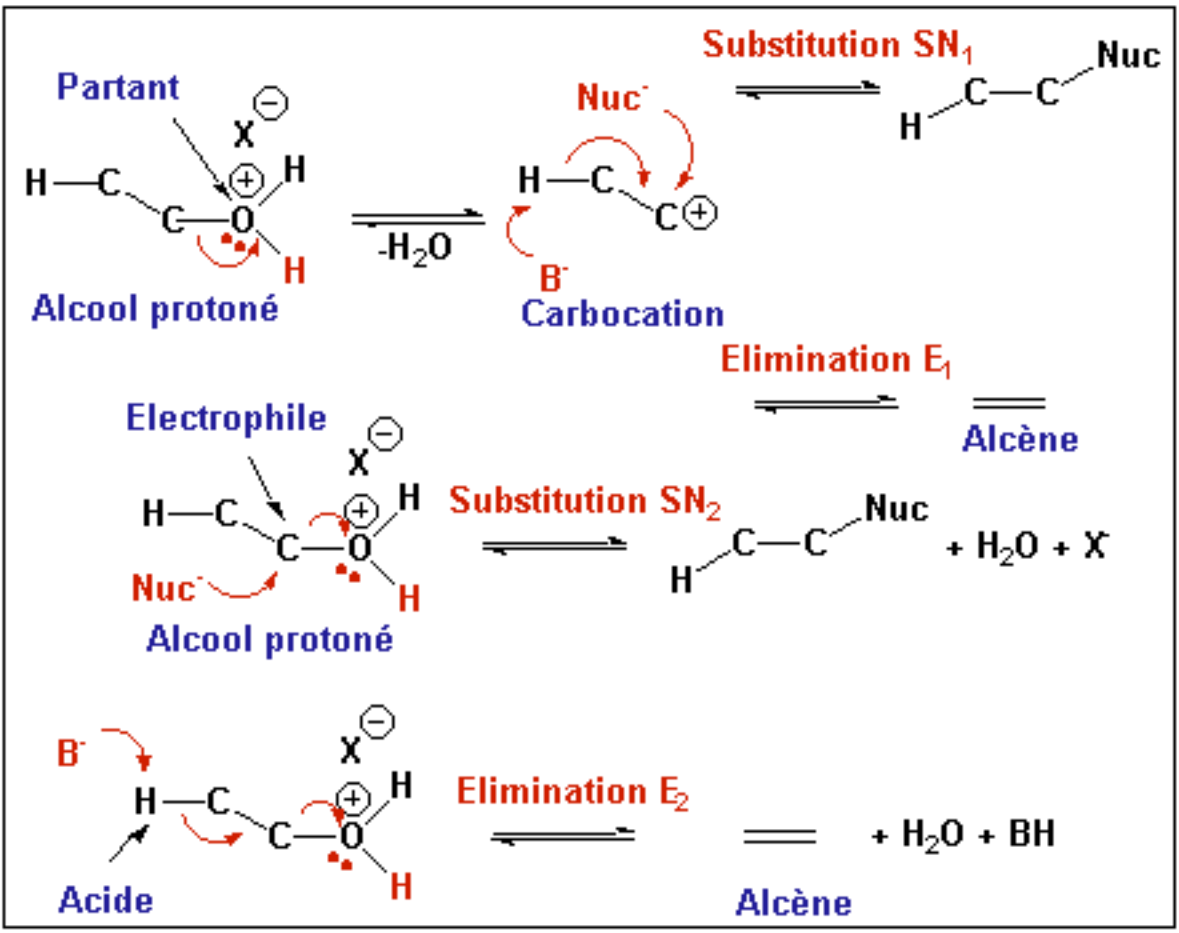




Réactivité des alcools:

Alors que qu'un groupe hydroxyl (OH) est un très mauvais partant (car OH^- n'est pas un anion stabilisé), la fonction alcool protoné ($R\text{-}OH_2^+$) contient un très bon groupe partant (H_2O). C'est pour cette raison que les alcools sont activé en milieu acide (catalyse général acide).





Remarque: il existe une analogie formelle entre un alcool protoné et un dérivé halogéné.

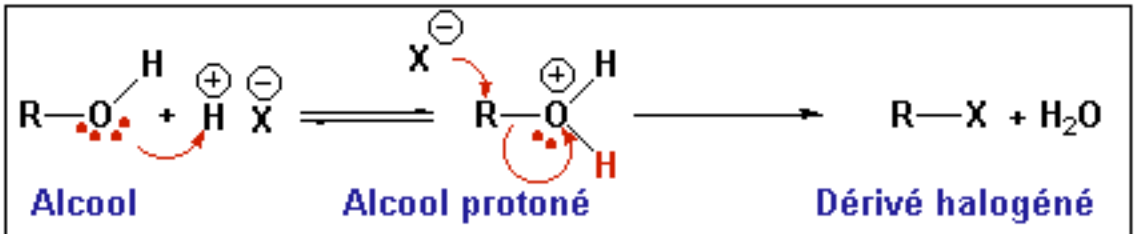
Les alcools primaires sont moins réactifs que les alcools secondaires qui sont moins réactifs que les alcools tertiaires.

Les réactions de SN_1 et E_1 passent par un carbocation comme intermédiaire réactionnel, elles se font essentiellement lorsque le carbocation formé est stabilisé, donc surtout avec les alcools tertiaires.

Alcools

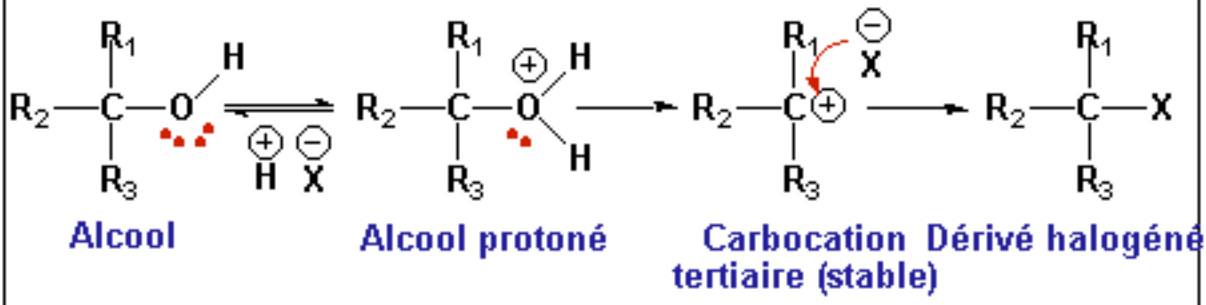
Réaction avec les hydracides halogénés:

Alcools primaires (pas de formation de carbocation)



Bilan: réaction de type SN_2, substitution de OH^- par X^-

Alcools tertiaires (formation de carbocation)



Bilan: réaction de type SN_1, substitution de OH^- par X^-

Remarque: l'halogénure X^- n'est pas assez basique pour provoquer une réaction d'élimination. Par contre il est assez nucléophile pour réagir avec le centre électrophile (le carbone portant soit le groupe OH proton soit le carbocation).
on peut également catalyser la réaction de substitution nucléophile des alcools par des acides de Lewis comme des sels de Zinc ($ZnCl_2$), des dérivés de bore (BF_3) et d'aluminium ($AlCl_3$).

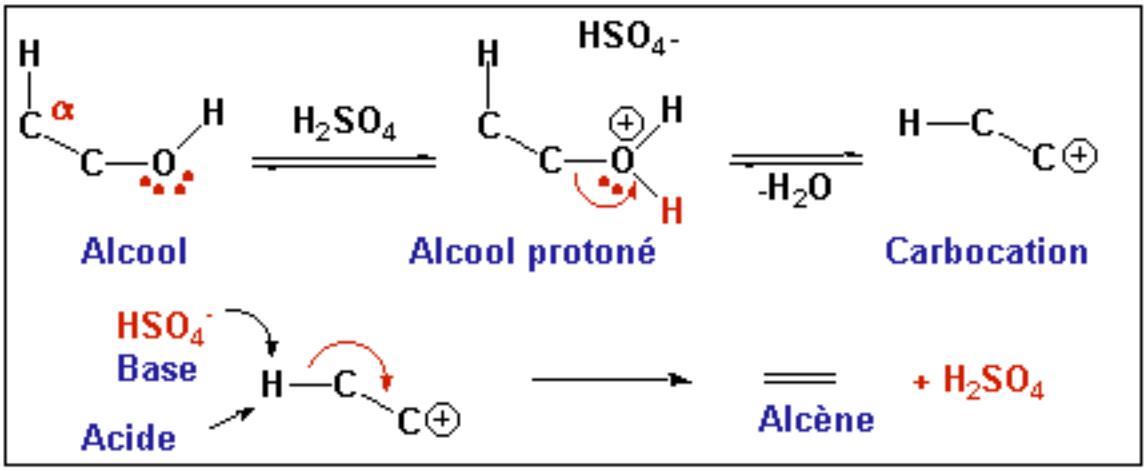
Réaction de déshydratation (perte d'une molécule d'eau):

En présence d'acides forts (H_2SO_4, H_3PO_4) possédant une base conjuguée (anions HSO_4^-, $H_2PO_4^-$) peu nucléophile et à haute température, on n'observe pas de réaction d'esterification (attaque nucléophile) mais une réaction de déshydratation (élimination). Cette réaction, dépendant de la température conduit soit à un alcène soit à un éther.

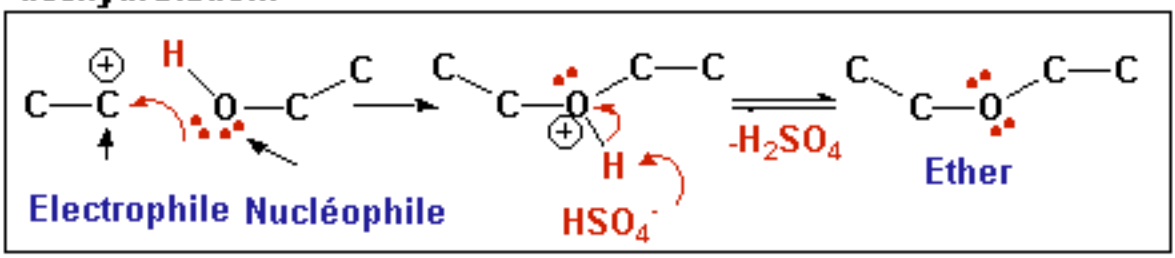
Alors que les alcools tertiaires sont déshydratés à 50 °C (deshydratation facile), les alcools secondaires sont déshydratés à 100 °C tandisque les alcools primaires sont déshydratés à 150 °C.

Alcools

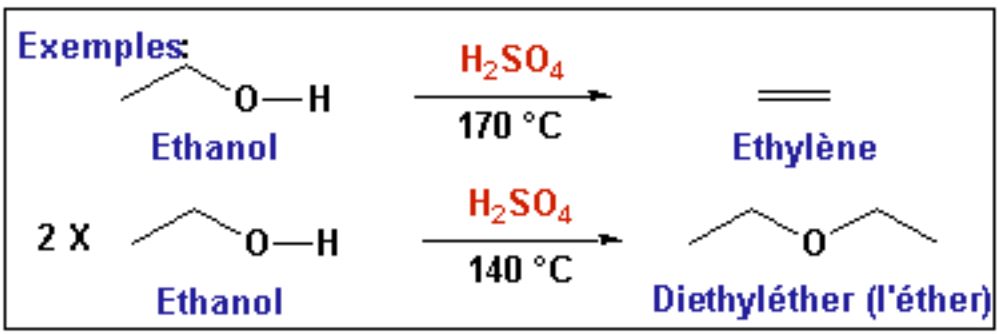
Mécanisme:



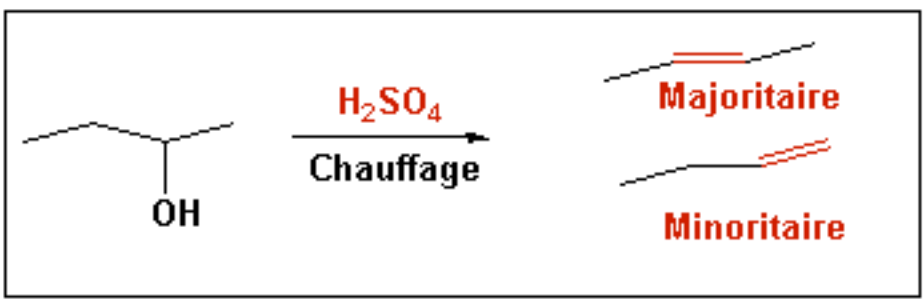
Remarque: on retrouve l'acide sulfurique (H_2SO_4) inchangé à la fin de la réaction, il a joué le rôle de catalyseur lors de cette réaction de déshydratation.



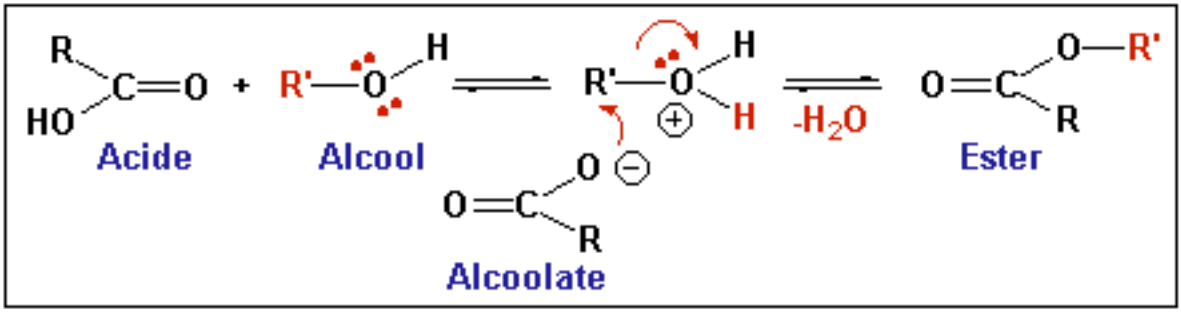
Exemples:



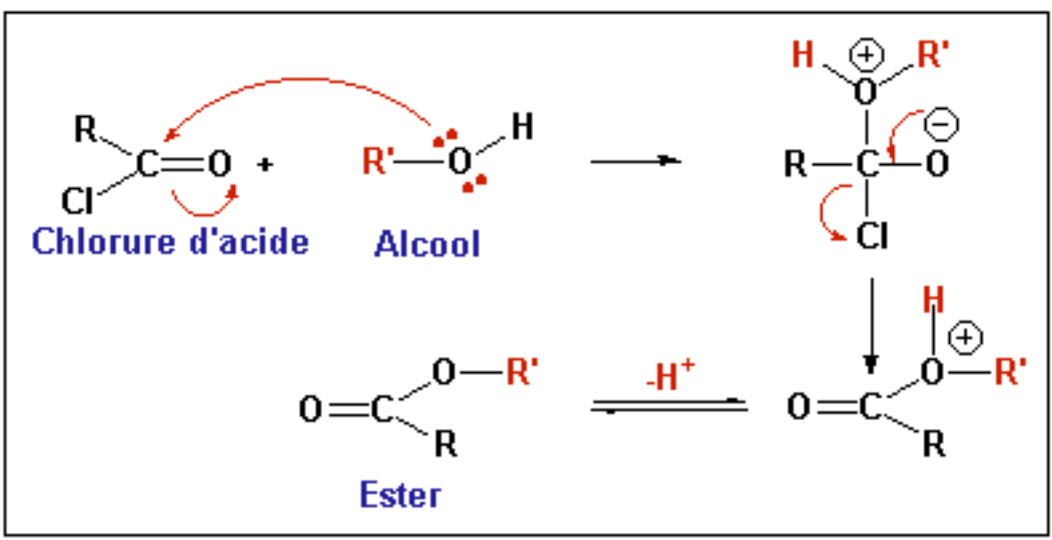
Régiosélectivité de désyhdratation: si la possibilité de former deux isomères existe, comme pour les dérivés halogénés, l'alcène majoritair sera formé le plus substitué (régle de Zaïtsev).



Esterification:
Mécanisme



Remarque: la réaction d'esterification (formation d'eau et d'ester à partir d'acide et d'alcool) est reversible (réaction équilibrée). La réaction inverse, la saponification, conduit à partir de l'ester à l'acide et à l'alcool en présence d'eau.
Comme il s'agit d'un équilibre, pour des rapports de concentrations en acide et en alcool donnés, la proportion d'ester formé est donnée par la constante d'équilibre. Pour augmenter le rendement de la réaction en ester, il faut ajouter de l'alcool ou de l'acide (déplacement d'équilibre).
Cette réaction est habituellementcatalysé par des acides protoniques dont la base conjuguée n'est pas nucléophile (H_2SO_4).

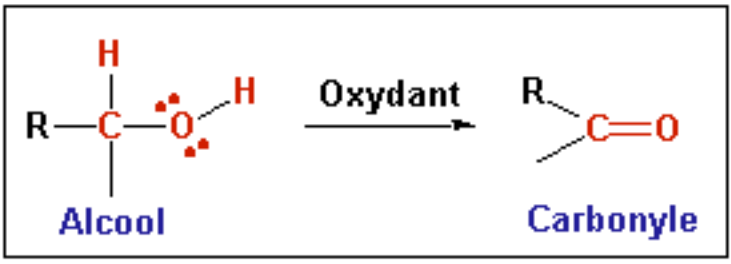


Remarque: pour améliorer cette réaction d'esterfication, souvent on active l'acide en le transformant en chlorure d'acide. Cependant un chlorure d'acide est très sensible à la présence d'eau car il s'hydrolyse pour donner l'acide de départ et de l'acide chlorhydrique (HCl). Il faut donc mener la réaction en condition anhydre.

Alcools

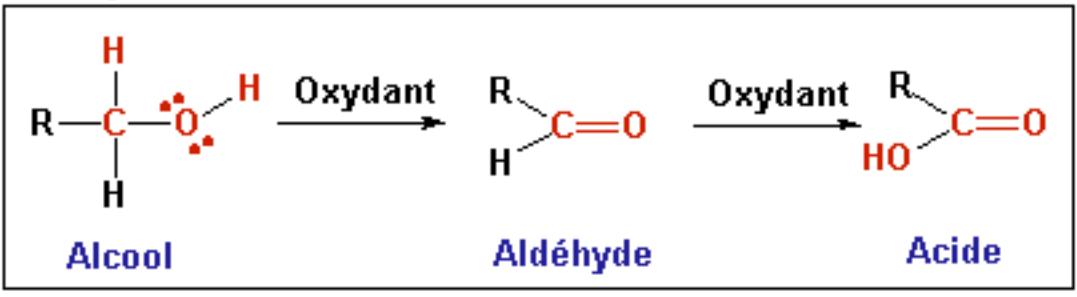
Oxydation:

En présence d'un oxydant, le foncyion C-OH des alcools est oxydée en fonction carbonyle C=O.



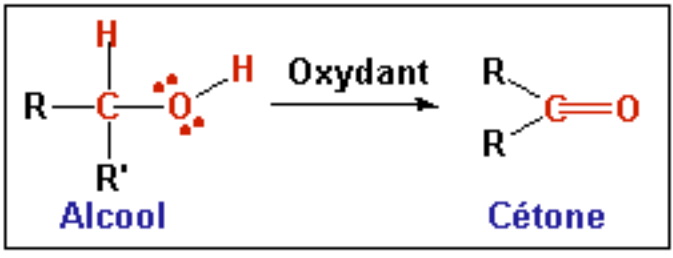
Remarque: une réaction d'oxydation est formellement équivalente à une déshydrogénation. Inversement, l'hydrogénation de la fonction carbonyle conduit à un alcool.

Alcool primaire:



Remarque: l'oxydation d'un alcool primaire conduit à un aldéhyde qui est facilement oxydable en acide carboxylique. Ainsi, en utilisant un oxydant fort et non sélectif (par exemple $K_2Cr_2O_7$), il n'est pas possible d'obtenir l'aldéhyde. Cependant, en utilisant des réactifs d'oxydation sélectifs (Pyridinium Chloro Chromate) il est possible de faire une oxydation contrôlée et d'arrêter la réaction au niveau de l'aldéhyde.

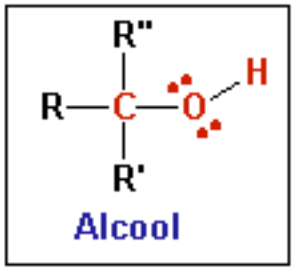
Alcool secondaire:



Remarque: l'oxydation d'un alcool secondaire conduit à une cétone qui est difficilement oxydable en acide carboxylique.

Alcool tertiaire:

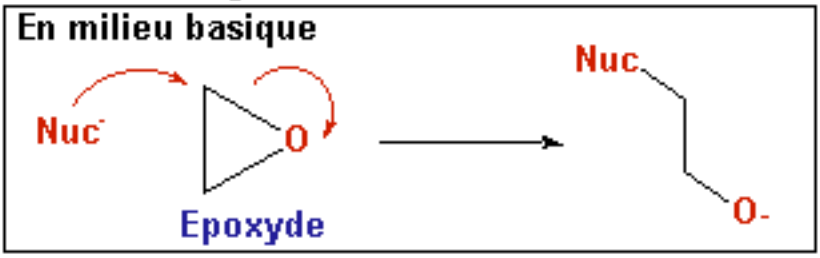
Remarque: un alcool tertiaire est très difficilement oxydable.

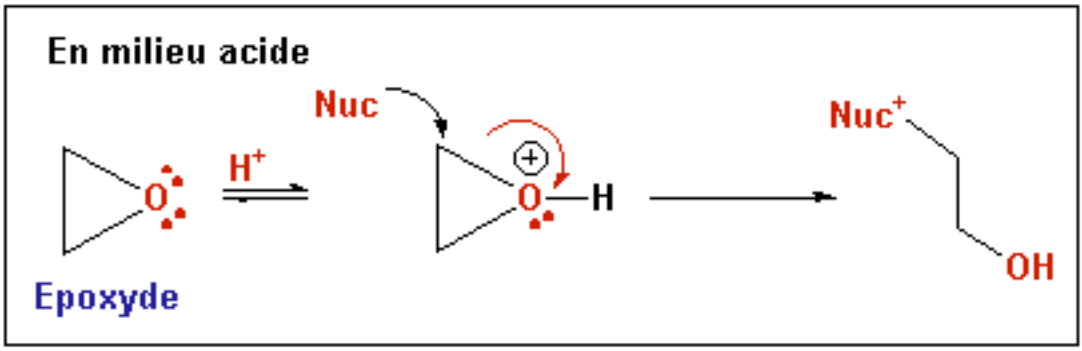


Epoxydes

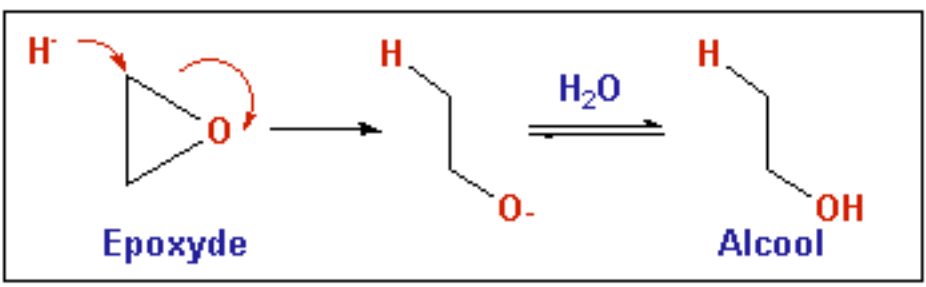
Formule: R-O-R cyclique

A cause de la tension de cycle (cycle à 3 atomes), les époxydes sont trè réactifs par l'ouverture du cycle.

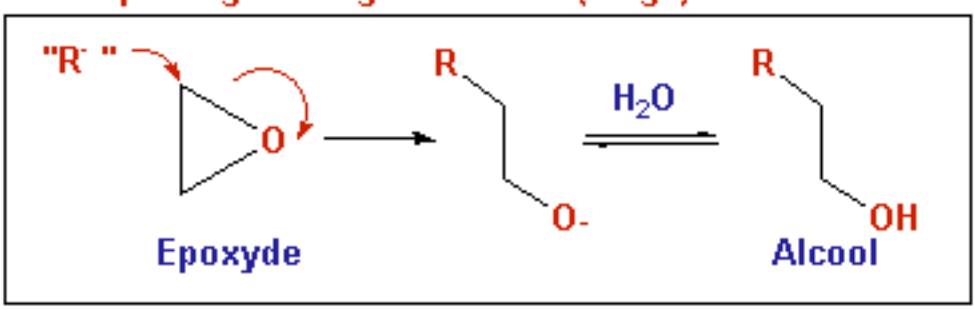




Ouverture par l'hydrure: H(LiAlH$_4$, NaH etc....)



Ouverture par organomagnésiens: "R"(RMgX)



Remarque **ces réactions sont:**

*** régiosélective (attaque sur le carbone le moins encombré).**

*** Stéréospécifique (attaque du côté opposé de l'époxyde conduisant à une inversion de configuration).**

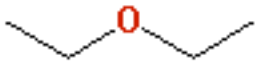
Ethers-oxyde

Formule: R-O-R

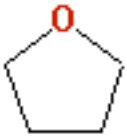
La fonction éther est définie par deux liaisons C (sp^3)-O (O-C-O)

Il peut exister deux types d'éther: symétrique R-O-R, ou dissymétrique R-O-R'

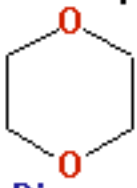
La fonction éther est relativement inerte (peu réactive), par conséquen on utilise souvent des éthers comme solvant relativement polaire mais aprotique.



Diéthyléther
l'Ether



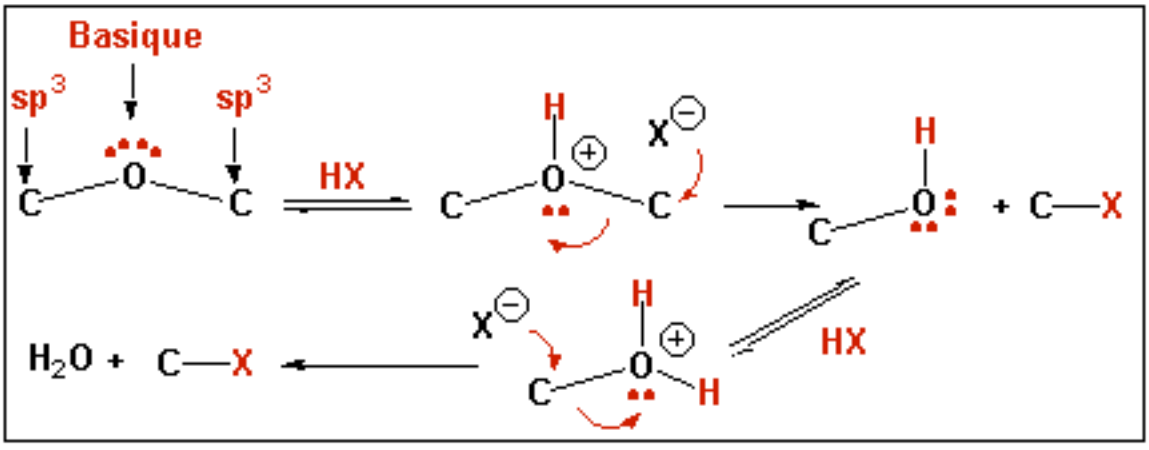
Tétrahydrofurane
THF



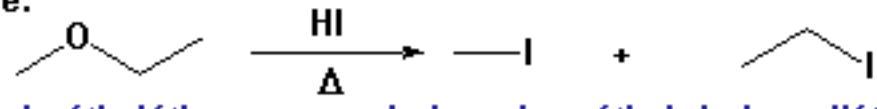
Dioxane

Réactivité:

La rupture de la liaison C-O est uniquement possible après son activation, en particulier, par la protonation (addition de HX, X = Br ou I) de l'oxygène (site basique) et à chaud.



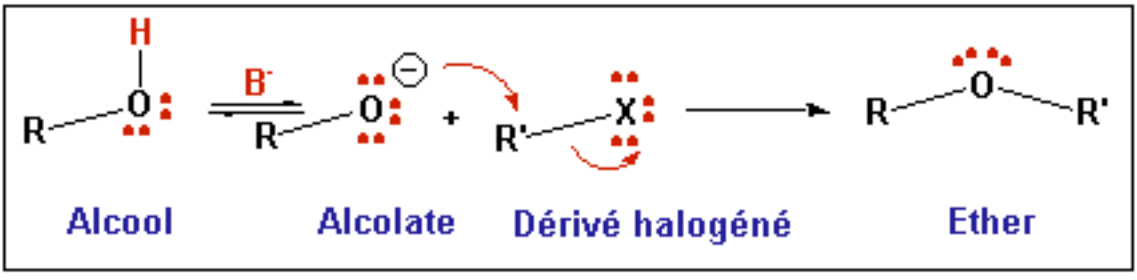
Exemple:



Ethylméthyléther — Iodure de méthyl — Iodure d'éthyl

Obtention:

On utilise souvent la méthode de Williamson (réaction entre un alcoolate et un dérivé halogéné. Cependant, cette réaction, par un mécanisme d'élimination peut également conduire à un alcène.



Alcool — Alcolate — Dérivé halogéné — Ether

Thiols et Thioéthers

Formule: R-S-H (thiol ou mercaptant) et R-S-R' (thioéther)

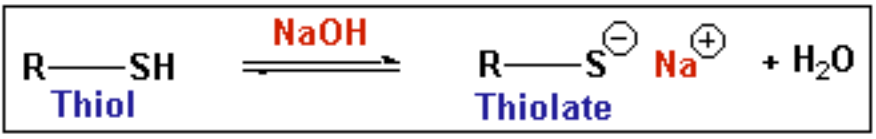
A cause de la différence d'électronégativité entre le carbone et le soufre, les thiols forment des liaisons H très faibles. Par conséquent la température d'ébulition des thiols est largement plus basse que celle des alcools (pour CH_3OH $T_{éb}$ = 67.4 °C alors que pour CH_3SH $T_{éb}$ = 6 °C).

Analogie entre H_2O et H_2S.

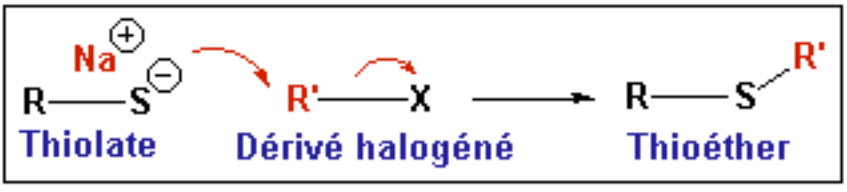
Les thiols (pK_a 9-12) sont nettement plus acides que les alcools (pK_a 16-18).

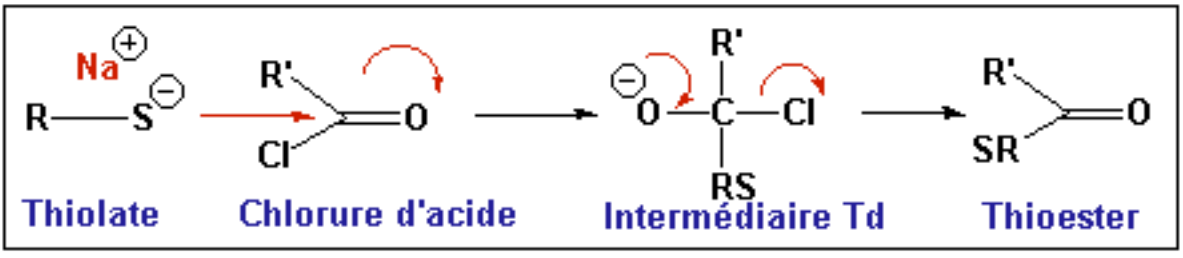
H_2S est plus acide que H_2O.

Les thiolate sont fortement nucléophiles.



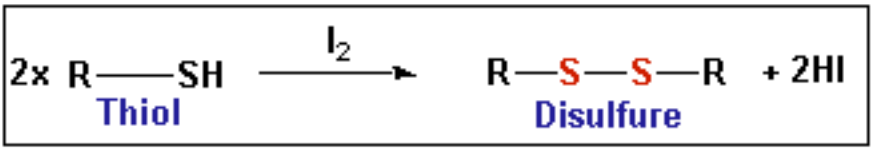
Réactivité de thiolate en tant que nucléophile:



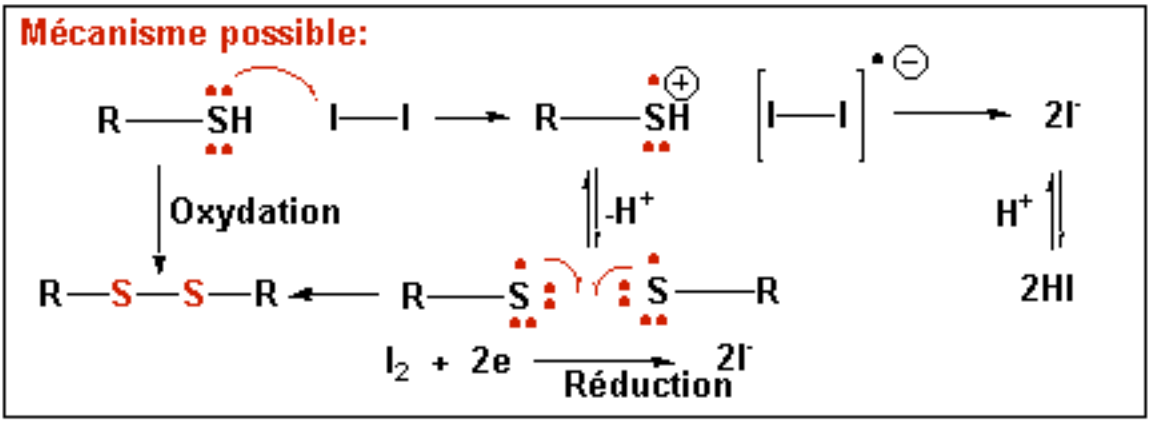


Oxydation:

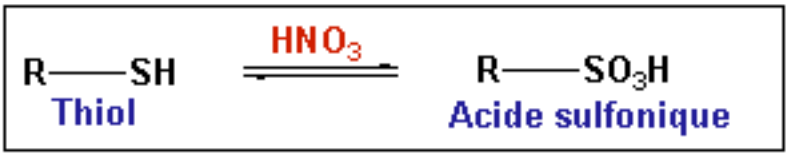
Contrairement aux alcools, les thiols sont facilement oxydables (utilisation d'oxydants doux).



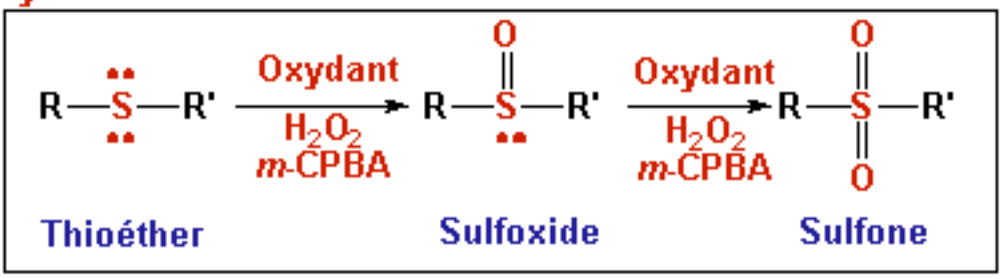
Mécanisme possible:



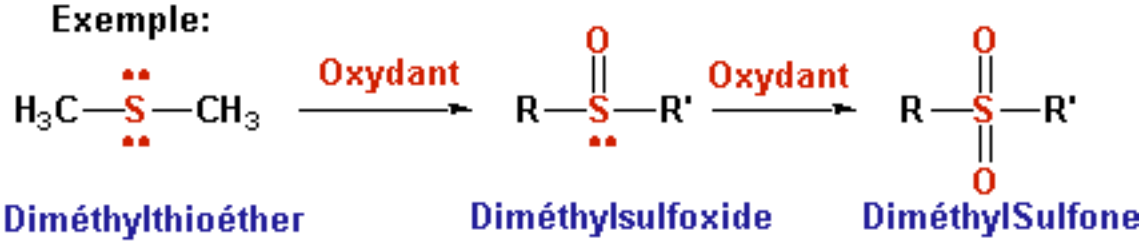
Thiols et Thioéthers



Oxydation des thioéthers:

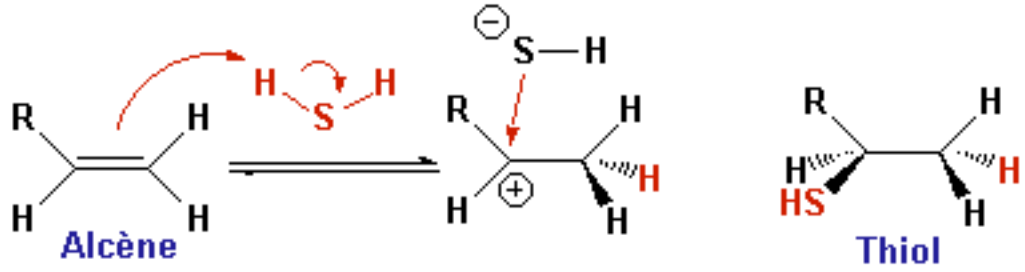


Exemple:

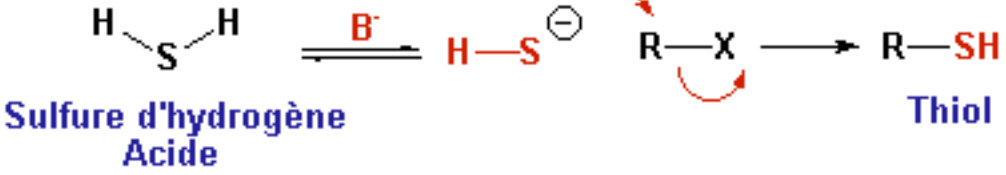


Remarque: le DMSO (diméthylsulfoxide) est un excellent solvant aprotique polaire.

Préparation des thiols:



Remarque: passage par l'intermédiaire le plus stable
Analogie avec la réaction d'hydratation des alcènes



Remarque: le sulfure d'hydrogène (H_2S) est acide.
Analogie entre H_2S et H_2O et entre SH et OH
Cette réaction est analogue à celle d'hydrolyse des dérivés halogénés.

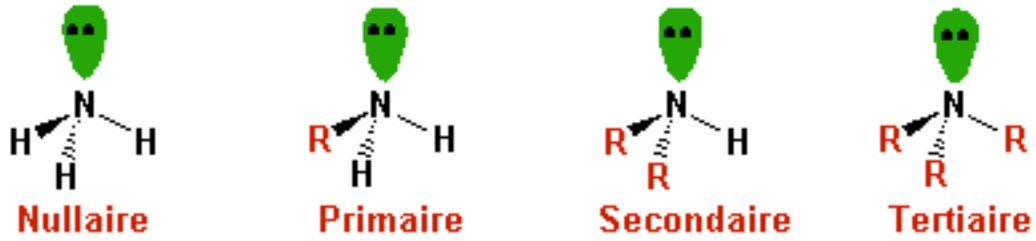
Amines

Formule: $(R)_3N$

La fonction amine est définie par une liaison C (sp^3)-N .

C (sp^2)=N ne constitue pas une fonction amine mais imine

Il existe trois classes d'amines (primaire, secondaire et tertiaire)



Caractéristiques physiques:

* Les amines de faibles poids moléculaires sont des gaz à 25 °C ($MeNH_2$, Me_2NH, Me_3N, $EtNH_2$).

* Lorsque le poids moléculaire augmente, elles sont liquides (Et_3N) puis des solides.

* A cause de la différence d'électronégativité entre l'azote et le carbone la liaison C-N est polarisée et par conséquent la liaison N-H (pour des amines nullaires, primaires et secondaires) est polarisée. Ainsi les amines forment également des liaisons hydrogènes en tant que donneur et accepteur. Cependant, la force de la liaison NH···O est moins grande que celle de la liaison OH·O.

A cause de l'existence de liaison hydrogène les amines de faible poids moléculaires sont solubles dans l'eau.

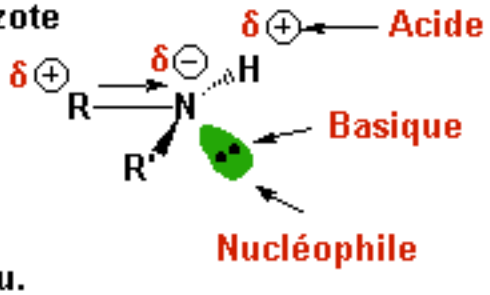
Egalement à cause de l'existence de liaisons hydrogène, la température d'ébulition des amines est supérieure à celle des hydrocarbures mais inférieure à celle des alcools.

Réactivité:

La réactivité des amines est essentiellement liée à l'existence du doublet libre sur l'azote

La fonction amine peut se comporter
soit comme une base
soit comme un nucléophile
soit comme un acide si elle porte un H.

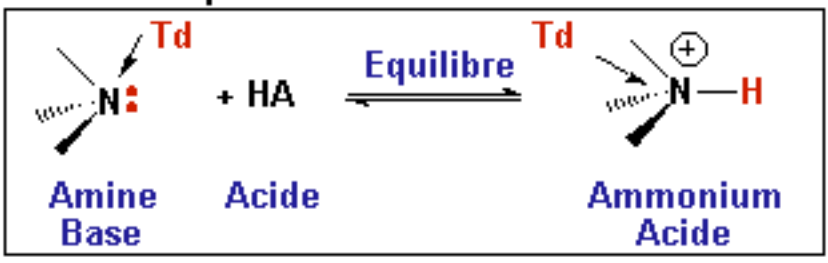
Comme la différence d'électronégativité entre C et N est faible, la rupture hétérolytiquede la liaison C-N n'a pas lieu.



Amines

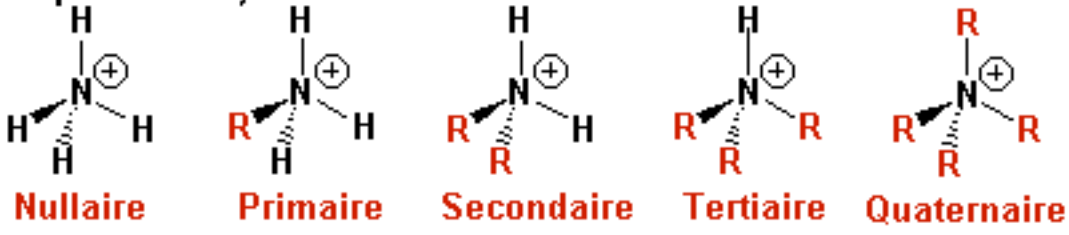
Propriétés acido-basiques:

Au sens de Brönsted, les amines sont basiques car elles peuvent accepteur un proton. Au sens de Lewis, les amines possédant un doublet libre sont basiques.



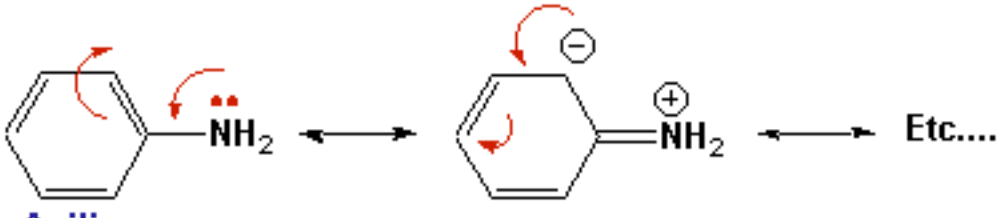
Remarque: dépendant de la nature de l'amine (primaire, secondaire, tertiaire) son pKa varie de 9.5 à 12 dans l'eau.
Une amine est une base relativement forte dans l'eau.
La présence d'une amine dans l'eau donne une solution basique car il y a formation d'hydroxyde d'ammonium.
Les amines protonées sont des ammoniums.

Il existe quatre classes d'ammonium (primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire)



Remarque: un ammonium quaternaire est obtenu par alkylation d'une amine tertiaire et non par protonation.

Remarque: En phase gaz, à cause de l'effet inductif donneur des groupes alkyles, la séquence de basicité suivante est observée:
$NH_3 < RNH_2 < R_1R_2NH < R_1R_2R_3N$.
Cependant en solution aqueuse on a vérifié la séquence suivante:
$NH_3 < RNH_2 < R_1R_2NH > R_1R_2R_3N$.
Ceci peut être expliqué par la solvatation par l'eau des ammoniums respectifs formés



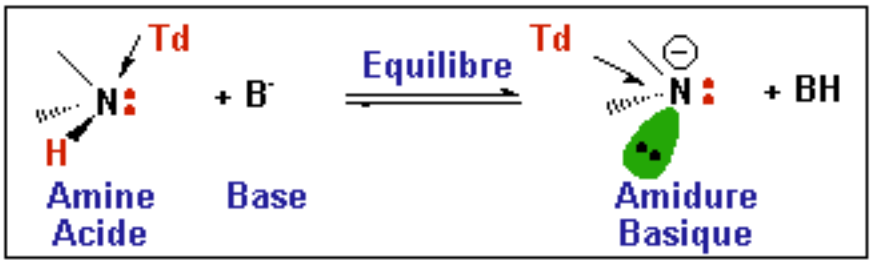
Aniline

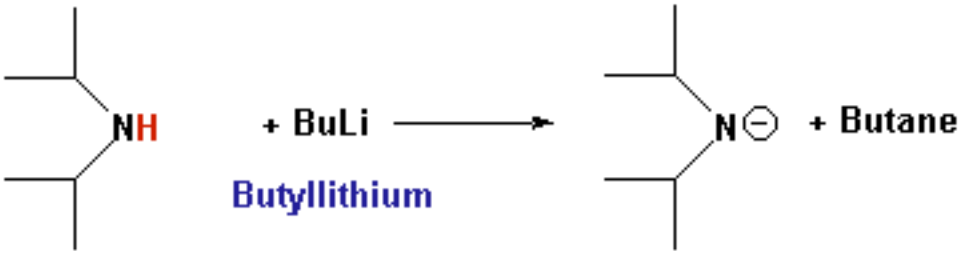
Remarque: à cause de la délocalisation du doublet libre de l'azote, les amines conjuguées (aniline pKa 6-7) sont moins basiques que les amines aliphatiques (pKa 9-12).

Amines

Acidité:

Au sens de Brönsted, les amines portant un hydrogène sont acides. Cependant, très faiblement (pK_b 30-35). Pour arracher un proton à une amine (formation d'amidure N) il faut utiliser une base très forte comme les alkyles lithium (R-Li), carbanions ou des organo-magnésiens (RMgX). Les amidures sont très sensibles à la présence d'eau (car l'eau est très nettement plus acide que l'amidure).



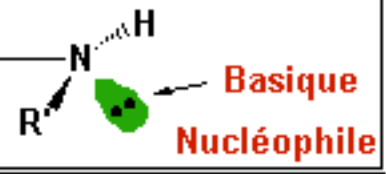


Di*iso*propylamine — Diisopropylamidure de lithium LDA

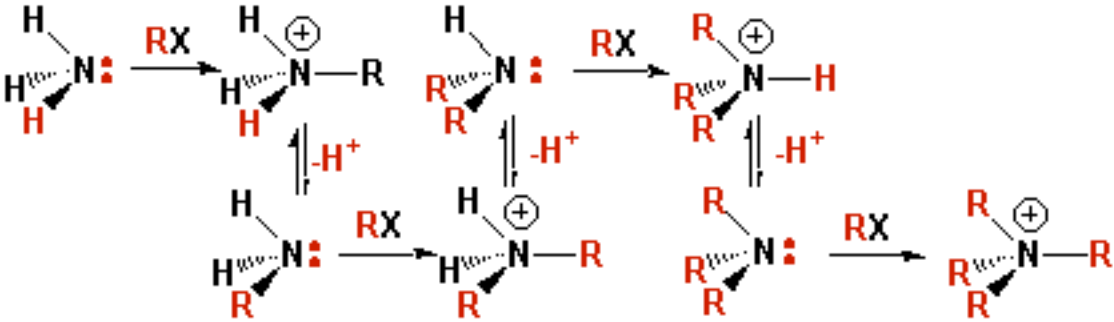
Remarque: le LDA est une base souvent utilisée. Sa particularité réside dans le fait qu'il est fortement basique mais non nucléophile à cause de l'encombrement (présence des groupes isopropyles) autour de l'azote.

Réactivité:

La réactivité des amines est essentiellement liée à l'existence du doublet libre sur l'azote qui lui procure un caractère nucléophile.



Alkylation d'Hofmann:

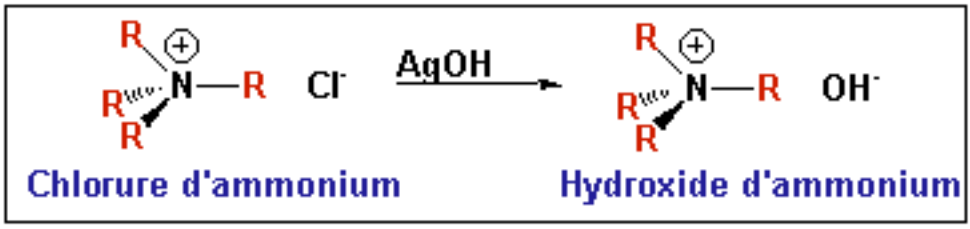


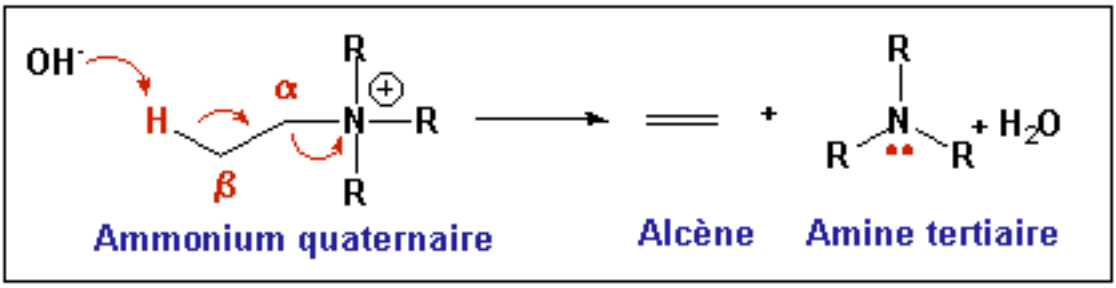
Remarque: la réaction d'alkylation d'Hofmann n'est pas sépcifique, elle donne un mélange (très difficile à séparer) de produits.

Amines

Réactivité des ammoniums quaternaires:

Le sel d'hydroxyde d'ammonium quaternaires se decompose en chauffant (réaction d'élimination d'Hofmann).

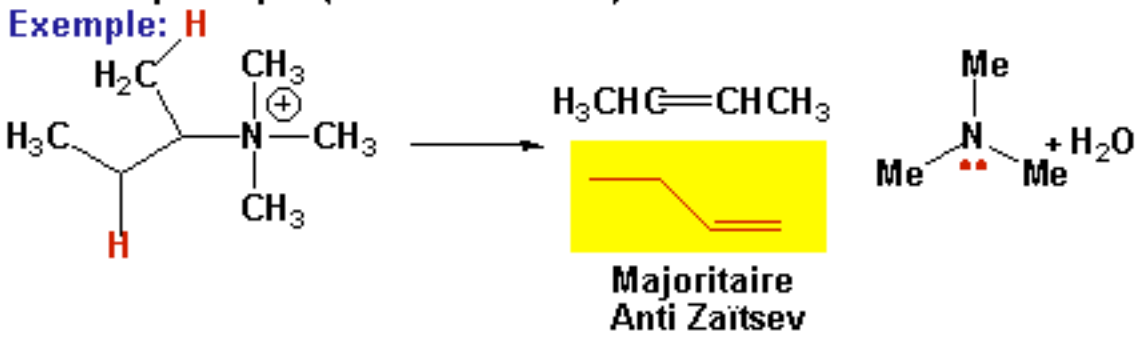




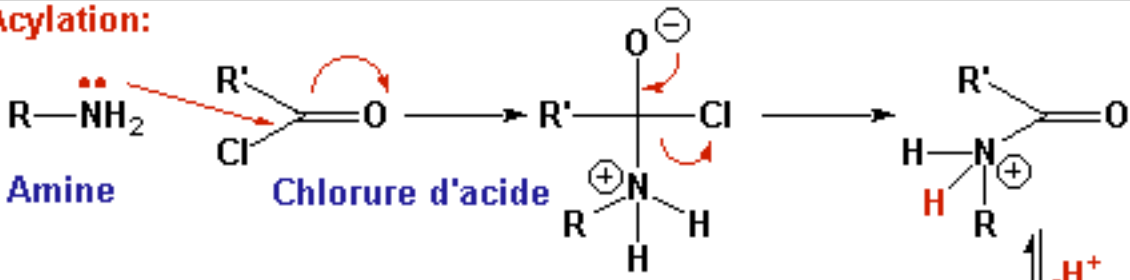
Remarque: il s'agit d'une réaction d'élimination E_2. Elle est par conséquent:

* régiosélective (l'alcène le moins substitué se forme anti Zaïtsev).
* stéréospécifique (trans élimination).

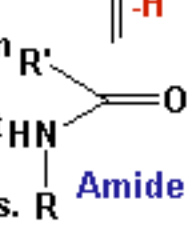
Exemple:



Acylation:

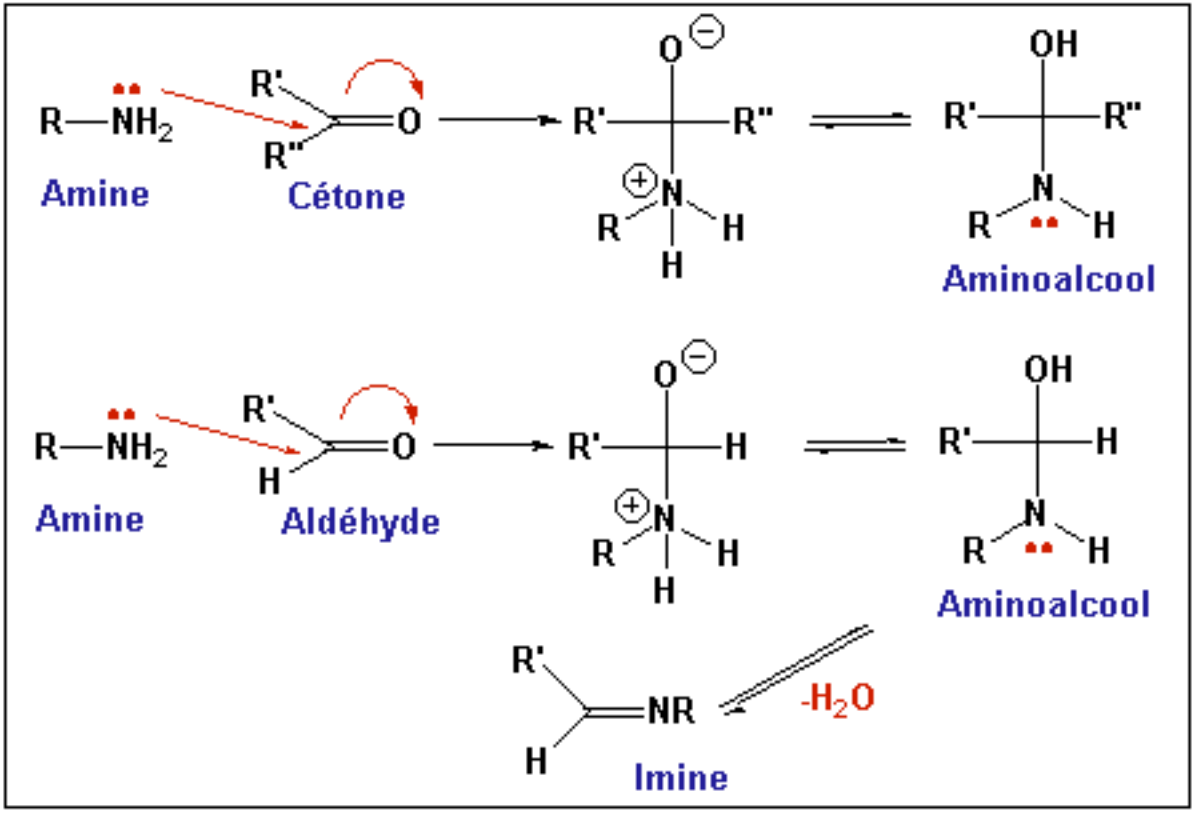


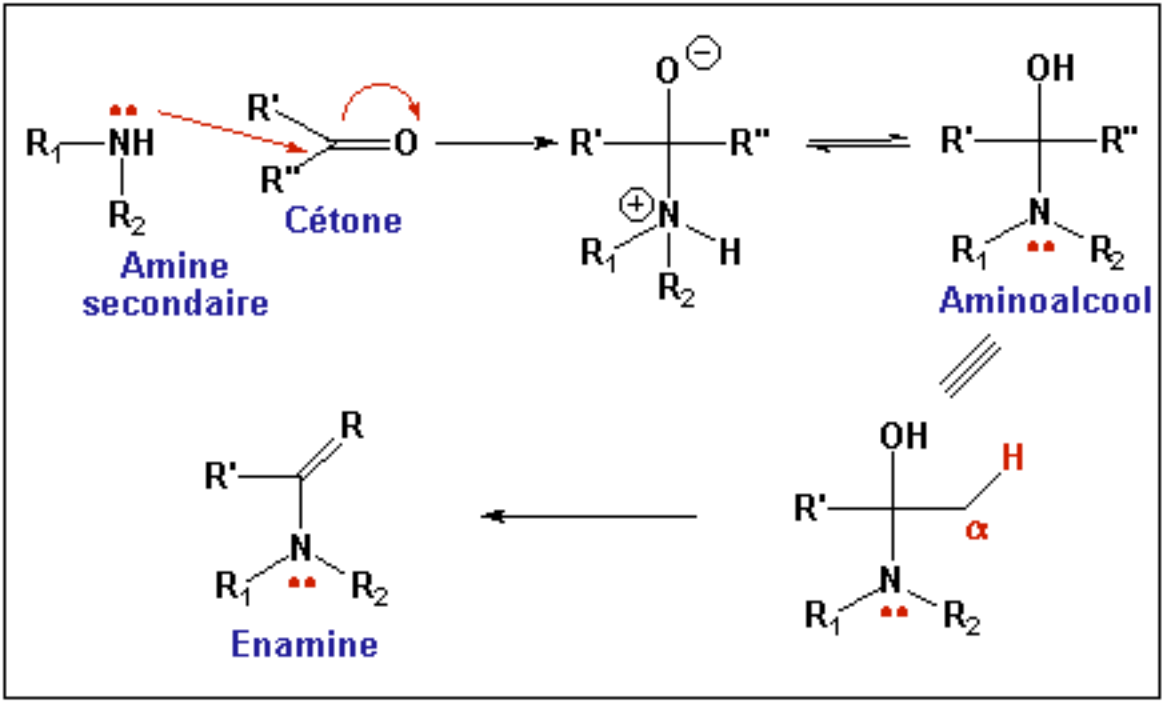
Remarque: avec les amines primaires, cette réaction conduit à un amide (liaison peptidique) primaire.
Avec les amines secondaires, cette réaction conduit à un amide (liaison peptidique) secondaire.
Cette réaction n'a pas lieu avec les amines tertiaires.



Amines

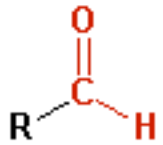
Réaction avec les aldéhydes et cétones (fonction carbonyle):



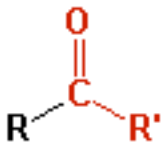


Aldéhydes et cétones

Formule:



Aldéhyde

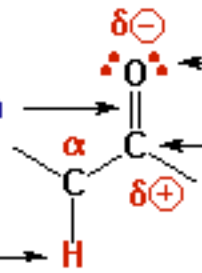


Cétone

Caractères physiques:

Le formaldéhyde ($H_2C=O$) est un gaz. Dans l'eau, il se forme l'hydrate d formaldéhyde (liquide) appelé le formol.
Acétaldéhyde (CH_3CHO) est un liquide volatile (T_{eb} = 21 °C).
L'acétone (CH_3COCH_3 : diméthylcétone) est un liquide également volatile.
Quand le poids moléculaire augmente on obtient des solides.
Les aldéhydes et les cétones de faibles poids moléculaires (< 5 carbones) sont solubles dans l'eau (existence de liaisons H et interactions dipôlaires).

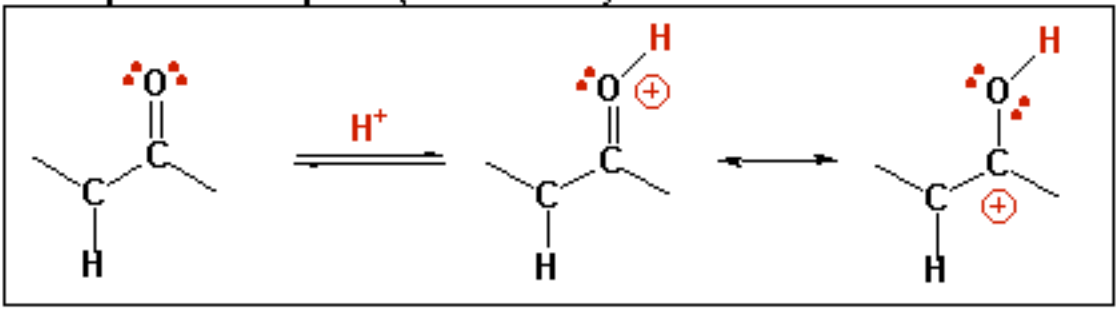
Réactivité: $E_nO >> E_nC$



Remarque:

* Existence de liaison C=O double: on s'attend à des réactions d'addition.
* Existence de doublets libres sur l'oxygène:on s'attend à des réactions acido-basiques.
* Forte polarisation de la liaison C-O (le carbone est électrophile):on s'attend à une attaque nucléophile.

La protonation de l'oxygène rend le carbone de la fonction carbonyle encore plus électrophile (c'est une façon d'activer la fonction carbonyl

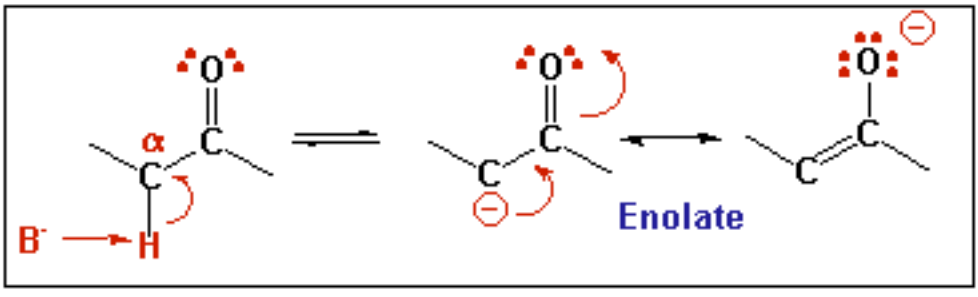


Aldéhydes et cétones

Remarque:

Lorsqu'il existe un hydrogène en α de la fonction carbonyle, il présente un caractère légèrement acide. En présence d'une base forte, il se forme un anion appelé énolate qui est stabilisé par résonance. Cette anion présente un caractère fortement nucléophile et permet de réaliser des réaction d'alkylation en α de la fonction C=O.

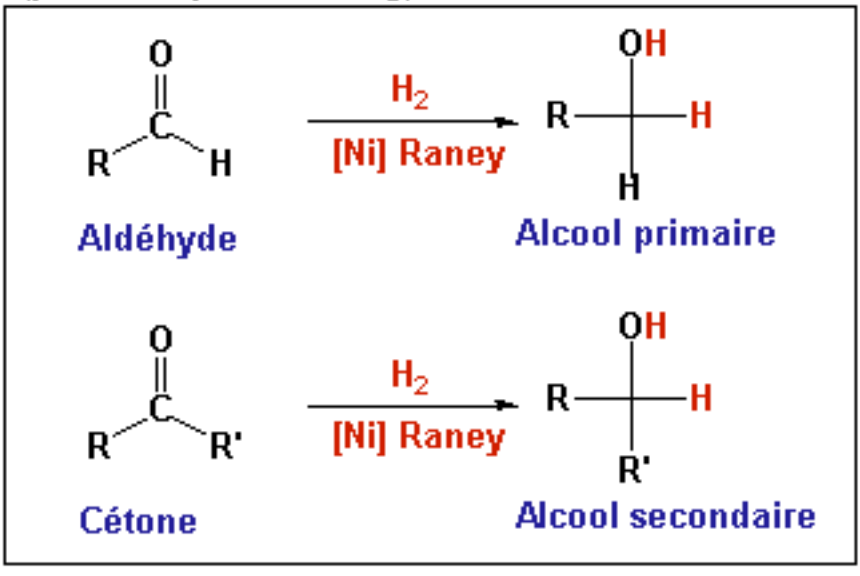
L'existence d'un hydrogène acide permet également l'établissement de l'équilibre céto-énolique.



Addition sur la liaison C=O:

Dihydrogène (H_2):

Cette réaction comme dans le cas C=C se fait en présence d'un catalyseur (par exemple Ni Raney).

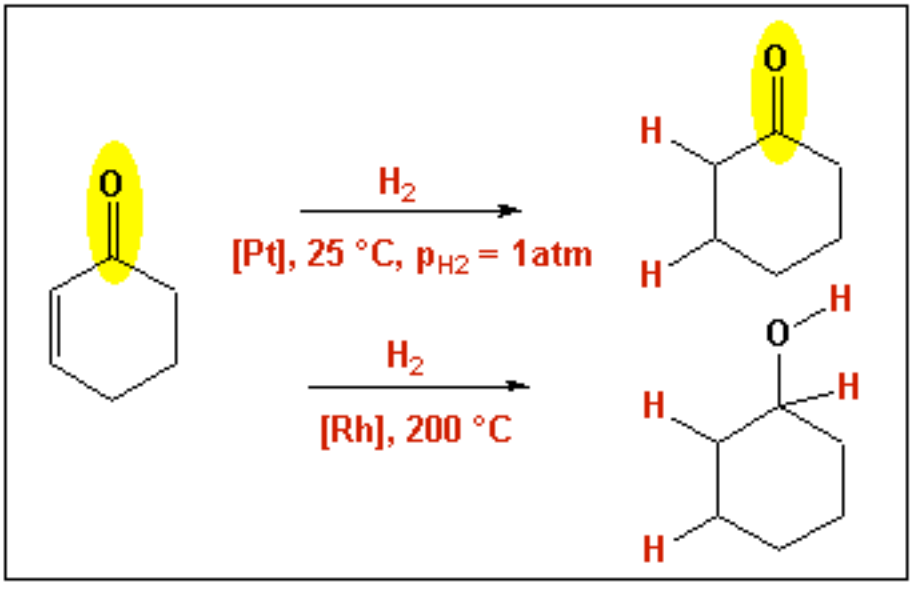


Aldéhydes et cétones

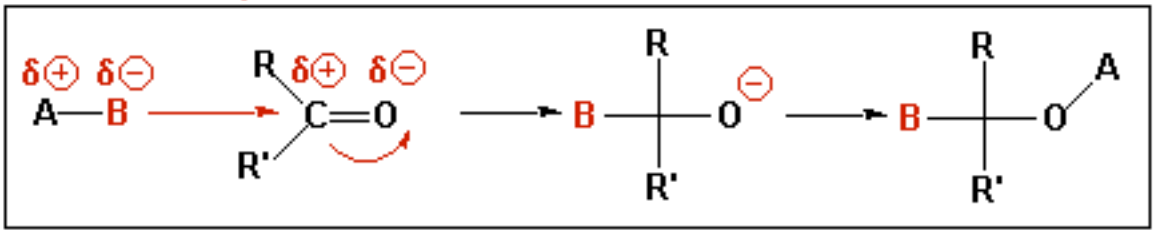
Remarque:

La fonction carbonyle (C=O) est plus difficile à hydrogéner que la fonction alcène (C=C). En modulant les conditions d'hydrogénation (catalyseur, Température et pression de H_2) on peut sélectivement hydrogéner une double liaison C=C sans toucher à la fonction carbonyle (C=O). Si on utilise des conditions dures (température élevée, pression d'hydrogène élevée) alors on hydrogène, sans distinction, les deux fonctions.

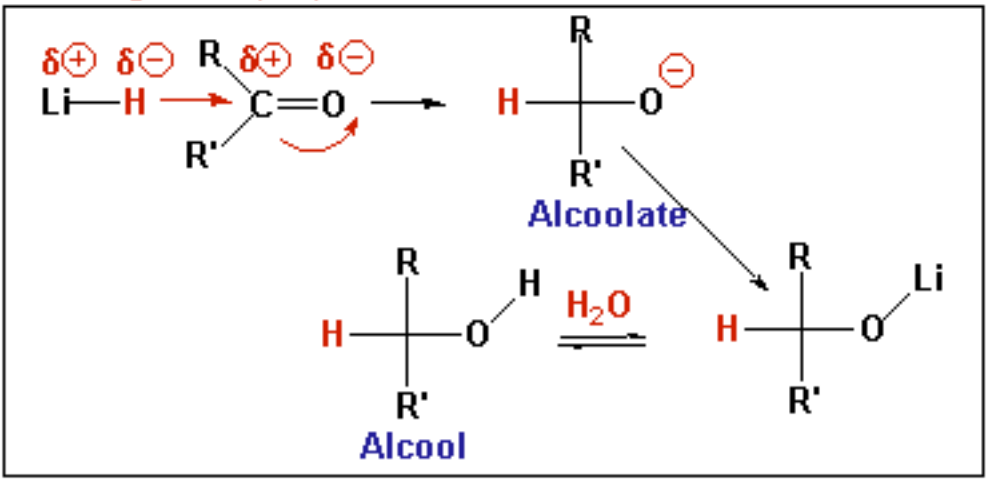
Exemple: hydrogénation sélective de cyclohexènone:



Addition ionique:

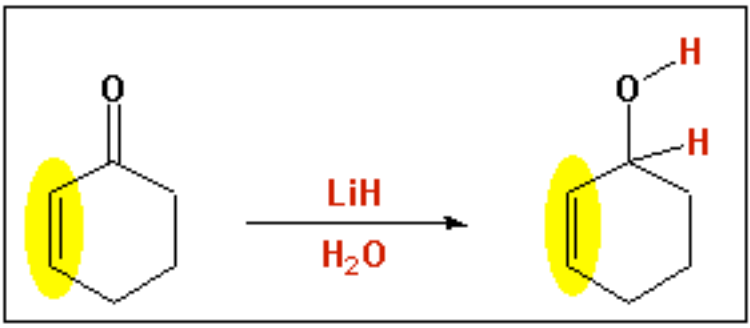


Addition d'hydrure (MH):

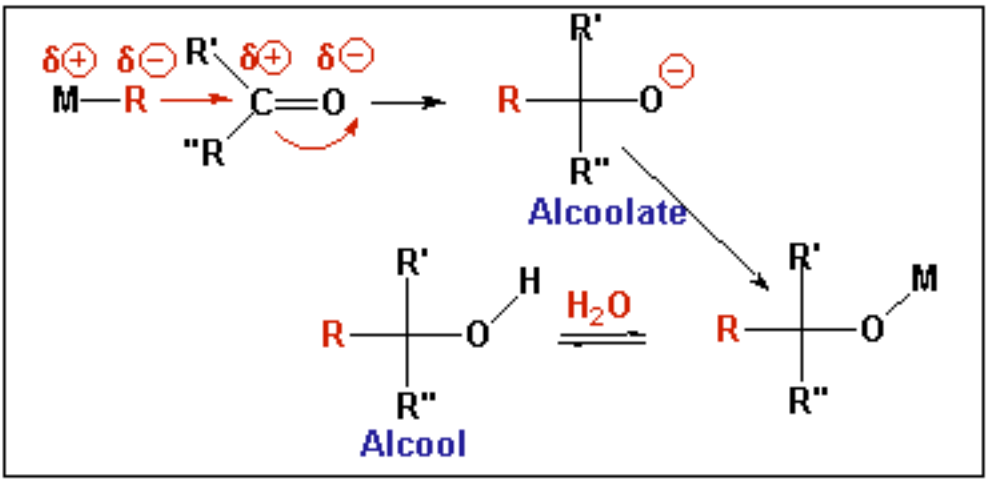


Aldéhydes et cétones

Remarque: un aldéhyde conduit à un alcool primaire tandis que une cétone donne un alcool secondaire.
Formellement le bilan de cette réaction est identique à celui d'une réaction d'hydrogénation. Cependant, cette réaction qui engage un hydrure (H^-) est plus aisée à réaliser.
D'autre part, l'addition d'hydrure ne touche pas à la liaison C=C et par conséquent on peut mener une réaction sélective sur la double liaison C=O.

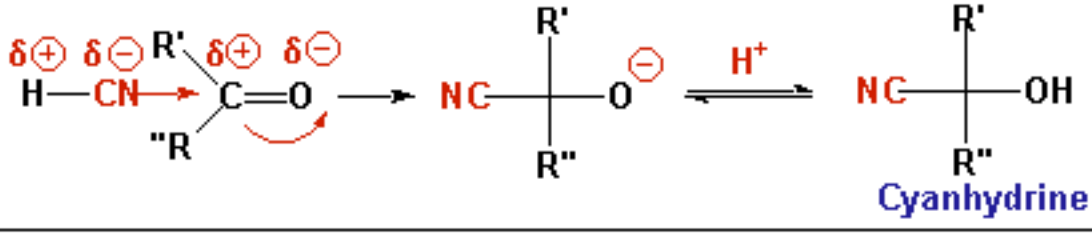


Addition d'organométalliques (RM): RLi ou RMgX
Un organolithien ou organomagnésien, à cause de la différence d'électronégativité entre le carbone et le métal ($E_nM << E_nC$) est donneur d'un groupe alkyle (R) très fortement nucléophile.

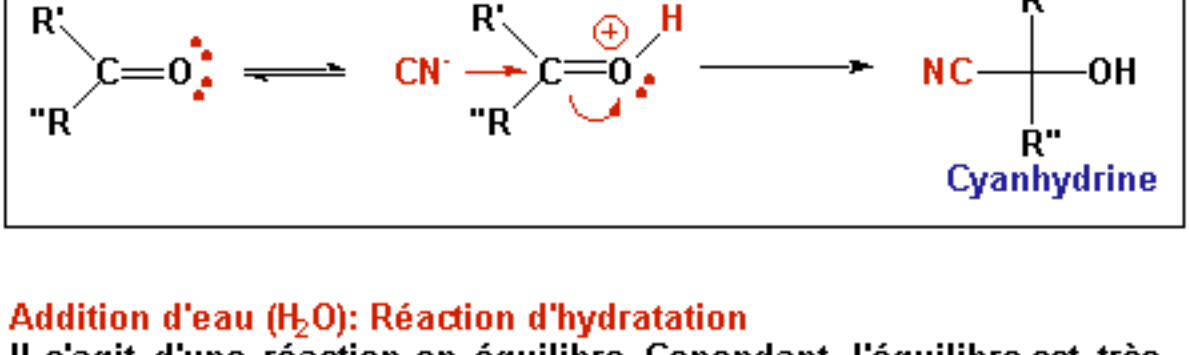


Remarque: Alors qu'un aldéhyde donne un alcool secondaire, une cétone conduit à un alcool tertiaire.

Addition de cyanure d'hydrogène (HCN):

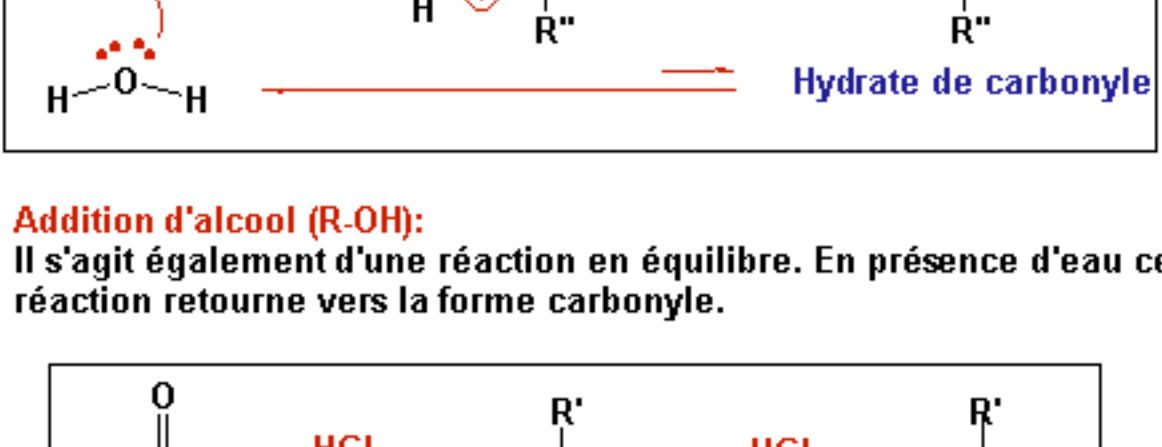


Remarque: pour cette réaction, on peut également proposer une catalyse acide



Addition d'eau (H_2O): Réaction d'hydratation

Il s'agit d'une réaction en équilibre. Cependant, l'équilibre est très largement déplacé vers la forme carbonyle (aldéhyde ou cétone). Le cas du formaldéhyde est une exception. En effet, le formaldéhyde ($H_2C=O$) dans l'eau conduit à l'hydrate de formaldéhyde appelé formol ($H_2C(OH)_2$).

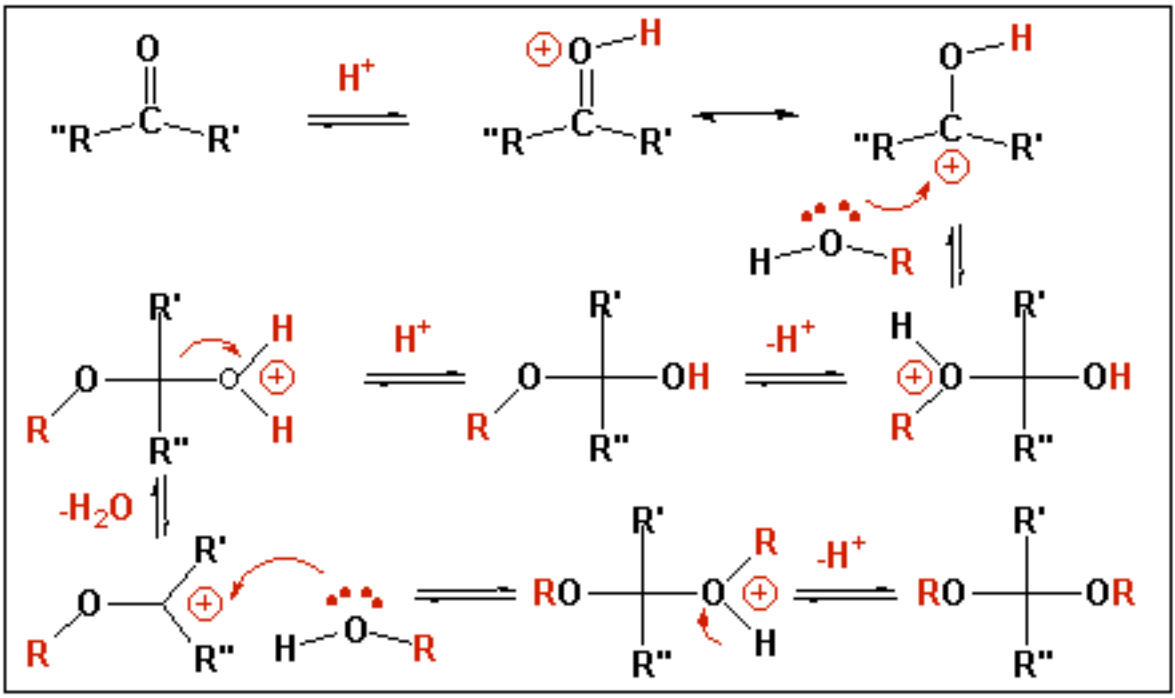


Addition d'alcool (R-OH):

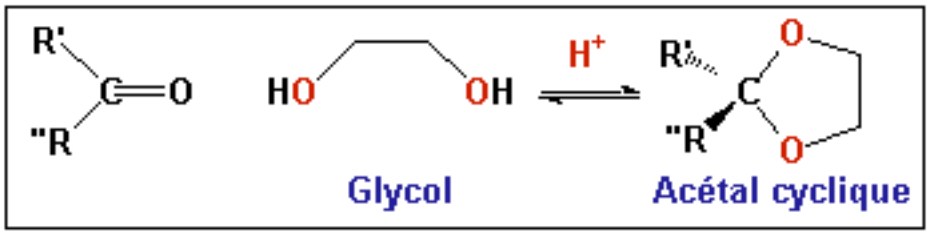
Il s'agit également d'une réaction en équilibre. En présence d'eau cet réaction retourne vers la forme carbonyle.

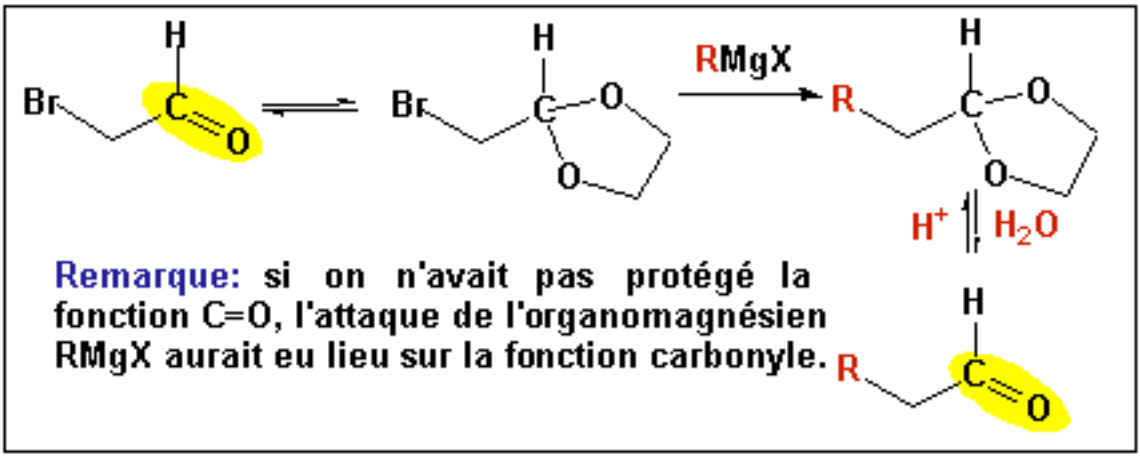
Remarque: Cette réaction doit être catalysé par un acide protonique. En effet, un alcool est faiblement nucléophile, pour que la réaction a lieu, on active la fonction carbonyle (on la rend plus électrophile).

Mécanisme: Catalyse acide



Remarque: La formation d'acétal est une façon de protéger (masquer la réactivité) de la fonction carbonyle.
Au lieu d'utiliser deux équivalents d'alcool, on utilise un équivalent d'un diol, en particulier le glycol qui conduit à la formation d'un acéta cyclique stable en milieu neutre ou basique mais instable en milieu acide (par conséquent, on peut retourner à la forme carbonyle de départ par un traitement en milieu acide aqueux).

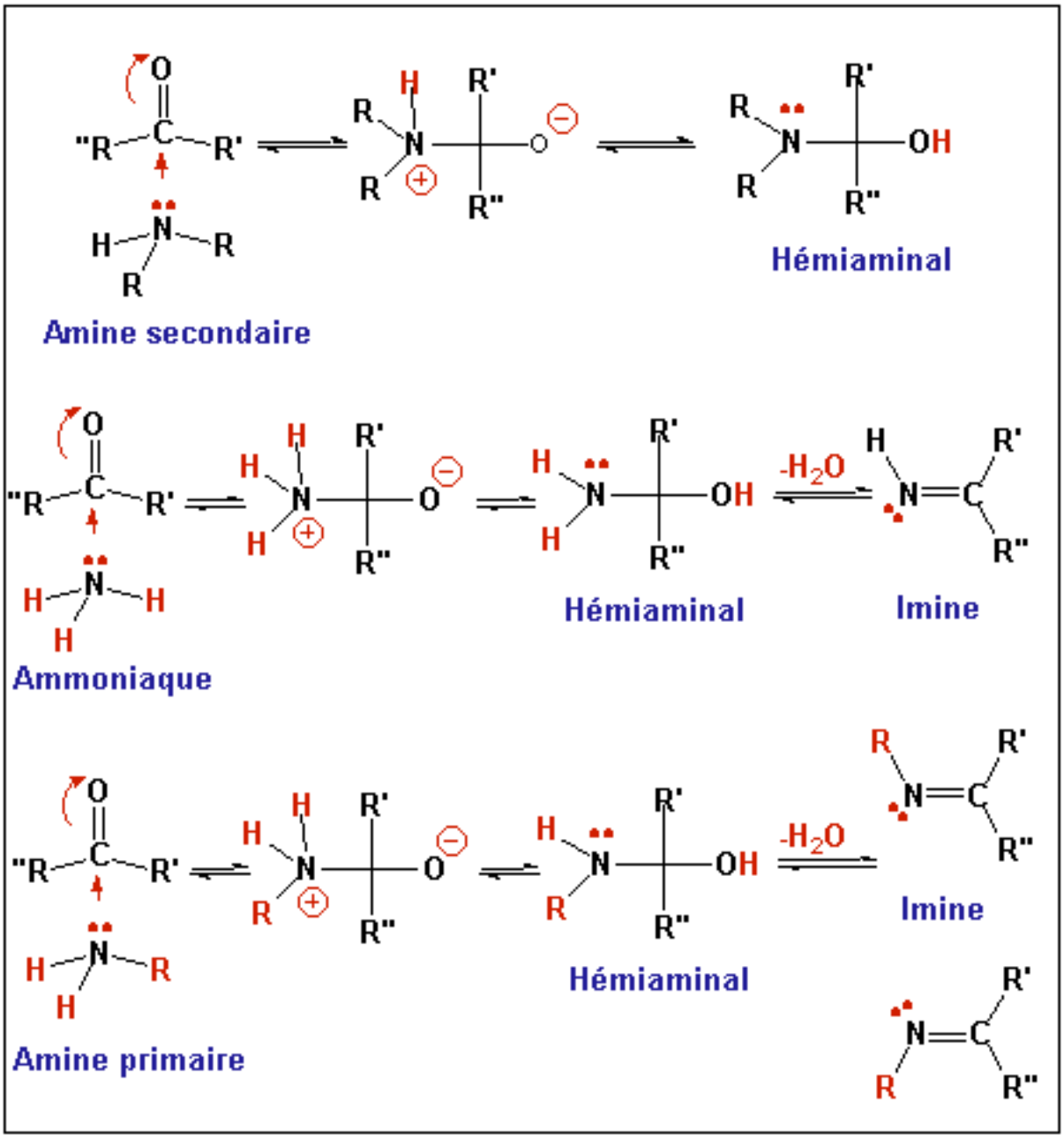




Remarque: si on n'avait pas protégé la fonction C=O, l'attaque de l'organomagnésien RMgX aurait eu lieu sur la fonction carbonyle.

Aldéhydes et cétones

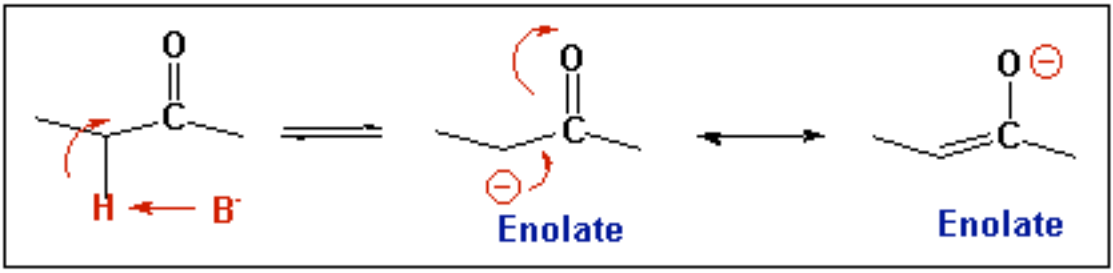
Addition d'amine:



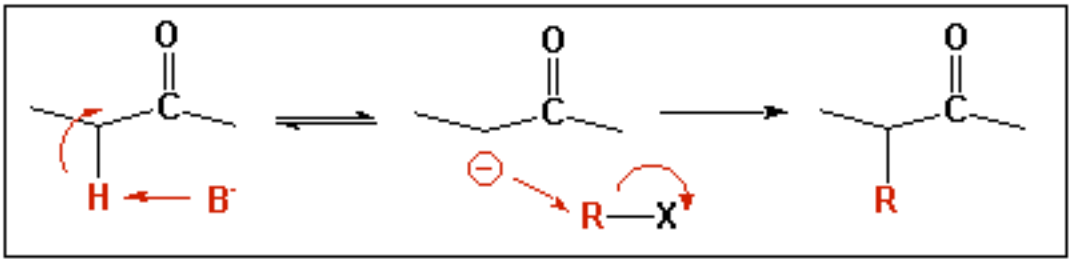
Remarque: Lorsque la fonction carbonyle (C=O) est traitée par l'ammoniaque (NH_3) ou par une amine primaire (RNH_2), il se forme une imine. Cependant cette réaction est en réalité un équilibre, pour le déplacer vers la forme imine (C=N), il faut éliminer l'eau.
D'autre part, la fonction imine (C=N) peut présenter deux isomères (E et Z).

Aldéhydes et cétones

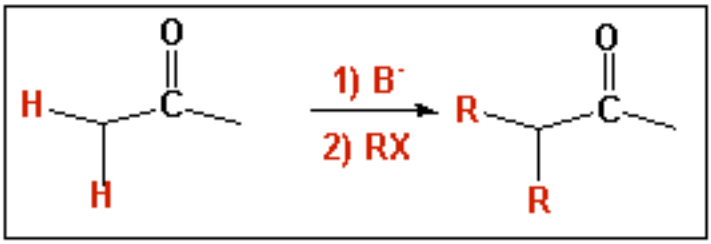
Labilité de l'hydrogène en α de la liaison C=O:



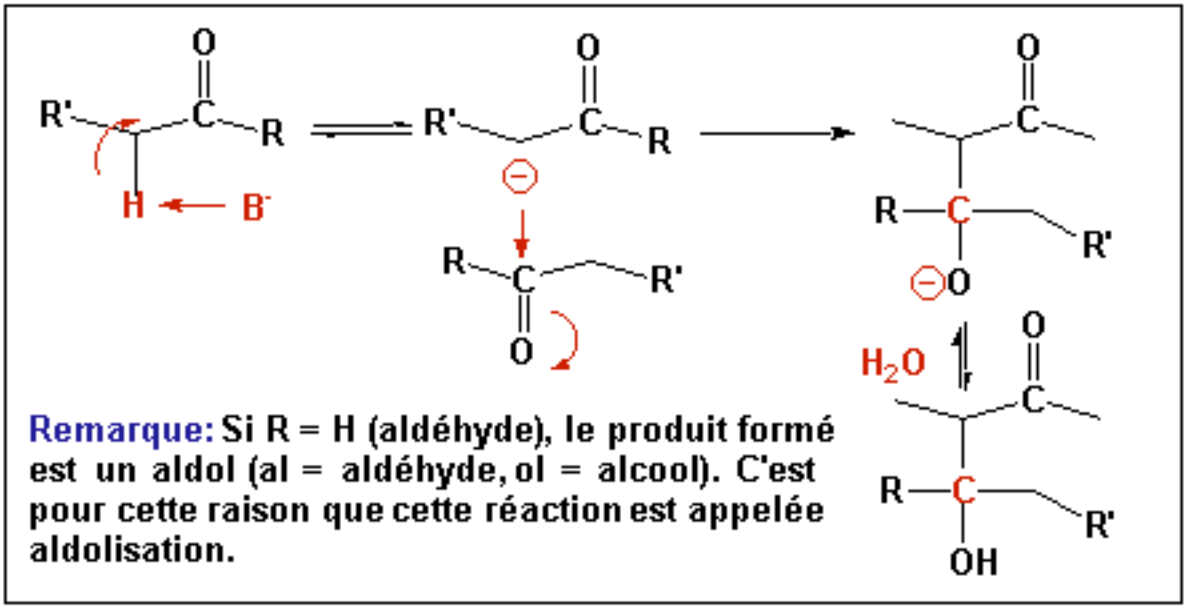
Alkylation:



Remarque: Si plusieurs hydrogènes sont présents en α de la liaison C=O, la réaction d'alkylation se poursuit et conduit à un mélange de produits.



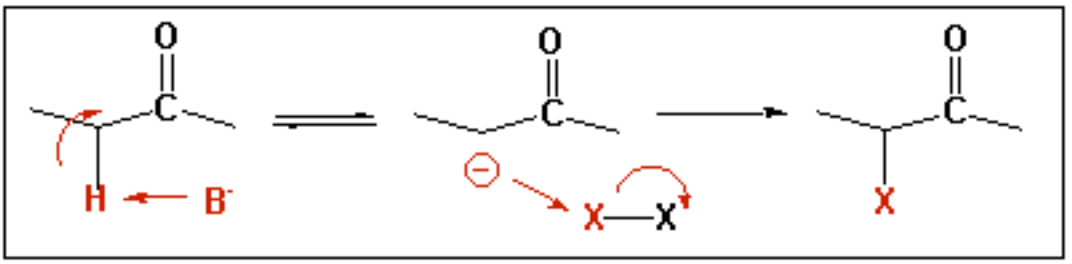
Aldolisation:



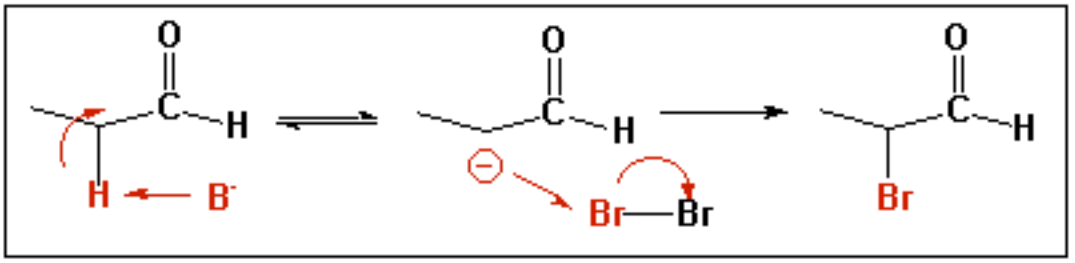
Remarque: Si R = H (aldéhyde), le produit formé est un aldol (al = aldéhyde, ol = alcool). C'est pour cette raison que cette réaction est appelée aldolisation.

Aldéhydes et cétones

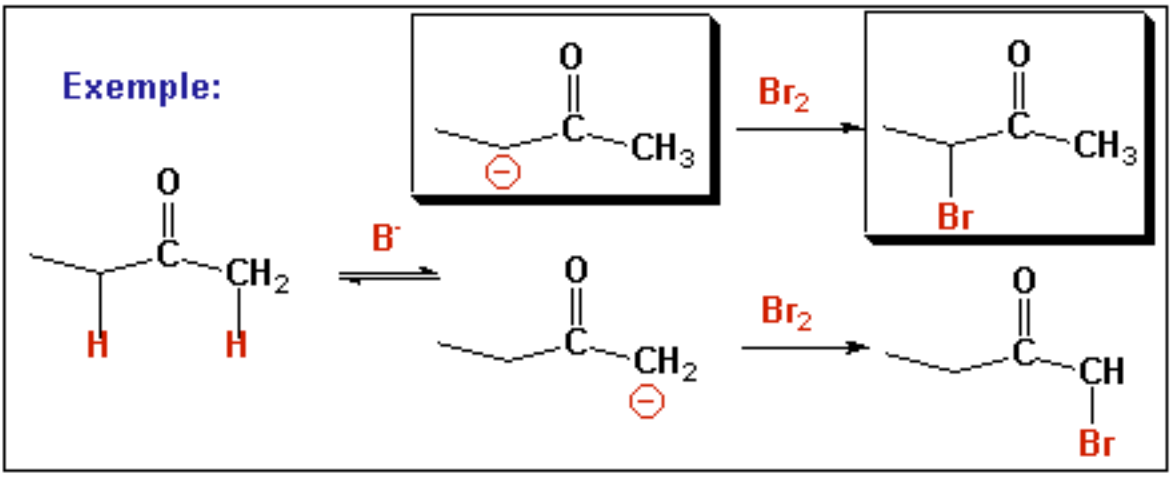
Halogénation:



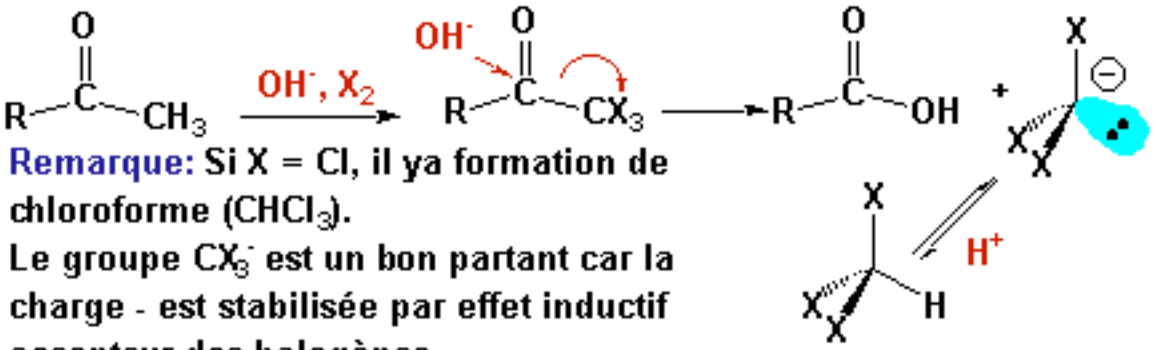
Exemple:



Remarque: Pour les cétones possédant des hydrogènes en α et α', l'halogénation se fait préferentiellement sur le carbone le moins substitué (stabilité de l'anion).



Réaction haloforme:



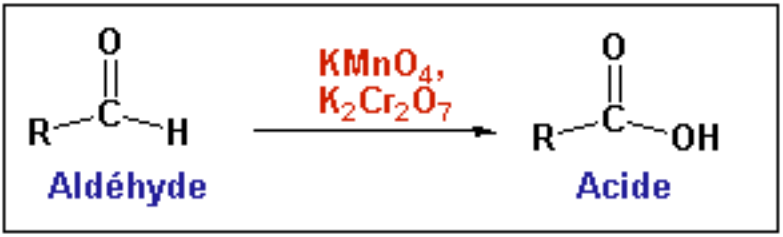
Remarque: Si X = Cl, il ya formation de chloroforme ($CHCl_3$).

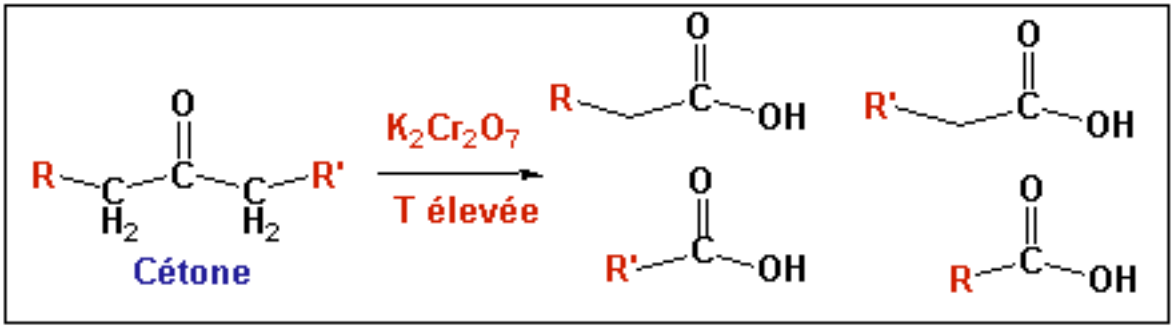
Le groupe CX_3^- est un bon partant car la charge - est stabilisée par effet inductif accepteur des halogènes.

Aldéhydes et cétones

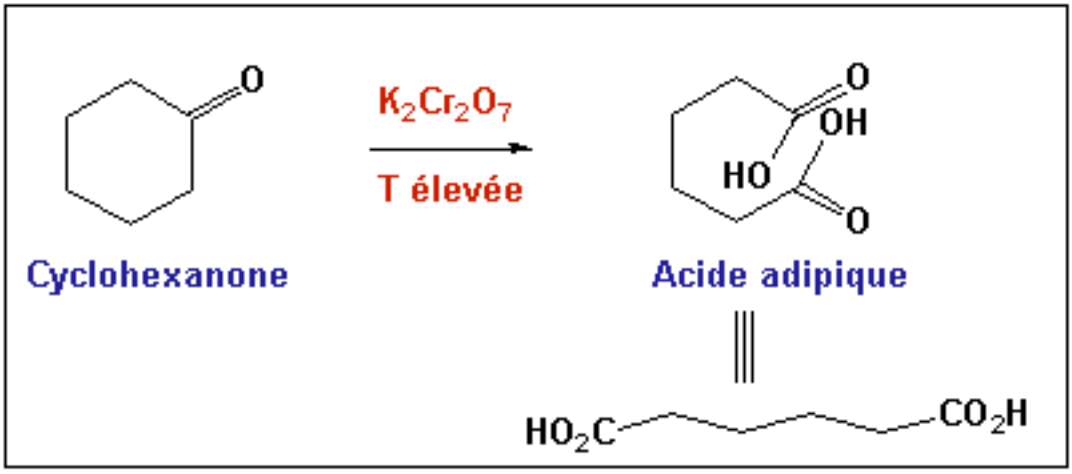
Oxydation:

Remarque: Il existe une différence énorme entre les cétones et aldéhydes. Alors que les aldéhydes s'oxydent facilement, les cétones sont difficile à oxyder.





Remarque: Pour les cétones en présence d'oxydants très forts et à haute température, il y a coupure de la liaison C-C=O. Il se forme u mélange de produits oxydés (des acides carboxyliques).

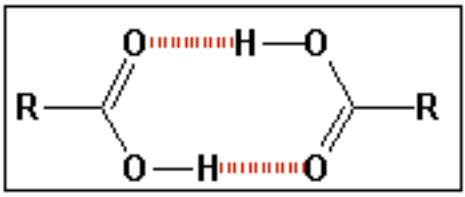


ACIDES CARBOXYLIQUES ET DÉRIVÉS

Formule: RCOOH (R = alkyle ou aryle)

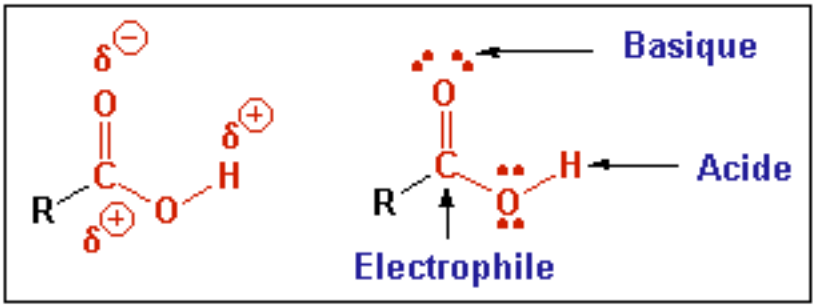
Caractèristiques physiques:

Dépendant de leur poids moléculaire, les acides carboxyliques peuve être liquides (par exemple l'acide acétique (CH_3COOH)) ou solides.
Pour les acides liquides, la température d'ébulition est très élevée (à cause de la formation de liaisons H).
De C1 à C4 les acides sont solubles dans l'eau (par établissement de liaisons H et par des interactions électrostatiques).
Particularité: for mation de dimère par liaisons hydrogène

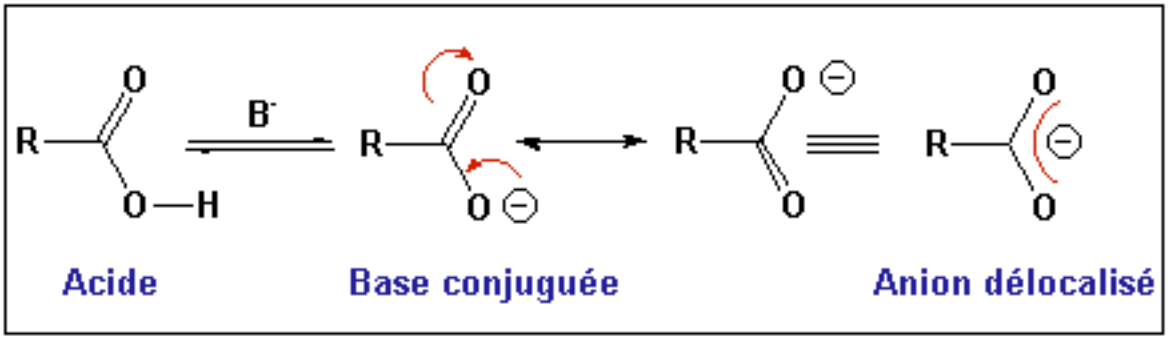


Réactivité:

La fonction acide peut être considérée comme une existence simultanée d'une fonction alcool (OH) très acide et d'une fonction carbonyle (C=O). La réactivité se traduit à la fois par l'existence de ces deux fonctions et par le fait que ces deux fonctions sont liées.

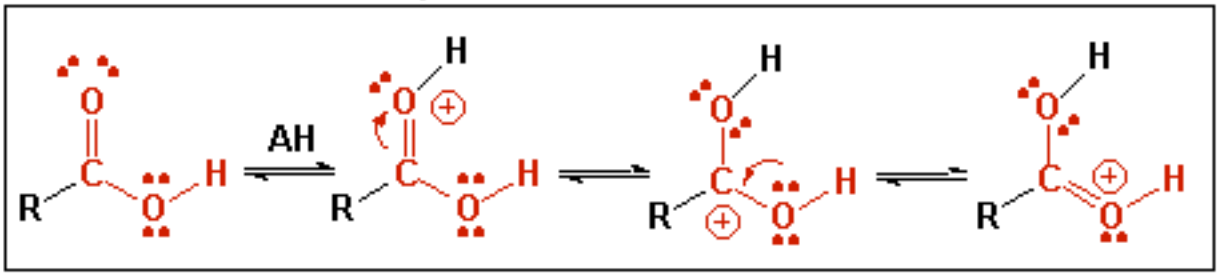


Acidité: pK_a 3-5 (acide moyennement fort). Par rapport à un alcool (R-OH), pK_a 16-18), le groupe hydroxyle OH d'un acide est très nettement plus acide. Ceci résulte de la stabilisation de la base conjuguée (COO^-) par resonance (mésomèrie).

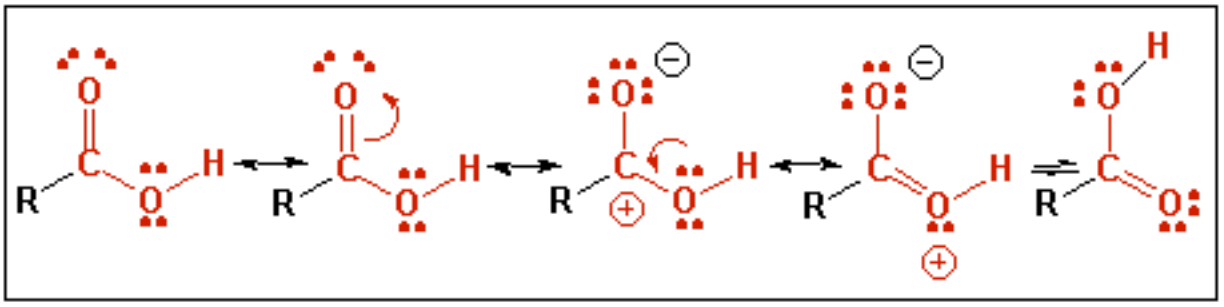


ACIDES CARBOXYLIQUES ET DÉRIVÉS

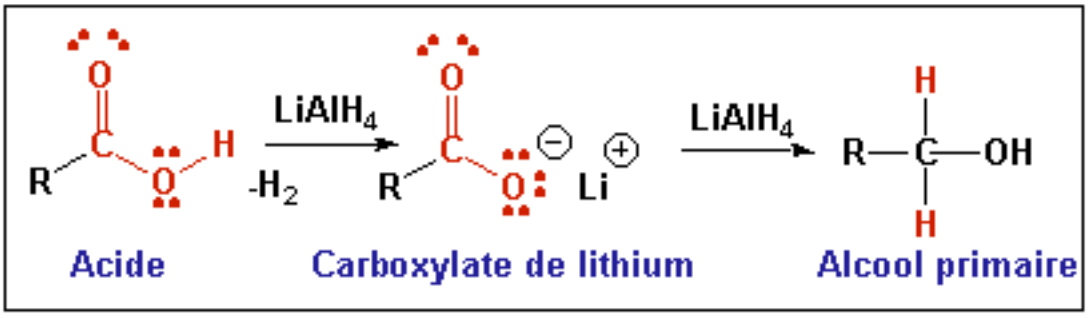
Basicité: Les acides carboxyliques sont faiblement basiques. La protonation se fait sur l'oxygène du carbonyle (C=O) car dans ce cas seulement il existe une possibilité de mésomèrie.



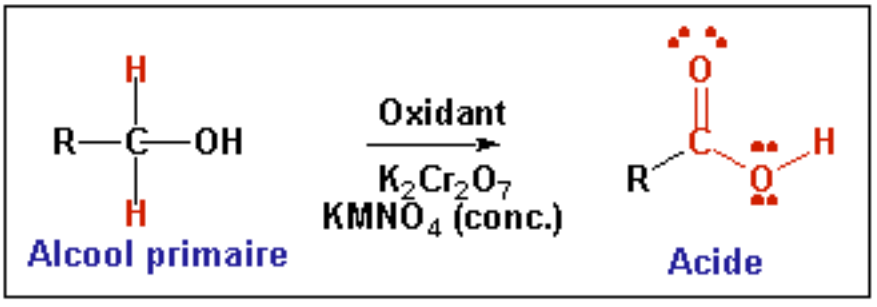
Remarque: Existence de prototropie



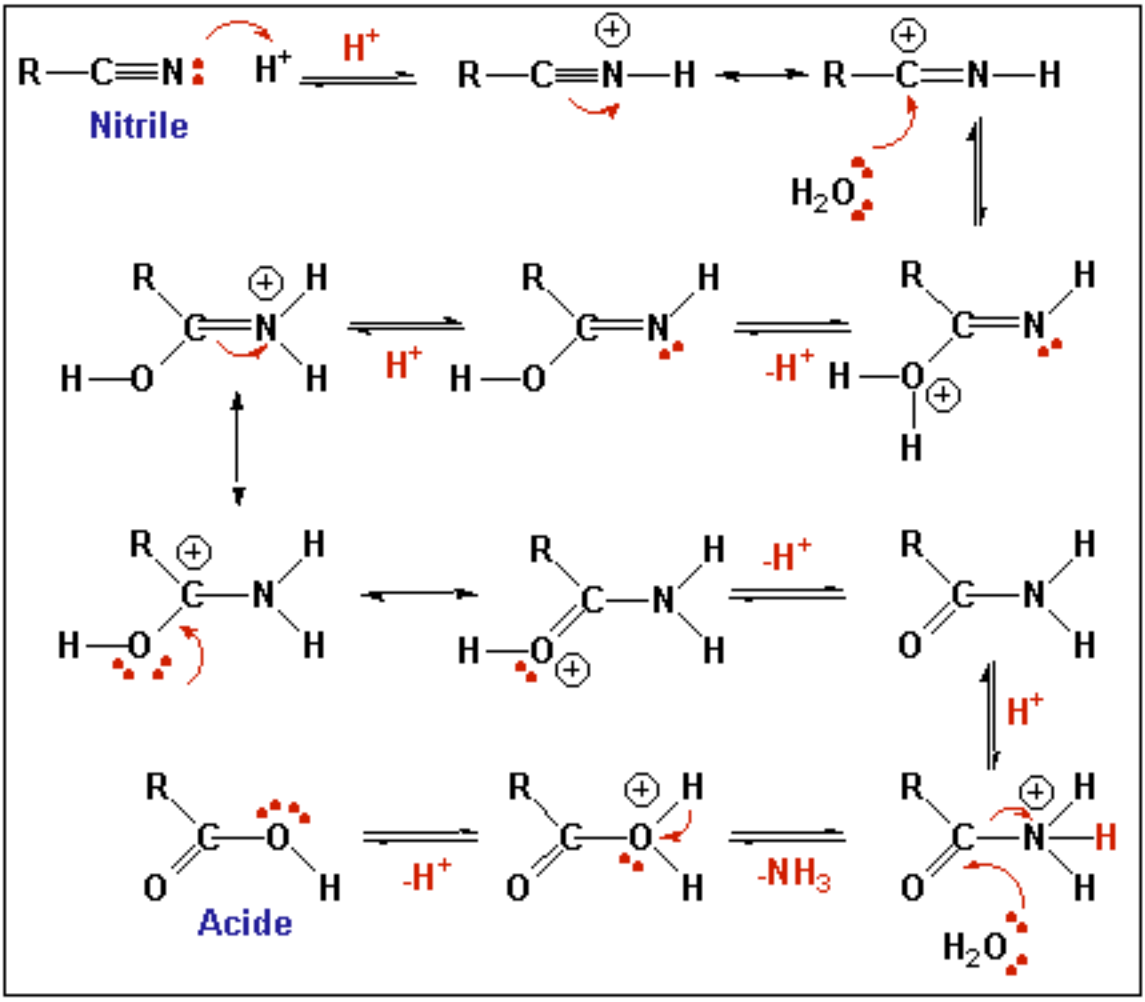
Réduction: A cause de l'existence d'un hydrogène acide, la première réaction (la plus rapide) avec un hydrure (par exemple $LiAlH_4$ (donneur de H^-)) est une réaction acido-basique avec la formation d'hydrogène (H_2), puis la réaction de réduction conduisant à l'alcool se fait.



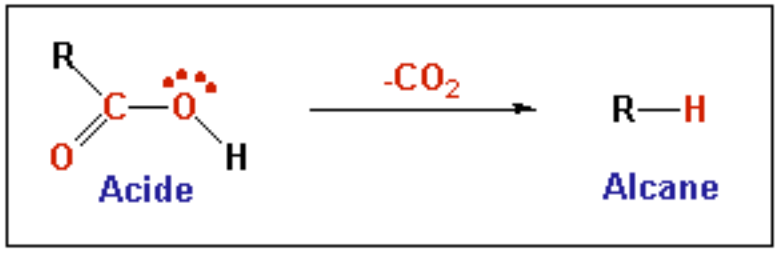
Remarque: La réaction inverse, l'oxydation d'un alcool conduit à la formation d'un acide crboxylique (méthode de préparation).



Remarque: On peut également préparer un acide carboxylique par l'hydrolyse acide de nitrile R-CN (méthode de préparation).



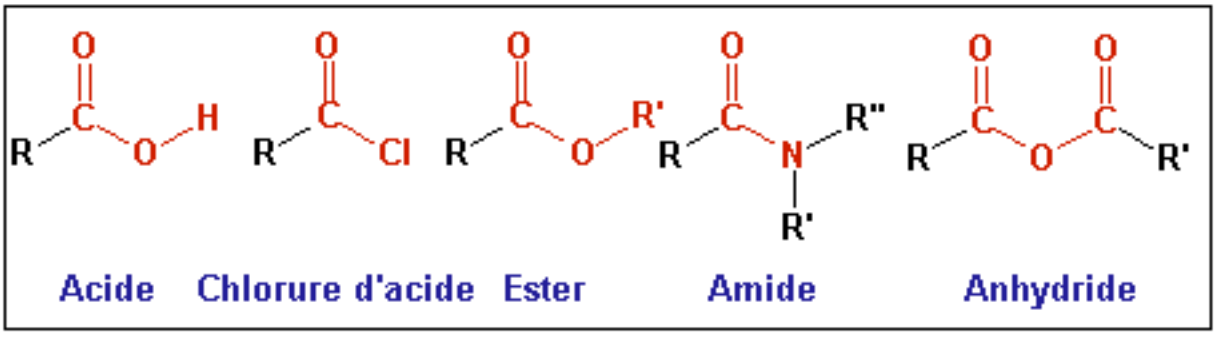
Décarboxylation: Les acides carboxyliques donnent des alcanes par décarboxylation (perte de CO_2) à haute température.



Remarque: Pour les mono acides aliphatiques (CH_3CO_2H), il faut chauffer à 700 °C!

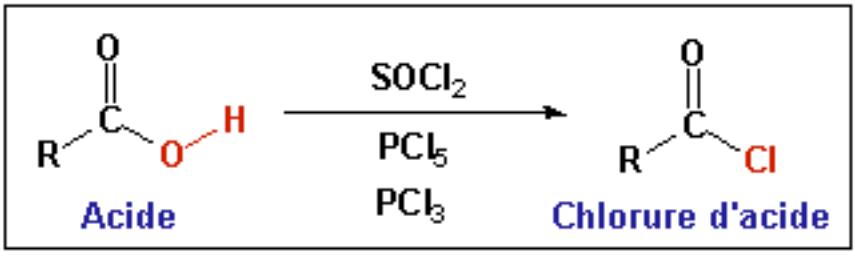
ACIDES CARBOXYLIQUES ET DÉRIVÉS

Les dérivés:

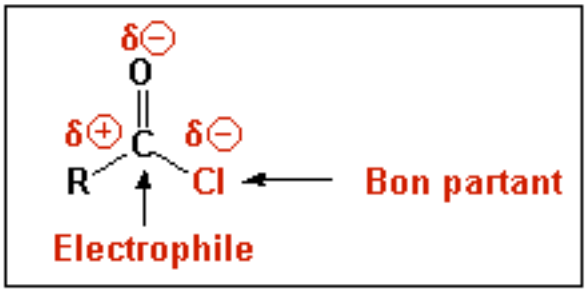


Chlorure d'acide se comporte comme une forme activée d'acide. Composé très réactif (centre C=O fortement électrophile). Réagit avec l'eau (hydrolyse) pour donner l'acide correspondant. Il faut par conséquent travailler en milieu anhydre.

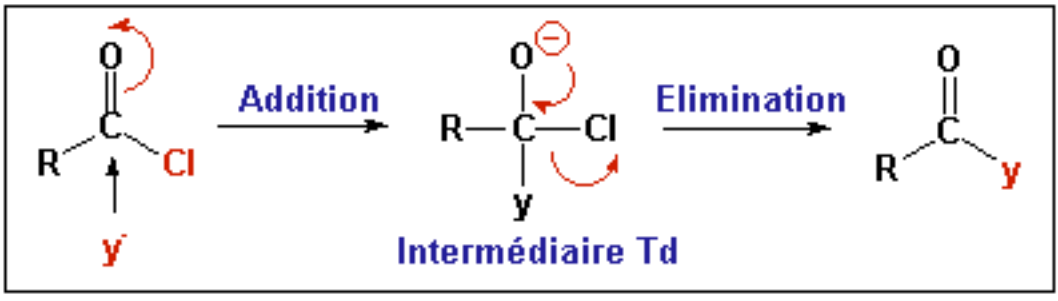
Préparation:



Réactivité:

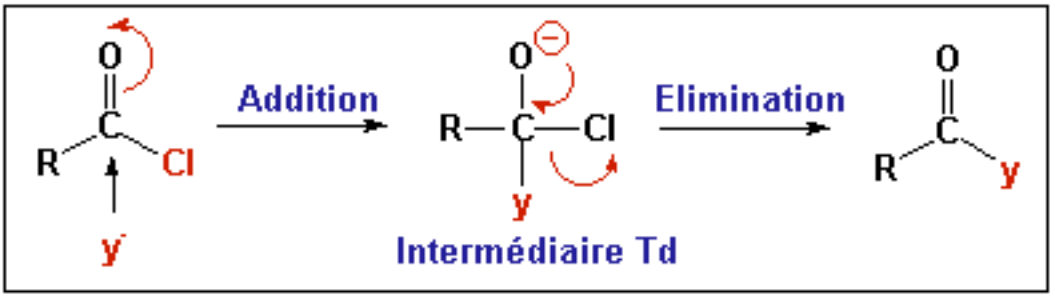


Mécanisme général: Addition/Elimination



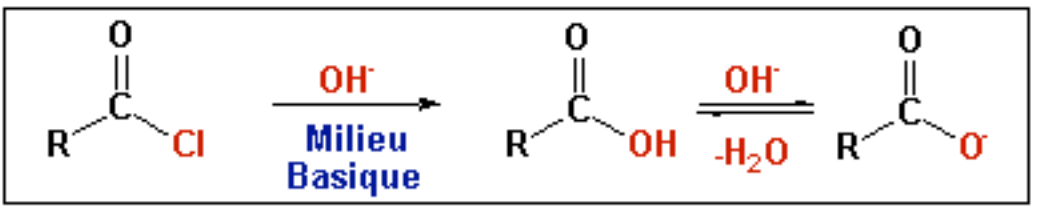
ACIDES CARBOXYLIQUES ET DÉRIVÉS

Mécanisme général: Addition/Elimination

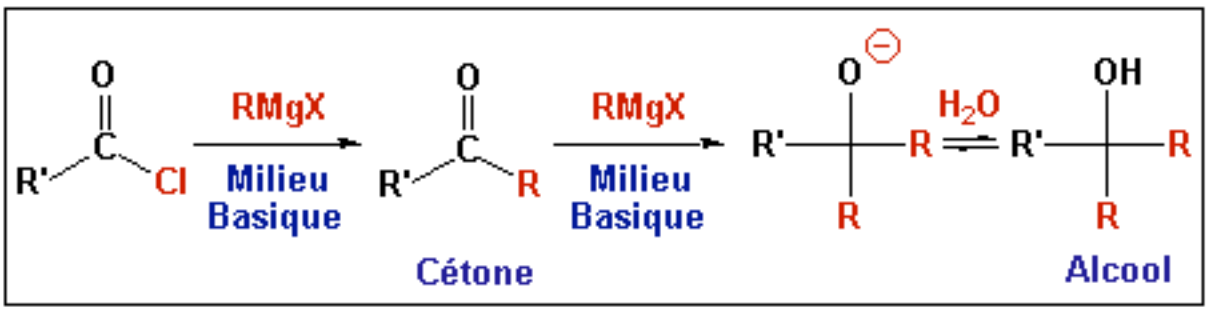


Nucléophiles anioniques:

*OH^-

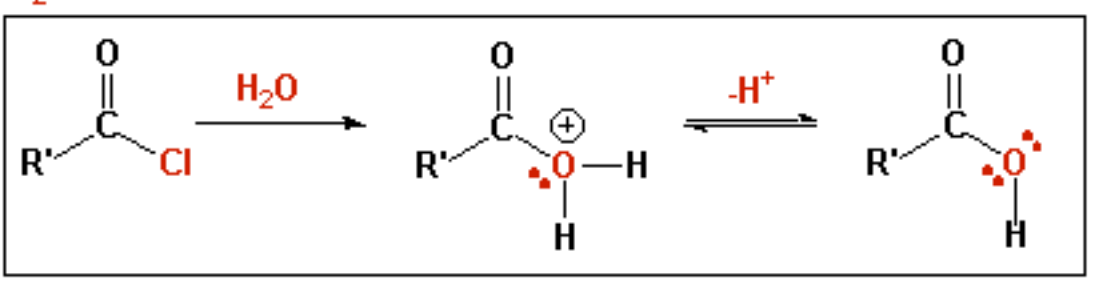


*R-MgX (organomagnésien) donneur de ^-R

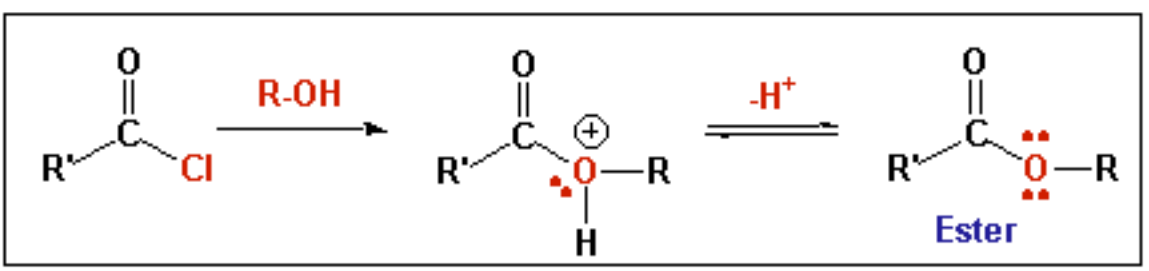


Nucléophiles Neutres:

*H_2O

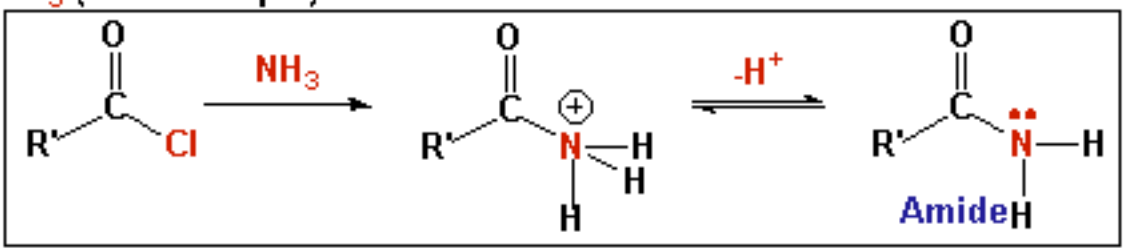


*R-OH (Alcool)

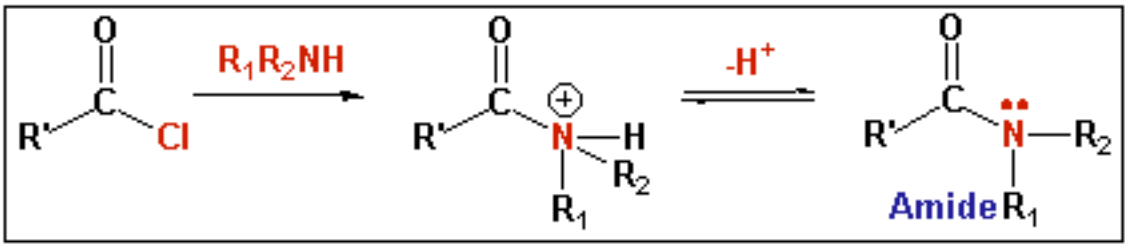


Nucléophiles Neutres:

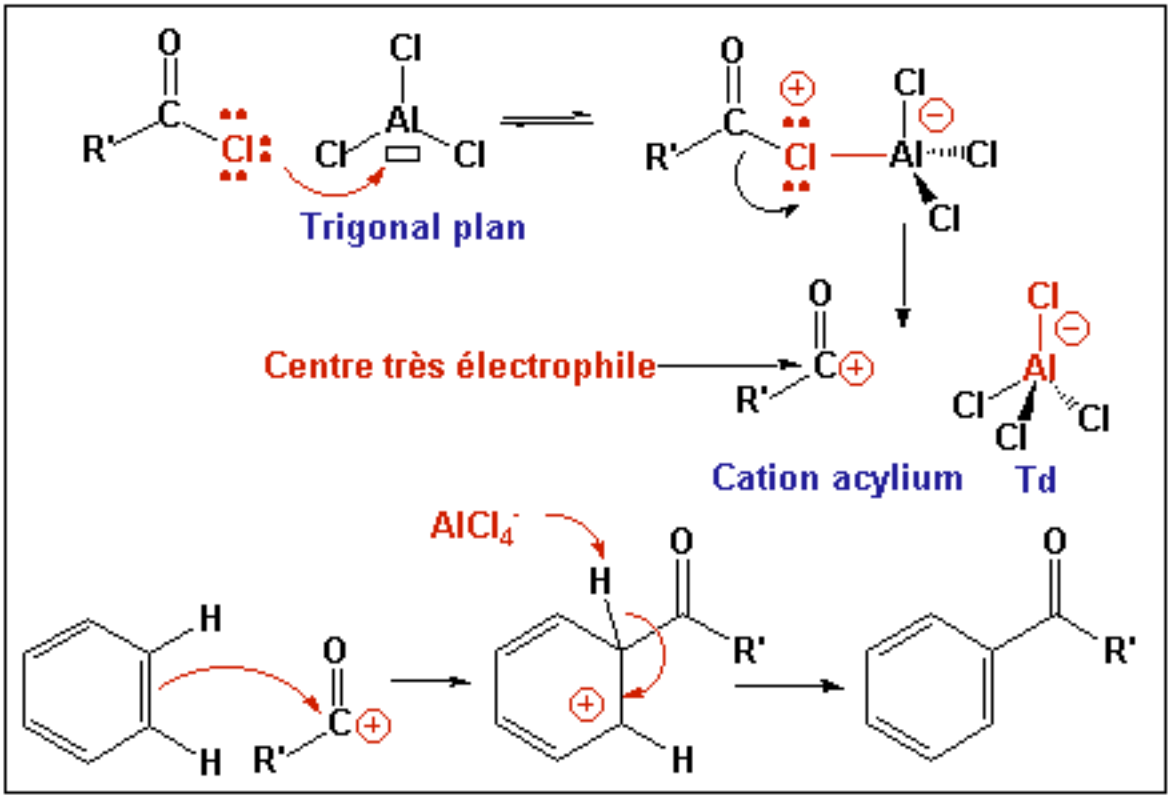
* NH_3 (Ammoniaque)



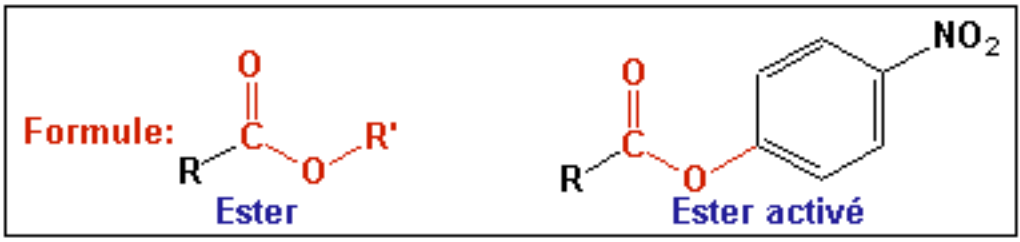
* R_1R_2NH (Amine primaire ou secondaire)

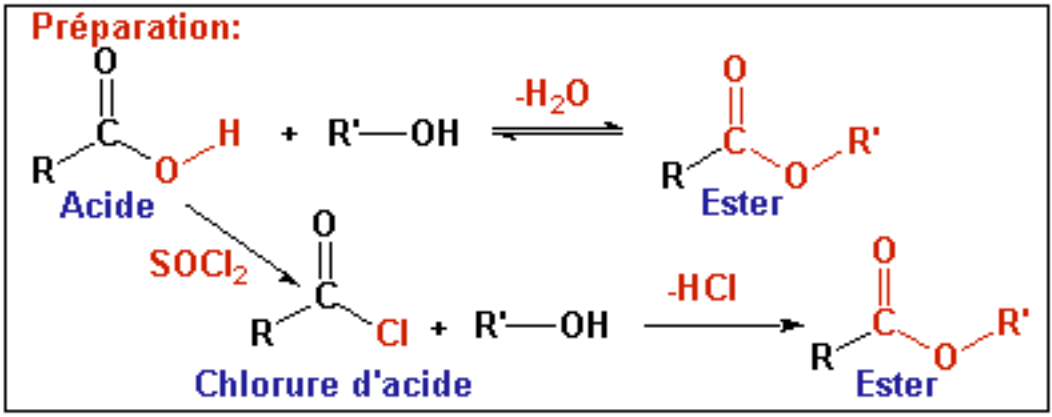


* **Doublet π:** (Acylation de Friedel et Craft) Le chlorure d'acide n'est pas suffisament électrophile et le noyau aromatique n'est pas assez nucléophile (à cause de la conjuguaison aromatique) pour que cette réaction se fasse sans catalyseur. On utilise un acide de Lewis ($AlCl_3$) pour activer le cholorure d'acide.

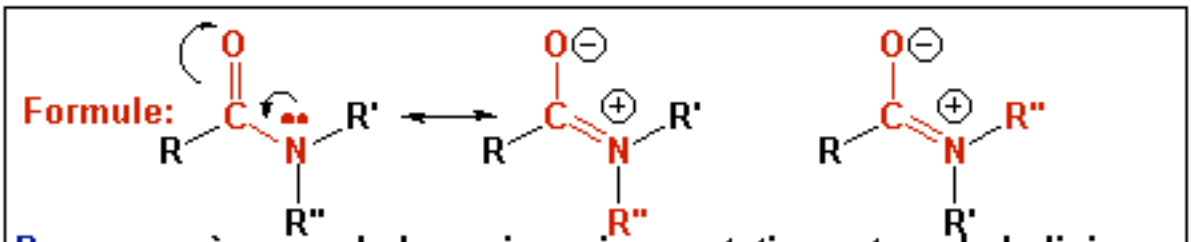


Ester: A part les esters activés, habituellementune fonction ester est peu réactive. Les esters se forment soit à partir d'un acide en présence d'un alcool (réaction réversible qui génère de l'eau), soit par action d'u alcool (ou alcoolate) sur un chlorure d'acide.

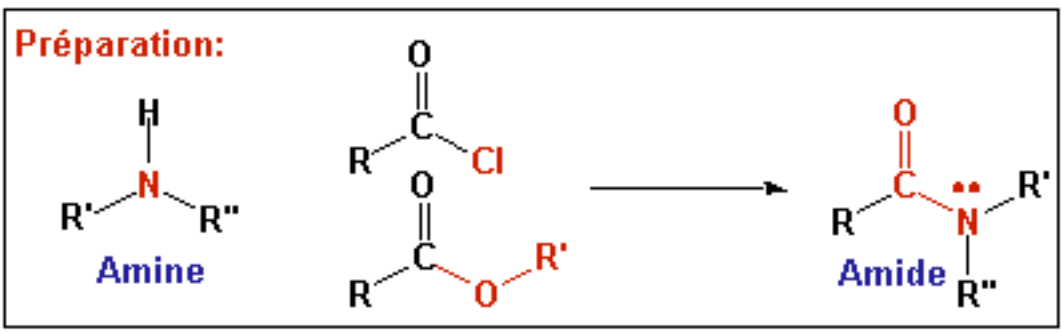




Amide: La fonction amide constitue la jonction peptidique (réaction entre un aminoacide C-terminal et un aminoacide N-terminal). La fonction amide est plane à cause de la conjuguaison. Pour cette même raison l'azote de la fonction amide est nettement moins basique que l'azote d'une fonction amine. La fonction amide peut à la fois donner une liaison H (lorsqu'il existe un H sur l'azote) et recevoir une liaison H



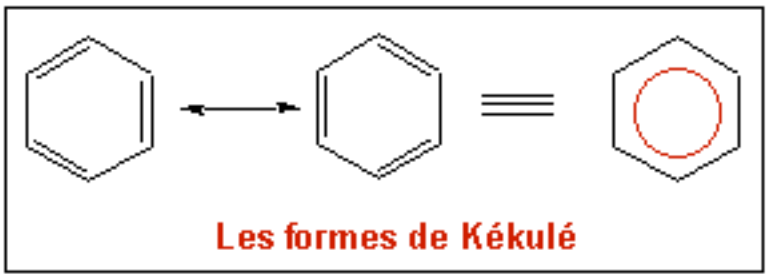
Remarque: à cause de la conjuguaison, rotation autour de la liaison C-N est contrainte. Par conséquent deux isomères (cis et trans) peuvent se former.



Les Arènes

Le cycle bénzénique:

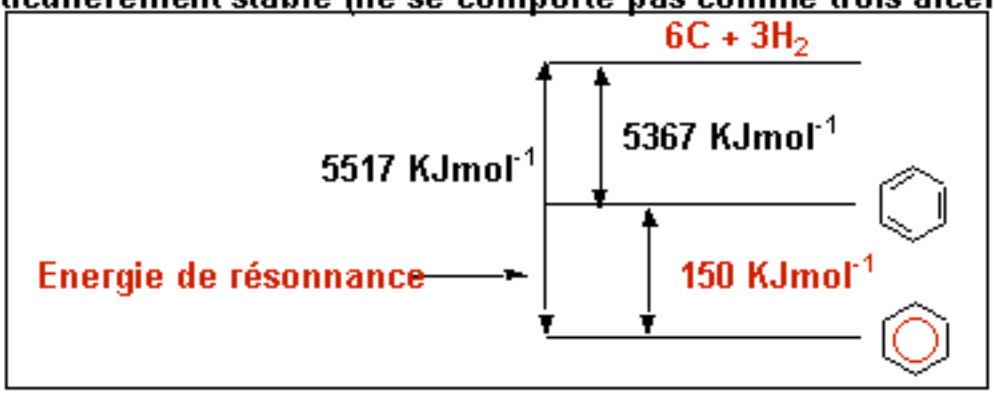
Remarque: Les arènes contiennent au moins un cycle aromatique.



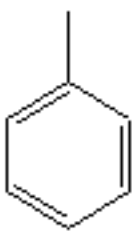
Les formes de Kékulé

Remarque: Les six liaisons C-C ne sont ni simples (1.54 Å) ni doubles (1.35 Å) mais du point de vue de la distance intermédiaires(1.46 Å) et toutes identiques. Le benzène est un hexagone parfait.

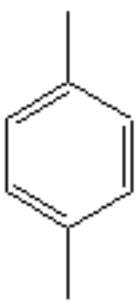
A cause de l'énergie de résonance, le noyau benzénique est particulièrement stable (ne se comporte pas comme trois alcènes).



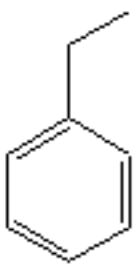
Exemples d'arènes:



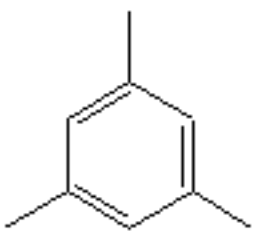
Toluène



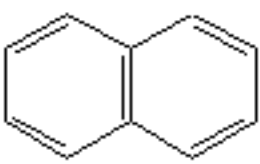
p-Xylène



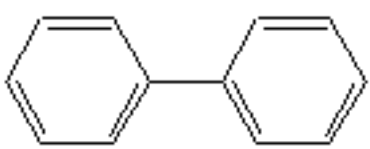
Anisol



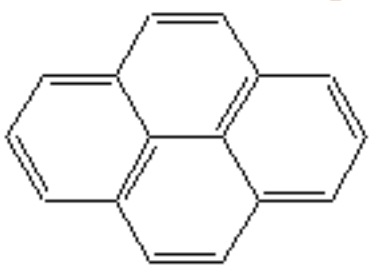
Mesétylène



Naphtalène



Biphényl



Pyrène

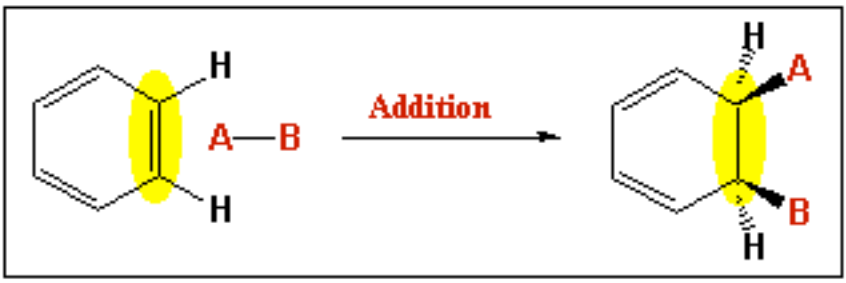
Les Arènes

Caractères physiques:

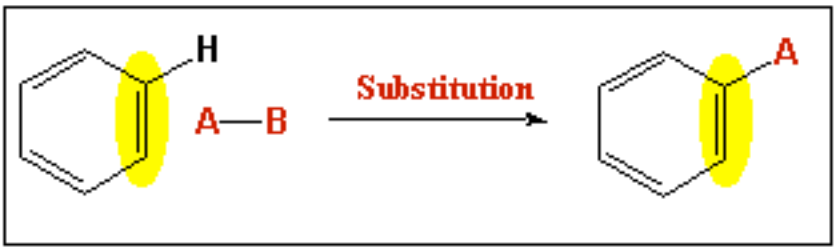
Le terme aromatique vient de l'arome (parfum), historiquement on a isolé des composés avec une forte odoration.
Dépendant de leur poids moléculaires, les arènes peuvent être liquides (benzène, toluène, anisol, xylène etc...) ou solides (naphtalène, phénanthrène, pyrène etc.).
Insolubles dans l'eau, bon solvant organique (aprotique, peu polaire).

Réactivité:

Les trois liaisons C=C ne sont pas localisées mais délocalisées sur l'ensemble de la molécule (aromaticité). Cette délocalisation conduit à une stabilité du système (énergie de résonance) et confère à cette classe de molécules une réactivité relativement faible. Toute réaction qui détruit l'aromaticité est défavorable. Par conséquent, il sera difficile de réaliser des réactions d'addition (perte d'au moins une double liaison)



Par contre une réaction de substitution est nettement plus aisée à mettre en place car on ne perd pas la conjuguaison (aromaticité).



A cause de la forte densité électronique au niveau du noyau benzénique, le substituant doit être électrophile. C'est pour cette raison que l'on qualifie cette réaction de substitution aromatique électrophile.

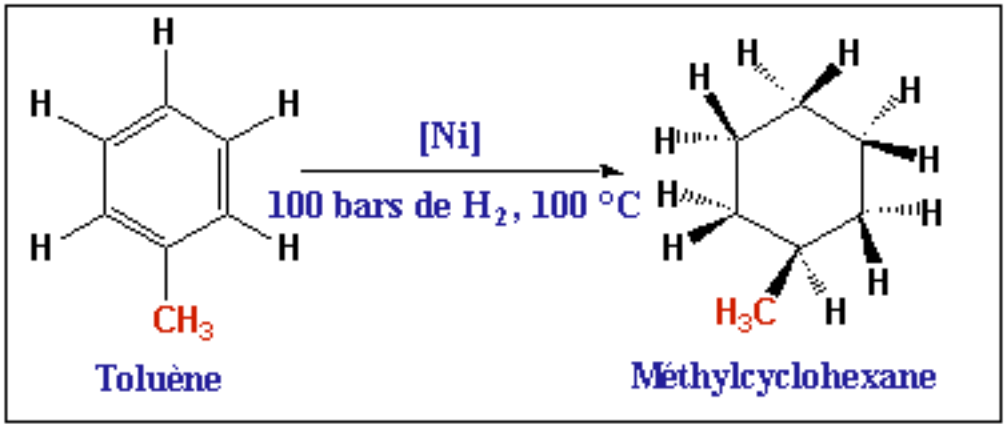
Remarque: Les arènes ne se comportent pas comme les alcènes. Ils sont moins réactifs. L'oxydation des arènes est difficile à faire.

Les Arènes

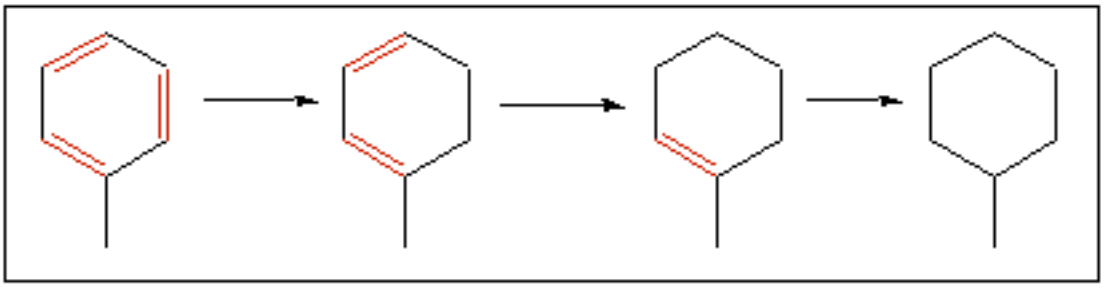
Réactions d'addition:

*Hydrogénation:

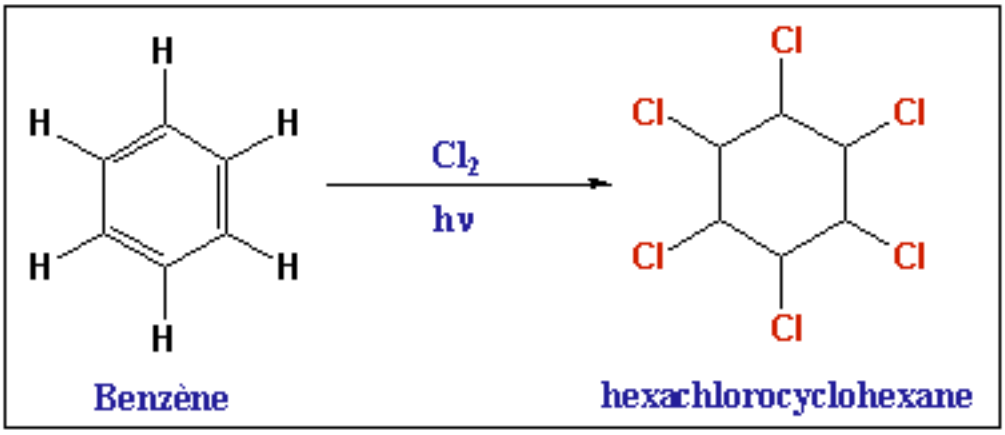
Seulement en présence de catalyseurs efficaces, sous pression élevée d'hydrogène et à haute température, les arènes sont hydrogénés.



Remarque: la réaction ne s'arrête pas aux intermédiaires partiellement hydrogénés car dans les conditions utilisées, ces produits sont plus facile à hydrogéner que l'aromatique de départ



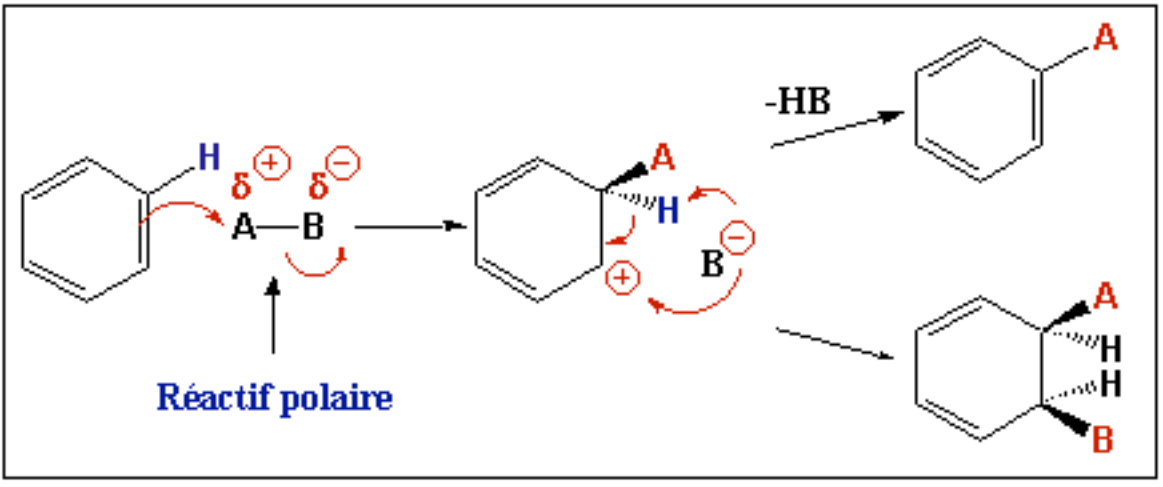
*Halogénation:



Les Arènes

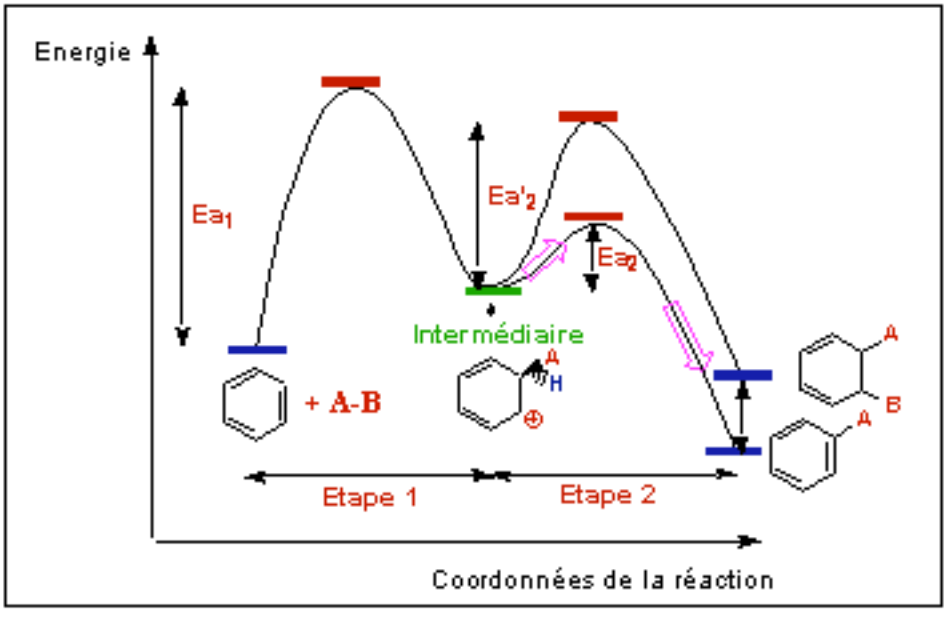
Réactions de substitution (S_{AE}):

$$ArH + A\text{-}B \longrightarrow Ar\text{-}A + HB$$



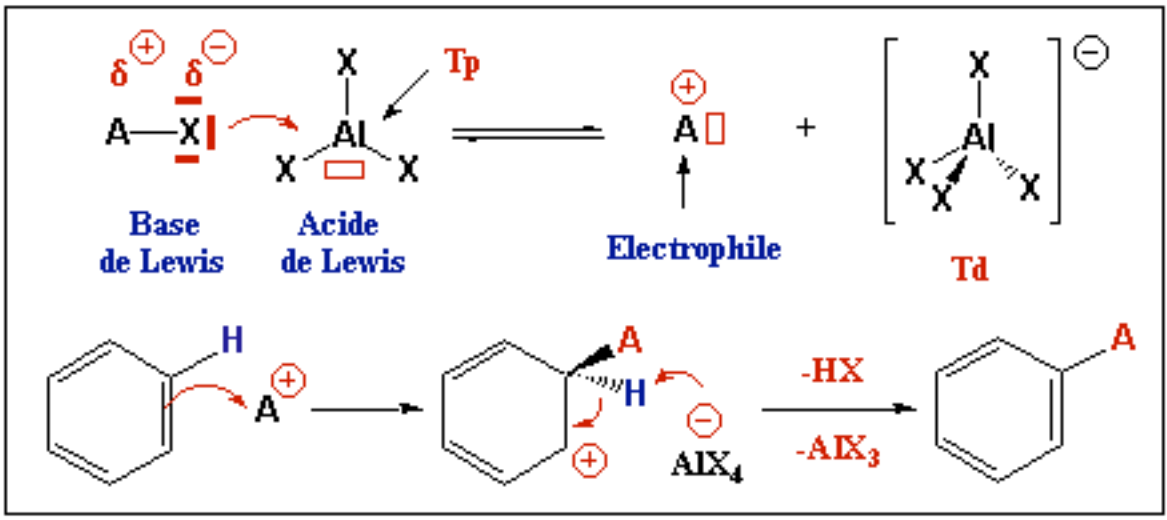
Remarque: la réaction d'addition est défavorisée car le produit d'addition n'est plus aromatique (perte d'une double liaison). L'énergie de résonance est ainsi perdue.

Cette réaction est sous contrôle cinétique car Ea2 <<Ea'2 (la deuxième étape élimination (élimination de H^+) conduisant à l'aromatisation) est plus rapide que l'addition de B- sur le carbocation.

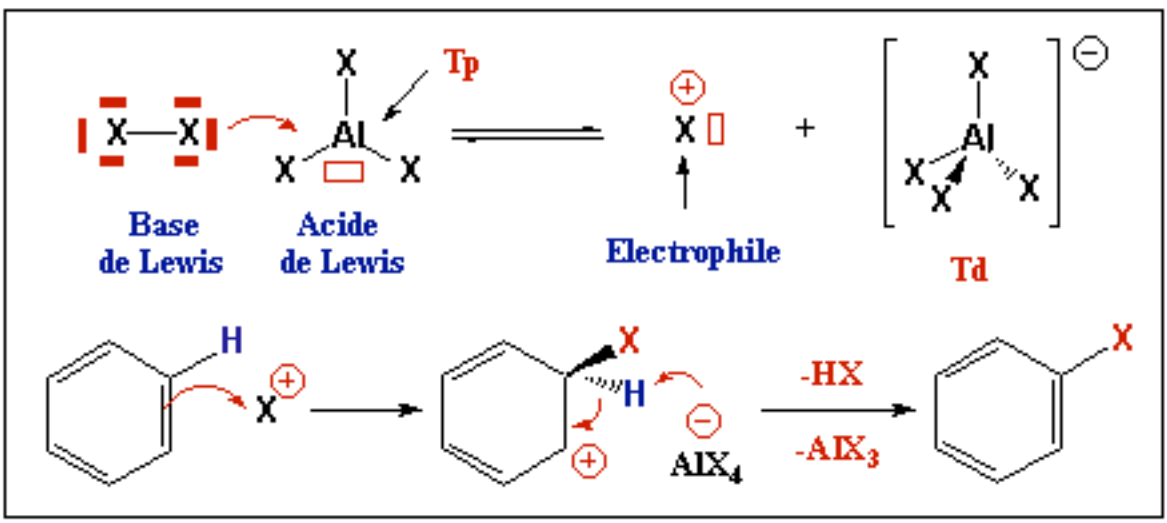


Les Arènes

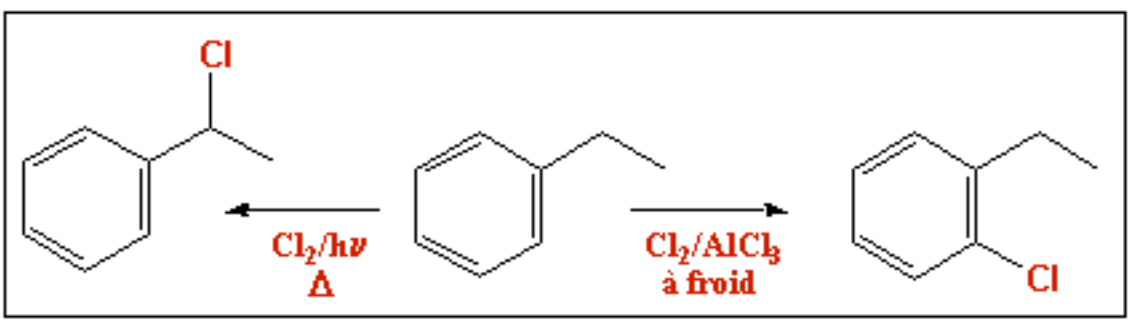
Remarque : A cause de la faible réactivité de l'arène (peu nucléophile à cause de la délocalisation), la réaction avec un réactif polaire A-B n' a pas lieu avec une vitesse acceptable. C'est pour cette raison que l'on utilise un catalyseur (acide de Lewis) pour activer l'électrophile.



*** Halogénation :**



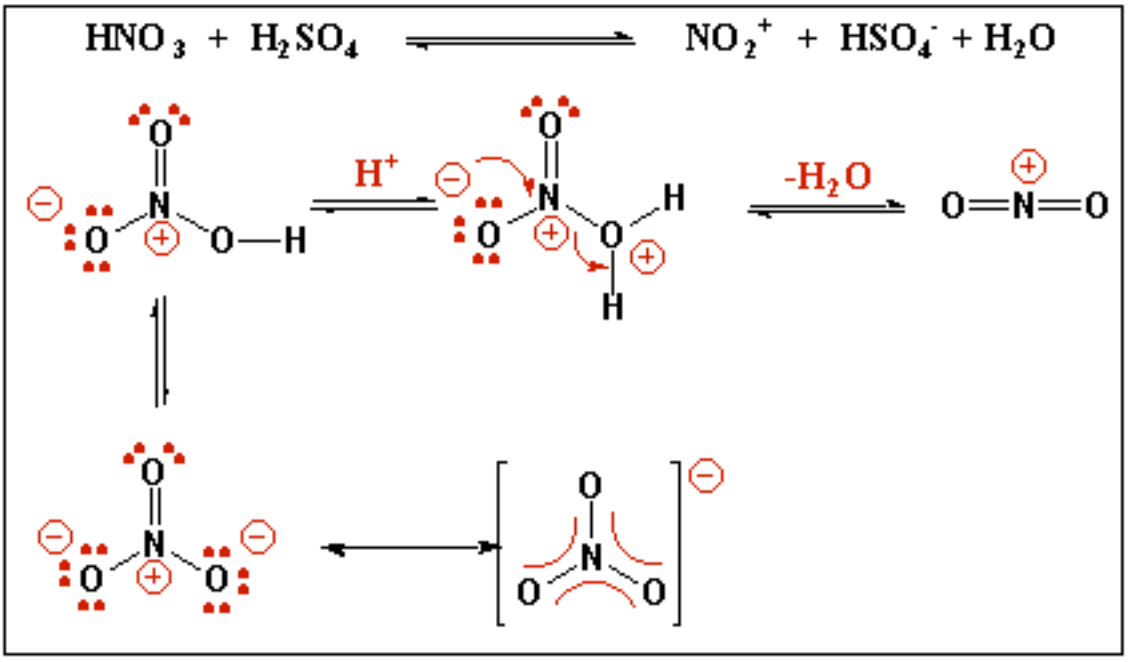
Remarque : Si l'arène comporte une chaîne latérale , suivant les conditions opératoires et réactifs utilisés, on peut orienter la réaction.



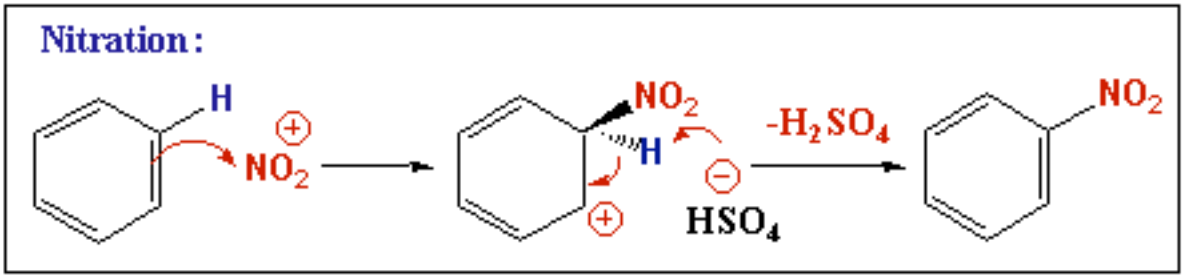
Les Arènes

* Nitration :

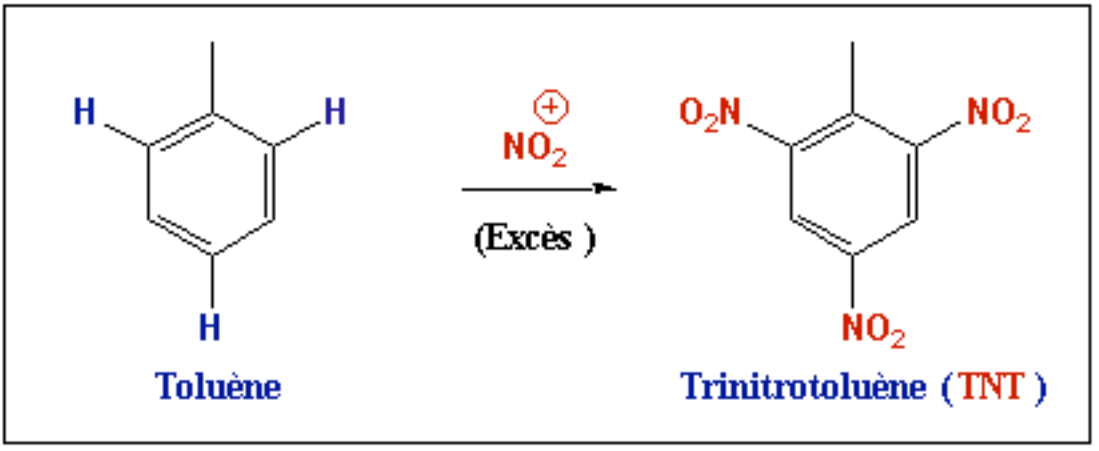
Activation de HNO_3 : L'acide nitrique n'est pas assez électrophile, on l'active en NO_2^+ (excellent électrophile) par déshydratation en milieu acide sulfurique.



Nitration :

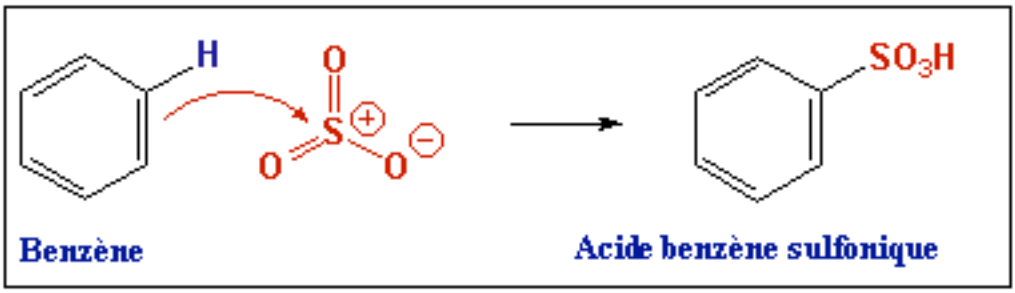


Remarque : Si on utilise un excès de NO_2^+, on forme des dérivés polynitroaromatiques qui peuvent être explosifs.



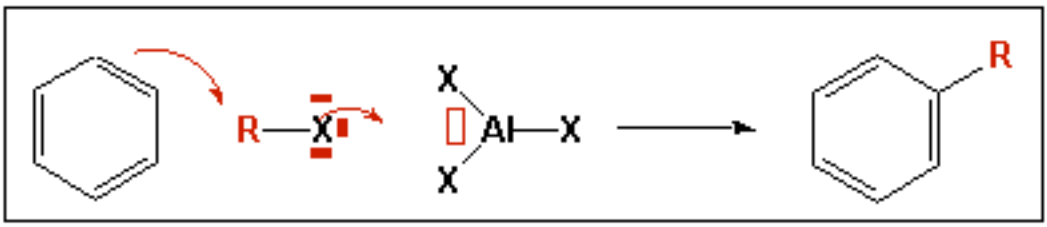
*** Sulfonation :**

Remarque : Acide sulfurique "fumant" ou oléum est un mélange d'acide sulfurique (H_2SO_4) et de SO_3 en équilibre. SO_3 est un électrophile puissant.



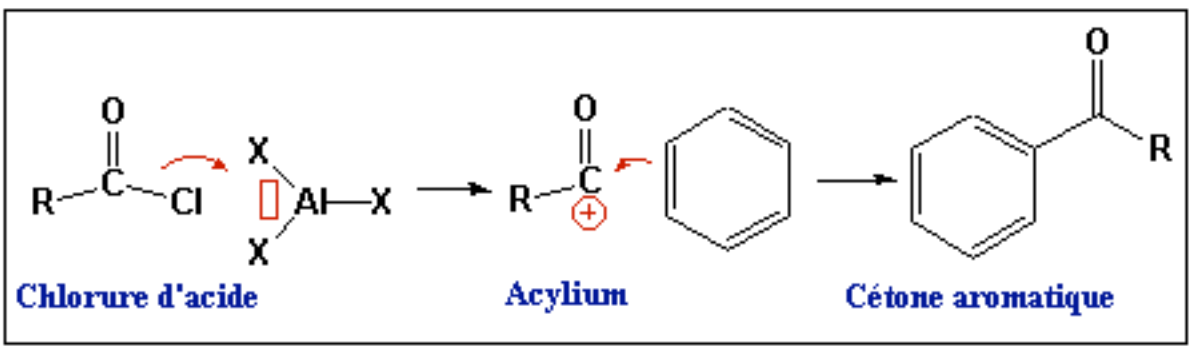
*** Alkylation: (Friedel et Crafts)**

Remarque : Un dérivé halogéné n'est pas assez électrophile pour une réaction de substitution aromatique électrophile. En utlisant un catalyseur acide de Lewis (AlX_3), on active le dérivé halogéné (c'est comme si on obtenait un carbocation). Cette réaction donne une polyalkylation (on obtient un mélange de produits alkylés).
Si le carbocation n'est pas stable (par exemple si on utilise un dérivé halogéné primaire), on obtient des produits de réarrangement.



*** Acylation: (Friedel et Crafts)**

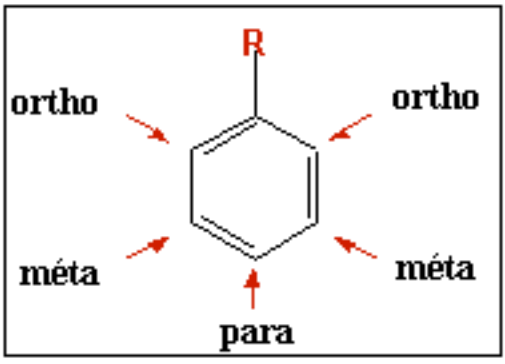
Remarque : Un chlorure d'acide n'est pas assez électrophile pour une réaction de substitution aromatique électrophile. En utilisant un catalyseur acide de Lewis ($AlCl_3$), on active le chlorure d'acide, il se forme le cation acylium.

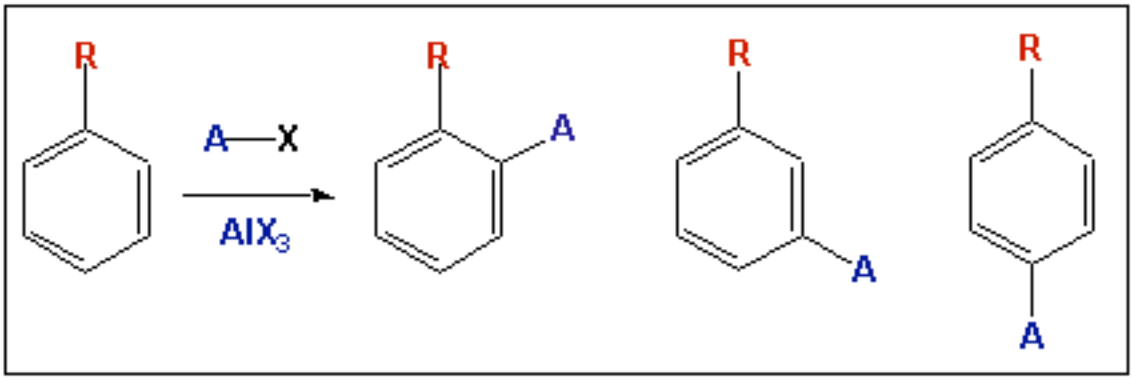


Les Arènes

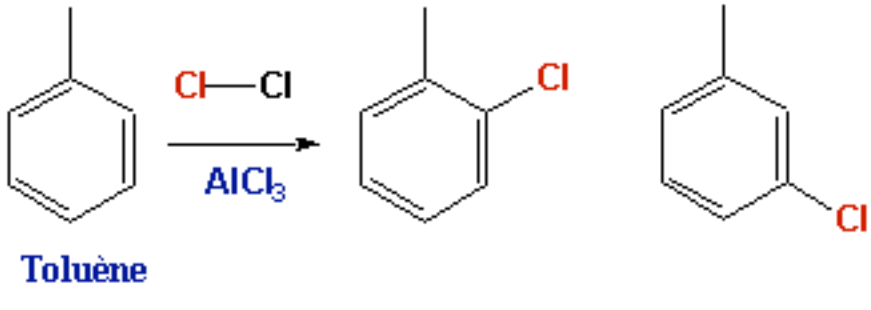
Orientation de la substitution:

Remarque: Pour le benzène les six positions (hydrogène substituable) sont équivalentes. Cependant, lorsque l'un des hydrogènes est substitué, les cinq autres positions deviennent différenciées (positions ortho, méta et para). Alors que pour la première substitution le problème d'orientation ne se pose pas, pour la deuxième (voir troisième) substitution la structure électronique du noyau aryle étant changée, il se pose un problème d'orientation.





Observations:



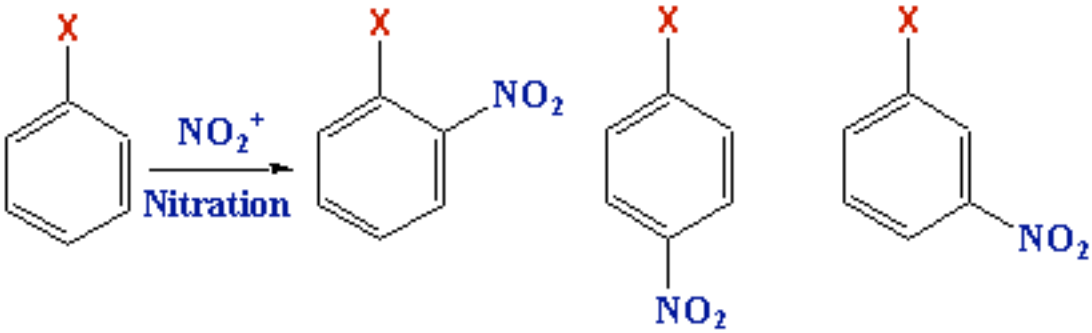
Toluène

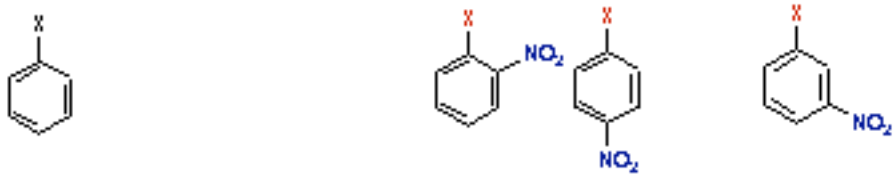
Statistique	40 %(2 x 20)	40 %(2 x 20)	20 %(1 x 20)
Observation	35 %	5 %	60 %

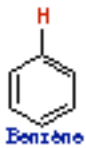
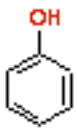
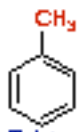
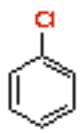
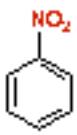
Les Arènes

Remarque : On observe que les pourcentages obtenus des produits formés ne suivent pas la statistique (deux possibilités pour les positions ortho et méta, une possibilité pour la position para).

Lorsque le produit initial est le benzène, dépendant de la nature du premier substituant, la vitesse de la deuxième réaction de substitution peut très différente, dans certains cas on observe une accélération (effet activant) et d'autres cas on observe une décélération (effet désactivant).



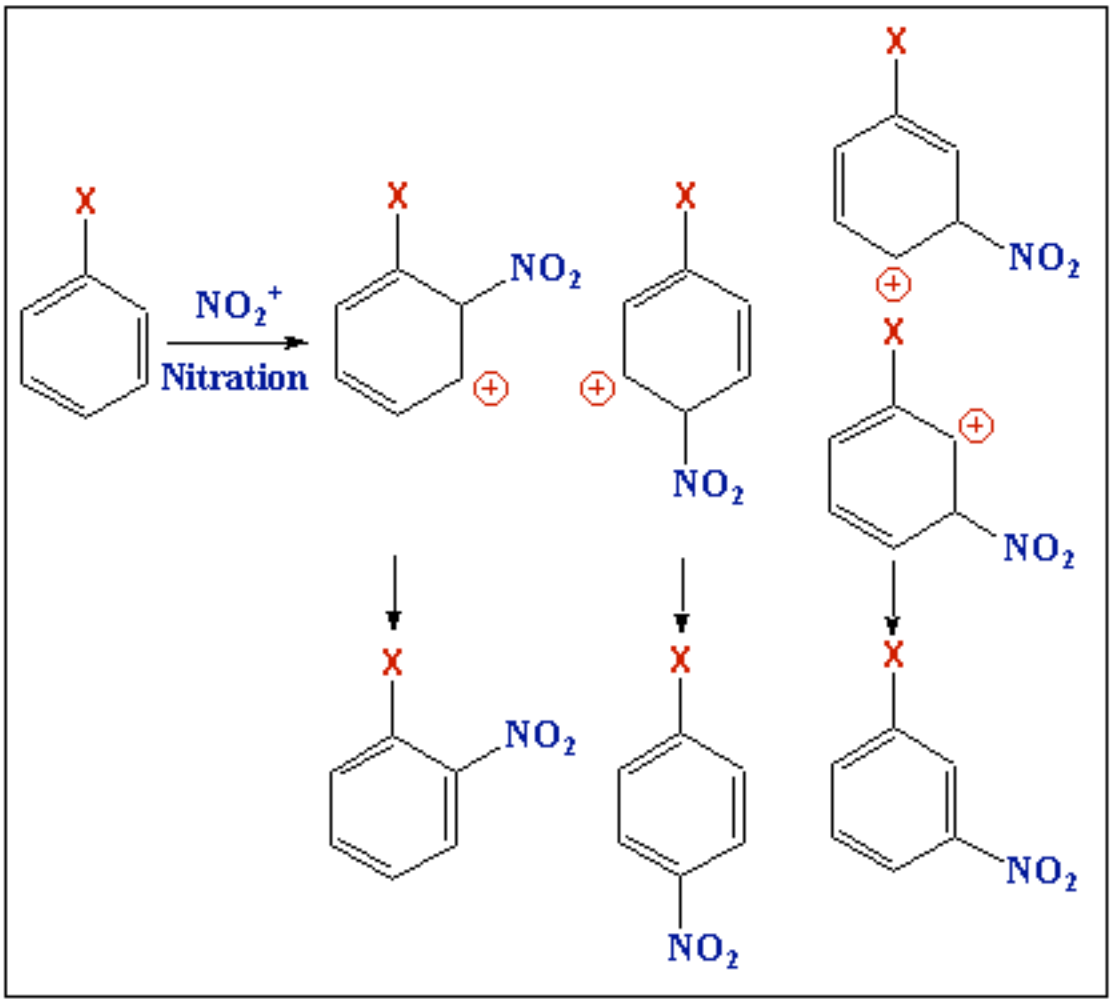


	Vitesse	% ortho + para	% méta
 Benzène	1	-	-
 Phénol	10^3 Très Activant	98	2
 Toluène	25 Activant	95	5
 Chloro-benzène	0.3 Déactivant	99	1
 Nitro-benzène	10^{-4} Très désactivant	6	94

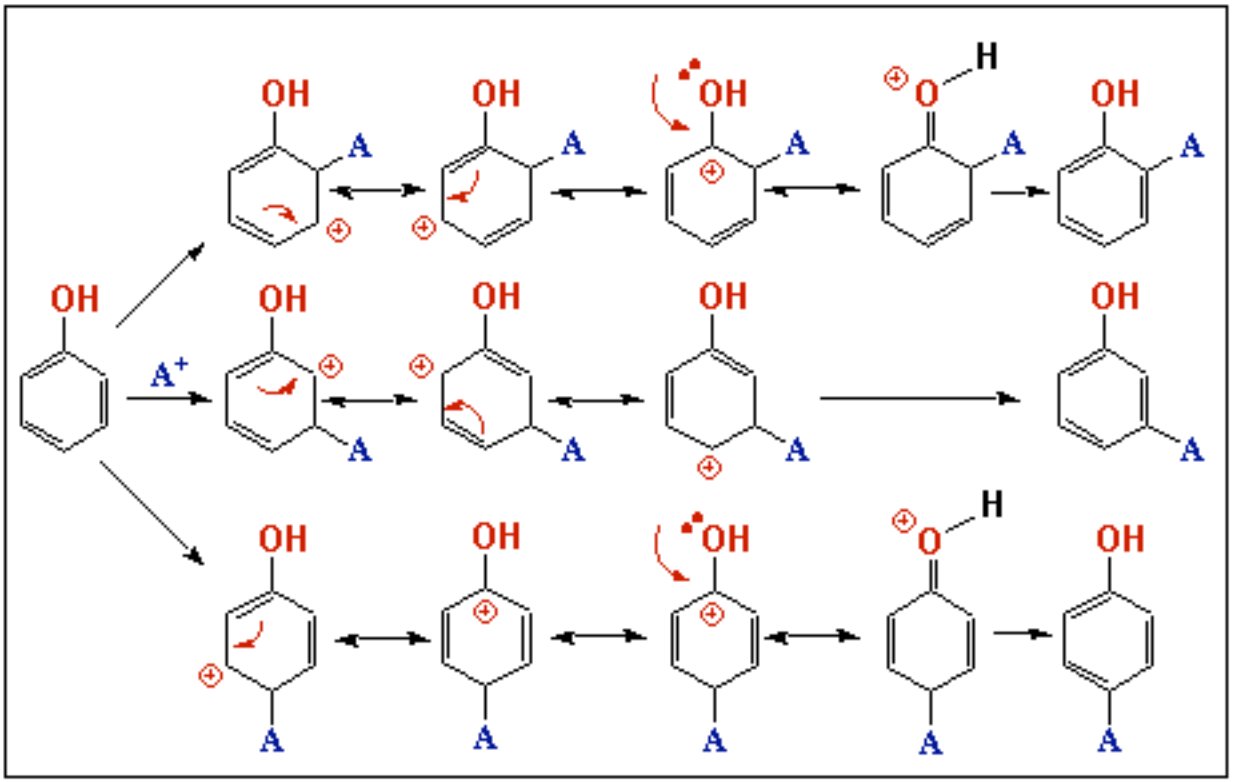
Les Arènes

Explication:

* Il s'agit d'une réaction de type électrophile, par conséquent la densité électronique sur le noyau aromatique joue un rôle important.
Si la densité électronique augmente la réactivité (la vitesse) augmente.
Si la densité électronique diminue la réactivité (la vitesse) diminue.
* Le substituant peut influencer la réaction:
par effet inductif (donneur ou attracteur)
par effet mésomère (donneur ou accepteur)
* Sur le plan mécanistique, la réaction passe par un carbocation, cette étape est cinétiquement déterminante (car la plus lente, Ea la plus élevée), l'autre étape l'aromatisation) est nettement plus rapide.
Par conséquent, plus le carbocation est stabilisé (Ea petite), plus la réaction sera rapide. En d'autres termes, la réaction passera par le chemin qui coûte le moins d'énergie.
En fonction du substituant en place, les trois carbocations (ortho, méta, para) ne possèdent pas la même stabilité.



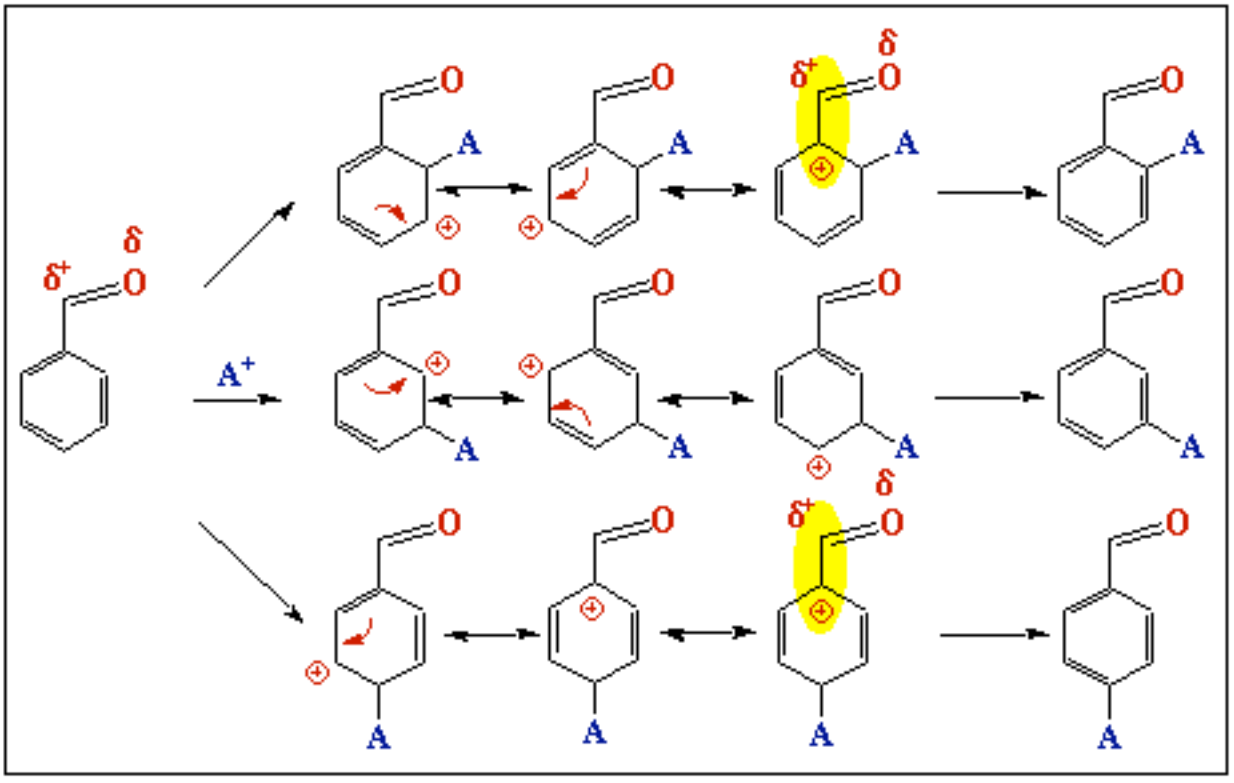
Groupe ortho/para orienteur:



Remarque: L'effet mésomère (délocalisation électronique) opère de façon nettement plus efficace que l'effet inductif (polarisation de la liaison).
Le groupe hydroxyle (OH) est donneur par effet mésomère mais accepteur par effet inductif. La délocalisation du doublet de l'oxygène sur le noyau aromatique pour compenser la lacune électronique (carbocation intermédiaire) rend la densité électronique plus importante. Cette réaction par rapport à celle du benzène est accélérée d'un facteur 1000.
Lorsque le deuxième substituant est localisé en positions ortho ou para, le carbocation intermédiaire est stabilisé par effet mésomère donneur de l'oxygène. Le groupe OH est activant et ortho et para orienteur.
Les halogènes (Cl, Br, I) sont également orienteur par effet mésomère donneur en positions ortho et para, mais étant de forts attracteurs par effet inductif, ils attirent la densité électronique et par conséquent désactive le noyau (vitesse de réaction faible).

Les Arènes

Groupe méta orienteur:



Remarque: Le groupe carbonyle (aldéhyde ou cétone) ne peut pas participer à la délocalisation électronique (pas de formes mésomères stabilisantes supplémentaires). La fonction carbonyle attire la densité électroniqueà la fois par effet mésomère et par effet inductif, par conséquent, elle est désactivante.

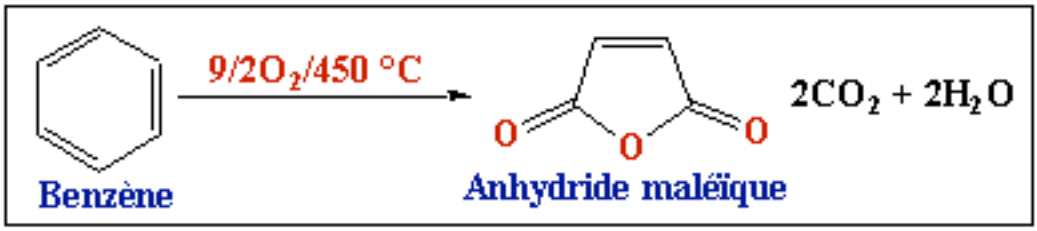
Pour la substitution en positions ortho et para, ils existent deux formes particulièrement défavorisées (répulsion électrostatique forte δ^+, +). Comme la réactions passe par le chemin énergétique le plus favorable, la substitution en position méta sera favorisée (pas de contre indication).

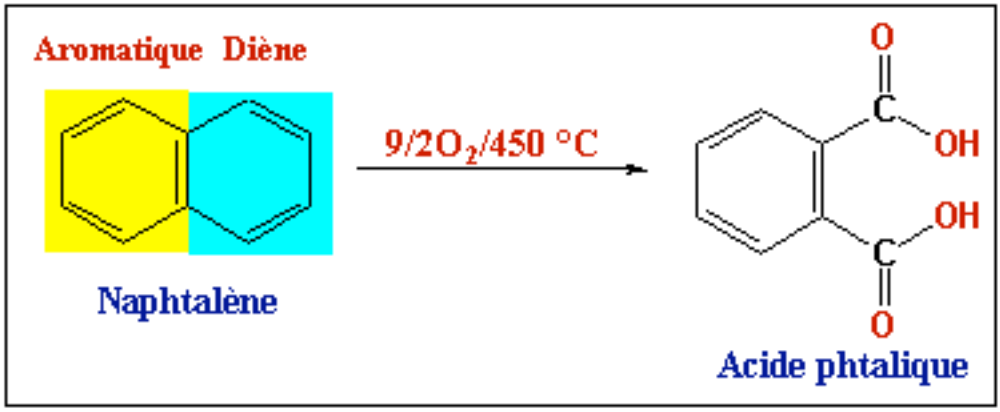
	Substituant o,p- orienteur Donneur	Substituant m- orienteur Accepteur
Activant	-OH, $-NH_2$, -R, -OR	
Désactivant	-F, -Cl, -Br, -I	$-NO_2$, $-SO_3H$, $-CO_2H$, -C=O, -CN

Les Arènes

Oxydation:

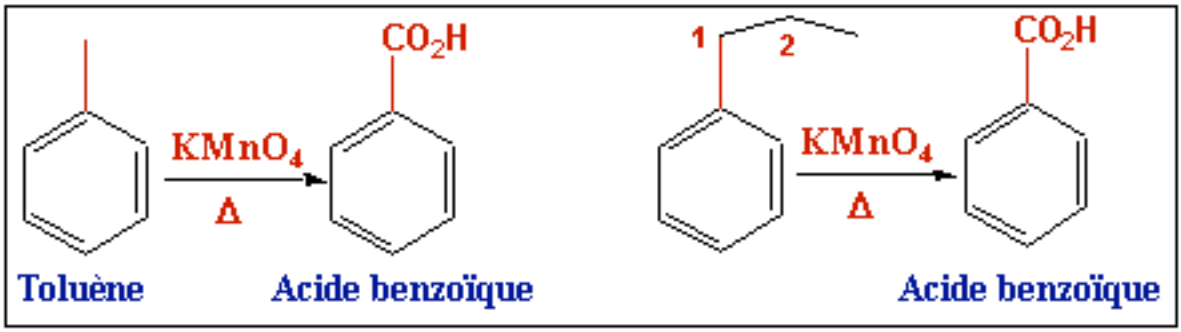
A part la combustion, les arènes sont très résistants à l'oxydation. Les oxydants classiques, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ ne donnent pas de réaction. Par contre, O_2/450 °C, V_2O_5, il se produit une oxydation avec coupure de la liaison C=C.





Remarque: La chaine latérale (chaine portée par le noyau aromatique) s'oxyde facilement . Quelque soit la longueur, il se produit une coupure entre le premier et le deuxième carbone pour donner un dérivé (si l'arène porte d'autres fonctions) de l'acide benzoïque (si l'arène ne porte pas d'autres fonctions).

Si plusieures chaines latérales sont présentes, elle seront toutes coupées après le premier carbone. On obtiendra ainsi autant d'acide qui'il y aura de chaines carbonnées.



Phénol et dérivés:

Alcool acide (pK_a 9-11)
Phénate anion stabilisé nucléophile
Réactivité abordée vue (alcools)