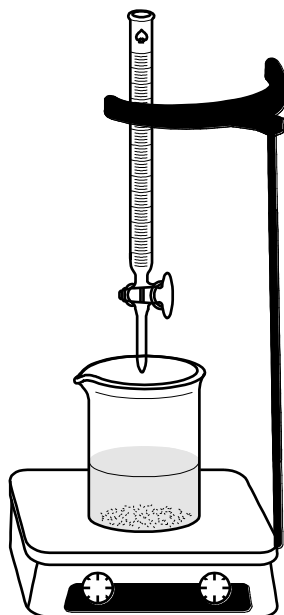




UNIVERSITE NAZI BONI

Département de Chimie



Cours de chimie Organique :

REACTIVITE ET MECANISME REACTIONNEL

MPI/UFR SEA

Le cours est organisé ainsi qu'il suit :

CT : 12 heures ; **TD** : 12 heures ;

Code : Code classe : UE :	Intitulé du Cours : REACTIVITE ET MECANISME REACTIONNEL	Crédit : 2 HP : 12 heures THE :
Nom du professeur : Dr SOSSO Siaka		
Pré requis : Notions fondamentales d'atomistique et de liaisons chimiques Objectif général : permettre à l'étudiant de comprendre les déroulements des réactions organiques selon qu'elles sont sous contrôle thermodynamique (<i>le produit le plus stable se forme de façon préférentielle</i>) ou sous contrôle cinétique (<i>la réaction évolue vers le produit apte à se former le plus rapidement</i>). Quelques grandes familles de composés organiques seront passées en revue. Objectifs spécifiques : L'étudiant doit être capable de: - Maîtriser la notion d'effets électroniques (effets inductifs et effets mésomères; - Identifier les sites d'attaque des différents réactifs au cours d'une réaction ; - Représenter les intermédiaires réactionnels susceptibles de se former (selon leur stabilité) au cours des réactions organique ; - Identifier le type de réaction mis en jeu et écrire le mécanisme de cette réaction ; - Prévoir la structure des produits formés.		
STRATEGIE PEDAGOGIQUE OU METHODE D'ENSEIGNEMENT Cours magistral, travaux dirigés, travaux pratiques MATERIEL PEDAGOGIQUE Vidéoprojecteur, supports didactiques CONTENU DU COURS ● Les effets électroniques en chimie organique ● Les grandes classes de réactions en chimie organique ✓ Les réactions d'addition ✓ Les réactions de substitution ✓ Les réactions d'élimination ✓ Les réactions de réarrangements ● Etude de quelques grandes familles de composés organiques ✓ Les alcanes ✓ Les alcènes ✓ Les alcynes		

- ✓ Les composés aromatiques
- ✓ Les alcools et les éthers

RESSOURCES COMPLEMENTAIRES

Bibliographie

- 1- NORMAN L. ALLINGER, MICHAEL P. CAVA, DON C. JONGH, CARL R. JOHNSON, NORMAN A. LEBEL et CALVIN L. STEVENS, Chimie Organique EDISCIENCE 1975.
- 2- Pierre-Camille Lacaze, Mohamed Jouini, Jean-Christophe Lacroix et Hyacinthe Randriamahazka,
Manuel de Chimie Organique P.C.E.M Premier cycle, HERMANN.
- 3- René MILCENT, Chimie organique, Stéréochimie, entités réactifs et réactions. EDP Sciences, 2007.
- 4- Constantin .M. DABIRE, Cours de chimie Organique, 2020.

INTRODUCTION

La chimie est une science de la nature, elle a pour objet de décrire, expliquer et prévoir les **transformations de la matière**, qui peuvent s'observer lorsque des substances différentes sont en présence, et qu'il se produit entre elles une **réaction**. Elle est traditionnellement divisée en trois grandes parties : **chimie physique** (ou **générale**), **chimie organique** et **chimie minérale** (ou inorganique).

La chimie physique étudie, dans leurs aspects généraux, la structure et les états de la matière, ainsi que les manifestations et les lois des réactions chimiques, du point de vue thermodynamique et du point de vue cinétique.

La connaissance étant source de vie, tout homme du XXI^{ème} siècle se doit de connaître quelques notions de chimie organique. En effet, du fait de sa contribution dans tous les secteurs de l'activité humaine, la chimie organique influe de multiples façons sur notre manière de vivre (santé, vêtement, habitation, énergie et transports, alimentation, etc., sans oublier qu'en outre elle est fondamentalement impliquée dans la vie elle-même, puisqu'elle règle tout le fonctionnement cellulaire des organismes vivants : activité musculaire et nerveuse, digestion, respiration, reproduction, odorat, goût, et même activité cérébrale). C'est en cela que nous considérons la chimie organique comme chimie de la vie.

La chimie organique est une science expérimentale. A l'origine, elle ne s'intéressait qu'aux substances obtenues à partir de la matière vivante. De nos jours, elle se définit comme étant *la chimie des composés qui renferment dans leur structure l'élément du carbone*.

D'un point de vue pratique la Chimie Organique peut se subdiviser en 3 catégories principales : **(a) structure ; (b) réactions ; (c) applications**.

➤ Par structure, nous entendons la géométrie tridimensionnelle des molécules (stéréochimie), la façon dont les atomes sont mis ensemble. Il y'a environ une douzaine de famille importante de composés organiques selon la façon dont on les compte. Nous étudierons les structures de toutes ces catégories de façon plus ou moins approfondie selon leurs importances.

➤ Les réactions chimiques auxquelles les molécules organiques donnent lieu sont prévisibles pour la plupart, une fois que les structures électroniques ont été assimilées. Des réactifs porteurs de charges (+) auront tendance à attaquer une molécule au point de densité électronique élevée tandis que les réactifs porteurs de charges (–) auront tendance à attaquer une molécule au point de densité électronique faible.

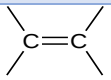
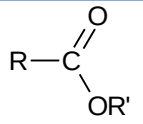
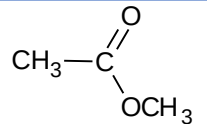
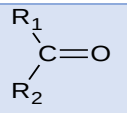
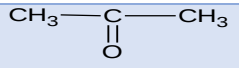
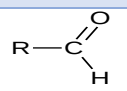
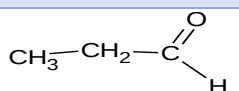
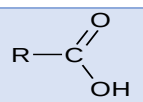
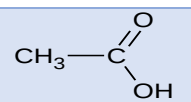
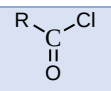
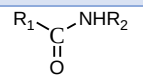
➤ Le volet application est la partie qui intéresse les chimistes dans leurs activités quotidiennes. Après avoir extrait, isolé et caractérisé un composé organique, il faut bien sûr se demander à quoi ce composé peut se servir. On isole tous les jours de nouveaux composés à partir de sources naturelles ou d'organismes vivants, à partir de processus industriel ou à partir de synthèse de laboratoire. Certains de ces composés présentent des propriétés qui les rendent intéressants pour certaines applications ; d'autres par contre sont toxiques et dangereux.

Afin de comprendre pourquoi un composé organique présente certaines propriétés chimiques et physiologiques, on doit d'abord savoir ce qu'est ce composé c.-à-d. connaître sa structure. La connaissance de la structure de ce composé permettra de la classer dans l'une des grandes familles de composés organiques.

I- CLASSIFICATION DES COMPOSES ORGANIQUES : Notion de fonction

La chimie organique descriptive décrit les composés organiques comme étant formés de deux parties : **la partie fonctionnelle et la partie hydrocarbonée.**

La partie **fonctionnelle** est la plus importante car c'est elle qui détermine la famille ; sa contribution aux propriétés physique et chimique à la famille est déterminante. La partie **hydrocarbonée** a une contribution moins importante à ces mêmes propriétés et est généralement représentée par R (alkyle) ou Ar (aryle).

Groupe fonctionnel	Classe (famille)	Exemples
$R-OH$	Alcool	CH_3-CH_2OH
$R-X$ ($X=Cl, Br, \dots$)	Halogénures d'alkyle	CH_3Cl ; CH_3-CH_2Br
$R-NH_2$	Amines	$CH_3-CH_2-CH_2-NH_2$
$R-NO_2$	Dérivé nitré	CH_3-NO_2
$R-SH$	Thio (mercaptan)	$CH_3-CH_2-CH_2-SH$
	Alcènes	$CH_2=CH_2$
$R_1-C \equiv C-R$	Alcynes	$H-C \equiv C-H$
	Esters	
	Cétones	
	Aldéhydes	
	Acides carboxyliques	
$R-C \equiv N$	Nitrile	CH_3-CN
	Chlorure d'acide	CH_3-COCl
	Amide	$CH_3-CONHC_2H_5$

II- GENERALITES SUR LES COMPOSES ORGANIQUES

II-1- Détermination de structures de composés organiques

Malgré l'existence de plus d'une centaine d'éléments dans le tableau de classification périodique, seulement une vingtaine entre dans la composition des produits organiques. Ce sont surtout C, H, O, N, P. On trouve aussi des éléments non métalliques tels que S, F, Cl, Br, I. On trouve enfin quelques métaux tels que Li, Na, K, Rb, Zn, Mg, Fe, Pb, Sn, Cu....

Les différents éléments du tableau de classification périodique peuvent contracter un nombre déterminé de liaison chimique avec d'autres éléments d'où la notion de valence. La valence d'un élément peut être définie comme étant le nombre d'atomes H que cet élément est capable d'organiser autour de lui par des liaisons chimiques simples.

C : valence 4 (tétravalent CH₄)

N : valence 3 (trivalent NH₃)

O : valence 2 (bivalent H₂O)

H : valence 1 (monovalent H₂)

Cl : valence 1 (monovalent Cl₂)

Pour déterminer la structure complète d'un composé organique, une série d'analyses (de méthodes) permet d'y accéder.

II-1-1- Détermination de la masse molaire

a- Méthode de la densité

Elle s'applique bien aux liquides volatiles et aux gaz. On mesure la densité de ce liquide volatilisé ou de ce gaz et on établit que : $d = M/29$ d'où $M = 29d$

b- Méthode de la combinaison avec l'air

Elle est applicable au gaz et aux liquides volatils. Elle dérive de l'équation des gaz parfaits.

$$PV = nRT \text{ Or } n = me/Me$$

$$PV = \frac{me}{Me} RT$$

c- la spectrométrie de masse

C'est la méthode la plus fiable, la plus précise et la plus générale. Elle est applicable à tous type de composé quel que soit son état physique. Elle permet non seulement d'accéder à la masse molaire du composé mais également donne une idée de la formule brute du composé par une analyse des différents ions fragments.

II-1-2- Détermination de la formule brute : analyse élémentaire

La détermination de la formule brute a été mise au point par Lavoisier. L'analyse élémentaire permet de déterminer le pourcentage en un élément (C, H, O, N....) dans un échantillon donné et par suite de trouver la formule du composé sous la forme C_xH_yO_zN_t..., les coefficients x, y, z et t sont des entiers donnés par $x = \%C/Mc$; $y = \%H/MH$; $z = \%O/MO$

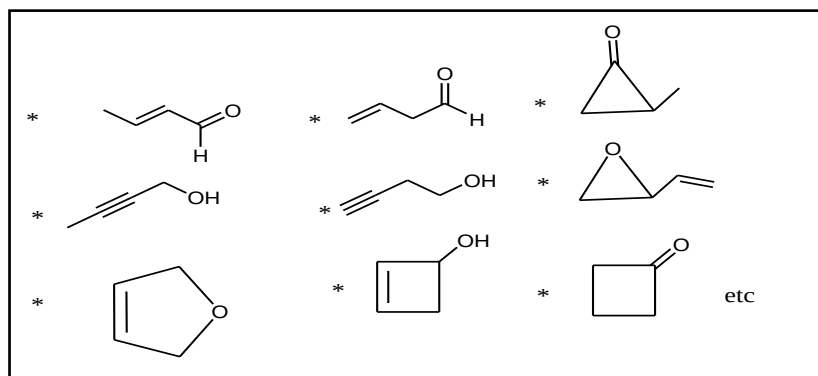
MC, MH, MO étant connues expérimentalement, on montre que :

$$\frac{12x}{\%C} = \frac{Y}{\%H} = \frac{16z}{\%O} = \frac{14t}{\%N} = \frac{M}{100}, \%C, \%H, \%O \text{ étant déterminés expérimentalement.}$$

II-1-3- Détermination de la formule développée plane

La masse molaire et la formule brute ne suffisent pas pour identifier complètement un composé ; on se sert de la valence des atomes pour obtenir les formules développées planes possibles. Toutefois pour une même formule brute on peut obtenir une multitude de formules développées possibles.

Ex : soit la formule brute C_4H_6O , les formules développées possibles sont :



Toutes les formules développées identifient des composés différents. Pour avoir accès à la formule réelle, des méthodes physiques ont été développées, les unes pour obtenir la nature des fonctions ; les autres pour accéder aux squelettes hydrocarbonés. Ainsi les fonctions carbonyles (CO) sont déterminées par la spectroscopie infrarouge IR, mais il est aussi possible d'utiliser les méthodes chimiques. Pour les squelettes hydrocarbonés on utilise la résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton 1H , du ^{13}C et de ^{17}O . Ces méthodes physiques sont les plus précises à l'heure actuelle, les plus sûres et les plus reproductibles.

II-2-Nomenclature en chimie organique

La nomenclature permet de :

- Trouver le nom d'une molécule connaissant la structure ;
- Trouver la structure d'une molécule connaissant le nom.

Afin de nommer les molécules, des règles très précises ont été élaborées par un organisme international appelé l'UICPA (Union International de Chimie Pure et Appliquée), souvent désigné par son terme anglais IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). En général, le nom d'un composé fonctionnel se forme à partir de celui de l'hydrocarbure correspondant y compris les insaturations, auquel on rajoute des préfixes et/ou des suffixes (voir les applications au niveau des familles des composés).

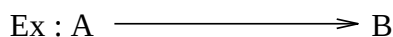
III- Notions Préliminaires

III-1- Utilisation des flèches en chimie organique

En chimie organique particulièrement on écrit beaucoup de réactions. Selon le type de réactions et selon le phénomène que l'on veut représenter, des flèches appropriées ont été adoptées. Chacune d'elle à un sens bien précis et doit être utilisé correctement.

1- Flèche de transformation

Elle est droite et se termine par deux broches



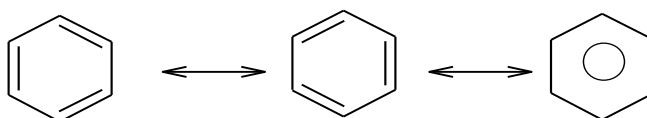
Elle signifie que A se transforme en B et dans ce cas A est nécessairement différent de B.

2- Flèche d'équivalence

Lorsque deux structures qui, apparemment différentes sont en réalité équivalentes, on utilise des flèche droites terminées de chaque côté par deux broches.

Ex : $A \longleftrightarrow B$ elle signifie que A équivaut à B même si A et B peuvent présenter des formes différentes. On les utilise surtout pour représenter les formes mésomères d'un composé.

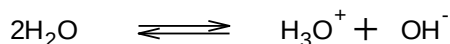
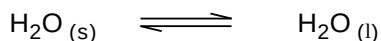
Ex : le benzène : C_6H_6



3- Flèche d'équilibre

Certains composés peuvent se retrouver à un moment donné ou à un autre sous plusieurs formes différentes. Les différentes structures sont présentes dans le milieu réactionnel au même moment ; il faut dans ce cas deux flèches de sens contraire entre A et B.

$A \rightleftharpoons B$ et on écrit souvent : $A \rightleftharpoons B$



Ex :

Dans le cas où les deux flèches ont la même taille, cela signifie que A et B existent au même moment dans les mêmes proportions. Dans le cas où l'un des composés est en quantité plus importante que l'autre, les flèches n'ont plus la même taille ; on distingue les cas suivants:

- $A \rightleftharpoons B$: On dit ici que l'équilibre est déplacé vers la droite
- $A \rightleftharpoons B$: On dit que l'équilibre est déplacé vers la gauche.

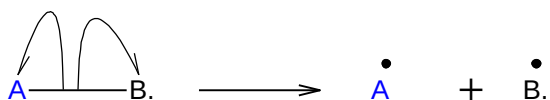
4- Flèche indiquant un mécanisme

Ces flèches matérialisent l'évolution d'une réaction c.-à-d. le chemin suivi par les réactifs pour se transformer en produits finis. Elles indiquent le déplacement des électrons au cours de cette évolution. C'est pourquoi ces flèches sont différentes selon que la réaction est homolytique ou hétérolytique.

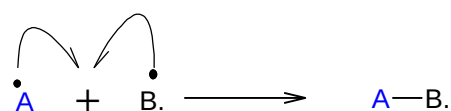
a- Réaction homolytique

Une réaction est dite **homolytique** ou **radicalaire**, lorsqu'au cours de son évolution les électrons se déplacent individuellement. Les flèches indiquant ce déplacement ne portent qu'une seule broche.

Ex : rupture de liaison.



Formation de liaison



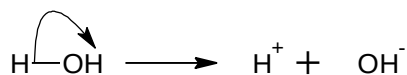
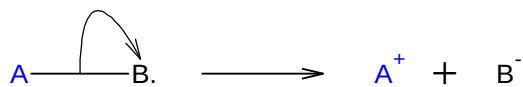
Pour qu'il y ait coupure de liaison de façon homolytique, il faut que $\chi_{\text{A}} \approx \chi_{\text{B}}$

Remarque : $\text{A}\cdot$ et $\cdot\text{B}$ sont appelés des radicaux.

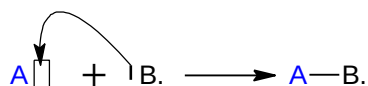
b- Réaction hétérolytique

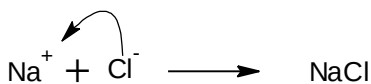
Une réaction est dite hétérolytique lorsque les électrons se déplacent par pair. Les coupures hétérolytiques s'observent surtout dans le cas où les deux atomes A et B ont des électronégativités différentes (cas des halogénures d'alkyles). Les flèches dans ce cas portent deux broches.

Ex : coupure de liaison



Formation de liaison





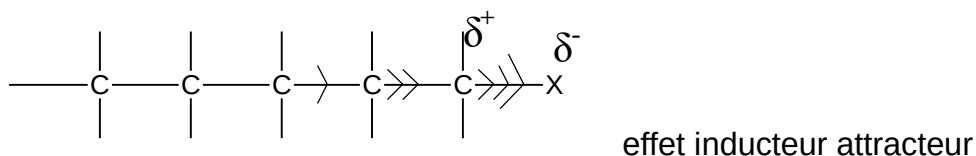
III-2-Effets électroniques en chimie organique

La structure d'un composé est étroitement liée à ces propriétés. Au sein d'une molécule, les atomes exercent les uns sur les autres des effets dits électroniques provenant de leur différence d'électronégativité. Ces effets électroniques peuvent être exploités pour identifier les sites réactifs d'un composé, la répartition des charges partielles au sein de ce composé et l'issue d'une réaction. On distingue deux types d'effet électronique : les effets inductifs et les effets mésomères.

A- Les effets inductifs

1- Définition

Lorsqu' au sein d'un composé deux atomes A et B d'électronégativité différente sont liés par une liaison σ , cette liaison est polarisée. Cette polarisation de la liaison se transmet de proche en proche aux autres liaisons sigma jusqu'à devenir négligeable au-delà de la 3^{ème} liaison.



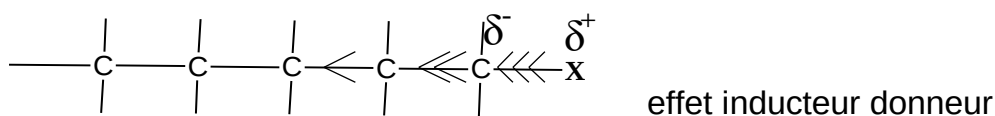
X étant plus électronégatif que C (voir figure 1), il attire donc les électrons de la liaison vers lui : c'est la *polarisation*. Cette polarisation ne se limite pas à la seule liaison $C-X$; elle s'étant aussi aux autres liaisons σ mais avec une force un peu plus faible.

Electronégativités relatives selon Pauling

H								EN ↑
2.1								
Li		B	C	N	O	F		
1.0		2.0	2.5	3.0	3.5	4		
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl		
0.9	1.3	1.6	1.9	2.1	2.5	3.2		
K						Br		
0.8						3.0		
						I		
						2.5		

Ainsi l'effet de polarisation d'une liaison sigma du simple fait de la différence d'électronégativité des atomes est appelé **effet inductif**.

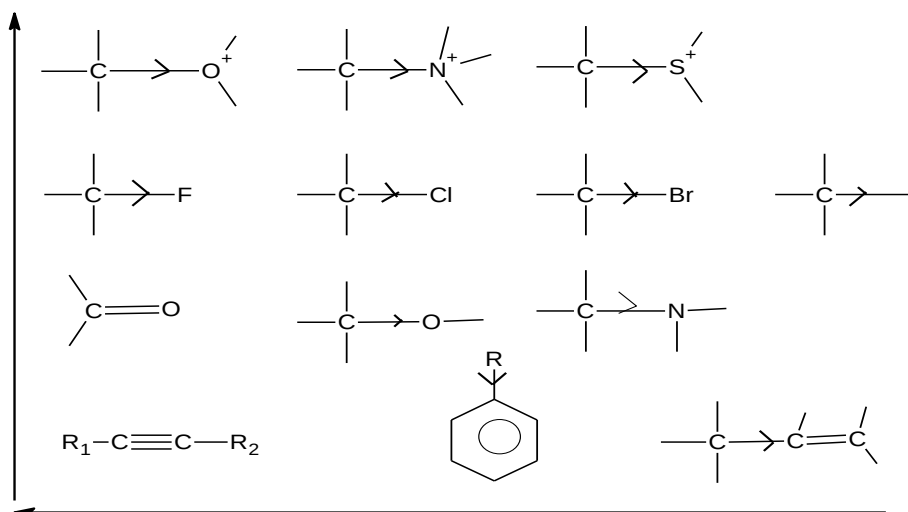
- ✓ Si X est plus électropositif que C, on a un **effet inductif donneur**



✓ Si X est plus électronégatif que C, on a un **effet inductif attracteur**.
O, N, S et les éléments halogènes sont des éléments à effet inductif attracteur. Li, Na, Mg, Zn, Fe, Cd... sont des éléments à effet inductif donneur.

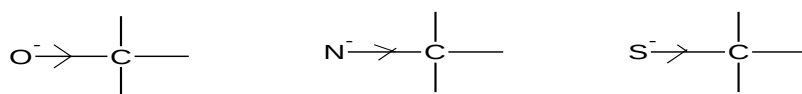
Les différents atomes ou groupe d'atomes qui développent ces effets ont été identifiés et classés :

- Groupements électro-attracteurs

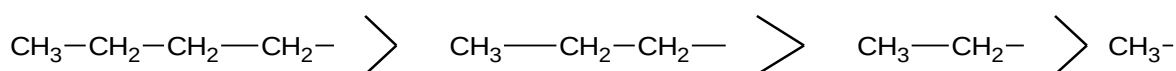


- Groupements électro-donneurs

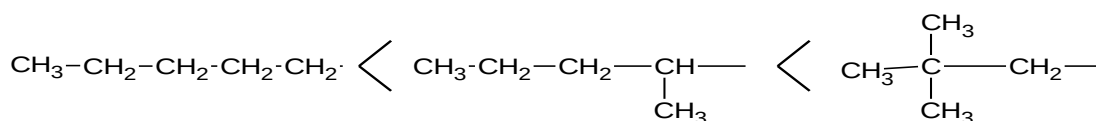
Les groupements électro-donneurs sont de deux sortes : les plus électro-donneurs sont des hétéroatomes chargés négativement.



Les groupements hydrocarbonés appelés groupes alkyles sont tous des donneurs surtout lorsqu'ils sont saturés ; ils sont d'autant plus donneurs qu'ils sont longs. Ex :



Toute fois pour un même nombre d'atomes de carbone, le groupement est d'autant plus donneur qu'il est ramifié. Ex :

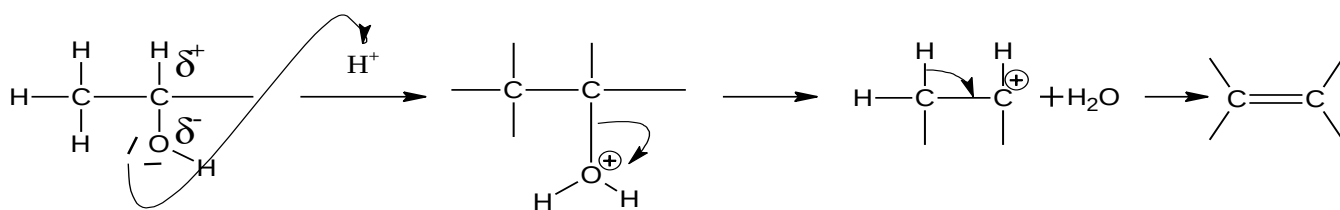
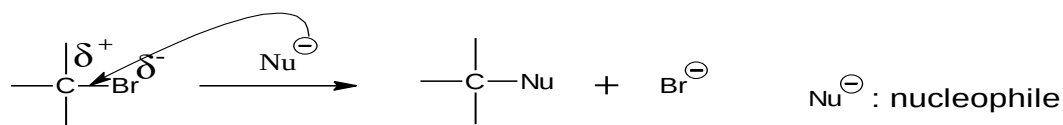


2- Conséquences des effets inductifs

Elles sont nombreuses mais on peut retenir essentiellement :

- ✓ Le développement des charges partielles :

Les effets inductifs des atomes constitutifs d'une molécule sont responsables de l'existence dans cette molécule de sites riches en électron et de sites pauvres en électrons. Les sites riches en électron sont noté δ^- et les sites pauvres δ^+ .

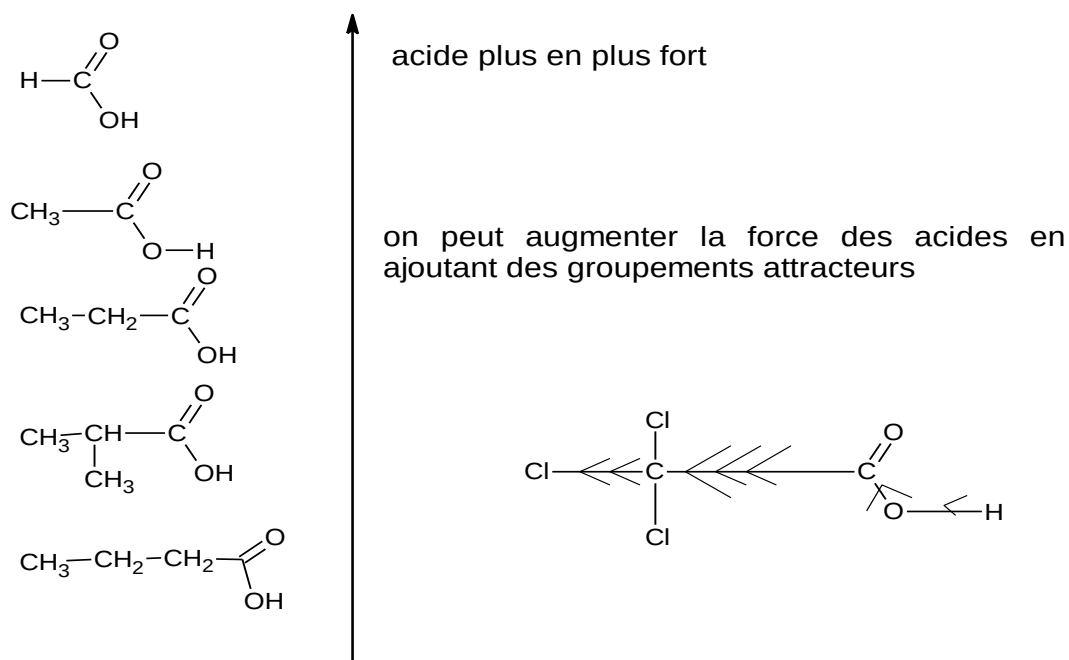


- ✓ Force des acides carboxyliques

La différence d'acidité est liée à l'effet inductif donneur du groupement R.

Si la chaîne carbonée est très longue, l'effet inductif est important et par suite l'acide est faible.

En ajoutant un électro attracteur on augmente la force de l'acide.

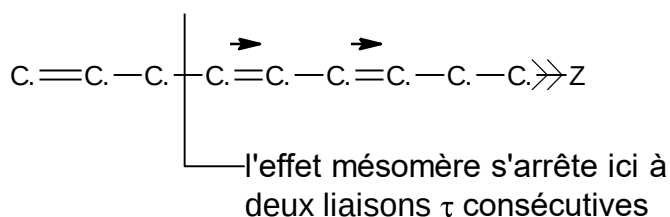


B- Effets mésomères

L'effet mésomère, un autre effet électronique, est lié à la présence d'électrons π et/ou P. il arrive que pour des questions d'électronégativité, une liaison π se trouve polarisée ; cette polarisation

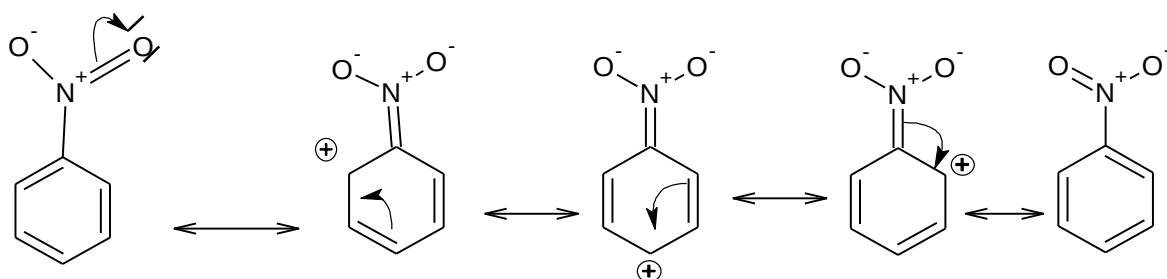
se transmet de proche en proche à toutes les liaisons présentes dans la molécule à condition qu'elles soient conjuguées. L'effet de polarisation d'une liaison π est appelé l'effet mésomère.

Ex :



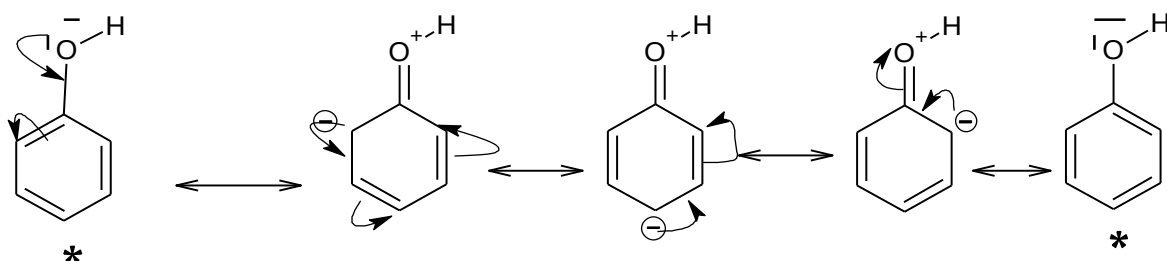
Les composés aromatiques sont les modèles les plus accomplis des effets mésomères.

Ex : cas du nitrobenzène



Toutes ces formes du nitrobenzène où l'on dégage des sites porteurs de charge + et, le cas échéant de charge -, sont appelées formes mésomères ou formes de résonance ; elles n'existent pas physiquement mais constituent un bon support d'explication des propriétés de la molécule.

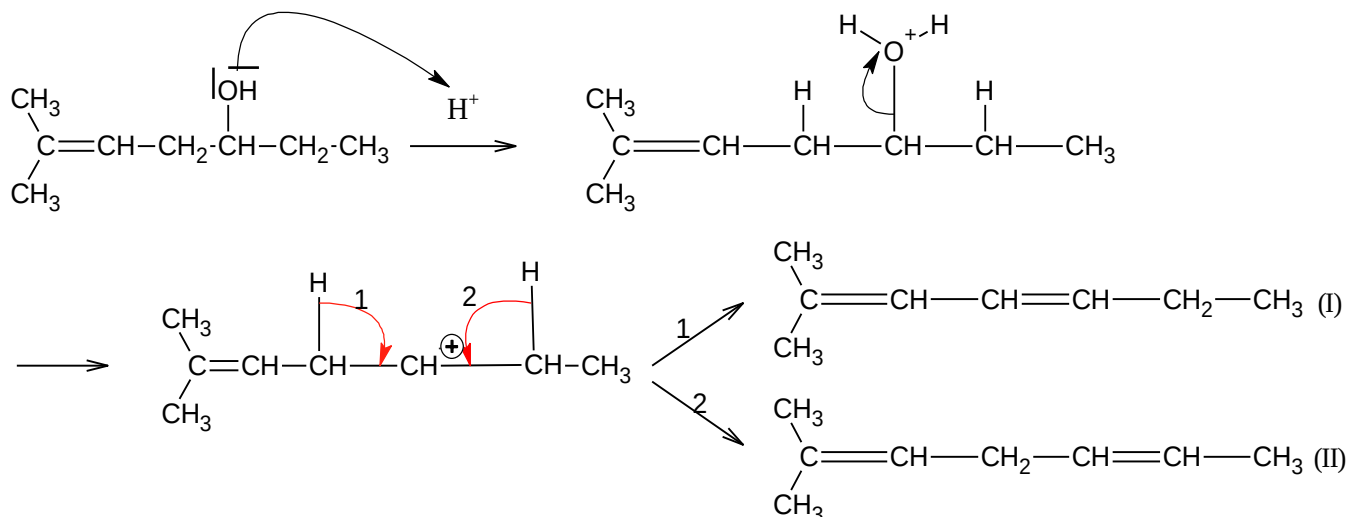
Remarque : dans le cas du phénol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-OH}$), les électrons p de l'oxygène sont conjugués avec les électrons π du noyau benzénique. Cette conjugaison installe un conflit entre l'effet inductif naturel de l'oxygène qui est attracteur et l'effet mésomère provoqué par la conjugaison. Dans tous les cas où une molécule présente ce conflit, il s'est avéré que l'effet mésomère l'a toujours emporté sur l'effet inductif.



Les effets électroniques d'une manière générale contribuent de manière significative à expliquer la stabilité des composés et des ions :

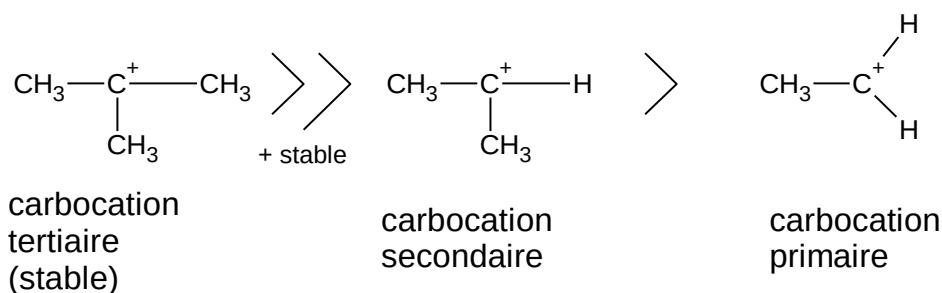
✓ Stabilité des composés

La présence de conjugaison de quelque nature que ce soit à l'intérieur d'une molécule est source de stabilité pour cette molécule ; ainsi en utilisant cette règle on peut à priori déterminer l'issue de certaines réactions.



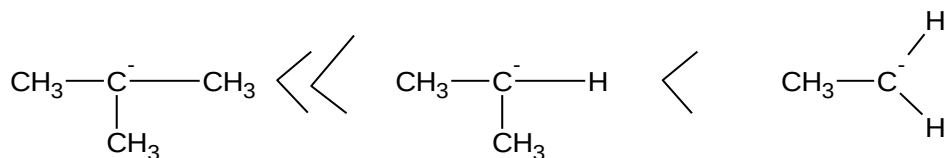
✓ Stabilité des ions et des radicaux

La stabilité des ions et des radicaux est tributaire des effets électroniques. Pour les cations, ils sont d'autant plus stables que leur entourage favorise la dispersion de la charge sur plusieurs sites ou contribue à atténuer la force de la charge. Ex :

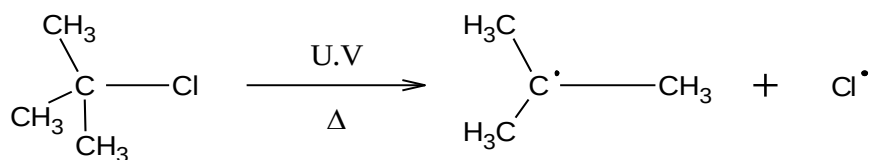


Le carbocation C^+ est d'autant plus stable qu'il est entouré de groupements hydrocarbonés. Ainsi un C^+ tertiaire est plus stable qu'un C^+ secondaire lui-même plus stable qu'un C^+ primaire.

NB : dans le cas des carbanions C^- c'est l'inverse.



Dans le cas des radicaux $R\cdot$ L'ordre de stabilité est le même que celui des carbocations.



IV-Les quatre grandes classes de réaction en chimie organique

Une réaction chimique est un processus engageant des conditions réactionnelles possibles et permettant de transformer un substrat en un ou plusieurs produits.

Une fois les conditions remplies, les substrats et les réactifs peuvent emprunter plusieurs voies pour aboutir aux produits ; ces conditions sont schématiquement les suivantes : solvant, la pression, la température, le catalyseur etc...

Selon le processus emprunté, une réaction peut être classée parmi les 4 grandes catégories suivantes :

- 1-les réactions d'addition ;
- 2-les réactions de substitution ;
- 3-les réactions d'élimination ;
- 4-les réactions de réarrangements.

IV-1-Les réactions d'addition

Une réaction d'addition ne peut se faire que sur un substrat insaturé. Elle a pour résultat la diminution ou la suppression des insaturations suivie d'une augmentation du nombre et de la nature des atomes ainsi que la masse molaire des produits finis.

Les additions peuvent être électrophiles (E^+) ou nucléophiles (Nu^+)

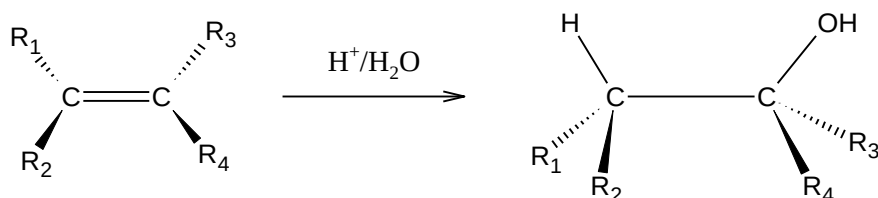
1- Les additions électrophiles

Une addition est dite électrophile lorsque le substrat insaturé peut jouer le rôle de donneur d'électrons. Les additions électrophiles se rencontrent généralement avec les alcènes et les alcynes. En effet certaines petites molécules comme l'eau, les acides halogéniques et les halogènes eux même (à l'exception du fluor) s'ajoutent facilement selon un processus électrophile.

Ex : addition d'eau sur les alcènes

En milieu acide l'eau s'ajoute facilement sur les alcènes.

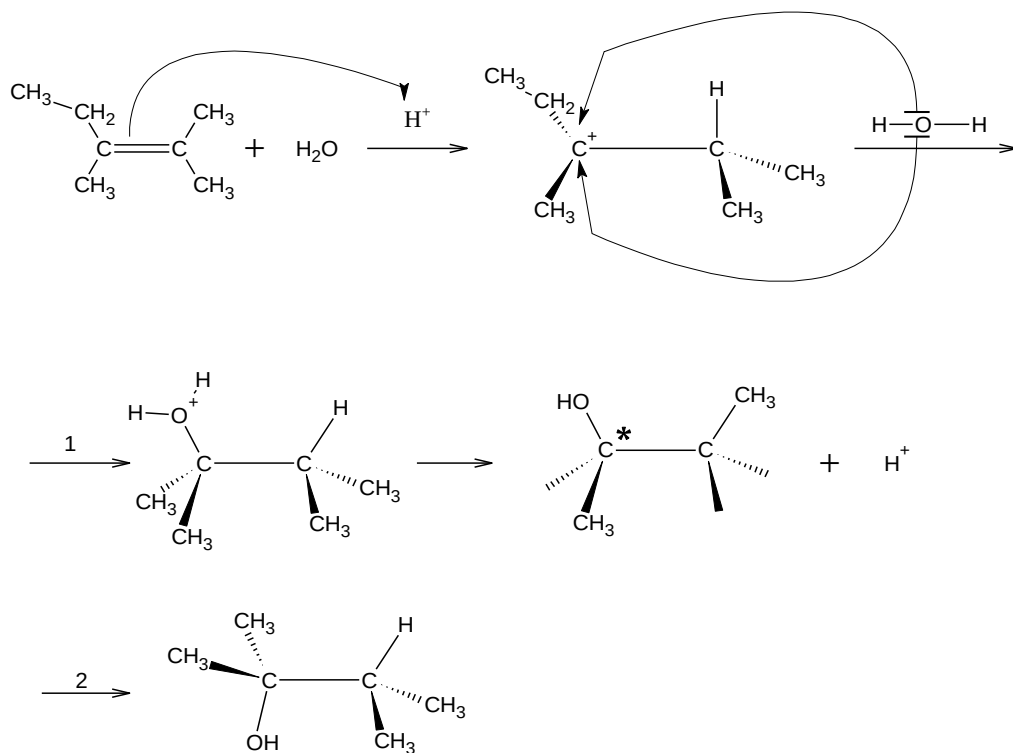
Equation bilan globale de la réaction s'écrit:



Le mécanisme réactionnel a lieu en plusieurs étapes.

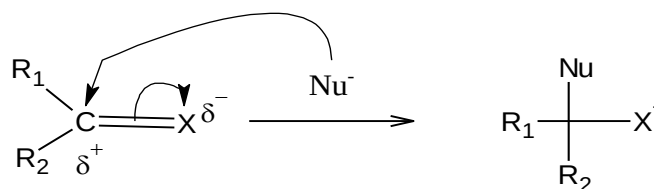
Une première étape où les électrons π de l'alcène attaquent l'acide ; ce qui conduit à la formation d'un intermédiaire cationique (carbocation). Le choix du carbone porteur de la charge relève des effets électroniques. C'est toujours le carbocation le plus stable qui se forme soit en majorité soit en exclusivité.

Une deuxième étape : est l'addition de l'eau sur ce cation suivi de la régénération de l'acide. NB : en utilisant un substrat porteur d'un carbone pro-chiral, on obtient un mélange racémique en fin de réaction. En effet la structure plane du carbocation permet à l'eau de s'y accrocher par l'une ou l'autre des deux faces de façon indifférente.

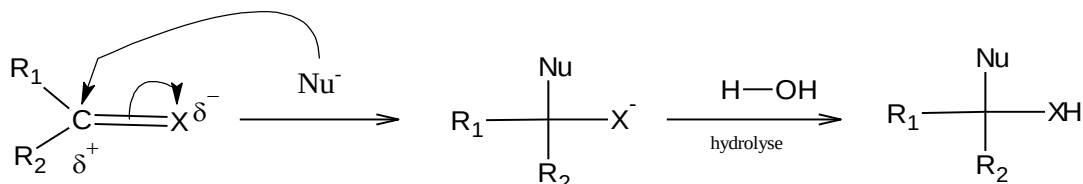


2- Addition nucléophile

Une addition est nucléophile si le substrat insaturé sur lequel a lieu l'addition joue le rôle d'accepteur d'électrons. Le substrat est généralement sous la forme $\begin{array}{c} \diagup \\ C=X \end{array}$ ($X : O, N, S$).

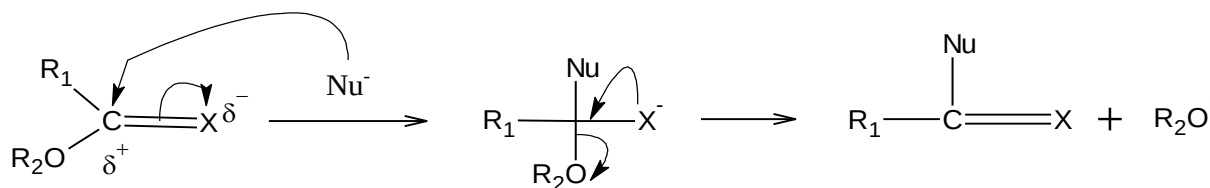


Si R_1 et R_2 sont des groupements hydrocarbonés, la réaction s'arrête par une hydrolyse.



Si R_1 ou R_2 est un groupe amovible (on dit aussi groupe partant). Ex :

halogène ; $-O-R_3$; $-N<$; $S=R_4$; $-O-C(=O)-R$, l'intermédiaire réactionnel formé expulse ce groupe en régénérant la double liaison rompue au départ.



IV-2- Les réactions d'élimination

Elles permettent de transformer un substrat en produit insaturé ou cyclique. Le substrat perd en effet quelques fragments (généralement de petites molécules) ; les réactions d'élimination peuvent être monomoléculaire ou bimoléculaires.

1- Les réactions d'élimination monomoléculaire E_1

Ces réactions en générale se déroulent en deux étapes :

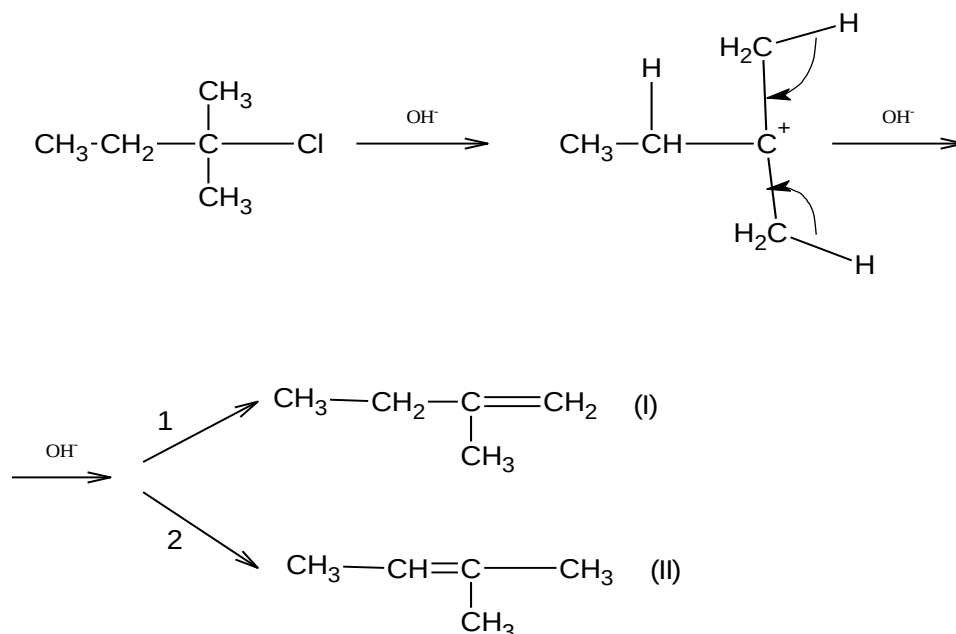
a- 1^{ère} étape : formation d'un carbocation

Cette 1^{ère} étape est lente et détermine l'ordre de la réaction ; elle fait intervenir le substrat et les conditions opératoires. Ainsi tout substrat susceptible de produire un carbocation stable subit un mécanisme E_1 au cours d'une réaction d'élimination. La formation du C^+ est induite par la chaleur et/ou le solvant.

b- 2^{ème} étape : formation de l'alcène

Une fois le C^+ formé les H de tous les carbones en alpha sont susceptibles d'être arrachés par le nucléophile dans la suite de la réaction. Si les trois substituants qui entourent le C^+ portent

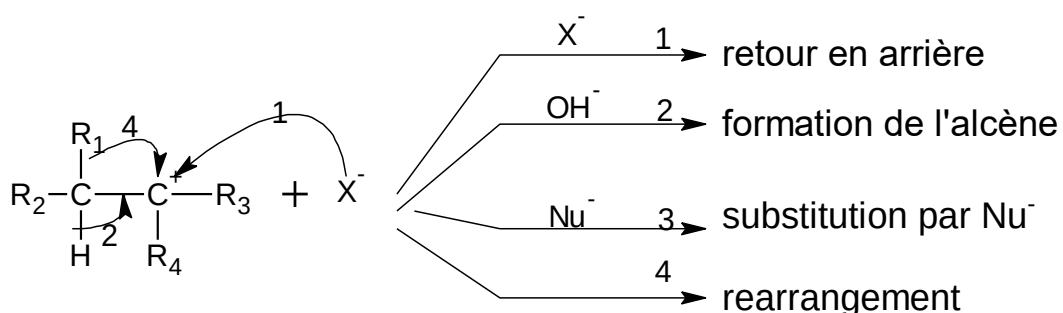
chacun au moins un H, une compétition s'installe entre les 3 H dans la formation de la double liaison. Et c'est le C le plus substitué qui perd facilement son H : c'est la règle de Saytzev.



Les conditions opératoires permettant de favoriser une E₁ est d'utiliser des solvants polaires et nucléophiles faibles ou dilués. En générale les molécules éliminées sont de petites tailles ; les groupes partant peuvent être les suivants : X (Cl, Br, I), -OH, -SH, -O-R, —N^+

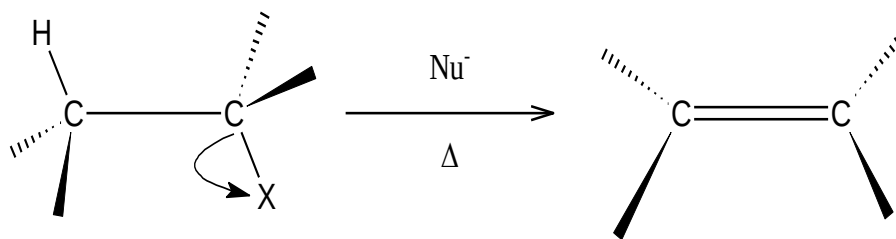
Dans le cas où les groupes partant sont -SH, -OH, -O-R, —N^+ le réactif utilisable est l'acide (c.-à-d. qu'on doit opérer en milieu acide).

En générale les C⁺ obtenues lors de la 1^{ère} étape peuvent évoluer de 4 manières différentes.



2- Réaction d'éliminations bimoléculaires E₂

Une E₂ est une réaction généralement d'ordre 2 ; elle a lieu en une seule étape faisant intervenir aussi bien le substrat que le réactif. Elle a lieu toute les fois que la formation d'un C⁺ est peu probable. Dans ce cas il est nécessaire d'utiliser des nucléophiles puissants ou concentrées et de préférence à chaud. On a un mécanisme concerté (synchrone) et les groupes partants doivent être en position trans l'un de l'autre et dans le même plan.

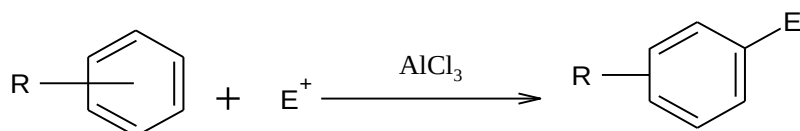


IV-3- Les réactions de substitutions

Une substitution est une réaction permettant de remplacer un atome ou un groupe d'atome d'une molécule pour en former une autre. Les R de S peuvent être électrophiles ou nucléophiles.

1- Substitution électrophile

Elle a lieu particulièrement sur le noyau aromatique. En raison de la richesse du noyau en électrons, ce dernier utilise ces électrons π pour réagir sur un électrophile ; ce type de réaction a été étudié par Friedel et Craft et porte le nom de réaction de Friedel et Craft. L'équation bilan globale de cette réaction s'écrit :



Et a lieu tjrs en présence d'un catalyseur, généralement un acide de Lewis ; elle se déroule généralement en deux étapes.

1^{ère} étape : création de l'électrophile en présence de catalyseur ;

2^{ème} étape : attaque de l'électrophile par les électrons π du noyau benzénique. Cette étape est en réalité une addition suivie d'une élimination.

2- Substitution nucléophile

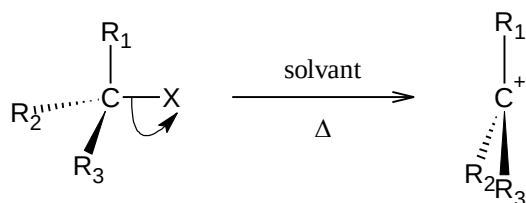
Les substitutions nucléophiles sur le noyau aromatique sont peu nombreuses ; ce type de substitution est surtout obtenu et réalisé avec des substrats non aromatiques. Une SN peut être monomoléculaire SN_1 ou bimoléculaire SN_2 .

a- Substitution nucléophile mononucléaire SN_1

Cette réaction a lieu en 2 étapes :

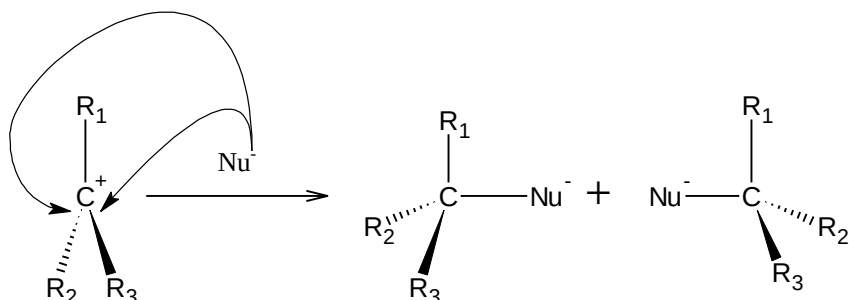
Elle se déroule toutes les fois que la formation d'un C^+ stable est très probable

1^{ère} étape : Formation d'un C^+ à partir du substrat.



Le C^+ ainsi formé est un C^+ plan.

2^{ème} étapes : attaque du C^+ par le nucléophile. Cette attaque peut se faire des deux côtés du plan.



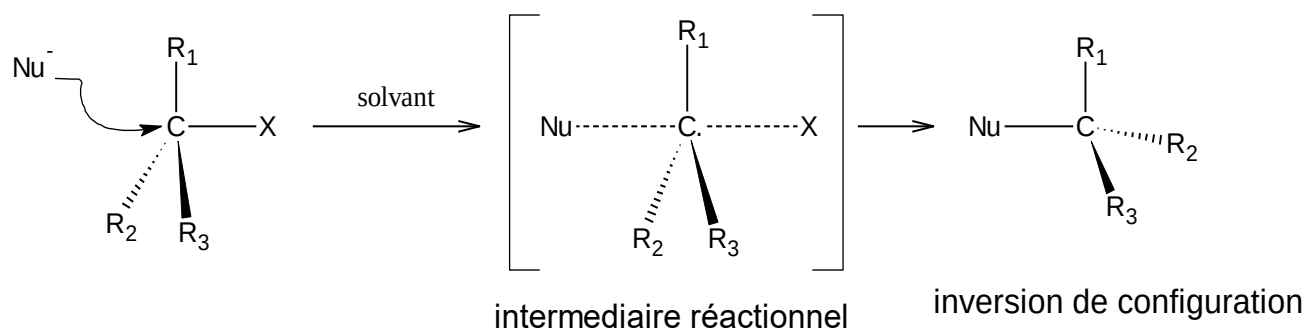
Les deux produits ainsi formés ont autant de chance l'un et l'autre de se former ; si R_1 , R_2 , R_3 sont tous différents et si le nucléophile est différent des trois^{1er}, le C^+ devient asymétrique et le résultat final est la formation de deux énantiomères en quantité équimolaires ; le mélange est donc racémique. On peut constater que la SN_1 se réalise dans les mêmes conditions que la E_1 ; c'est pourquoi pour obtenir la substitution il faut éviter le chauffage prolongé du milieu réactionnel ; par contre pour favoriser l'élimination il faut travailler à haute température durant toute la réaction.

b- Substitution bimoléculaire SN_2

La SN_2 se passe en une seule étape avec un mécanisme dit concerté. L'intermédiaire réactionnel obtenu dans la SN_2 se présente comme une situation transitoire où le nucléophile n'est pas complètement fixé tandis que le groupe partant n'est pas non plus complètement rompu.

A la fin de la réaction, on observe une inversion de la configuration si le C concerné était un C asymétrique.

Pour favoriser la SN_2 , il faut utiliser les solvants polaires et aprotiques ; on utilise souvent l'acétone, le DMSO (diméthylsulfoxyde), l'acéto-nitrile.



IV-4- Réaction de réarrangement

Cette réaction est une réorganisation des atomes ou groupe d'atomes d'un composé conduisant à la formation d'un nouveau composé, la réaction pouvant quelque fois être accompagnée

d'élimination. Il n'y a pas de mécanisme commun à tous les réarrangements mais chaque type de réarrangement a un mécanisme unique applicable à tous les composés de même nature. Les réactions de réarrangements sont également appelés réactions de transposition.

Ex : transposition de Beckman, transposition de Claisen, réarrangement d'Ofman (recherche)

V- LES HYDROCARBURES

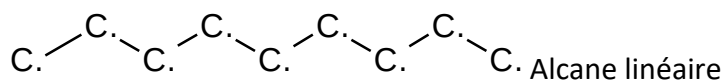
Les hydrocarbures sont des composés organiques constitués uniquement du carbone et d'hydrogène. On les classe selon les groupes suivants :

- Les alcanes, qui sont des hydrocarbures saturés ne contenant aucune fonction. Ils sont donc peu réactifs.
- Les alcènes, qui comportent dans leurs enchainements une ou plusieurs doubles liaisons $C=C$; ils sont plus réactifs que les alcanes et peuvent servir de substrat dans la synthèse plusieurs autres composés.
- Les alcynes, qui présentent une ou plusieurs triples liaisons $C-C$ dans leurs structures. les carbones acétyléniques présentent une réactivité particulière.
- Les hydrocarbures aromatiques qui sont des composés cyclique particulièrement insaturé et présentant également des caractères spécifiques

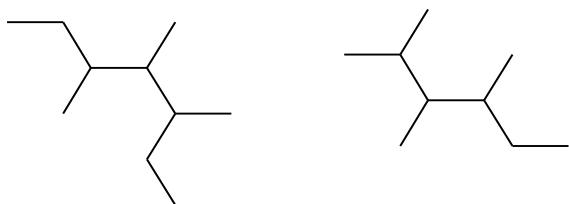
V-1- ALCANES

Introduction

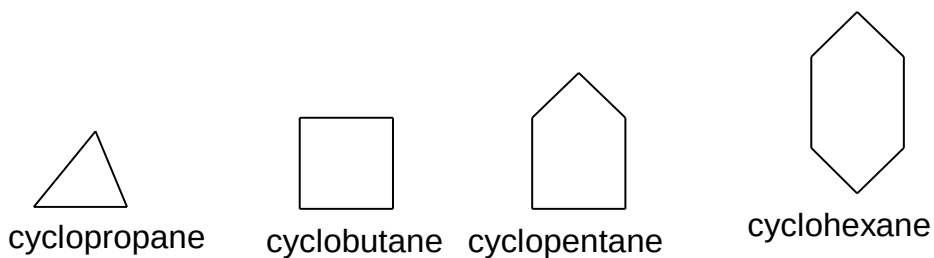
Les alcanes sont des composés organiques saturés les plus riches en H. Ils ont pour formule générale C_nH_{2n+2} ; ils peuvent être linéaires ramifiés ou cycliques. La forme sous laquelle ils sont le plus stables possible se présente comme suit :



Les alcanes ramifiés sont des composés saturés dont les atomes de C ne sont ni alignés ni cycliques.



Les cyclanes ou alcanes cycliques sont des alcanes en forme de cycle.



Les alcanes sont en générale des produits d'origine pétrolière, on les fabrique très peu même si quelques méthodes de synthèse existent.

I- Propriétés physiques des alcanes

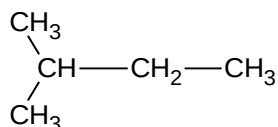
Les quatre premiers termes sont gazeux, les suivants sont liquides et au-delà de C_{17} , ils sont pâteux ou solides. Lorsqu'on compare les constantes physiques des alcanes (point de fusion, température d'ébullition, indice de réfraction, etc.), on observe que plus le nombre de C augmente plus ces constantes augmentent ; toutes fois pour un même nombre d'atomes de C le point d'ébullition est d'autant plus bas que la molécule est ramifiée.

Ex:

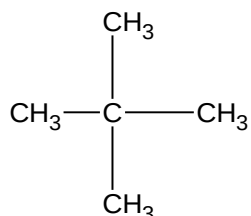
n-pentane, téb: 35°C



isopentane, téb: 25°C



néopentane, téb: 9°C

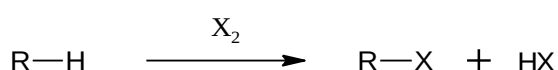


Les alcanes qu'ils soient linéaires ou ramifiés ne sont pas solubles dans l'eau mais soluble dans la plus part des solvants organiques ; certains alcanes eux même sont utilisés comme solvant au laboratoire Ex : n-pentane, n-hexane, l'heptane et l'octane.

Les cyclanes ont leurs constantes physiques généralement plus élevées que celles des alcanes normaux correspondants.

I- Propriétés chimiques des alcanes

Les alcanes sont très peu réactifs. La plus part d'entre eux sont utilisés comme combustibles ou carburants ; les hydrocarbures les plus légers comme le pentane, l'hexane et l'octane sont utilisés comme solvant au laboratoire. Dans le commerce, le mélange hexane-pentane est connu sous le nom de « **éther de pétrole** ». Les liaisons C-C et C-H des alcanes sont très solides et leur destruction produit beaucoup de chaleur d'où leur utilisation comme combustible et carburant. Cependant l'une des grandes utilités des alcanes consiste à les transformer en halogénure d'alkyle R-X :



A l'exception du fluor qui détruit la plus part des composés organiques, les autres halogènes peuvent être utilisés. En générale la réaction évolue selon un processus radicalaire et se déroule en trois phases :

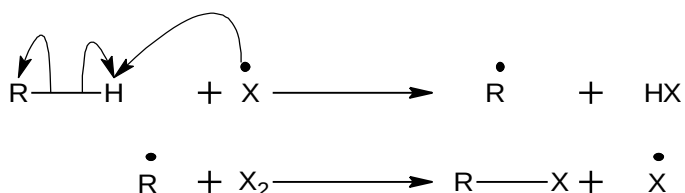
1^{ère} étapes : phase d'initiation

Elle consiste à briser les liaisons X-X sous l'effet de la lumière et de la chaleur.



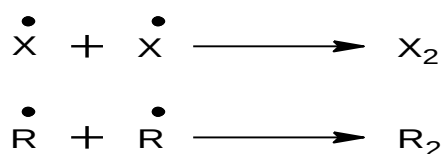
2^{ème} étape : phase de propagation

Le réactif $\text{X}^\bullet$ produit réagit avec une molécule neutre d'alcane.



3^{ème} étape: phase d'arrêt

Cette phase correspond à la situation où il y a plus de molécules neutres d'alcanes ou on utilise un interrupteur de chaînes (antiradicalaire ou antioxydant). Dans tous les cas les radicaux toujours présents dans le milieu réactionnel s'associent pour former des molécules neutres.



Remarque : dans la phase d'initiation, on peut en plus de la lumière UV utiliser des initiateurs chimiques comme les peroxydes (ROOR) et les hydroperoxydes.

II- Nomenclature des alcanes

Avant d'étudier la chimie des composés organiques, il est nécessaire de savoir les nommer. L'UICPA (ou IUPAC en anglais) a établi des règles permettant de nommer tous les composés organiques.

Dans le cas des alcanes, on distingue des alcanes dits "à chaîne ouverte" ou alcanes linéaires et les alcanes ramifiés.

La terminaison "ane" caractérise un alcane.

- Les quatre premiers alcanes ont des noms triviaux : méthane, éthane, propane et butane.

- Les termes supérieurs, commençant par le pentane, sont nommés systématiquement à l'aide d'un préfixe (penta, hexa, hepta...) indiquant le nombre d'atome de C, suivi de la terminaison "ane".

- Pour les alcanes à chaîne ramifiée, les règles de l'IUPAC sont les suivantes :

- a- On identifie la chaîne la plus longue, qui représente ainsi la chaîne principale. Les ramifications constituent dans ce cas des substituants appelés groupes alkyles : CH₃- (*Méthyle*) ; CH₃-CH₂- (*Ethyle*) ; CH₃-CH₂-CH₂- (*Propyle*) ...

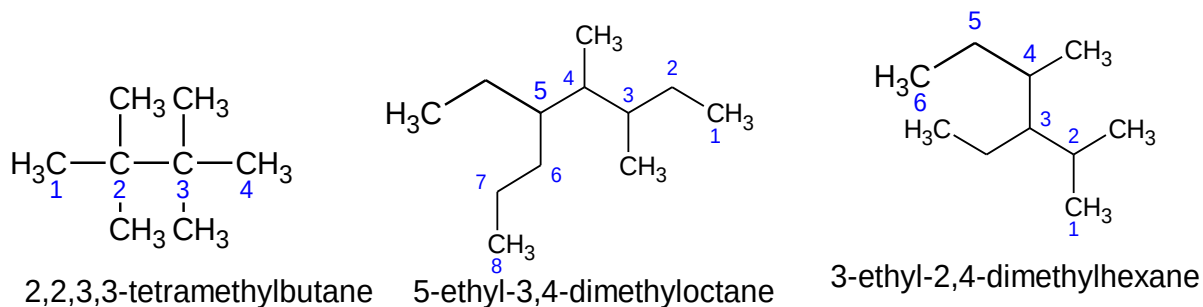
- b- On numérote ensuite la chaîne principale en partant d'une extrémité à l'autre, et on assigne aux différents substituants des numéros correspondants à leur position sur la chaîne. Le sens de numérotation est choisi de telle sorte que la somme des numéros de ces substituants soit la plus faible possible.

- c- Quand il y a plusieurs substituants identiques, on écrit les numéros indiquant leurs positions suivie de *di*, *tri*, *tétra*, ... selon le cas.

- d- On classe les substituants par ordre alphabétique dès lors qu'on a au moins deux substituants différents.

e- On donne le nom du composé en ajoutant le nom de l'alcane correspondant au nombre de carbone contenu dans la chaîne.

Exemple :



V-2-ALCENES

Introduction

Les alcènes sont des composés organiques qui renferment dans leur structure une ou plusieurs doubles liaisons C=C ils répondent à la formule générale C_nH_{2n} , on les appelle des oléfines et la double liaison C=C est souvent désignée sous le terme de “*liaison oléfinique*”.

Au premier temps de la chimie organique, les alcanes furent catalogués comme “saturés” et les alcènes comme “insaturés” du fait que ces derniers se révélèrent contrairement aux alcanes, susceptibles de donner des réactions d’additions avec des substances telles que les halogènes, les acides halogénés ou les agents oxydants.

La double liaison C=C des alcènes est en réalité constituée d’une liaison rigide (difficile à rompre) appelée liaison σ et d’une liaison fragile (facile à rompre) appelée liaison π ; cette dernière liaison est très réactive. Et il est apparu plus tard que les réactions d’addition vont intervenir en réalité une scission de l’une des deux liaisons notamment la liaison π . Que de telles réactions puissent avoir lieu beaucoup plus facilement avec les alcènes que les alcanes provient du fait que les deux liaisons C=C sont individuellement plus faibles qu’une simple liaison C-C.

I- Propriétés physiques

Ces propriétés sont en générale voisine de celles des alcanes correspondant (densité point de fusion température d’ébullition etc...). Les températures d’ébullition des alcènes linéaires sont de 4 à 6° inférieure à celles des alcanes correspondants.

II- Les propriétés chimiques

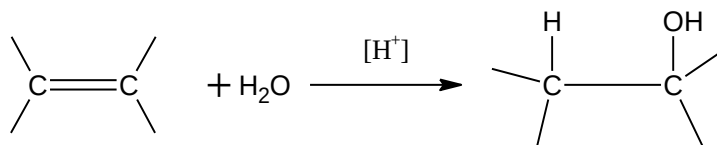
Les alcènes réagissent surtout par l’intermédiaire des électrons π de la double liaison. Compte tenu de l’existence de ces électrons π les alcènes réagissent surtout comme donneur d’électrons.

1- Les réactions d’additions

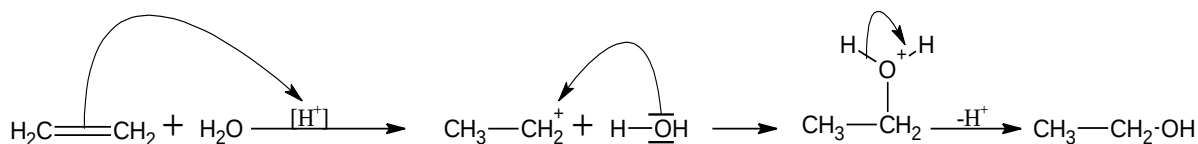
Les alcènes additionnent facilement beaucoup de petites molécules et se transforment en composés saturés.

a- Addition d'eau (hydratation)

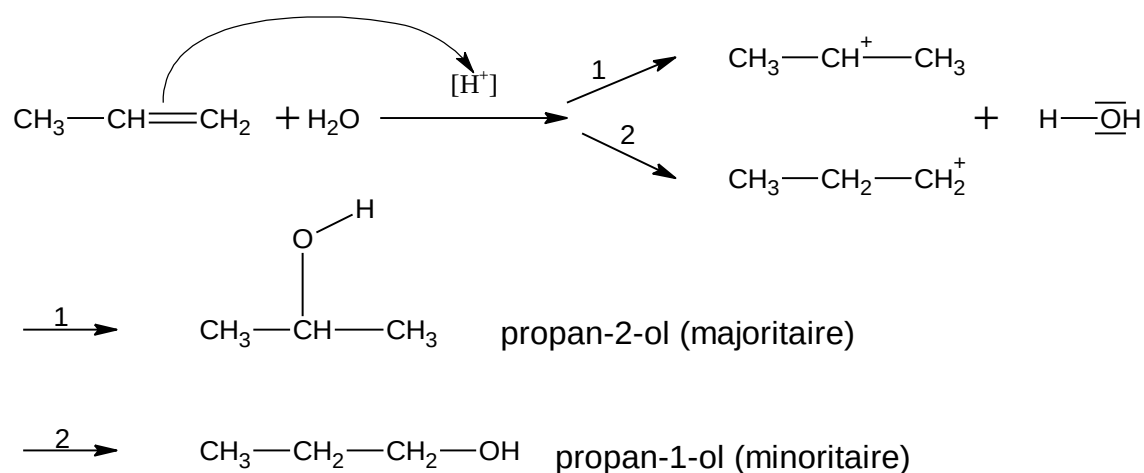
L'addition sur les alcènes conduit aux alcools ; elle se fait en milieu acide. L'équation bilan globale de la réaction s'écrit :



Ex1 :



Ex2 :



Dans le cas d'un alcène dissymétrique l'addition d'eau conduit à la formation de deux produits, l'un majoritaire (donné par la règle de Markovnikov pour la stabilité du C^+) et l'autre minoritaire.

Règle de Markovnikov : l'hydrogène se fixe sur le carbone le plus hydrogéné au cours de la réaction d'addition de l'eau ou des hydracides H-X .

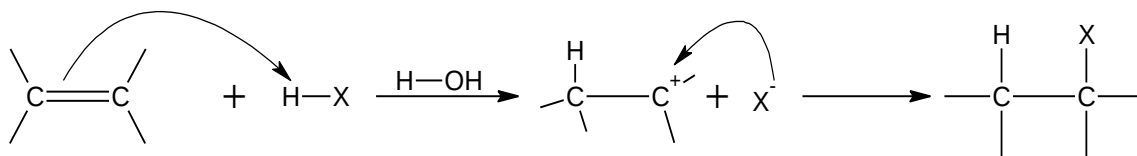
a- Addition d'hydrogène (hydrogénation)

Elle s'effectue en présence d'un catalyseur métallique comme le Ni, Pt, Pd. En l'absence de catalyseur il n'est pas possible d'effectuer cette réaction.

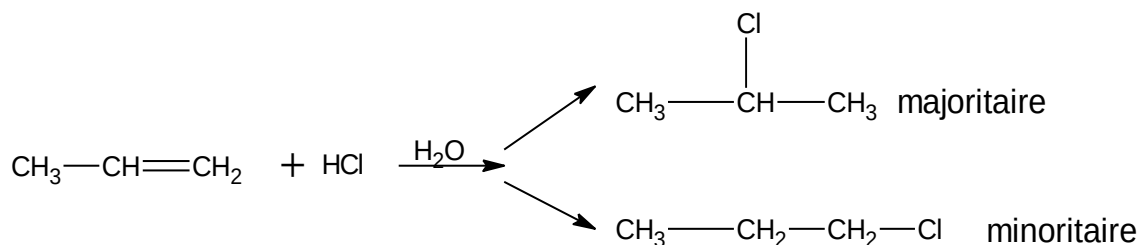
En générale c'est une cis addition car les deux hydrogène se fixent du même côté de la double liaison. On parle aussi d'addition syn.

b- Addition des hydracides HX

Les hydracides en milieu aqueux réagissent rapidement avec les alcènes et conduisent aux halogénures correspondants.

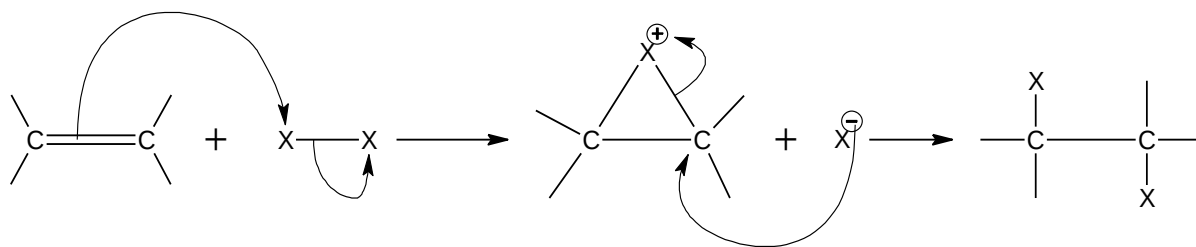


Remarque : lorsque l'alcène en question est dissymétrique, deux produits se forment l'un majoritaire (donné par la règle de Markovnikov) et l'autre minoritaire.



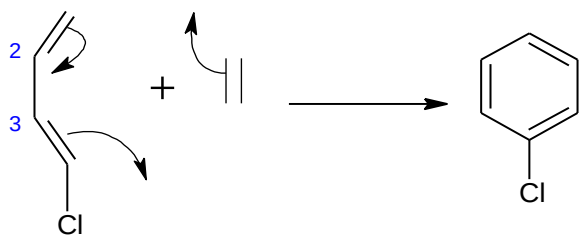
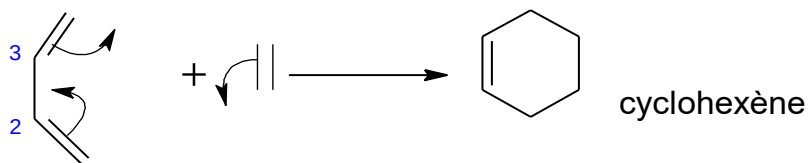
b- Addition de X_2 (halogénéation)

Les halogènes moléculaires X_2 (Cl_2 , I_2 , Br_2 etc..) s'additionnent rapidement sur les alcènes, on obtient des composés **α -dihalogénés** (on dit aussi **α,β -dihalogénés**) c'est une trans addition et la réaction passe par un intermédiaire cationique ponté appelé ions halonium.



2- Addition de Diels-Alder

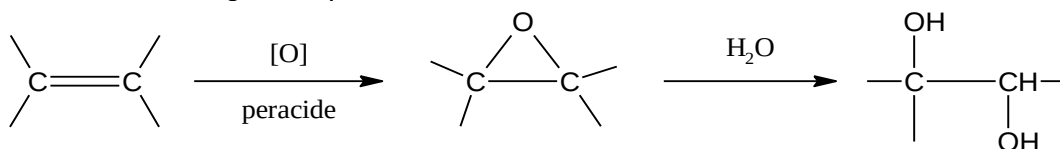
Cette réaction permet de préparer des composés cycliques à partir des alcènes. Il faut pour cela disposer d'un diène et d'un alcène (diénophile). ce diène doit être conjugué. Ex : le buta-1,3-diène réagit avec l'éthylène pour donner du cyclohexène.



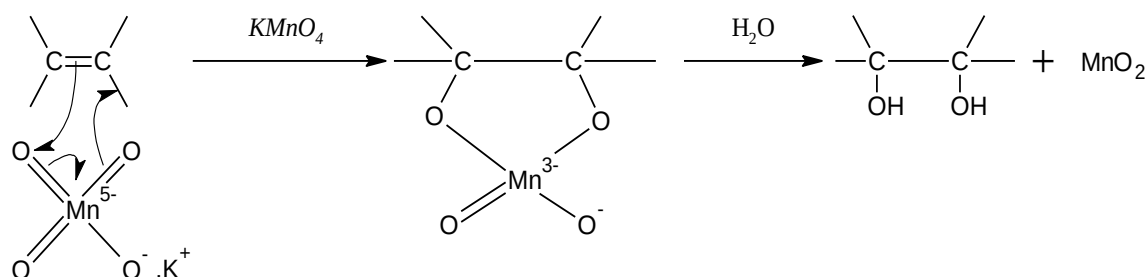
3- Oxydation des alcènes

Les réactions d'oxydations des alcènes sont essentiellement l'époxydation, l'hydroxylation et l'ozonolyse.

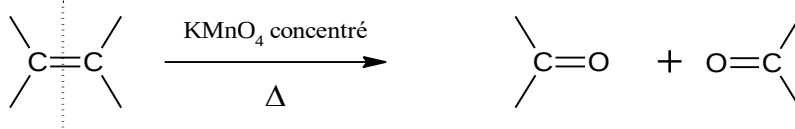
- En présence des peracides (R-COOOH) ou de l'oxygène de l'air les alcènes s'oxydent et conduisent aux époxydes. L'hydrolyse de l'époxyde en milieu acide ou basique conduit à un composé α, β -diol, en trans.



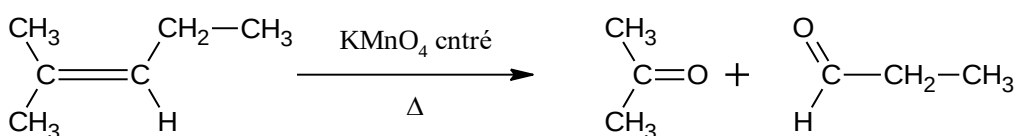
- En présence de permanganate de potassium **dilué**, à froid et en milieu neutre, la réaction d'oxydation des alcènes conduit à des composés α, β -diol mais en Cis.



- En présence de KMnO_4 **concentré** et à chaud, on assiste à une coupure de la double liaison, on obtient des aldéhydes et des cétones ; si l'oxydant est en excès, les aldéhydes poursuivent leur oxydation en acides carboxyliques.



Ex :



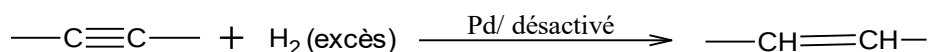
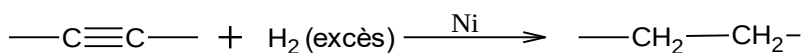
- L'ozonolyse est la réaction de l'ozone O_3 sur les alcènes, elle conduit aussi à des aldéhydes et/ou des cétones. Il s'agit aussi d'une coupure oxydative.

Dans cette réaction, on utilise souvent du zinc pour empêcher la réaction de se poursuivre jusqu'à la formation de l'acide carboxylique en cas de formation d'aldéhyde.

III- Quelques méthodes d'obtention des alcènes

1- Par hydrogénation des alcynes

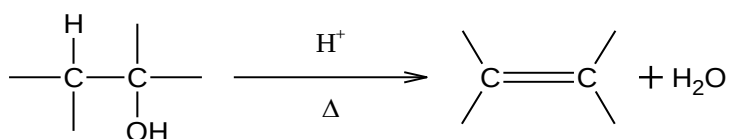
L'hydrogénation des alcynes conduit aux alcanes. Cependant lorsqu'on utilise des catalyseurs appropriés appelé catalyseur de **Lindlar**, on peut limiter la réaction au stade alcène.



2- Par des réactions d'élimination

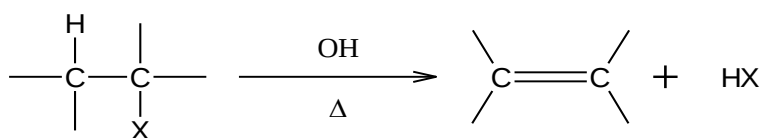
■ Déshydratation des alcools

La déshydratation des alcools en milieu acide et légèrement à chaud conduit aux alcènes ; on obtient généralement deux produits, l'un majoritaire donné par la règle de Saytsev et l'autre minoritaire.



■ La déshydrohalogénéation des halogénures d'alkyle

Les halogénures d'alkyle RX éliminent de petites molécules HX et conduisent aux alcènes. La réaction se déroule généralement en milieu basique et à chaud et conduit à la formation de deux composés, l'un majoritaire donné par la règle de Saytsev et l'autre minoritaire.



3- Par la réaction de Wittig

Les aldéhydes et les cétones sont les substrats de la réaction de Wittig. Ils réagissent avec les halogénures d'alkyles RX en présence de la triphénylphosphine ($\text{P}\Phi_3$) et en milieu basique et conduisent aux alcènes.

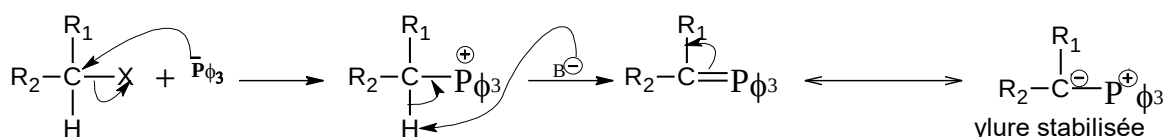
L'halogénure d'alkyle doit toujours porter un H sur le carbone fonctionnel. L'équation bilan globale de la réaction de Wittig s'écrit :



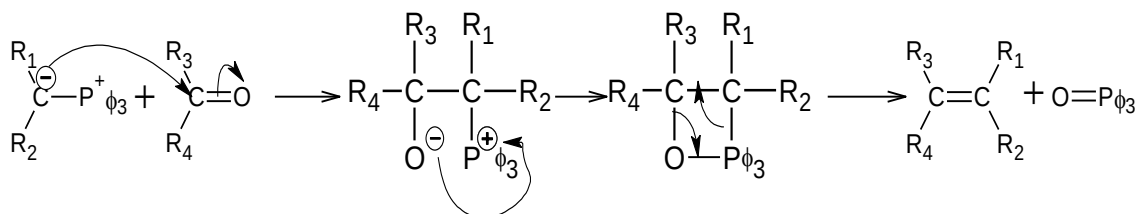
Cette réaction se déroule en deux étapes :

■ 1^{ère} étape : Formation du réactif de Wittig (ylure)

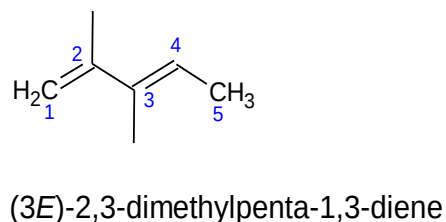
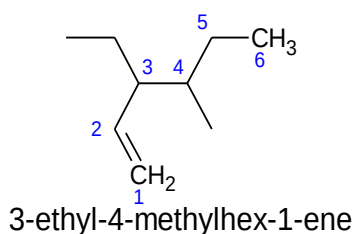
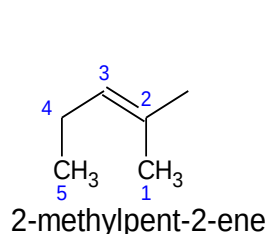
L'halogénure d'alkyle réagit dans un 1^{er} temps avec la triphénylphosphine et en milieu basique et conduit à l'ylure.



- 2^{ème} étapes : l'ylure stabilisée ainsi formé va réagir sur l'aldéhyde ou la cétone.



IV- Nomenclature des alcènes



V-3-ALCYNES

Introduction

Les alcynes sont des composés organiques qui renferment dans leurs structures une triple liaison $\text{C}\equiv\text{C}$. On les rencontre dans la nature mais plus rarement que les alcènes. On les distingue en deux catégories :

- Les alcynes "vrais", de formule générale $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$;
- Les alcynes disubstitués de formule générale $\text{R}_1-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}_2$

I- Propriétés physiques des alcynes

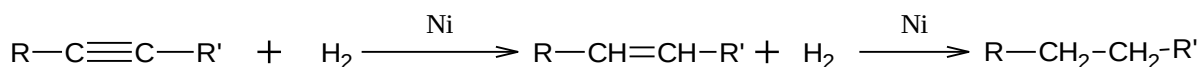
La fonction acétylénique est plus stable que la fonction éthylénique. En tant que hydrocarbures, les alcynes sont insolubles dans l'eau mais solubles dans la plus part des solvants organiques. Les 1ers termes sont gazeux, les suivants sont liquides puis solides. Les points d'ébullition de fusion et la densité des alcynes sont en générale plus élevés que ceux des alcanes et des alcènes correspondants.

II- Propriétés chimiques des alcynes

Les propriétés chimiques des alcynes tout comme celles des alcènes sont liées à la présence de la liaison π . La triple liaison des alcynes permet à ces molécules d'additionner des éléments pour se transformer en alcène ou en alcane, ou plus généralement en composé saturé.

1- Addition d'hydrogène

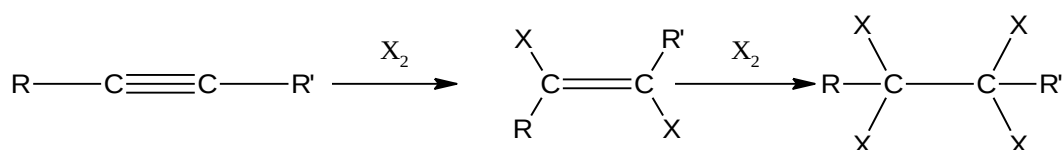
L'hydrogénation des alcynes en présence des catalyseurs comme le Ni, le Pt ou Pd conduit dans un 1^{er} temps à un alcène puis à l'alcane correspondant :



En présence de catalyseur peu actif comme le palladium désactivé appelé aussi catalyseur de Lindlar, l'hydrogénation est partielle et l'alcyne est transformée sélectivement en alcène ; comme pour les alcènes, l'hydrogénation des alcynes est une syn-addition.

2- Halogénéation

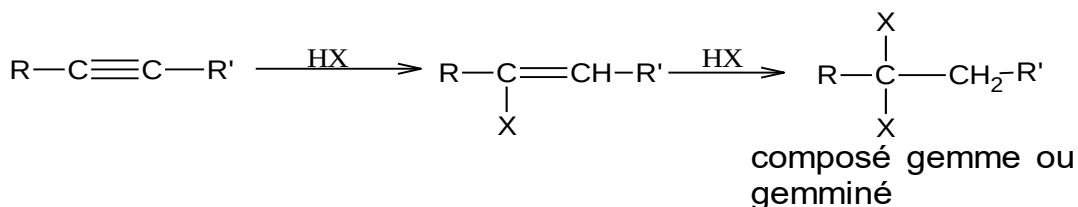
Seules les bromations et les chlorations sont possibles :



Pour des raisons énergétiques, la seconde addition est (sera) plus lente ; il sera possible d'arrêter la réaction aux dérivés éthyléniques et ce, en modulant la concentration en halogènes. C'est une trans-addition.

3- Addition d'hydracides HX

L'addition d'un hydracide HX sur un alcyne suit la règle de Markovnikov. En fin de réaction les deux atomes se fixent sur le même atome de carbone en raison du caractère mésomère donneur de X.

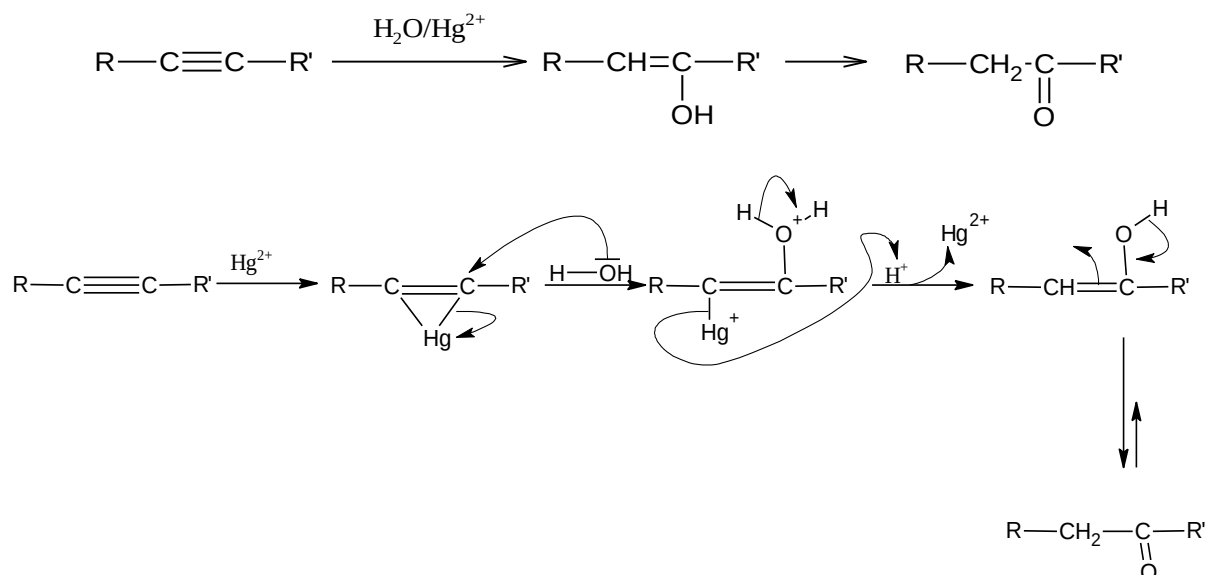


Là aussi la seconde addition est plus lente ; avec HI la réaction n'a pas lieu.

4- Addition d'eau

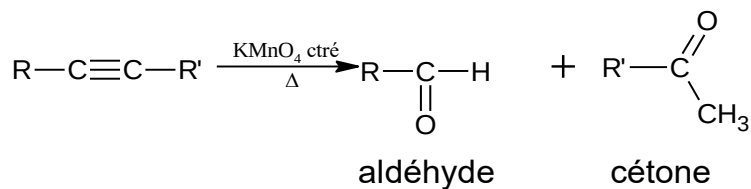
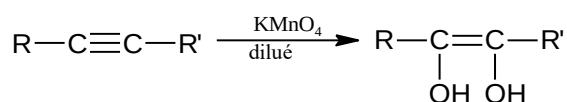
La réaction d'hydratation des alcynes est assez difficile à réaliser. D'autre part les acides minéraux sont sans effet sur les alcynes. Seul le mercure sous sa forme mercurique Hg^{2+} peut servir de catalyseur aux hydratations des alcynes. En effet Hg^{2+} est capable de complexer la fonction acétylénique et la rendre capable à réagir avec l'eau.

Le mécanisme fait intervenir une complexation de la liaison π avec les ions Hg^{2+} ; la complexation aboutit par hydrolyse à un énol qui est déplacé ensuite vers l'aldéhyde ou la cétone correspondant :



5- Oxydation des alcynes

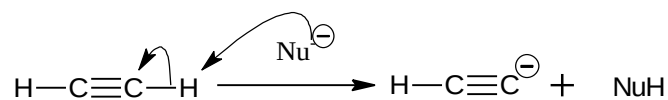
Les alcynes réagissent avec les oxydants classiques et conduisent au même résultat que dans le cas des alcènes. Ainsi $KMnO_4$ réagit avec des alcynes soit en solution concentrée soit en solution diluée et conduit aux composés carbonylés attendus ou aux glycols.



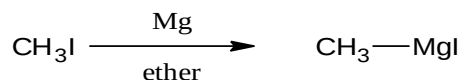
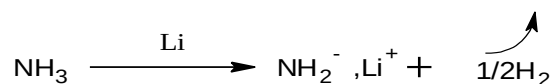
Cas particulier des alcynes supérieurs

1- Préparation

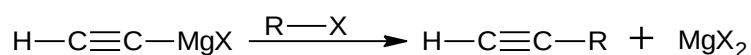
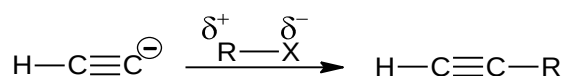
Les alcynes supérieurs sont ceux qui présentent des concentrations les plus élevées en carbone. Ils sont obtenus grâce à l'effet d'un réactif nucléotique puissant selon :



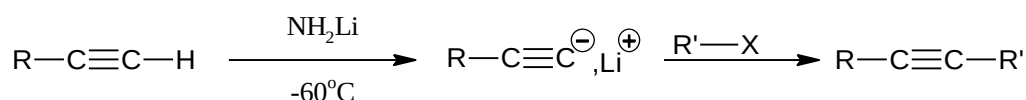
Les réactifs nucléophiles permettant cette réaction sont les amidures $R_1R_2N^-$, les organomagnésiens $R-Mg-X$ et les organolithiens $R-Li$.



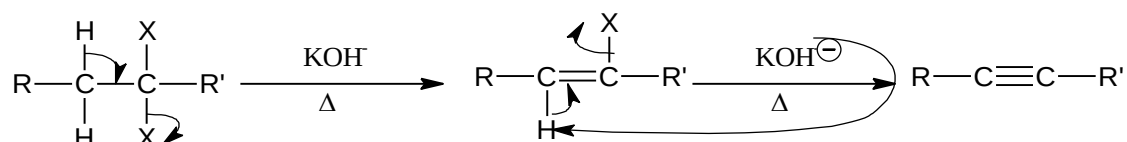
L'acétylène réagit en quantité stœchiométrique avec un amidure et conduit à l'anion correspondant que l'on oppose alors à un halogénure d'alkyle de choix.



Cette réaction conduit à l'obtention d'un composé monosubstitué de l'acétylène. À la suite de cette réaction, une 2^{ème} opération analogue permet de préparer les alcynes disubstitués.

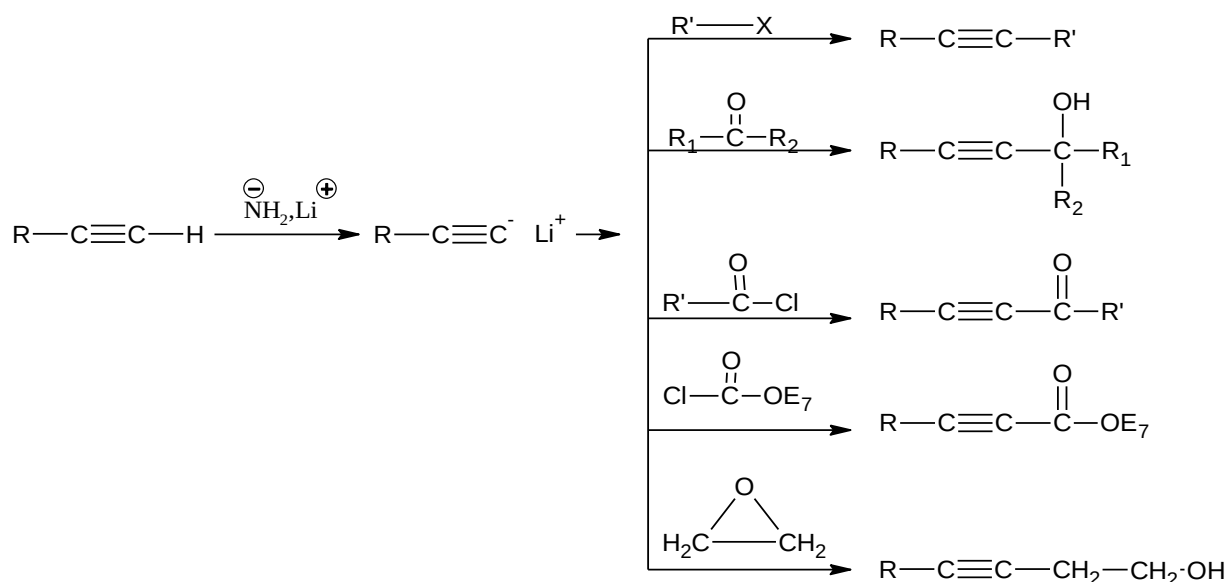


On peut aussi accéder aux alcynes par des réactions d'élimination à partir des composés gem-dihalogénés ; ces derniers subissent deux éliminations successives en milieu basique et à chaud et conduisent aux alcynes.



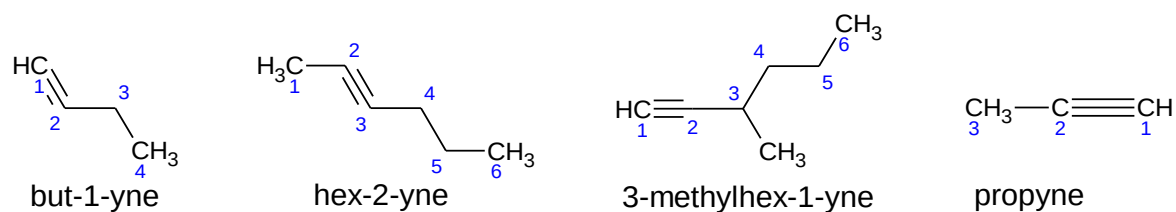
1- Réactivités des alcynes vrais.

Les alcynes vrais sont par excellence d'importants réactifs permettent d'accéder à une multitude de fonctions.

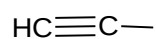


I- Nomenclature des alcynes

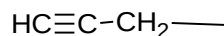
Pour obtenir le nom d'un alcyne, on utilise le nom de l'alcane correspondant et la terminaison “-ane” est remplacée par “-yne” et précédé de l'indice de position acétylénique ; s'il y a des substituants, on précise leur position.



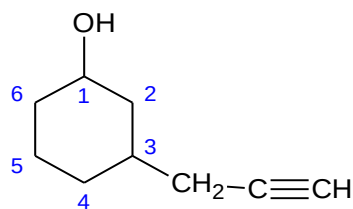
Certains substituents acétyléniques ont des noms particuliers.



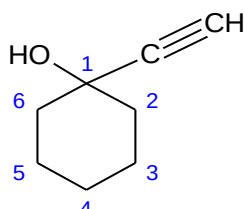
Ethynyl



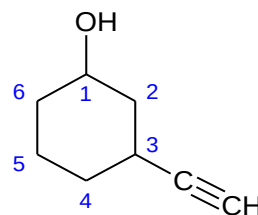
propargyl



3-propargylcyclohexanol



1-ethynylcyclohexanol



3-ethynylcyclohexanol

V-4-DERIVES BENZENIQUES

Les composés benzéniques sont insaturés, cycliques et fortement conjugués. En 1825, Faraday isola pour la 1^{ère} fois le benzène. Par la suite, en remarquant son odeur agréable, on lui attribua le qualificatif de composé aromatique. Mais c'est à la fin du 19^{ème} siècle que la structure réelle du benzène a été établie.

Le B est constitué d'un cycle à 6 cotés présentant des liaisons rigoureusement identiques ; il a pour formule C₆H₆. Le nuage électronique constitué des électrons π internes est rigoureusement homogène dans toute la molécule. Il existe 3 paires d'électrons π qui sont conjuguées les unes aux autres ; c'est pourquoi elles réagissent toujours ensemble.

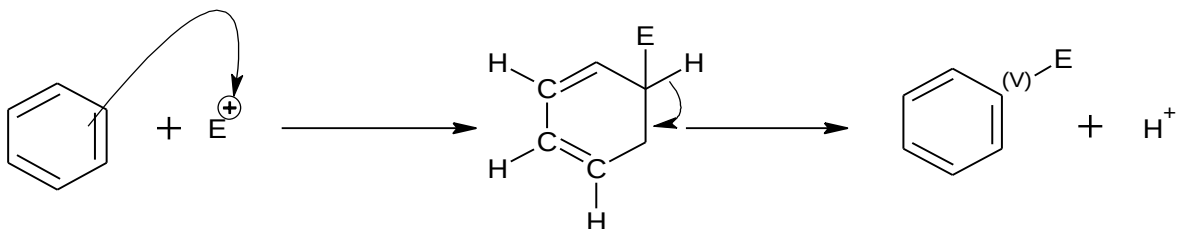
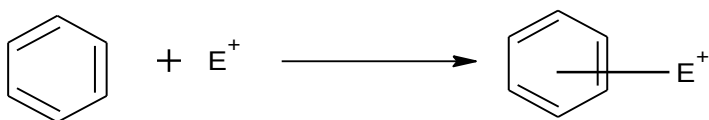
Malgré l'existence des électrons π , le Benzène accepte plus facilement les réactions de substitution que les réactions d'addition.

I- Propriétés physiques

Le benzène est un liquide incolore et d'odeur agréable. Comme les autres hydrocarbures, il est insoluble dans l'eau ; il bout à 80° C et produit des vapeurs toxiques et inflammables. Il forme avec l'eau un mélange homogène appelé **azéotrope**. Le point d'ébullition de l'azéotrope est de 70 ° C. La formation de cet azéotrope est un moyen pour extraire d'un milieu soit l'eau soit le benzène à une température inférieure au point d'ébullition de chacun de ces deux composés.

II- Propriétés chimiques

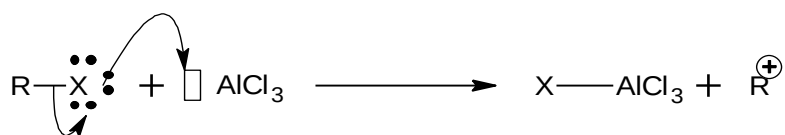
La principale réaction du benzène s'appelle substitution électrophile. Elle a été décrite et étudiée par **Friedel** et **Crafts**, et c'est pourquoi la réaction porte le nom de réaction de **Friedel** et **Crafts**. Compte tenu de l'abondance des électrons π dans le benzène, celui-ci est capable de jouer le rôle de donneur d'électrons. Il faut donc que le réactif soit un accepteur d'électron ou électrophile. L'équation bilan globale de la réaction s'écrit :



D'une manière générale la réaction de substitution sur un noyau benzénique se déroule en deux étapes :

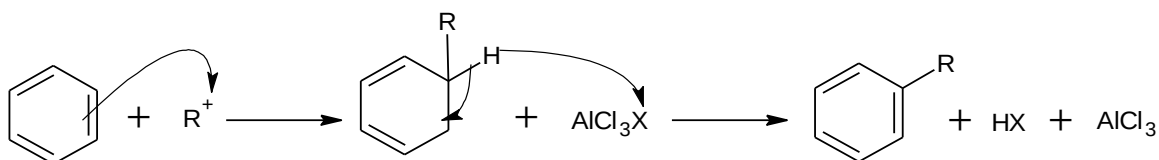
1^{ère} étape : création de l'électrophile

Si par exemple le réactif est un halogénure d'alkyle R-X ou un chlorure d'acyle, on utilise comme catalyseur un acide de Lewis (AlCl_3 , AlBr_3 , FeBr_3 etc...)

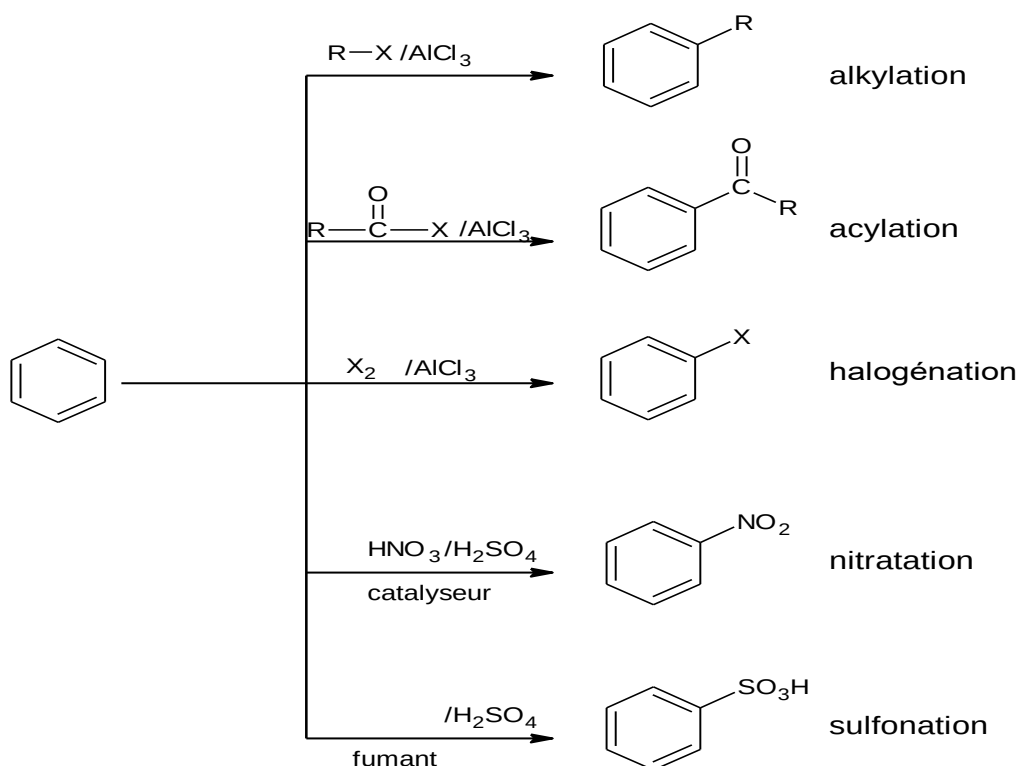


2^{ème} étape : attaque de l'électrophile par le benzène

Cette étape est en réalité une addition suivie d'une élimination.



L'utilisation de la méthode **Friedel et Crafts** permet d'obtenir des alkylations, des acylations, des nitrations, des halogénations, des sulfonations.

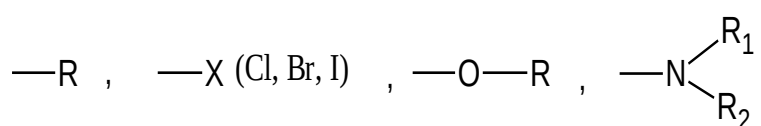


Substitution sur le benzène déjà substitué

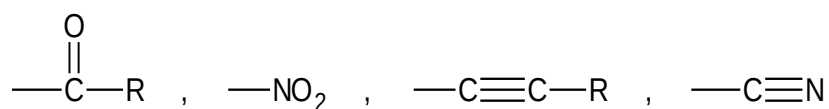
Elle dépend de la nature (attracteur ou donneur) du 1^{er} substituant.

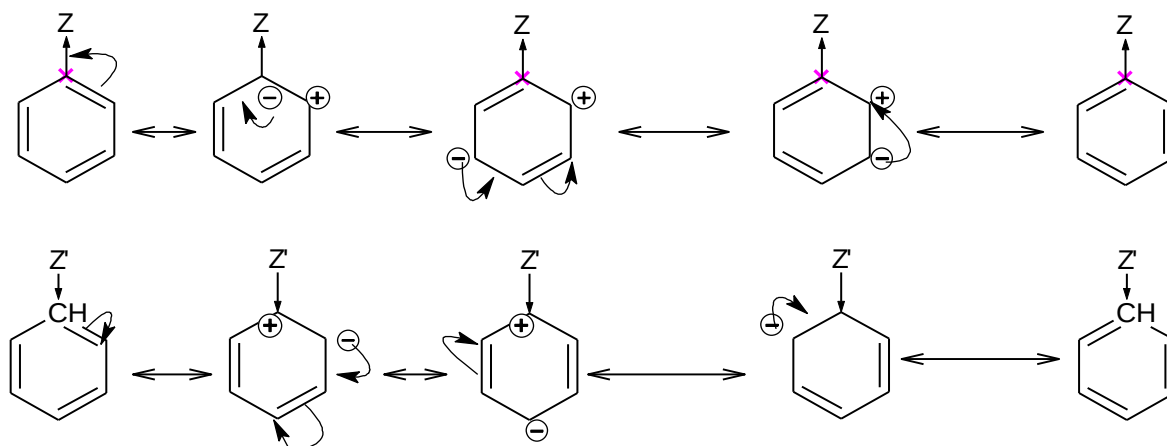
si le 1^{er} substituant est donneur (on dit aussi ortho-para-orientateur), une prochaine substitution va se faire en position ortho et en position para.

Les substituants donneurs ont été identifiés et regroupés :



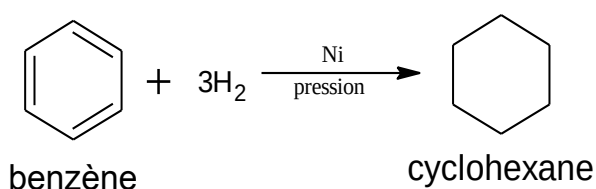
Lorsque le 1^{er} substituant est attracteur (on dit aussi méta-orientateur) la prochaine substitution se fera en position méta. Les principaux groupements attracteurs sont :





Hydrogénation du benzène

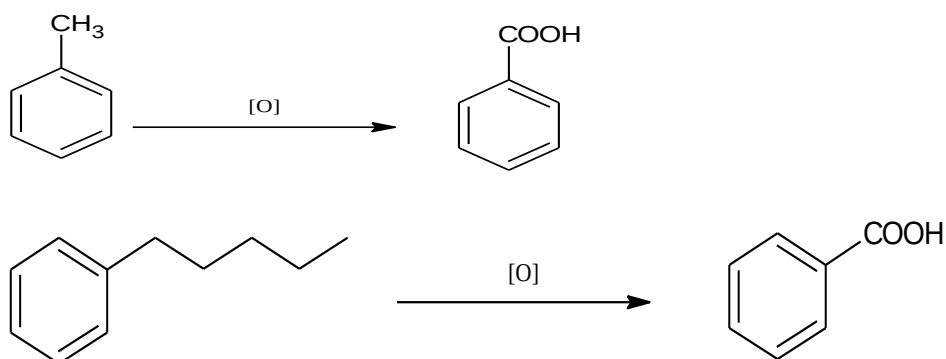
Lorsqu'elle est totale, elle conduit au cyclohexane ;



Il faut travailler sous forte pression pour obtenir des résultats ; à la pression atmosphérique le noyau benzénique est insensible à la réaction d'hydrogénation.

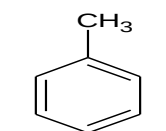
Oxydation des dérivés benzéniques

Le noyau benzénique lui-même est inerte à cette oxydation. Pour les dérivés benzéniques, l'oxydation en générale ne concerne que le 1^{er} carbone ; on obtient de l'acide benzoïque.



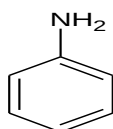
I- Nomenclature des dérivés benzéniques

Le nom systématique du benzène est le *cyclohexa,1,3,5-triène*. Ce nom est complètement ignoré au profit du benzène. Les substituants les plus simples portent généralement des noms triviaux.



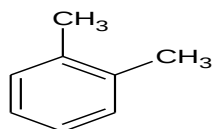
NT: toluène

NS: methyl-benzène



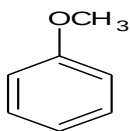
NT: aniline

NS: amino-benzène



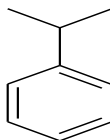
NT: oxylène

NS: 1,2-dimethylbenzène



NS: methoxy-benzène

NT: anisole



Ns: isopropylbenzène

NT: cumène

VI-LES COMPOSÉS OXYGENES

L'atome d'oxygène contribue à la création d'un certain nombre de fonctions organiques en fonction de son nombre et de son état d'hybridation ; les fonctions oxygénées peuvent être réparties en deux principaux groupes :

Le 1^{er} groupe est constitué des alcools et des éthers y compris les phénols ;

Le 2^{ème} groupe est constitué des composés carbonylés.

LES ALCOOLS ET LES ETHERS

Les alcools sont les dérivés organiques de l'eau ; en substituant un atome d'hydrogène de l'eau par un groupe alkyle on obtient un alcool.

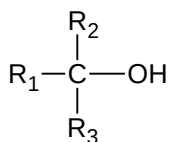
Si le substituant est un composé aromatique, on obtient des phénols. Dans le cas où les deux hydrogènes sont substitués, on obtient des éthers.

La fonction alcool est obtenue lorsque le groupement OH est lié à un carbone sp^3 .

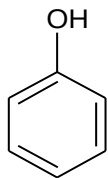
Les trois autres liaisons du carbone fonctionnel peuvent toutes ou en partie être liées à des hydrogènes ou à des groupes alkyles ; cela permet de distinguer trois classes d'alcool :

- *Les alcools primaires* : un alcool est primaire lorsque son carbone fonctionnel porte au minimum deux hydrogènes. Sa formule générale est : $R-CH_2-OH$ ou $Ar-CH_2-OH$.
- *Les alcools secondaires* : un alcool est secondaire lorsque son carbone fonctionnel porte un hydrogène. Sa formule générale est :

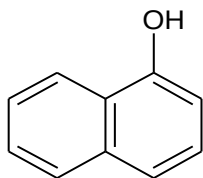
$$\begin{array}{c} R_1-CH-OH \\ | \\ R_2 \end{array}$$
- *Les alcools tertiaires* : un alcool est tertiaire lorsque son carbone fonctionnel ne porte aucun hydrogène. Sa formule générale est :



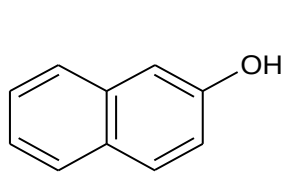
- Les *phénols* quant à eux sont appelés alcools aromatiques ; le groupement OH est directement rattaché à un carbone du noyau benzénique. Ex :



phenol



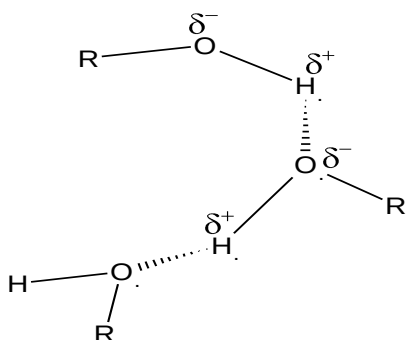
α -naphthol



β -naphthol

I. Propriétés physiques

Les alcools sont des liquides jusqu'à C_{12} ; ils deviennent ensuite solides. Lorsqu'on compare les alcools aux hydrocarbures de même poids moléculaire, on constate que les constantes physiques sont élevées. Cette différence est due au fait que les alcools peuvent établir entre eux des liaisons appelées *pont hydrogène*.



Les alcools et les phénols réagissent de la même manière du point de vue physique et même chimique. Ils sont solubles dans l'eau lorsque le poids moléculaire est faible ; ils deviennent insolubles lorsque la chaîne hydrocarbonée s'allonge.

En ce qui concerne les éthers, ils ont une densité beaucoup plus faible que celle des alcools et des phénols à poids moléculaire semblable ; ils sont insolubles dans l'eau contrairement aux alcools et aux phénols.

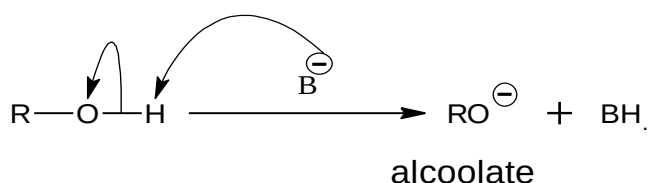
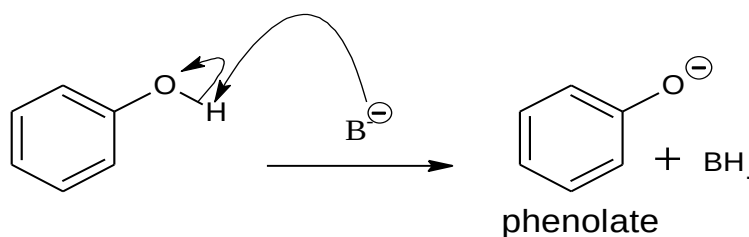
II. Propriétés chimiques

L'ensemble des propriétés chimiques des alcools et des phénols est lié à la présence de cette fonction alcool :

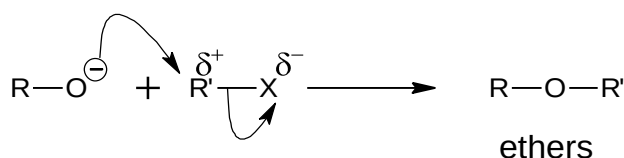
- Acidité : $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ | \end{array}$ le groupement OH est rattaché au carbone sp^3 des alcools et du carbone sp^2 des phénols. pour les alcools la liaison OH est polarisée de telle sorte que le proton H est acide. Pour le phénol il existe une conjugaison entre les électrons p de l'oxygène et les électrons π du noyau ; cela transforme le groupement hydroxyle en donneur d'électrons

dans les phénols. Les phénols sont donc plus acides que les alcools aliphatiques ; il est donc plus facile de transformer le phénol en phénolate que l'alcool en alcoolate.

Les phénols et les alcools se transforment en phénolates et en alcoolates sous l'action d'une base forte



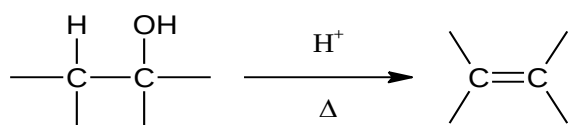
Ces alcoolates et ces phénolates réagissent facilement avec les halogénures d'alkyles pour donner des éthers.



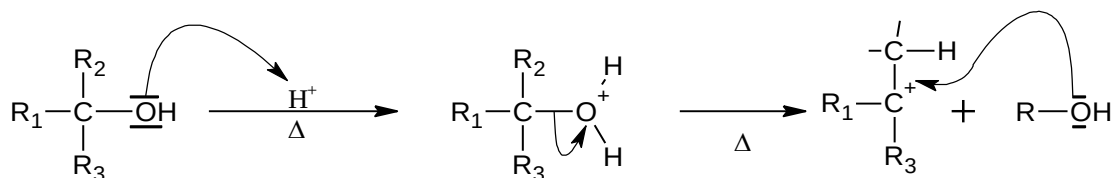
- Oxydation : les oxydants classiques oxydent facilement les alcools primaires en composés carbonylés ; les alcools primaires sont d'abord transformés en aldéhyde puis en acide carboxylique ;

Les alcools secondaires quant à eux se transforment en cétone ; une oxydation ultérieure avec des réactifs appropriés permet de transformer la cétone en ester.

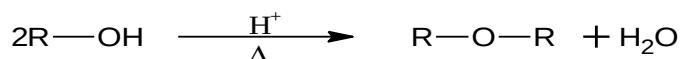
- Déshydratation des alcools : pour déshydrater les alcools, on utilise un réactif acide et on élève la température de la réaction. Les acides classiques utilisables sont par ordre d'importance : H_2SO_4 , H_3PO_4 . On peut également utiliser les acides de Lewis : $AlCl_3$, $SnCl_4$, BF_3 . Il faut dans tous les cas élever la température.



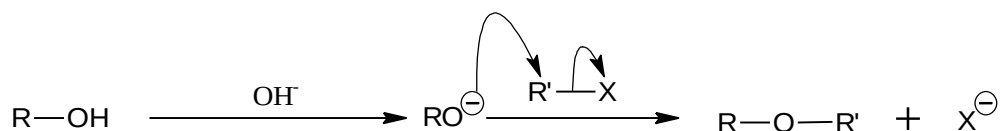
Le mécanisme de cette réaction fait apparaître un carbocation, par conséquent elle est favorisée par toute situation permettant d'obtenir un C^+ stable ; c'est pourquoi les alcools tertiaires réagissent plus vite que les alcools secondaires lesquels réagissent plus vite que les alcools primaires.



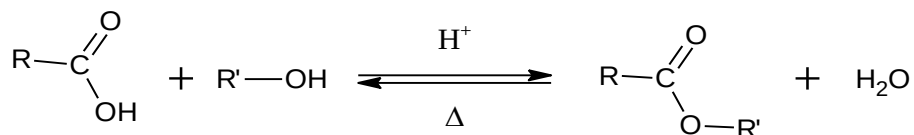
La déshydratation des alcools permet aussi d'obtenir des éthers ; l'équation bilan globale de cette réaction :



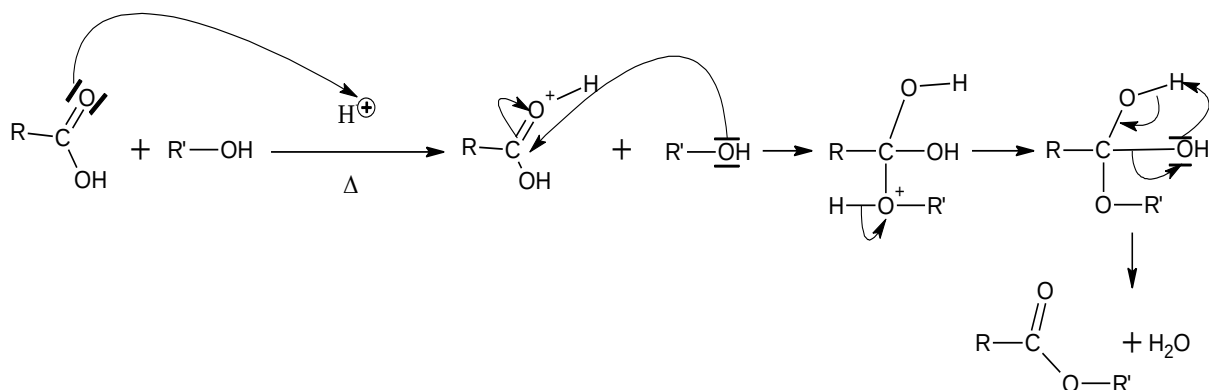
Au cours de cette réaction on observe la formation d'un C^+ ; celui-ci peut aussi se déprotoner et conduire directement à l'alcène soit subir l'attaque d'une deuxième molécule d'alcool. La réaction est donc difficilement contrôlable. Si l'on veut obtenir uniquement des éthers, la méthode suivante qui est univoque est recommandée.



- Estérification : les alcools de toutes classes réagissent avec les acides carboxyliques pour donner de l'ester et de l'eau ; la réaction est catalysée par un acide minérale et a lieu à une température élevée ; l'équation bilan globale de la réaction s'écrit :



Mécanisme

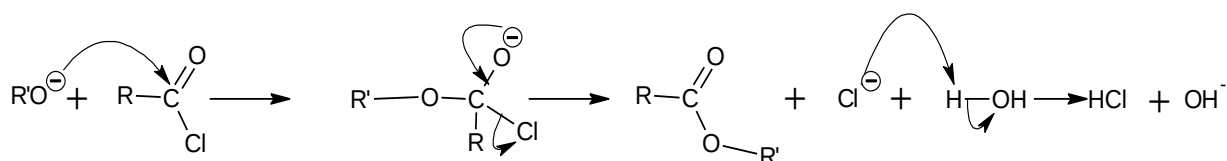
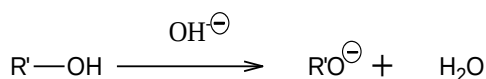
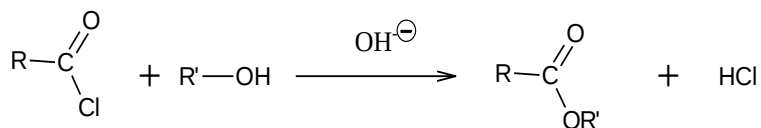


Cette réaction est réversible dans toutes ses étapes. Toute fois on peut obliger cette réaction à aller dans un sens ou dans un autre.

Si l'on veut de l'ester on distille l'eau formée ou l'ester lui-même.

Si au contraire on veut produire de l'alcool et de l'acide carboxylique à partir de l'ester, on peut introduire un excès d'eau ; la réaction aura alors tendance à consommer cette eau et l'on peut ainsi épuiser tout l'ester.

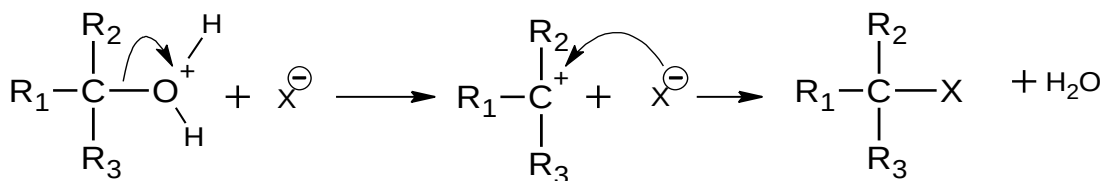
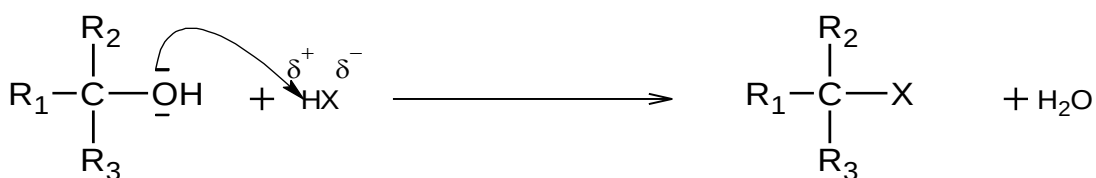
Il est possible de préparer les esters à partir des alcools de façon irréversible. Dans ce cas, on n'utilise pas l'acide carboxylique mais directement son chlorure.



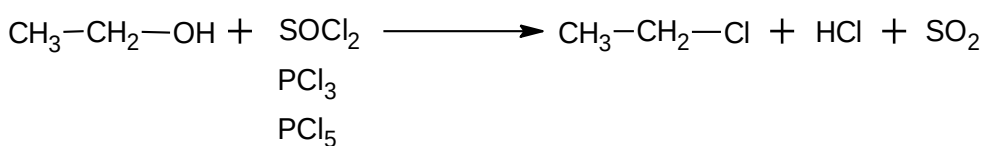
- Préparation des halogénures d'alkyles à partir des alcools :

En fonction de la classe d'alcool (primaire, secondaire ou tertiaire), on utilisera des méthodes différentes :

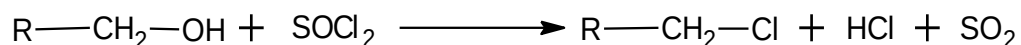
✿-pour les alcools tertiaires, il suffit de les faire réagir sur des acides halogéniques H-X. on obtient directement l'halogénure déshydraté avec un bon rendement.



✿-les alcools primaires et secondaires nécessitent d'autres méthodes. Les réactifs appropriés sont les halogénures de thionyle SOX₂ et les halogénures de phosphore PX₃ et PX₅.



Le chlorure de thionyle SOCl₂ est un réactif le moins couteux et le plus efficace.

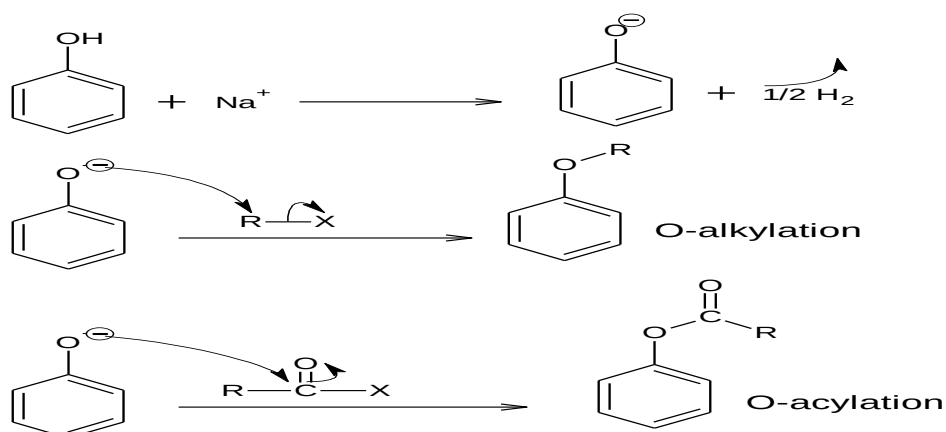


- Propriétés chimiques des phénols

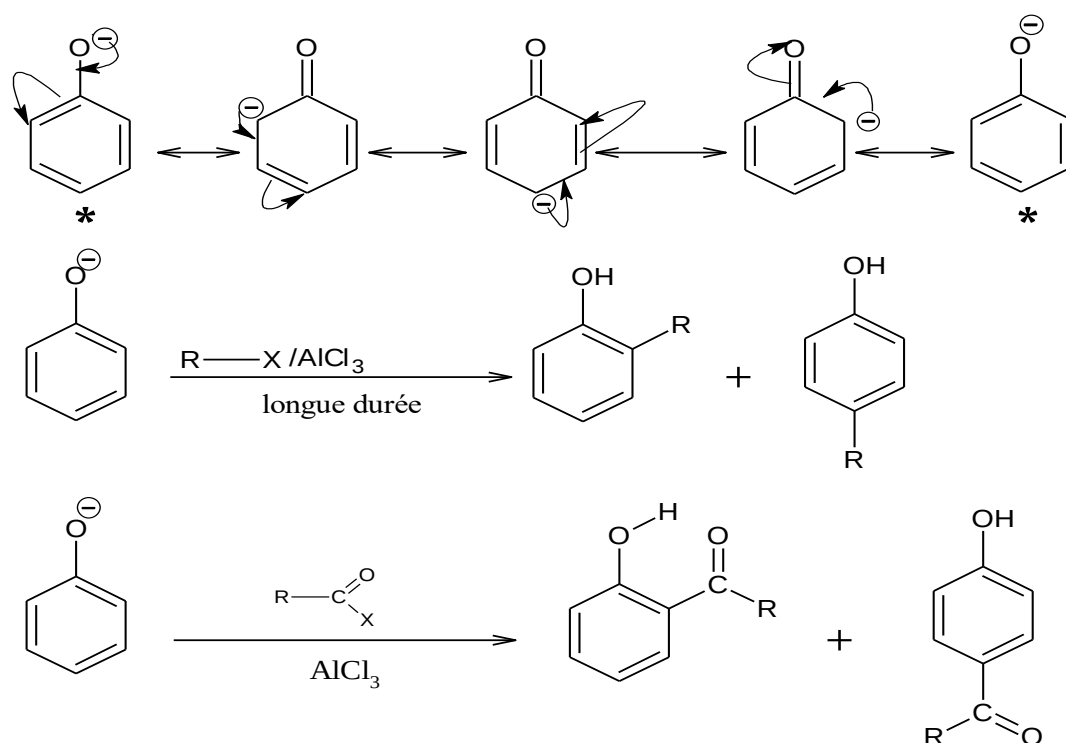
Les principales réactions des phénols sont l'alkylation et l'acylation.

En générale les réactions peuvent s'effectuer sur le groupement OH et on parle dans ce cas de *O-alkylation* ou *O-acylation* ; les réactions peuvent s'effectuer aussi sur un carbone du noyau benzénique on parlera alors de *C-alkylation* ou de *C-acylation*.

Pour obtenir une O-acylation ou alkylation, il faut au préalable arracher le proton et créer l'anion sur l'oxygène.



Pour obtenir la C-alkylation ou la C-acylation, il suffit de laisser l'anion phénolate pendant longtemps dans le milieu réactionnel. La charge négative se délocalise sur l'ensemble de la molécule (effet mésomère).



I. Nomenclature des alcools et des phénols

Les alcools aliphatiques ont deux types de nomenclature ; on peut les nommer en utilisant le nom de l'hydrocarbure correspondant que l'on fait suivre de la terminaison "ol" à la place du "e" du "ane". Ex :

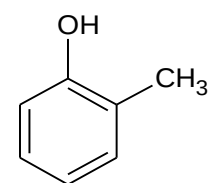
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$: éthanol. $\text{CH}_3\text{-OH}$: méthanol. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$: propanol.

On peut également nommer les alcools en faisant précéder au nom alcool le nom du radical complété par la terminaison "ique". Ex :

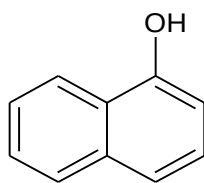
$\text{CH}_3\text{-OH}$: Alcool méthylique. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$: alcool éthylique.

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$: alcool n-propylique.

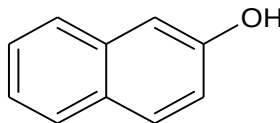
Pour les phénols, il n'y a aucune règle ils portent la plus part des cas des noms usuels. Ex :



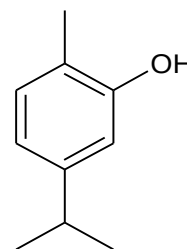
O-crésol



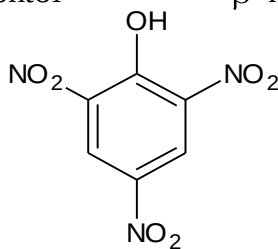
α -naphtol



β -naphtol



thymol



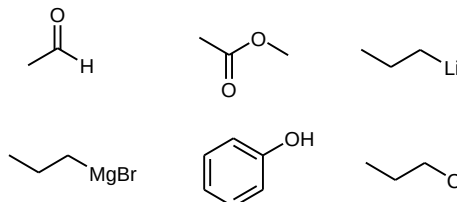
acide picrique

TRAVAUX DIRIGES DE CHIMIE ORGANIQUE

MPI (2019-2020)

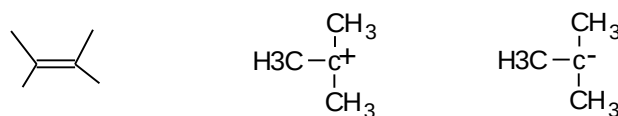
Exercice 1

Préciser la polarisation des liaisons dans les molécules suivantes, en faisant apparaître les éventuelles charges partielles δ^+ et δ^- .



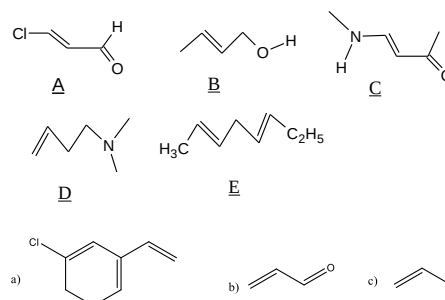
Exercice 2

I. Parmi les composés suivants, citer les entités électrophiles et les entités nucléophiles H^- ; OH^- ; BF_3 ; $(R)_3N$; C_2H_5OH ; H_2S ; Br^- ; RO^- ; ^-CN . $P(C_6H_5)_3$; $AlCl_3$



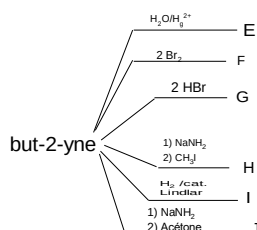
II-Effets électroniques

- Parmi les composés A, B, C, D et E ci-dessous, indiquer ceux qui présentent un système ou une structure conjugué(e).
- Ecrire alors les formes mésomères (ou formes de résonance) correspondant à ces structures conjuguées.



Exercice 3

Préciser la structure des composés E, F, G, H, I, J.



Exercice 4

1) En milieu acide (et légèrement anhyd), on met en présence le benzène avec le 2,2-diméthylpropan-1-ol. On observe la formation de deux produits, l'un majoritaire et l'autre minoritaire.

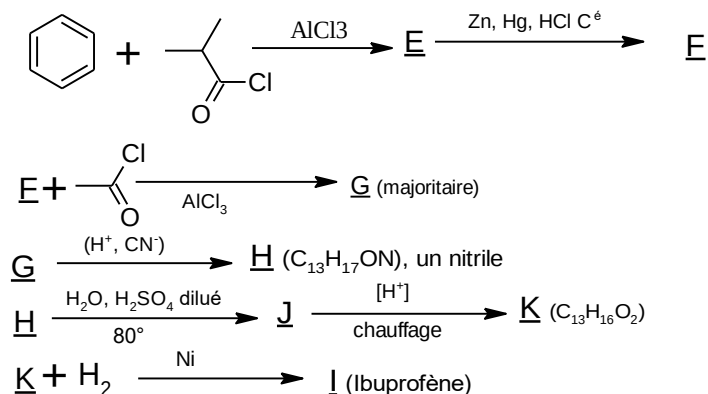
- Indiquer la structure et le mode de formation du produit majoritaire (2 pts)
- Le produit majoritaire est soumis à une mononitration par le mélange sulfonitrique. Quels sont les composés obtenus ? (2 pts)

2) Le chlorure de 1-phénylpropanoyle ($Ph(CH_2)_2COCl$) réagit en présence de $AlCl_3$ pour donner un composé bicyclique **A**. Quelle est la structure de **A**? Ecrire le mécanisme de sa formation. (Ph = benzène substitué)

Deux molécules de buta-1,3-diène réagissent pour donner un composé cyclique B. quelle est la structure de B? Ecrire le mécanisme de sa formation

Exercice 5: synthèse de l'Ibuprofène

L'ibuprofène est un anti-inflammatoire et analgésique de formule brute $C_{13}H_{18}O_2$; il peut être obtenu par la suite réactionnelle suivante :



On indique par ailleurs que :

- Le mélange (Zn, Hg, HCl) réduit les composés carbonylés en alcanes ;
- La réaction de passage de **G** à **H** est une substitution nucléophile ;
- L'hydrolyse acide des nitriles conduit aux acides carboxyliques.

- 1) Quelle est la structure exacte de **I** ? (on précisera également les structures des composé **E** à **K**)
- 2) **I** possède un carbone asymétrique ; la configuration S est active tandis que la configuration R est inactive. Représenter clairement la configuration active.

Exercice 6 : Compléter la suite réactionnelle suivante

