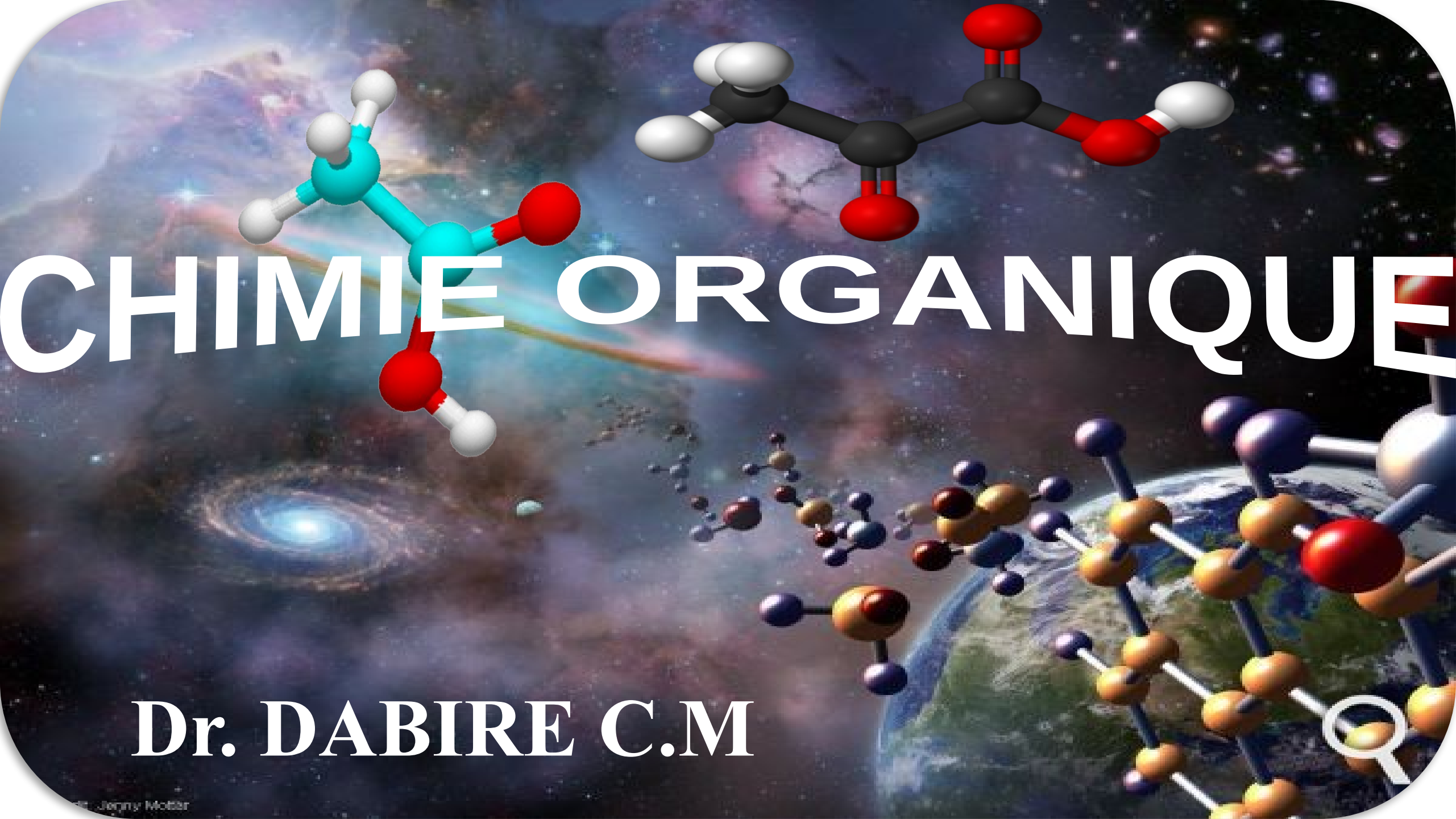

CHIMIE ORGANIQUE
Dr. DABIRE C.M

PROGRAMME

❑ 1ère PARTIE:
STRUCTURES ET REPRESENTATION DES COMPOSES ORGANIQUES: STEREOCHIMIE

A/ Méthodes de détermination de structures

B/ Représentation spaciale des composés organiques

PROGRAMME

❑ 2ème PARTIE: REACTIVITE

GENERALITES: EFFETS ELECTRONIQUES EN CHIMIE ORGANIQUE

- ❖ Effets inductifs
- ❖ Effets mésomères

PROGRAMME

❑ 2ème PARTIE: REACTIVITE

A/ ETUDE DES HYDROCARBURES

1. Les alcanes
2. Les alcènes
3. Les alcynes
4. Les dérivés benzéniques

PROGRAMME

❑ 2ème PARTIE: REACTIVITE

B/ ETUDE DES COMPOSES OXYGENES

1. Les alcools et les éthers
2. Les composés carbonylés

a. Les aldéhydes et les cétones

b. Les acides carboxyliques et dérivés

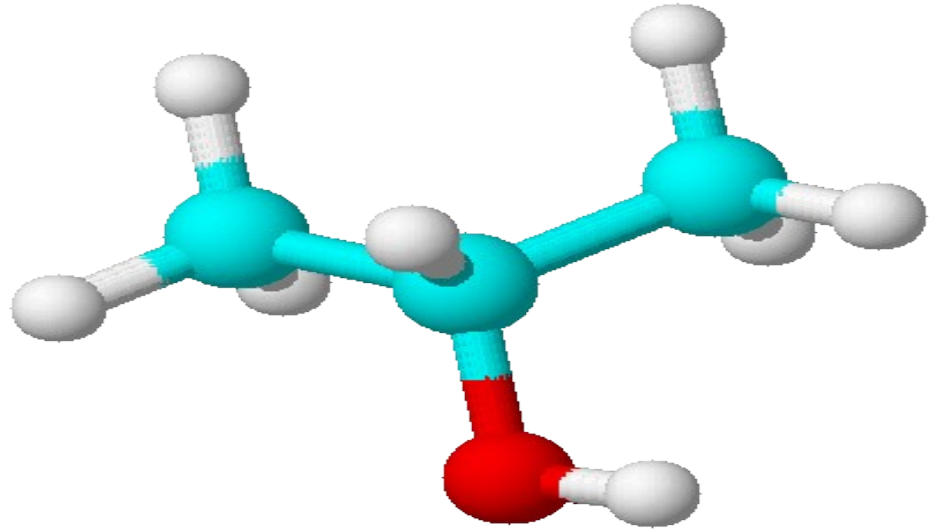
PROGRAMME

❑ 2ème PARTIE: REACTIVITE

C/ ETUDE DES COMPOSES AZOTES

1. Les amines
2. Les amides et nitriles

CHIMIE ORGANIQUE



1ère partie : Stéréochimie/ représentation spatiale des composés organiques

2ème partie : Réactivité

Généralités : effets électroniques ; utilisation des flèches en C.O

Les hydrocarbures

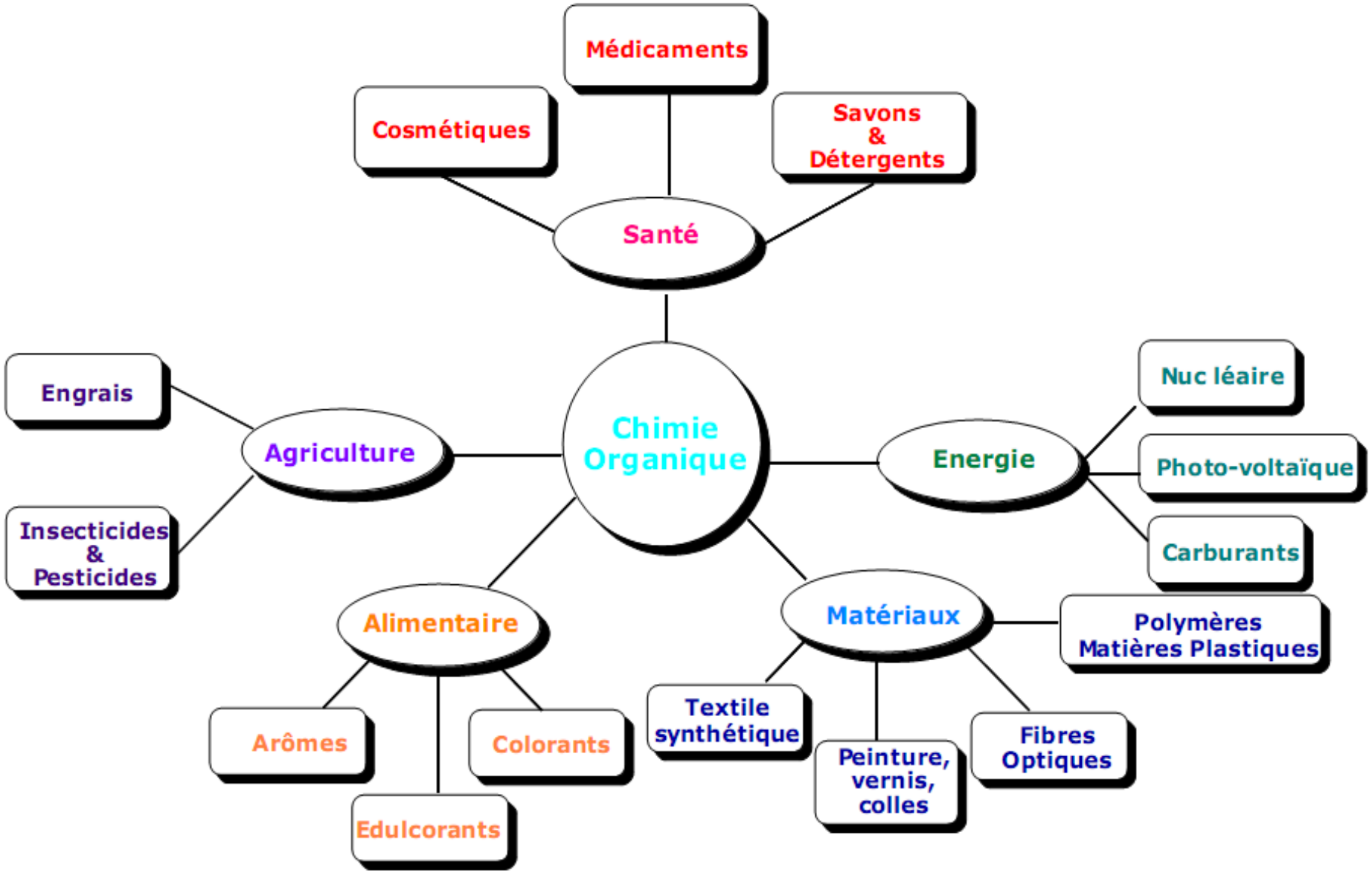
- -Les alcanes
- -Les alcènes
- -Les alcynes
- -les composés aromatiques

Les composés oxygènes

- -Alcools et éthers
- -Aldéhydes et cétones
- -Acide carboxylique et dérivés

Les composés azotés

Quelques applications de la chimie organique



INTRODUCTION (suite)

- La **chimie** 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**).

INTRODUCTION (suite)

- ***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.

INTRODUCTION (suite)

- 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

INTRODUCTION (suite)

- (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.

INTRODUCTION

- La chimie organique est une science expérimentale ; elle a longtemps été considérée comme l'étude des composés ne pouvant provenir que des organismes vivants. Mais par la suite, des composés analogues à ceux existant dans la nature ont pu être obtenus par la synthèse (cas de l'urée).

INTRODUCTION (suite)

- La chimie organique a donc été redéfinie et de nos jours elle se présente comme **l'étude des composés qui renferment dans leur structure l'élément carbone**.

INTRODUCTION (suite)

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

INTRODUCTION (suite)

- 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 familles importantes 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.

INTRODUCTION (suite)

- 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.

INTRODUCTION (suite)

- 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.

INTRODUCTION (suite)

Certains de ces composés présentent des propriétés qui les rendent intéressants pour certaines applications ; d'autres par contre sont toxiques et dangereux.

INTRODUCTION (suite)

- 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. connaitre sa structure. La connaissance de la structure de ce composé permettra de le classer dans l'une des grandes familles de composés organiques.

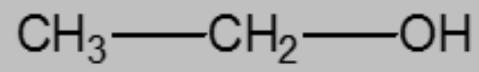
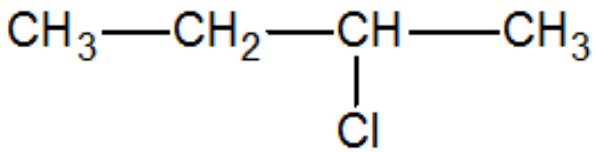
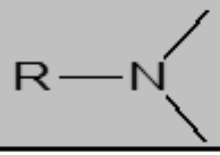
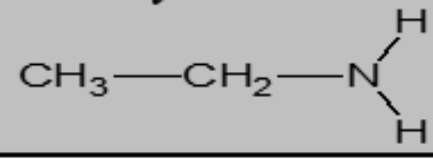
INTRODUCTION (suite)

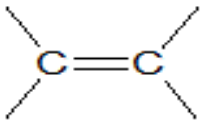
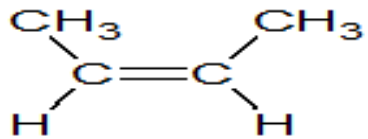
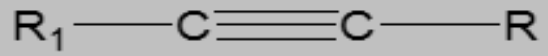
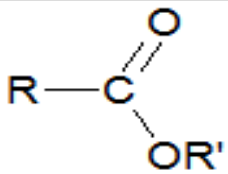
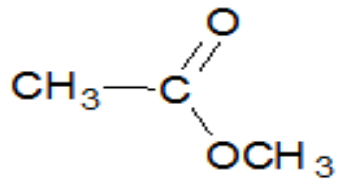
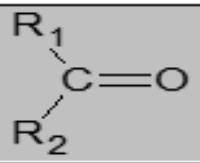
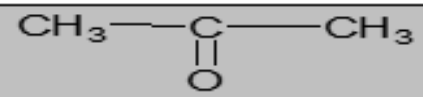
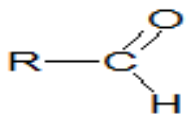
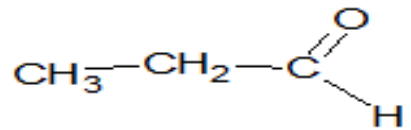
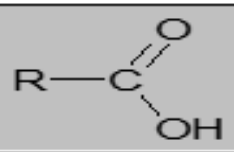
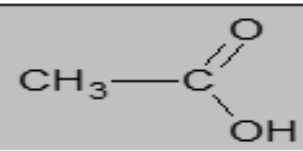
❑FAMILLES DE COMPOSES ORGANIQUES

❑En chimie organique fondamentale on étudie les composés par famille. En effet, pour simplifier l'étude des composés, on en distingue deux (02) parties : la partie fonctionnelle et la partie hydrocarbonée.

INTRODUCTION (suite)

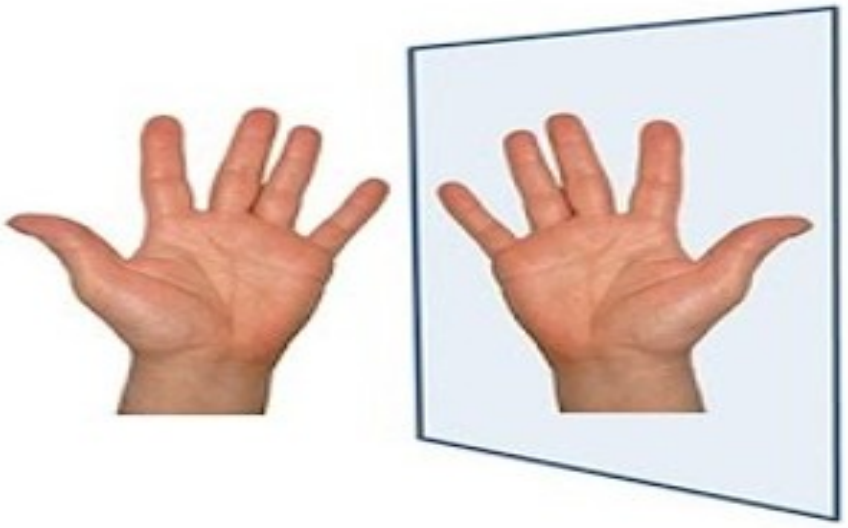
- La partie fonctionnelle est la plus importante car c'est elle qui détermine la famille ; sa contribution aux propriétés physique et chimique à la famille est déterminante. La partie hydrocarbonée a une contribution moins importante à ces mêmes propriétés et est généralement représentée par **R** (*alkyle*)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

Groupe fonctionnel	Classe (famille)	Exemple
R—OH	Alcool	*Ethanol* 
R—X (X=Cl, X=Br, X=I, X=F)	Halogénures d'alkyle	*2-chloro butane* 
	Amines	*éthylamine* 
R—NO_2	Dérivés nitrés	*Nitrométhane* $H_3C—NO_2$

	Alcènes	
	Alcynes	
	Esters	
	Cétones	
	Aldéhydes	
	Acides carboxyliques	
	Nitriles	

1ère partie : STRUCTURE DES COMPOSES ORGANIQUES : STEREOCHIMIE

GENERALITE





A. 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.

A. Détermination de structures de composés organiques (suite)

- 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….

A.Détermination de structures de composés organiques (suite)

- 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.

A.Détermination de structures de composés organiques (suite)

- 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.

A.Détermination de structures de composés organiques (suite)

- C : valence 4 *(tétravalent CH_4)*
- N : valence 3 *(trivalent NH_3)*
- O : valence 2 *(bivalent H_2O)*
- H : valence 1 *(monovalent H_2)*
- Cl : valence 1 *(monovalent Cl_2)*

A.Détermination de structures de composés organiques (suite)

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

A.Détermination de structures de composés organiques (suite)

1.Détermination de la masse molaire

a.Méthode de la densité

Elle s'applique aussi bien aux liquides volatiles et aux gaz. On mesure la densité de ce liquide volatilisé ou de ce gaz et on établit que :

d'où

A.Détermination de structures de composés organiques (suite)

b. *Méthode de la comparaison avec l'air*

Elle est applicable aux gaz et aux liquides volatiles. Elle dérive de l'équation des gaz parfaits. Or

A. Détermination de structures de composés organiques (suite)

c. *la spectrométrie de masse*

C'est la méthode la plus fiable, la plus précise et la plus générale. Elle est applicable à tout 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.

A.Détermination de structures de composés organiques (suite)

2. Détermination de la formule brute : analyse élémentaire

La détermination de la formule brute a été mise au point par Lavoisier.

A.Détermination de structures de composés organiques (suite)

- 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 étant des entiers donnés par ;

A.Détermination de structures de composés organiques (suite)

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

,

étant déterminés expérimentalement.

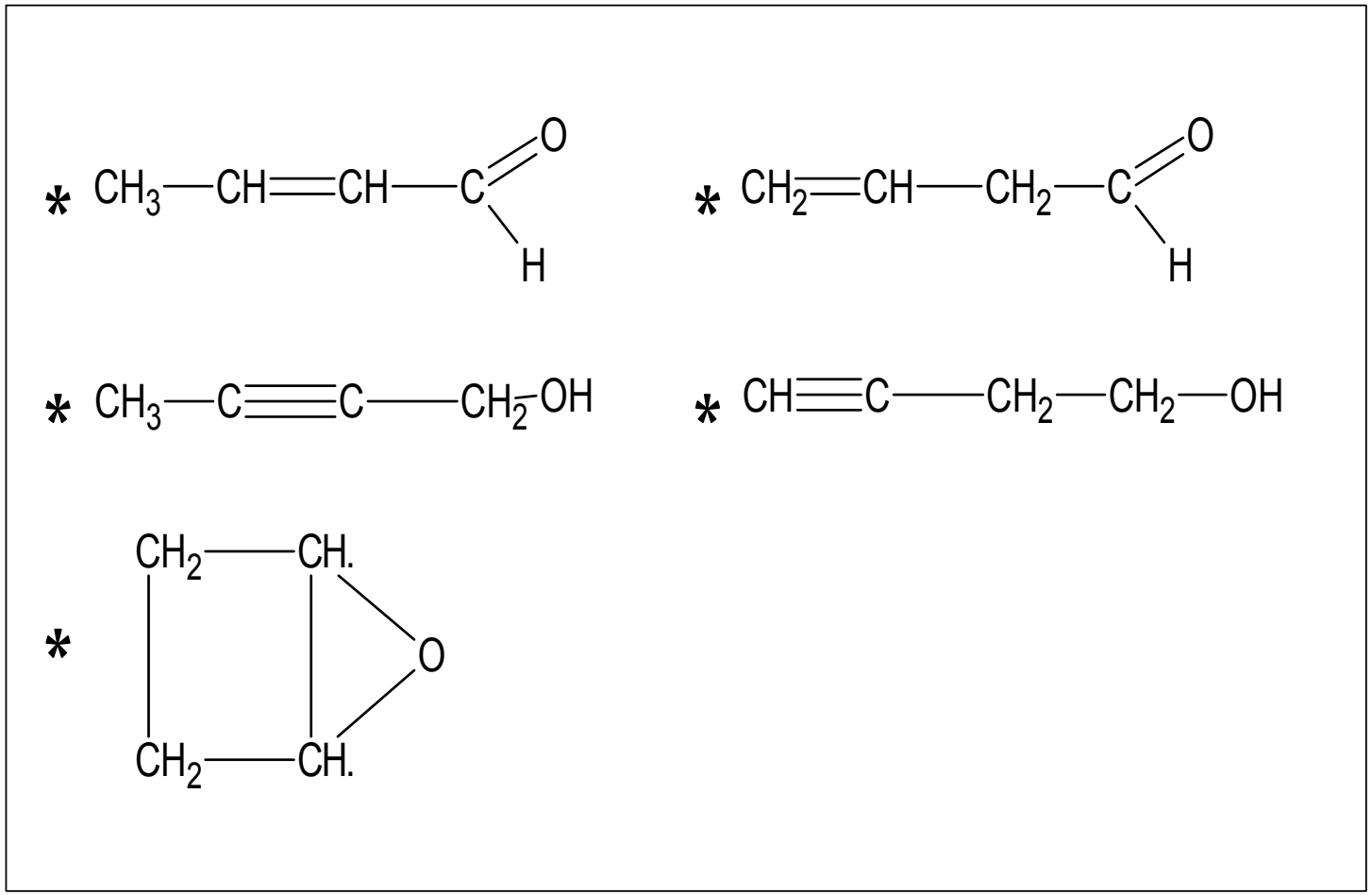
A.Détermination de structures de composés organiques (suite)

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.

A.Détermination de structures de composés organiques (suite)

- Ex : C_4H_6O



A.Détermination de structures de composés organiques (suite)

- 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.

A. Détermination de structures de composés organiques (suite)

- 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 résonnance magnétique nucléaire (RMN) du proton ^{1}H, du ^{13}C et de ^{17}O.

A.Détermination de structures de composés organiques (suite)

- Ces méthodes physiques sont les plus précises à l'heure actuelle, les plus sûres et les plus reproductibles.

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

I. INTRODUCTION

Une molécule est un objet matériel. La formule brute identifie les atomes et indique leur nombre. La formule développée plane ne la représente que schématiquement, car, ne montrant que la nature, le nombre des éléments et des liaisons qui la constituent.

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

- Cependant, une molécule a une forme, des dimensions, une organisation, une architecture et, par conséquent, une structure tridimensionnelle.

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

- L'étude de la structure tridimensionnelle des molécules est appelée **stéréochimie**. Elle explique pourquoi plusieurs structures peuvent exister pour une même formule brute, ou une même formule développée plane. En chimie organique tout particulièrement, les problèmes de structure et de réactivité sont étroitement liés.

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

- Il faut donc comprendre la structure stéréochimique de certains composés pour mieux comprendre leurs réactivités et leurs propriétés.

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

- La stéréochimie constitue une composante importante de la chimie organique moderne car des considérations d'ordre stéréochimique interviennent dans l'étude et la description des mécanismes réactionnels, des méthodes de synthèse organique, des propriétés physiques, chimiques et biologiques.

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

- Les instruments utilisés de nos jours pour accéder à la stéréochimie d'une molécule sont des méthodes physiques dont les plus importantes sont : la RMN, la cristallographie, la spectrométrie de masse, etc.

II. METHODES DE REPRESENTATION DES COMPOSES

Afin d'homogénéiser les représentations des composés pour la communauté scientifique, l'Union Internationale de la Chimie Pure et Appliquée (U.I.C.P.A.) a adopté un certain nombre de conventions de représentation qui s'imposent à tous. Elles sont au nombre de quatre (4).

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

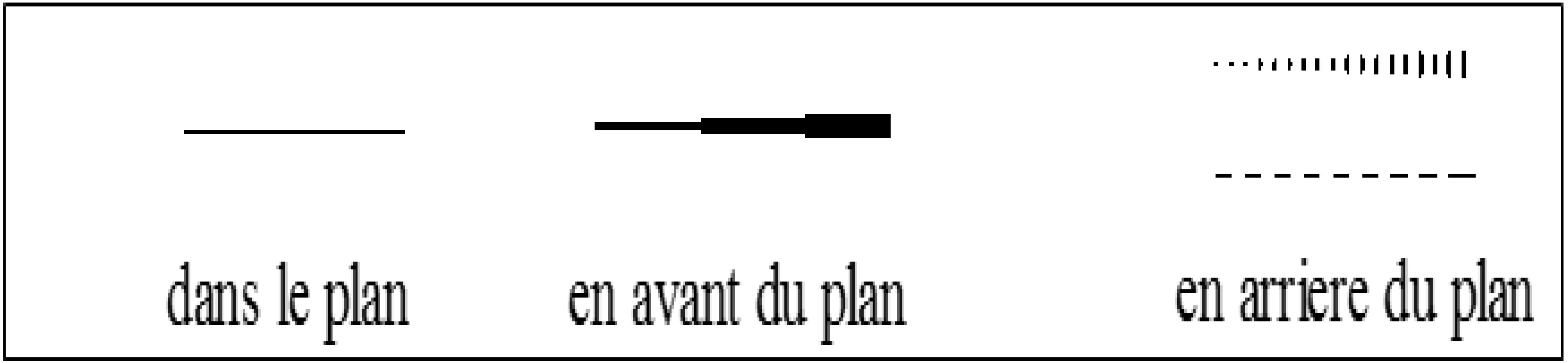
1. Projection de CRAM.

C'est une méthode simple, encore appelée procédé du "coin volant" ou "flying wedge". Au terme de cette méthode, toute liaison représentée dans le plan du papier est en trait plein.

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

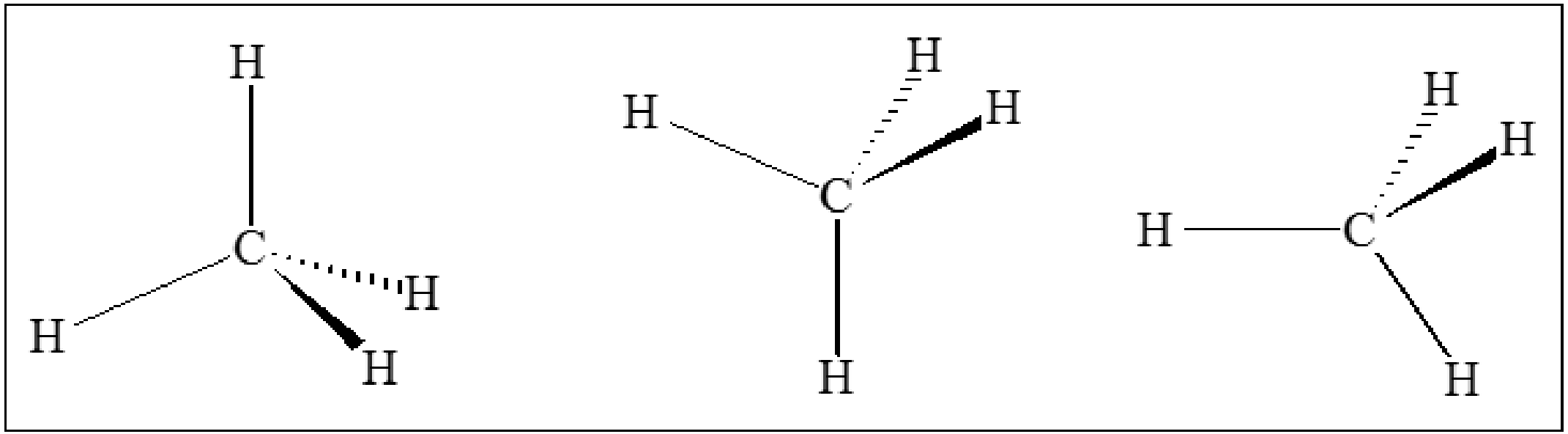
- Toute liaison représentée vers l'arrière de ce plan est sous forme de pointillés, tandis que toute liaison orientée vers l'avant de ce même plan est représentée sous la forme d'un triangle plan. On obtient ce qui suit.

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie



B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

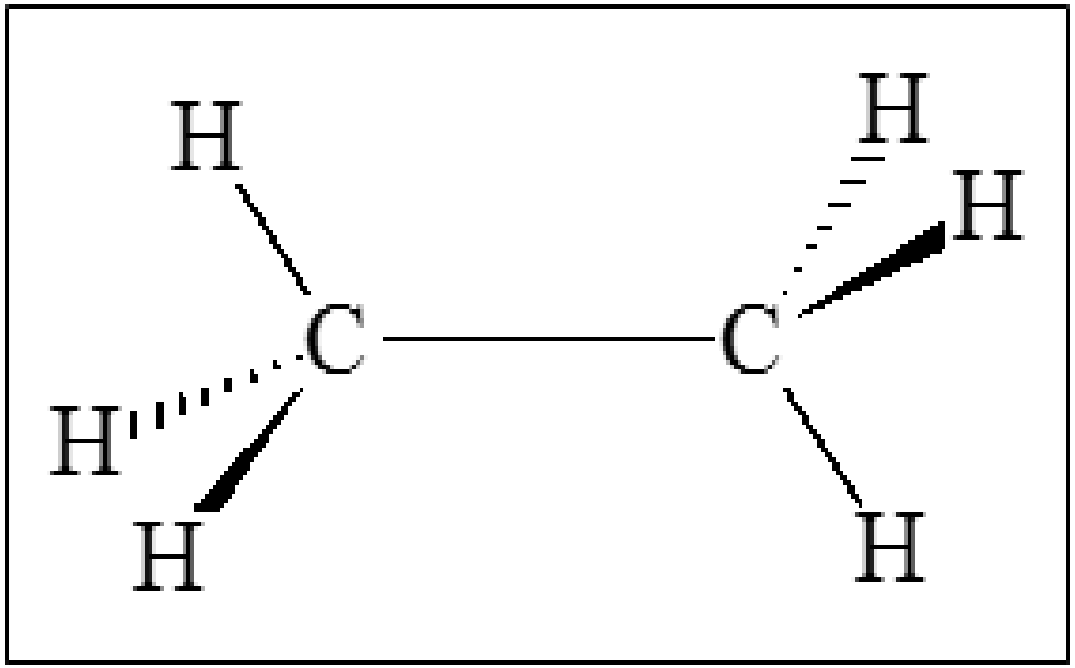
- Ex. : La molécule de méthane peut être représentée de plusieurs manières :



a b c

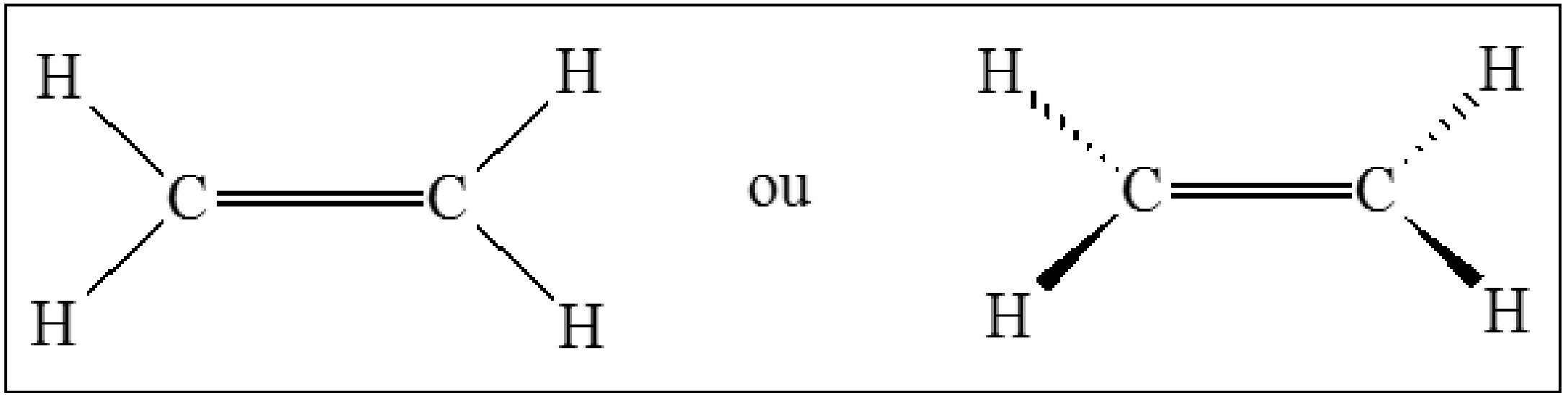
B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

- L'éthane s'obtiendrait de la même manière comme suit :



B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

- La molécule d'éthylène conduirait aux différentes représentations suivantes :



Dans le plan perpendiculaire au plan

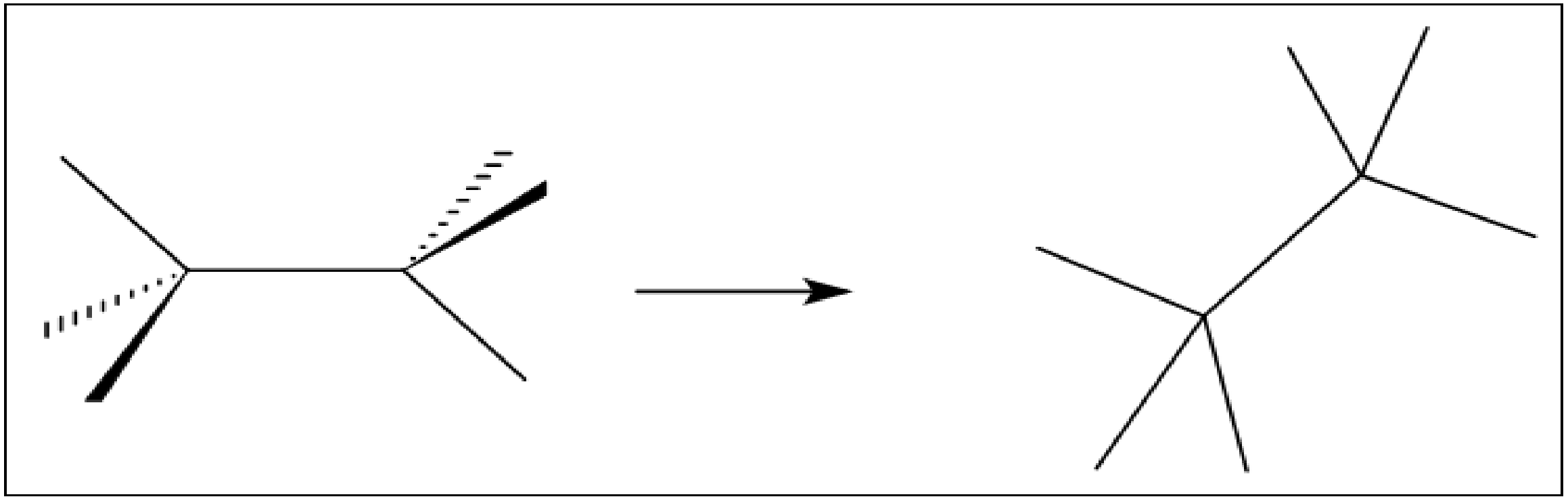
B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

2. *Représentation en perspective cavalière.*

Pour les petites molécules, elle est souvent utilisée. Mais elle est surtout utile pour les composés cycliques comme le cyclohexane et ses dérivés. C'est une projection du composé, vue de profil.

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

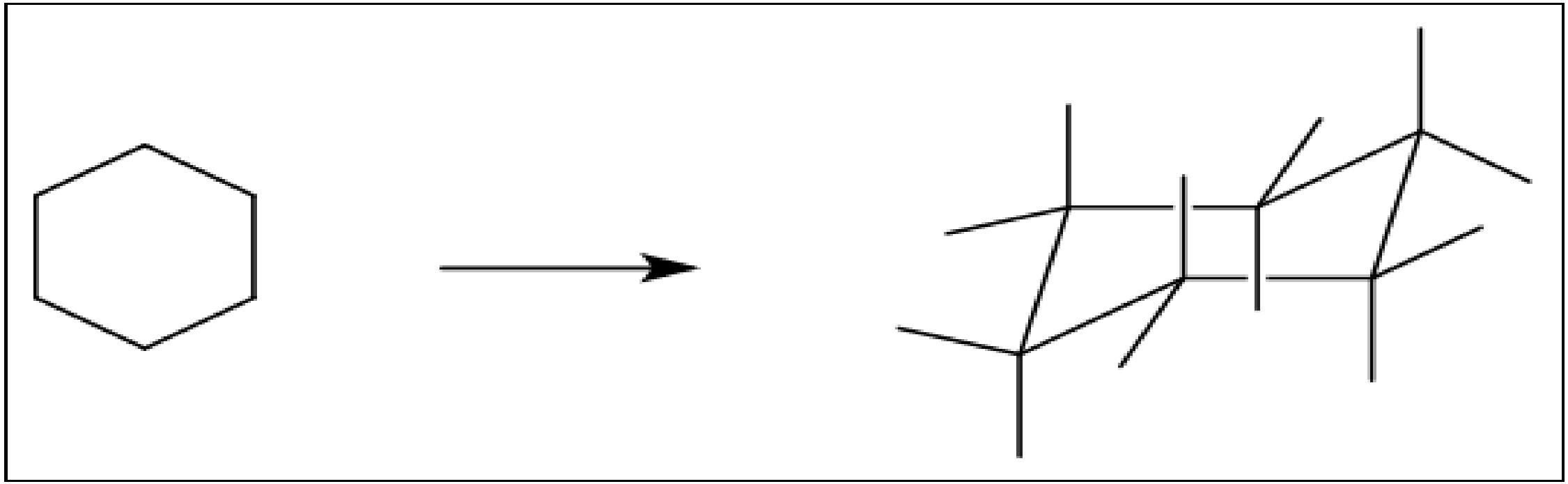
Ex l'éthane



"flying wedges" perspective

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

- Pour le cyclohexane on aurait :



Forme plane perspective

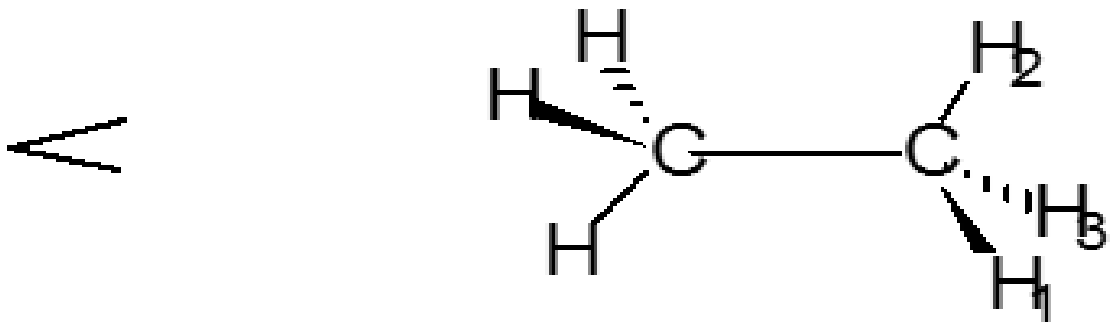
B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

3. *Projection de NEWMAN*

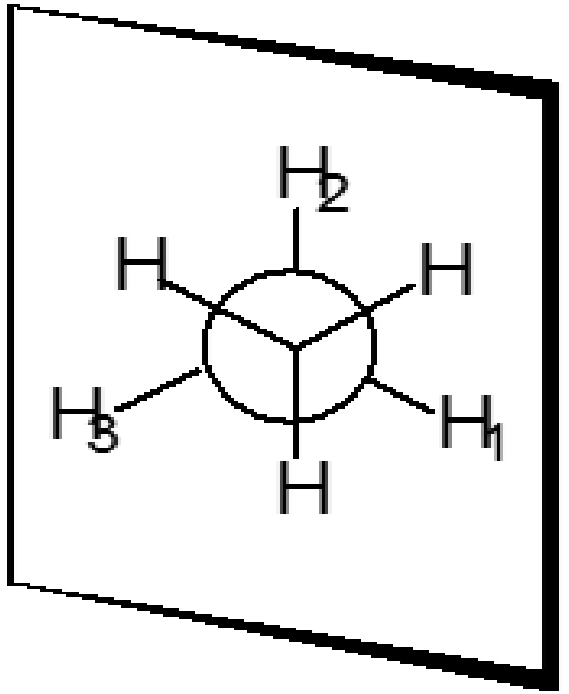
Elle est utilisée pour montrer la disposition relative des liaisons formées par deux atomes adjacents. C'est une sorte de projection de la molécule sur un plan perpendiculaire à la liaison des atomes adjacents.

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

a. *Pour la molécule d'éthane*



Forme dite décalée

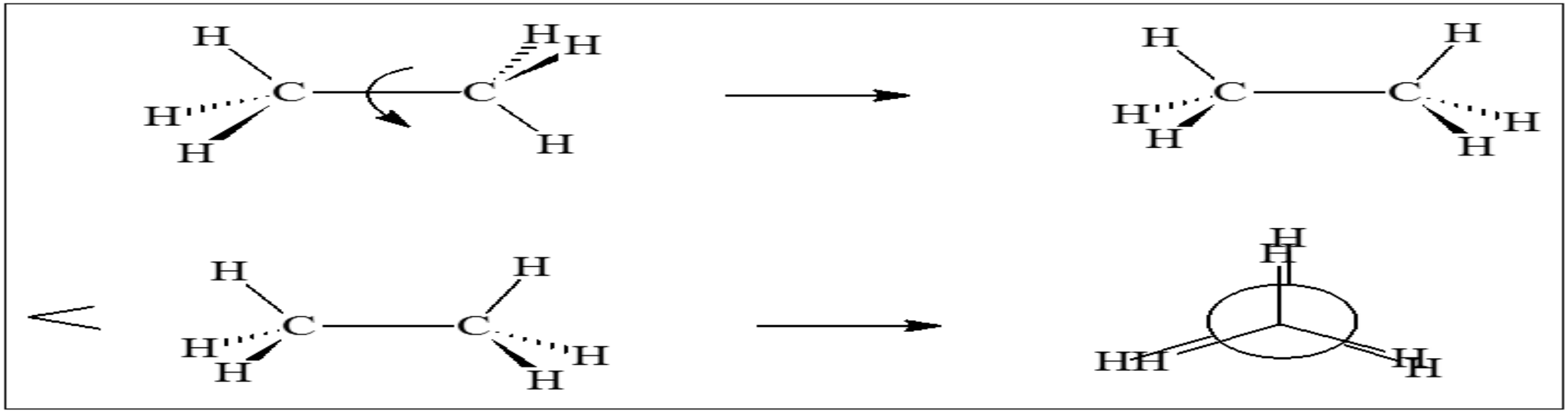


Newman

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

- La molécule est représentée par l'image du composé projetée sur un plan perpendiculaire à cet axe. Le cercle est censé représenter le carbone 1 qui cache le carbone 2 dont on voit seulement dépasser les liaisons. En faisant tourner le carbone c_1 autour de l'axe c_1-c_2 on obtient d'autres formes dont la forme éclipsée suivante :

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie



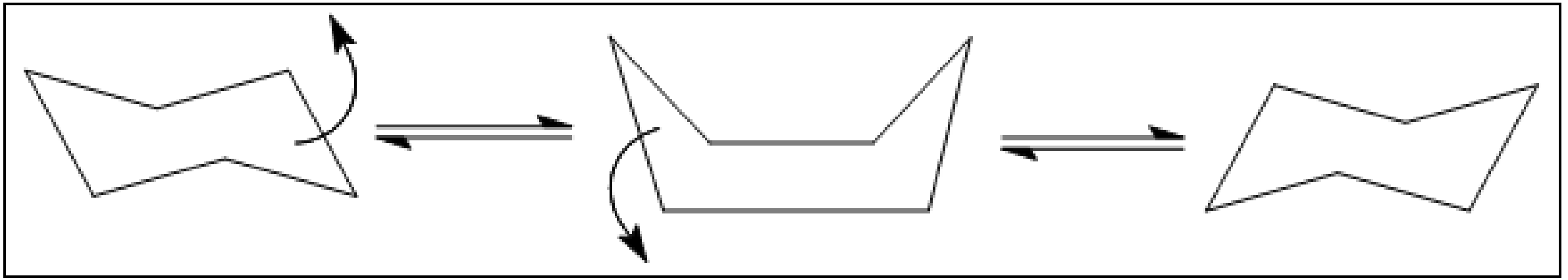
Conformère éclipsé Newman

La représentation de Newman de cette nouvelle forme appelée conformère éclipsée (ou rotamère éclipsé) est représentée également ci-dessus.

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

b. Pour la molécule du cyclohexane

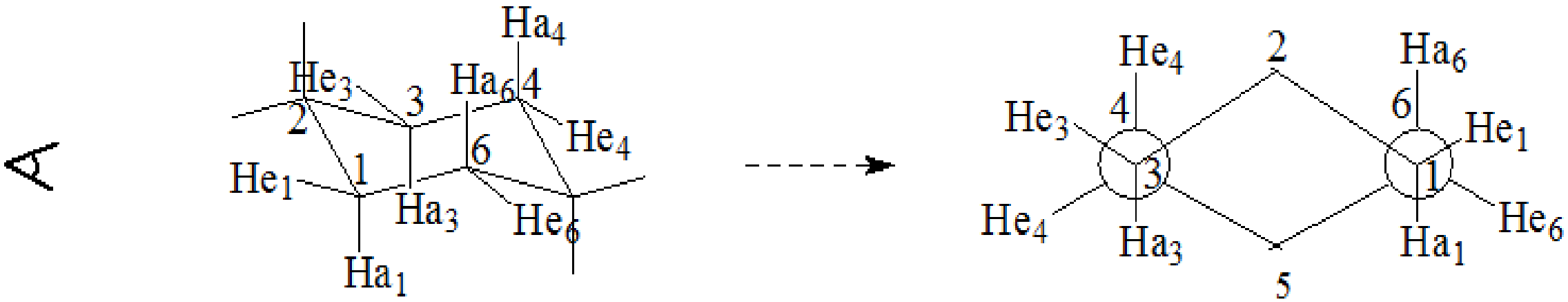
Il existe plusieurs formes possibles que l'on peut mettre en évidence, si l'on adopte la représentation en des formes chaise et bateau.



Chaise bateau chaise

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

- La représentation de Newman de ce type de structures est la suivante :



Perspective Newman

a = axiale et e = équatoriale

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

4. *Représentation de Fischer*

Cette méthode a été proposée par Emile FISCHER comme moyen simple de représenter les composés comportant un ou plusieurs atomes de carbone asymétriques, c'est-à-dire dont les quatre substituants sont tous différents les uns des autres.

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

- Elle est surtout utile pour les composés biologiques comme les sucres, les acides aminés, etc. On l'obtient de la façon suivante :

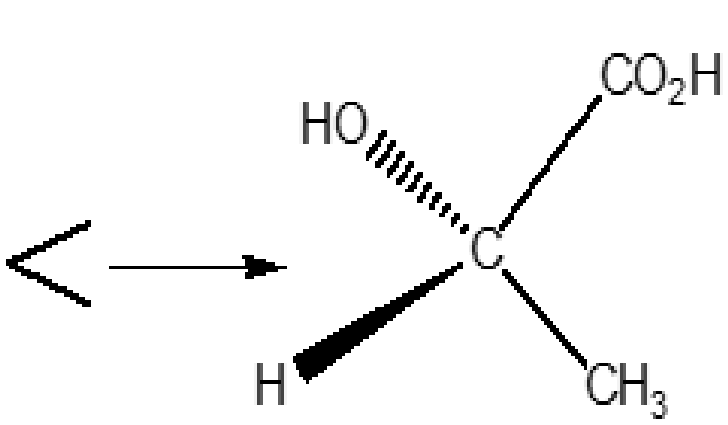
B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

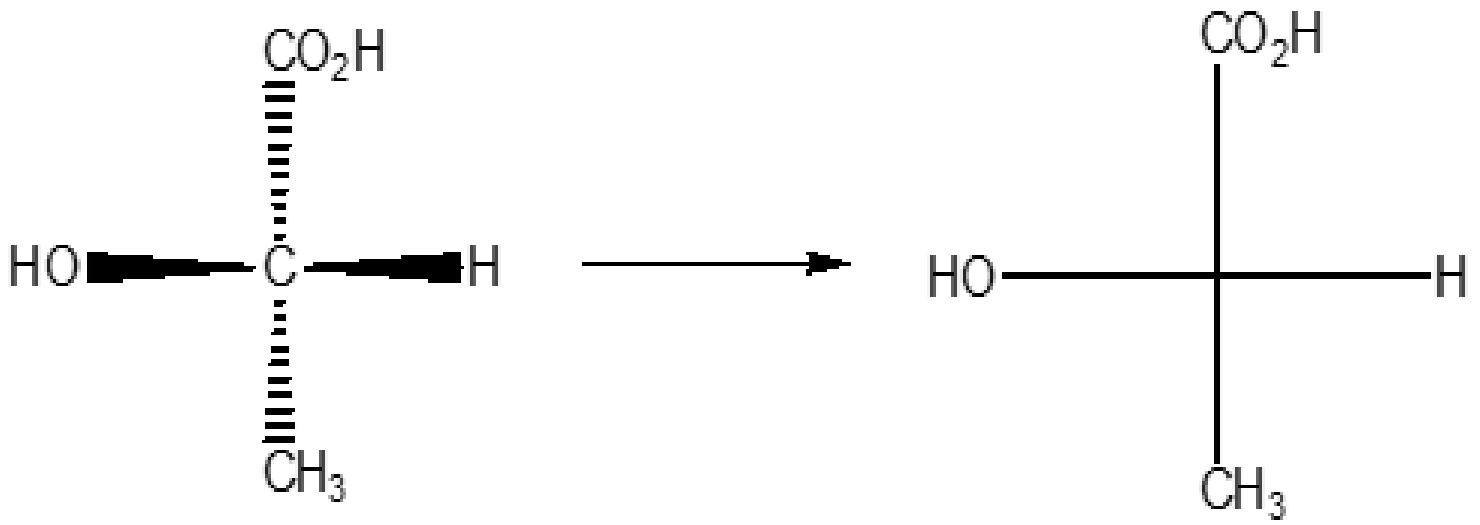
- la chaîne la plus longue de la molécule est représentée verticalement avec le carbone le plus oxydé vers le haut.

- les substituants de chaque carbone asymétrique sont alors placés horizontalement.

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

a.Pour un composé à un seul carbone asymétrique on aura :





Acide lactique

FISCHER

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

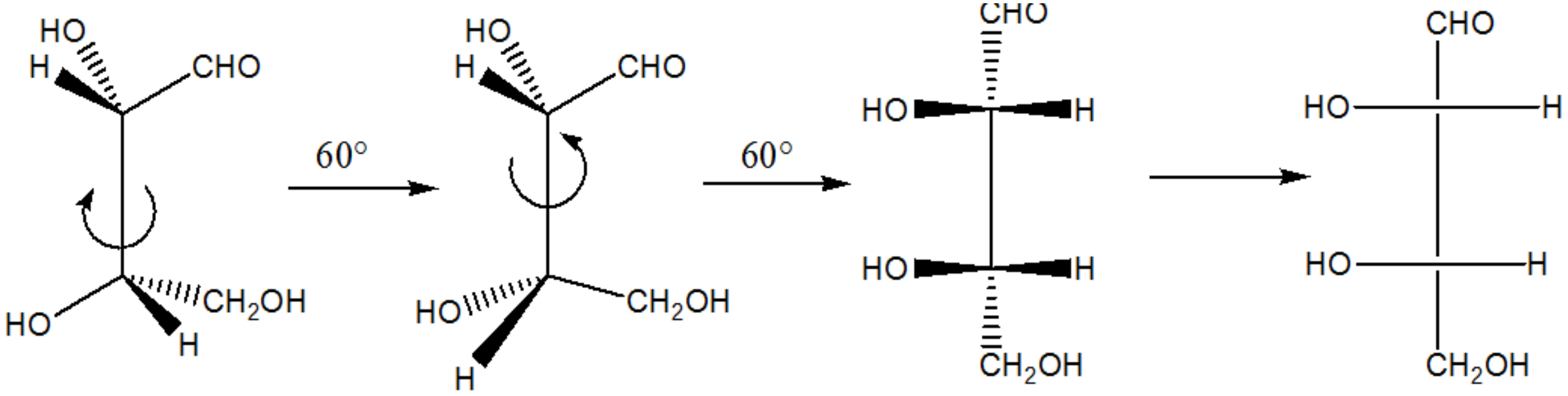
- Ainsi donc, dans cette représentation,

✓un trait vertical correspond à une liaison située dans le plan ou en arrière de ce plan ;

✓un trait horizontal correspond à une liaison dirigée vers l'avant du plan.

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

b. Pour un composé à deux carbones asymétriques, on aura :



Rotation de 60° du carbone inférieur — Conformère éclipsé vu de face — Fischer

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

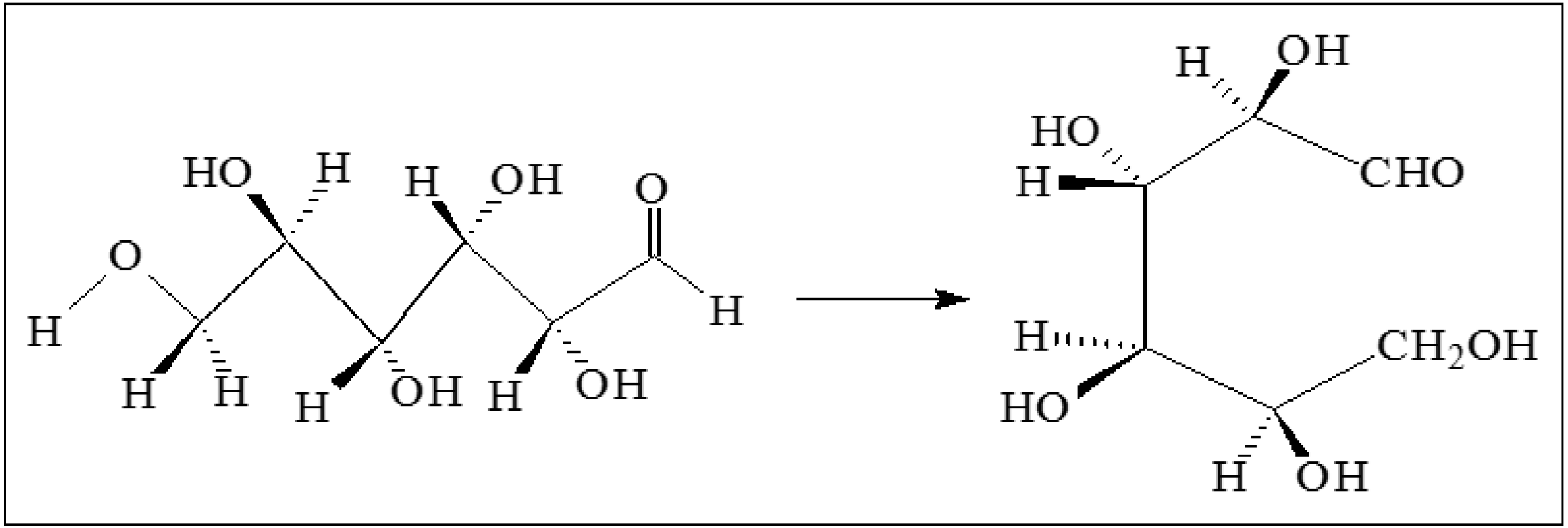
- Le carbone le plus bas subit une rotation de 60° pour donner l'une des formes éclipsées, puis l'ensemble du composé subit une rotation de 60° avant d'être projeté sur le plan. On obtient alors le Fischer. La représentation de Fischer correspond toujours au conformère éclipsé.

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

c. *Composé à plusieurs atomes de carbone asymétrique.*

En prenant le cas du glucose, on obtient les représentations suivantes de Cram puis de Fischer :

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

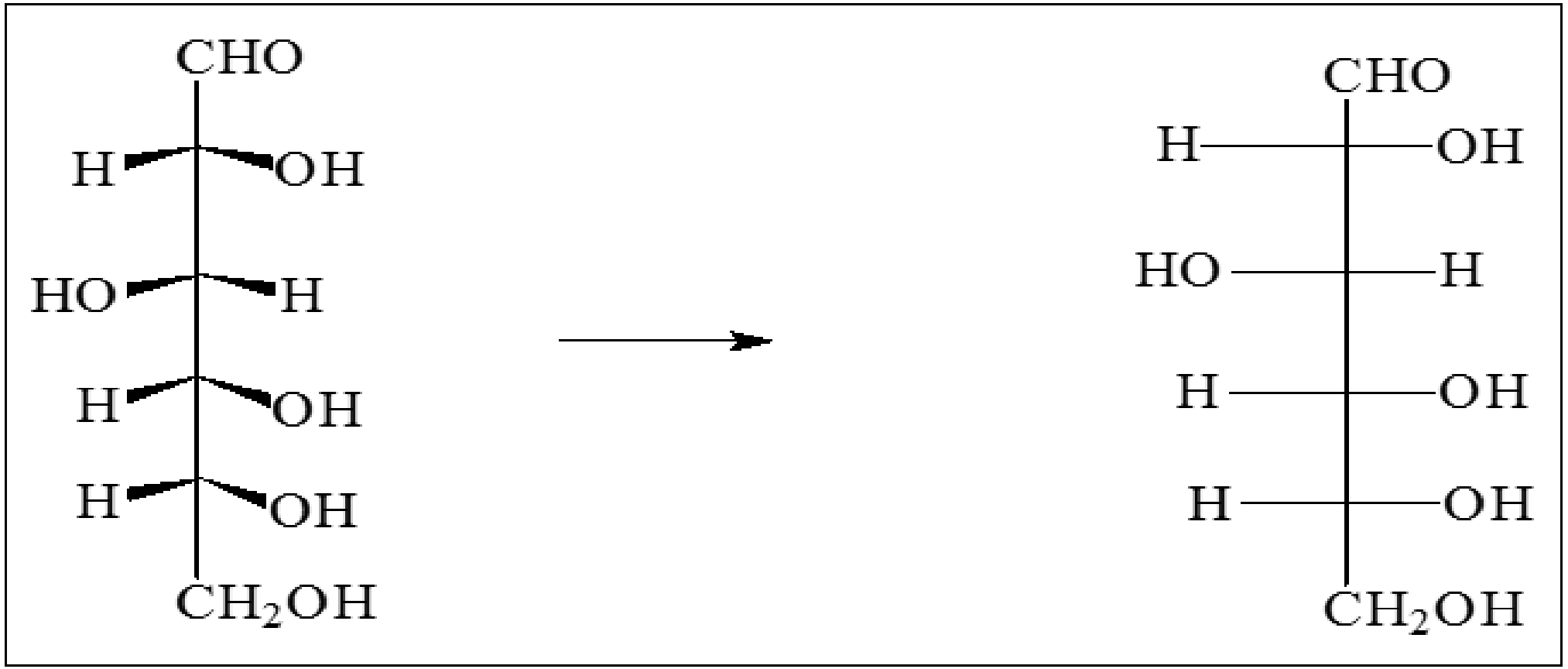


Représentation dite en "zigzag" du Glucose

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

- La projection de Fischer de ce composé s'obtient en imaginant que l'on déroule la chaîne et on l'allonge verticalement en plaçant le carbone le plus oxydé (CHO) vers le haut. On projette ensuite la molécule dans un plan.
- Cela donnerait ce qui suit :

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

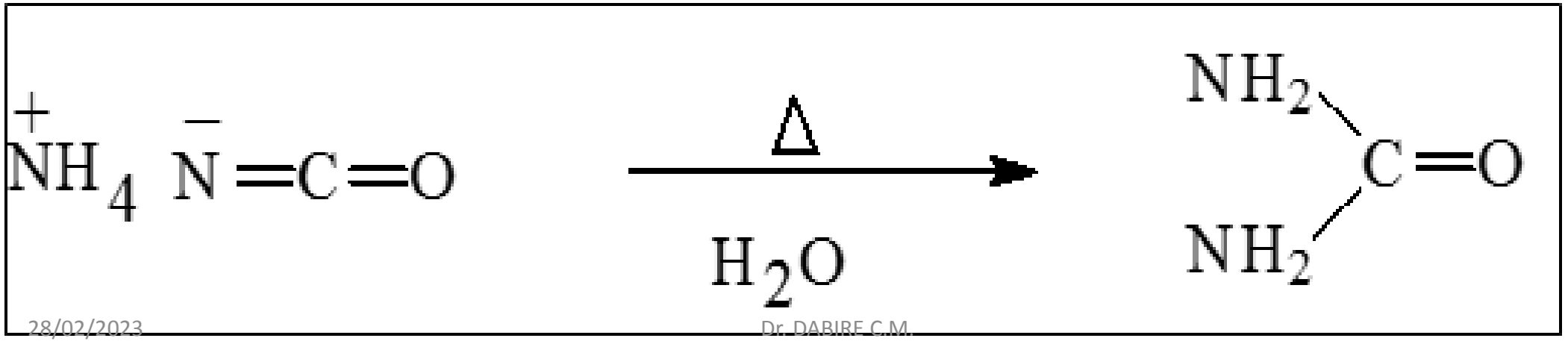


Forme éclipsée

Projection de Fischer

III. ISOMERIE

En 1828 Friedrich WÖHLER obtenait pour la première fois un composé organique par synthèse, selon la réaction suivante :



B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

- Au vue de ce résultat et, après avoir observé les deux composés de la réaction, J. J. BERZERLIUS proposa en 1830, le terme « ***isomère*** » pour caractériser ces deux composés. Ce terme signifie composés ayant la même formule brute mais de structures différentes.

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

- Ainsi, deux composés sont isomères s'ils ont la même formule brute, tout en étant doués de propriétés chimiques et/ou physiques différentes. Les résultats cumulés depuis lors ont permis de distinguer plusieurs types d'isomérie.

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

1.Isomérie plane

L'isomérie plane est très simple à observer. Les formules planes suffisent pour décrire les isomères en question. Les isomères diffèrent par l'ordre dans lequel les atomes sont liés les uns aux autres. On en distingue plusieurs :

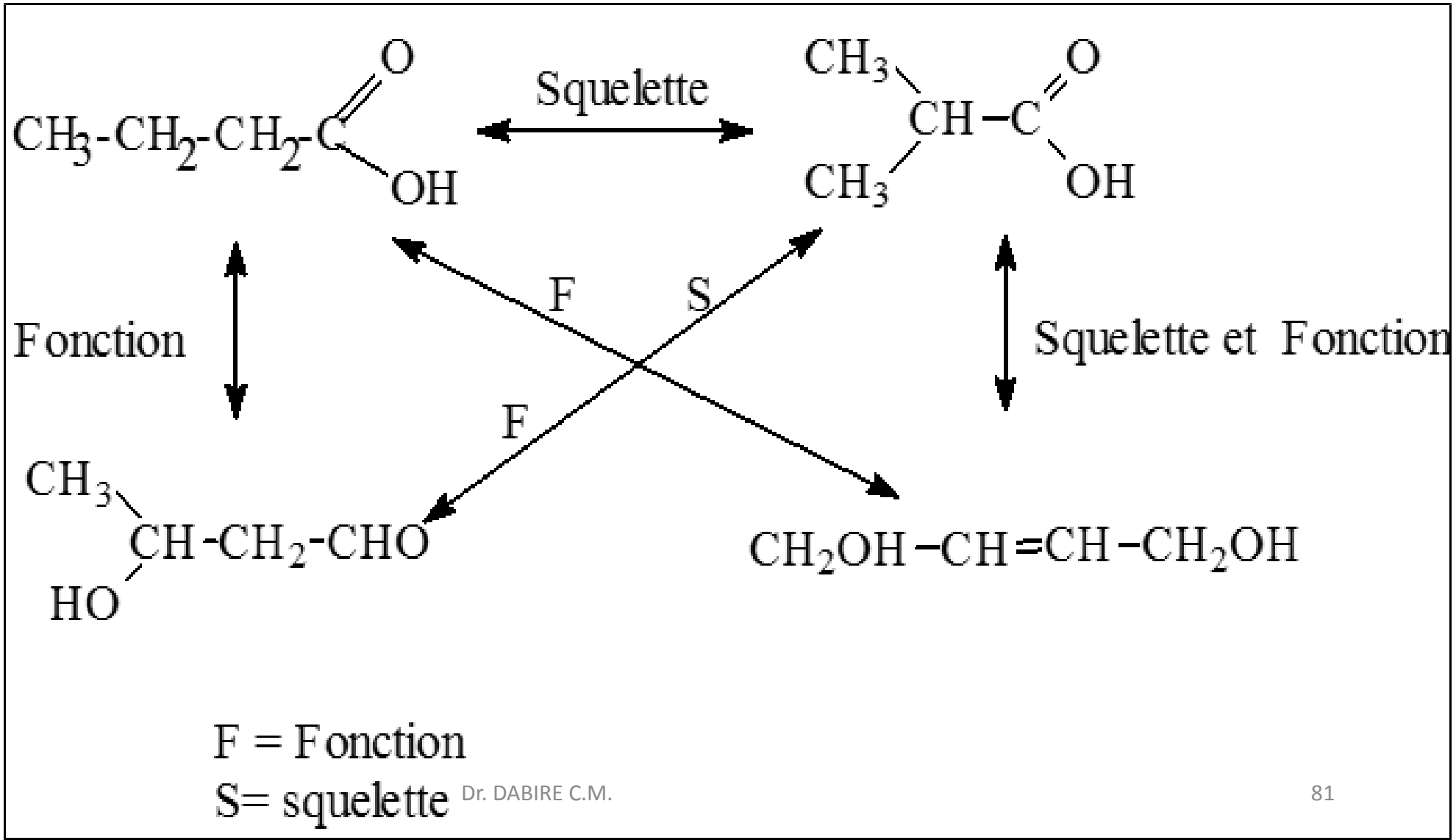
B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

a.Isomérie de constitution

La “parenté” des isomères de constitution est uniquement due à la formule brute. Ils diffèrent soit par la fonction (isomère de fonction), soit par le squelette hydrocarboné (isomérie de chaîne).

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

Ex. : $C_4H_8O_2$



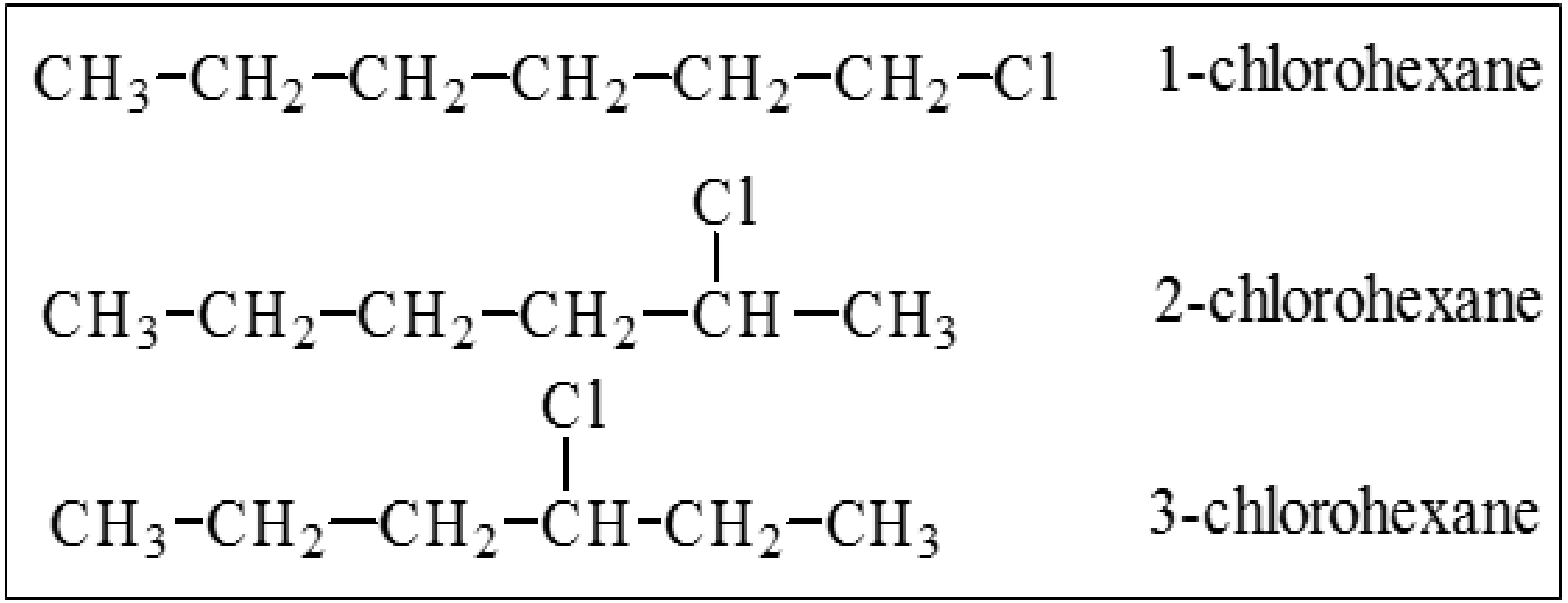
B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

b. Isomérie de position

La “parenté” dans ce cas est un peu plus apparente. En plus du fait que ces isomères ont la même formule brute, ils ont aussi la même fonction et ne diffèrent que par la position le long de la chaîne, d’un atome, d’un groupe d’atomes ou d’une fonction.

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

Exemple :

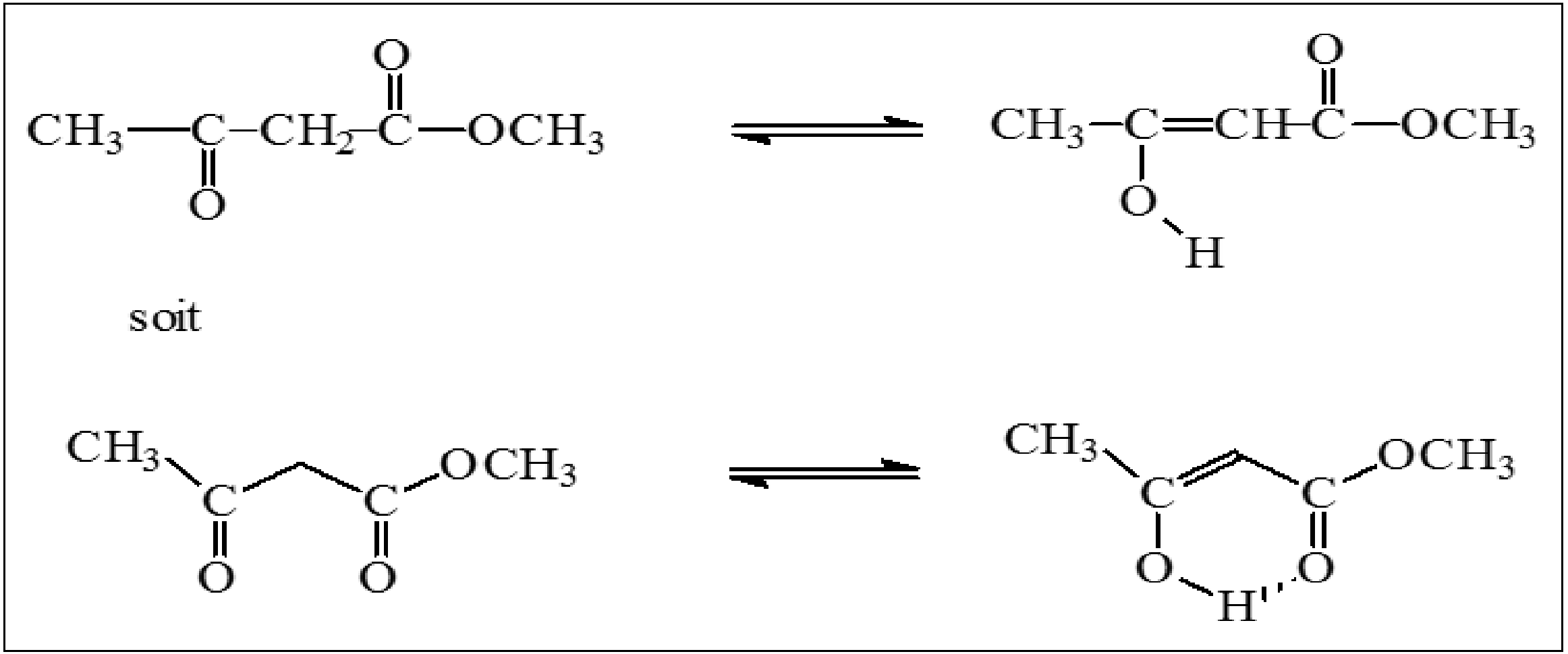


B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

c. *Tautomérie*

La transformation réversible d'un groupe fonctionnel en un autre par simple déplacement d'un atome d'hydrogène, s'appelle tautomérie. On peut également appeler ce phénomène la prototropie.

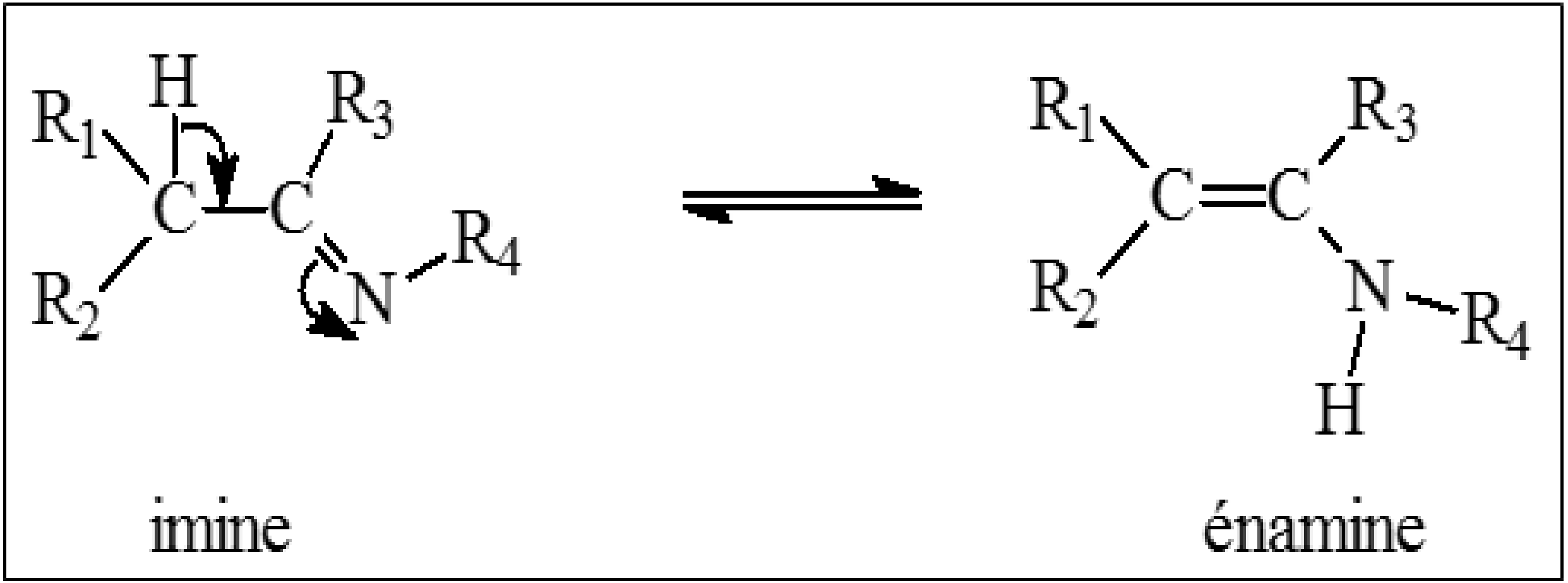
B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie



B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

- Il s'agit d'un véritable équilibre chimique, les formules A et B pouvant exister simultanément, mais dans des proportions bien déterminées. On observe ce phénomène surtout dans les composés comportant une double liaison carbone - hétéro élément C=O, C=N, C=S, etc.

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie



B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

2. Stéréoisomérie

L'hybridation des orbitales atomiques, conduit à des formes géométriques différentes. Cela permet d'aborder les cas d'isomères possédant la même formule brute et la même construction mais dont les atomes sont dans une disposition géométrique différente.

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

- Il s'agit alors de ***stéréoisomérie*** ou ***isomérie stérique***. Ce type d'isomérie a été découvert à la suite des travaux de Louis PASTEUR et de Jean Baptiste BIOT en 1848. La stéréoisomérie peut être une stéréochimie de conformation ou une stéréochimie de configuration.

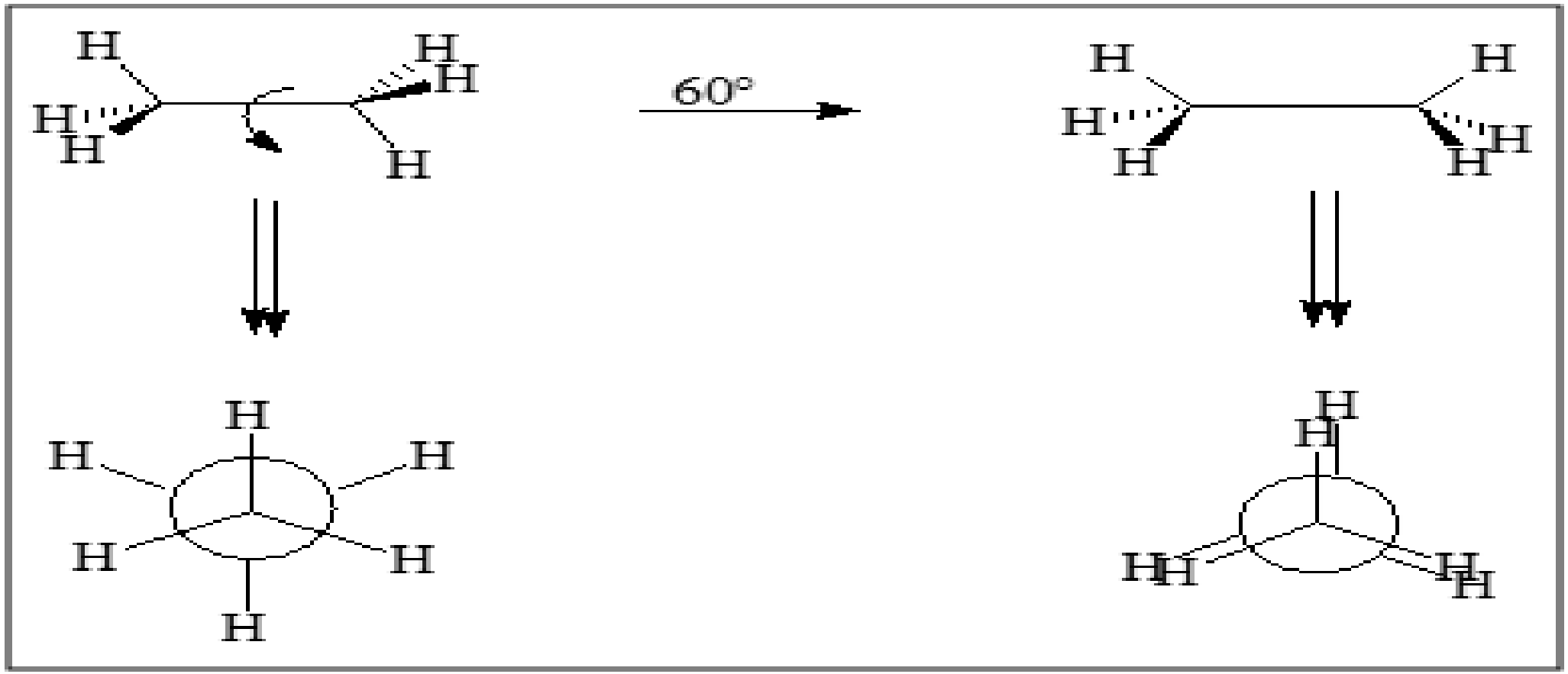
B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

a. Stéréoisomérie de conformation

La conformation d'une molécule décrit la disposition dans l'espace des atomes de cette molécule lorsque celle-ci peut varier par suite d'une rotation autour d'une liaison simple, sans aucune rupture.

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

On a par exemple le cas de l'éthane CH_3-CH_3.



B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

- Dans les deux formes A et B obtenues par simple rotation autour de l'axe C-C, seule la disposition dans l'espace des différents atomes d'hydrogène a changé. A et B sont appelés des *isomères de conformation*, des *conformères* ou des *rotamères*.

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

- Du point de vue énergétique, les deux formes A et B ne sont pas équivalentes. Il est possible de mettre leur différence en évidence par l'analyse conformationnelle.

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

i. Analyse conformationnelle de l'Ethane

Pour l'éthane, il existe un nombre infini de conformations possibles. A chaque valeur de **ε** correspond un rotamère. Cependant, il n'existe que deux conformères limites appelés conformère **décalé** et conformère **éclipsé.**

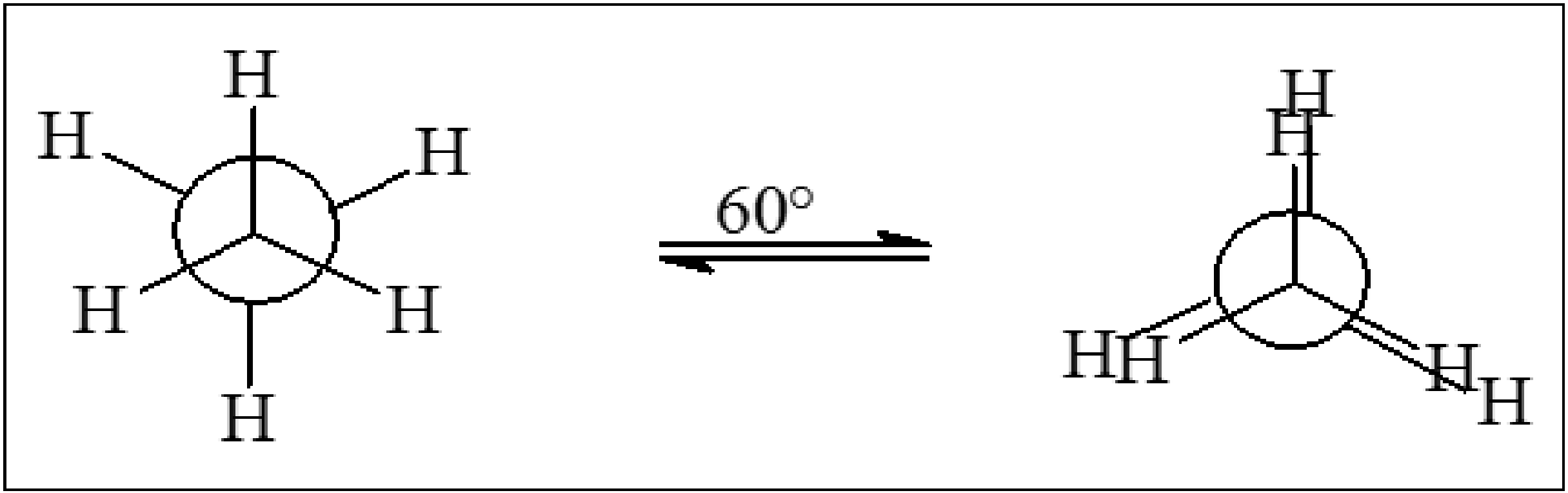
B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

- On passe de l'un à l'autre par simple rotation autour de l'axe C-C. Cette rotation n'est toutefois pas tout à fait "libre". Il existe une certaine différence d'énergie potentielle entre les deux formes, énergie résultant des forces de répulsion entre les noyaux d'hydrogène d'une part, et les électrons des liaisons C-H d'autre part, notamment dans les formes éclipsées.

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

- Pour passer de la forme décalée à la forme éclipsée, il faut donc vaincre cette force qui est de l'ordre de 3Kcal/mole. C'est pourquoi cette différence d'énergie potentielle est appelée **barrière d'énergie**.

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie



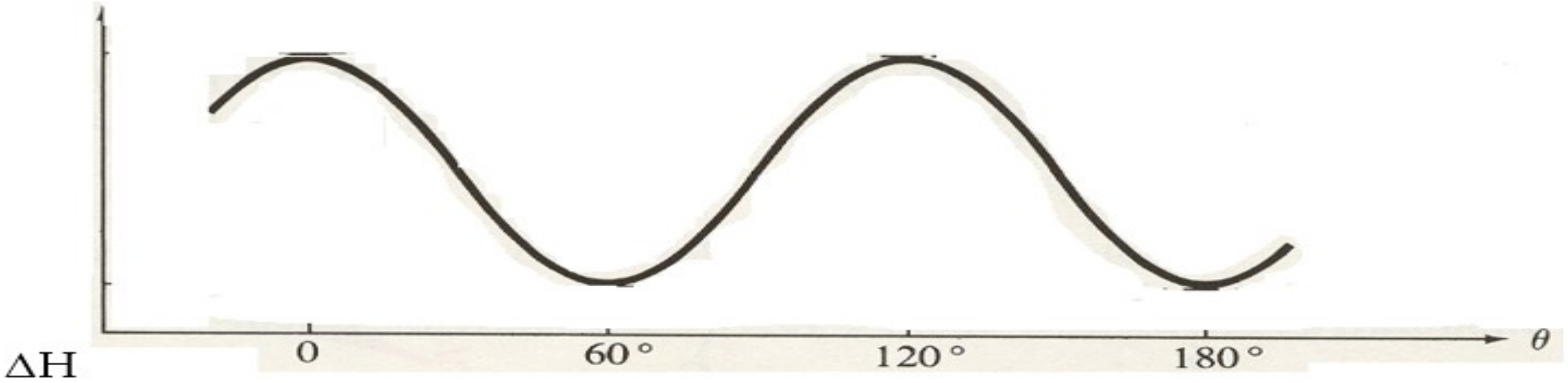
Décalé

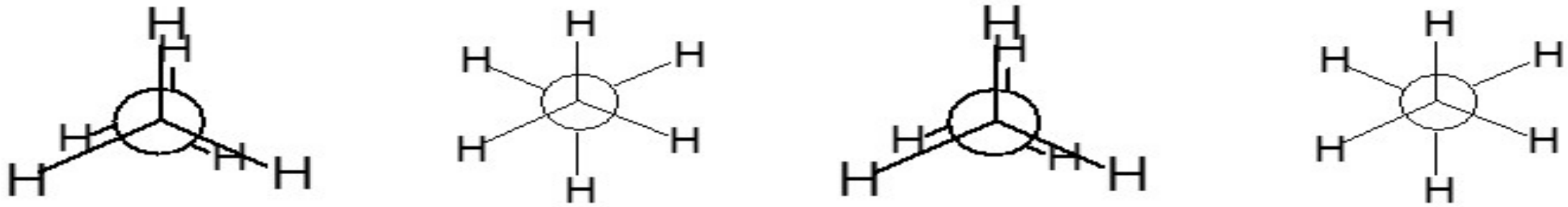
éclipsé

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

- Le schéma de variation de cette énergie potentielle en fonction de l'angle θ est :

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie





Eclipsé décalé éclipsé décalé

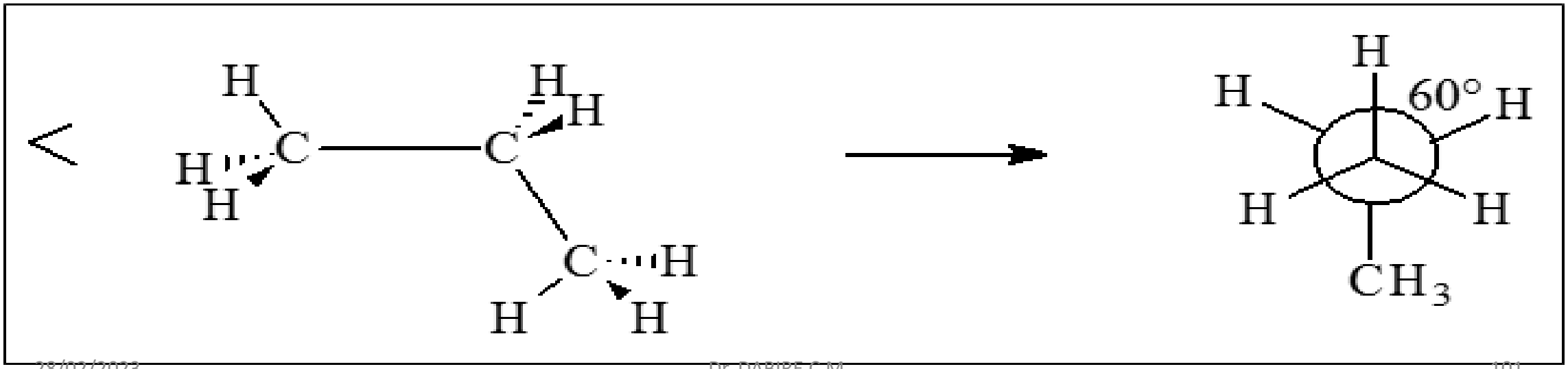
B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

- Cette valeur $\Delta E = 3$ Kcal/mole n'est pas élevée et, dans les conditions normales de température, l'énergie cinétique, due aux mouvements et aux chocs des molécules, est suffisante pour permettre de franchir cette barrière de 3.0 Kcal/mole : c'est pour cette raison que l'on parle de "libre" rotation.

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

ii. Cas du propane CH_3-CH_2-CH_3

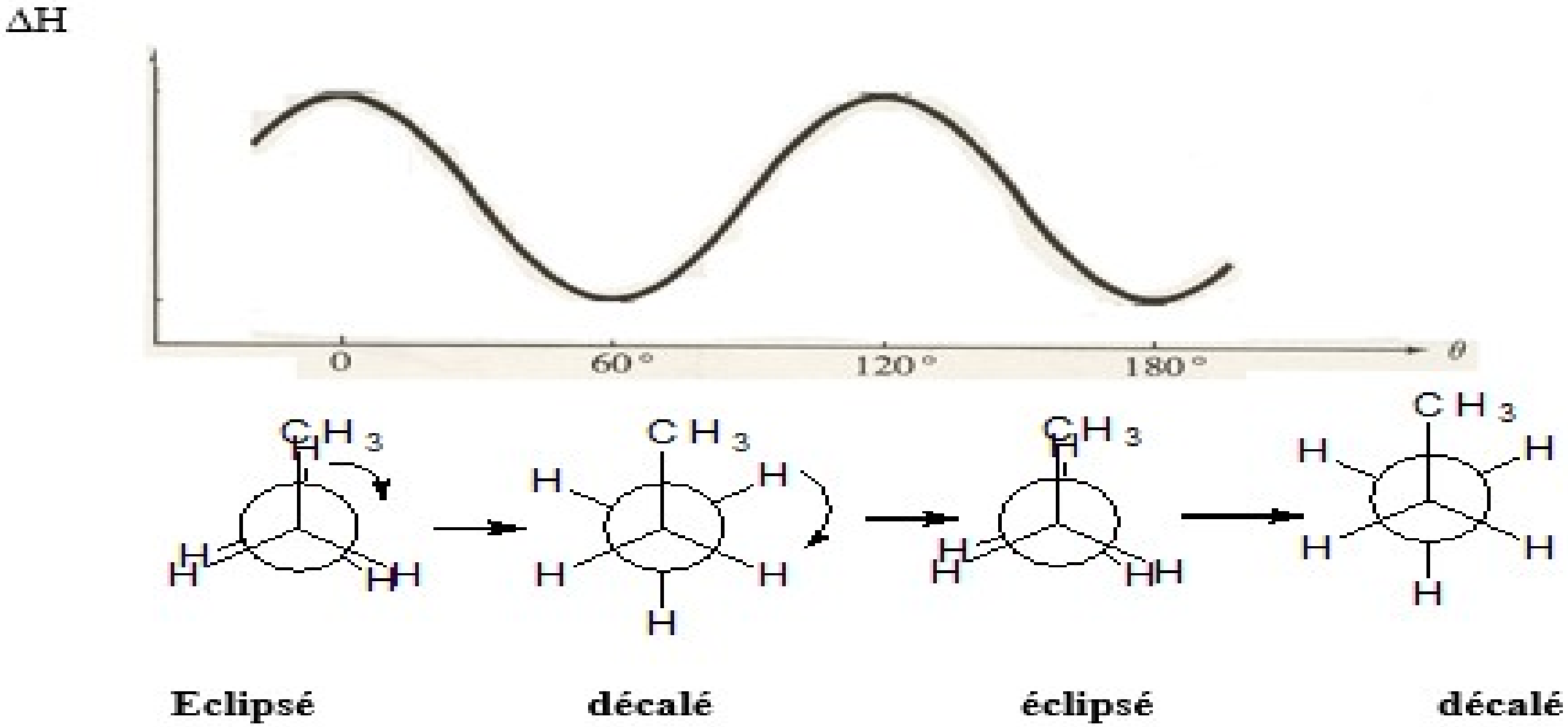
Dans ce cas, le composé à trois carbones. On choisit un axe quelconque C-C pour la représentation de Newman.



B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

- La courbe de l'énergie potentielle en fonction de l'angle est de la même forme que celle de l'éthane. Seule la valeur de ΔH change. Elle est de 3,20 Kcal/mole environ.

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie



B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

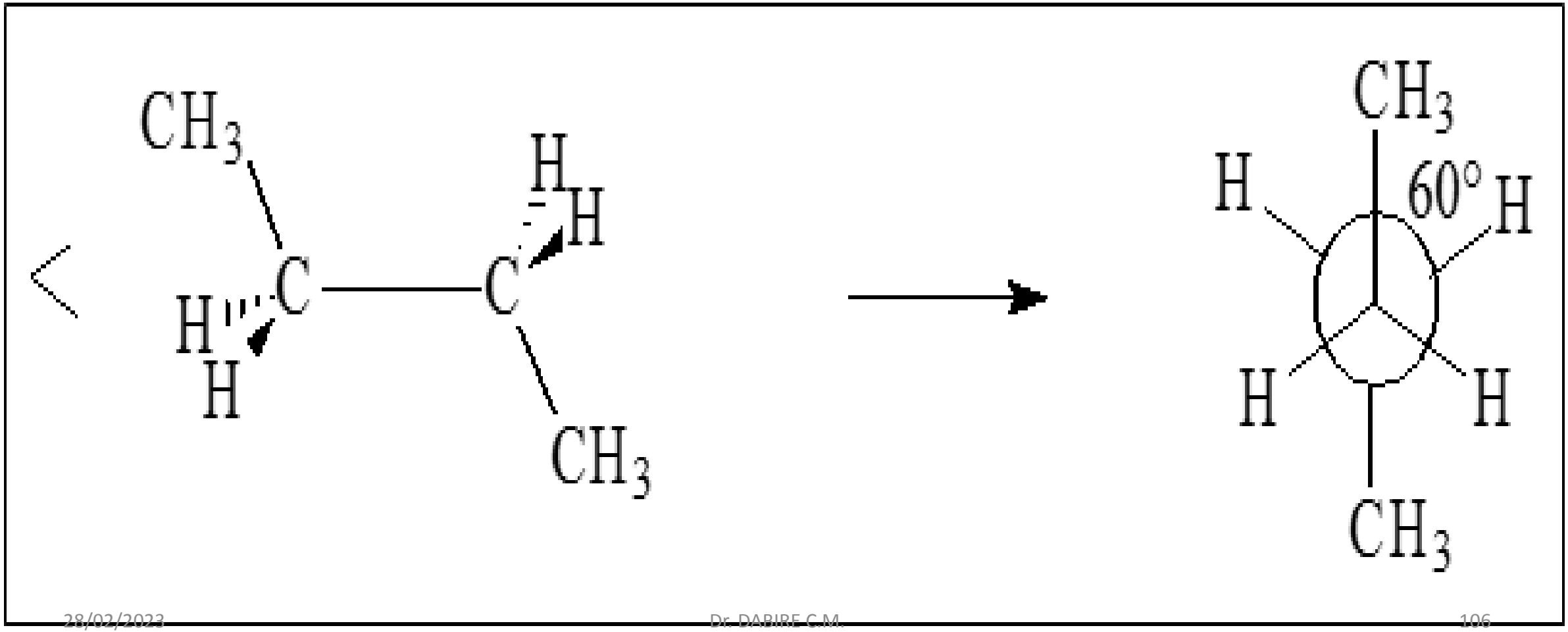
- Dans ce second cas, la “libre” rotation est encore possible dans les conditions normales, la différence d’énergie potentielle étant encore faible (ΔH = 3,20 Kcal/mole).

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

iii. Cas du butane

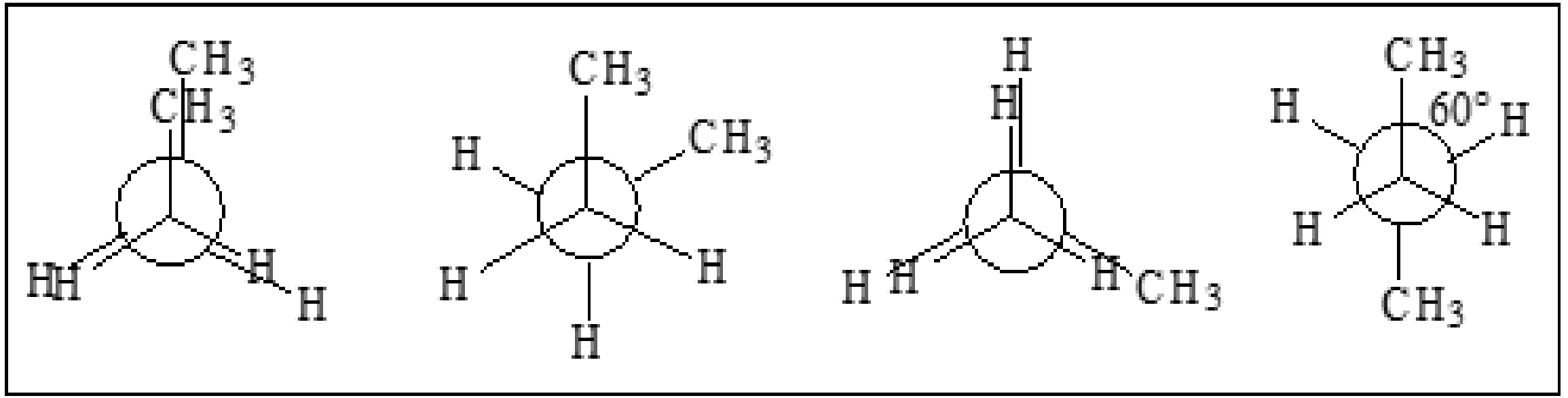
Le butane est un composé à 4 carbones. En considérant l'axe central, on obtient les représentations suivantes:

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie



B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

Dans ce cas les rotamères sont les suivants :

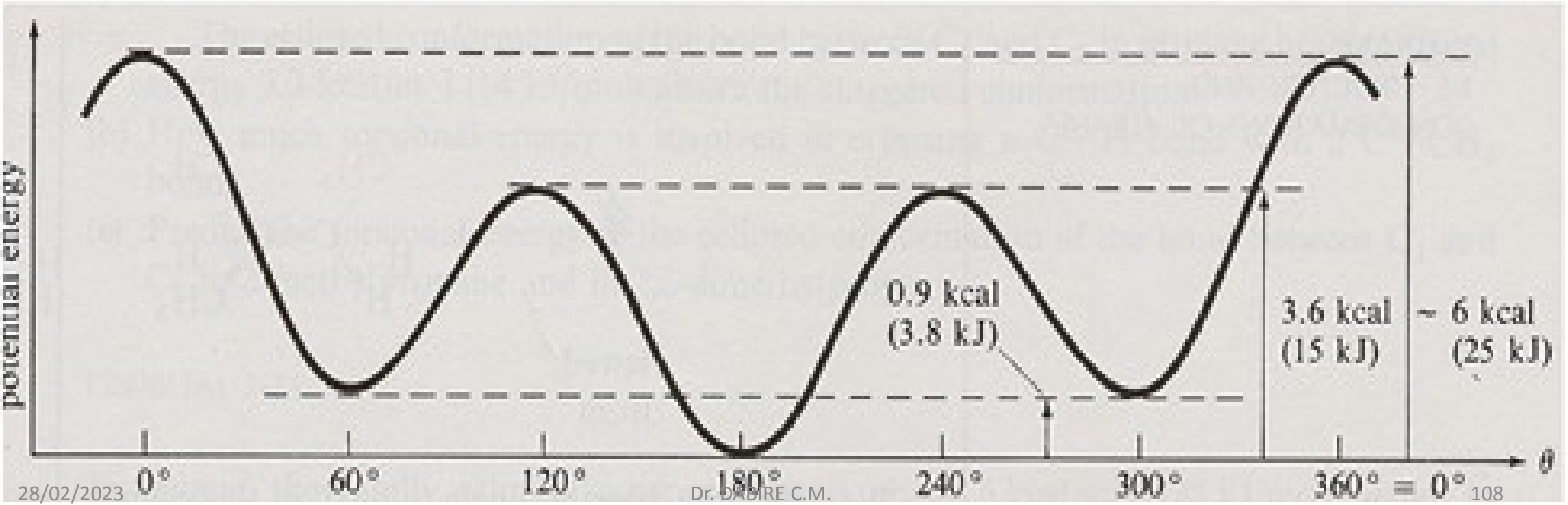


Totalement éclipsé gauche éclipsé anti

$\theta = 0°$ $\theta = 60°$ $\theta = 120°$ $\theta = 180°$

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

La courbe de variation d'énergie potentielle prend alors l'allure suivante :



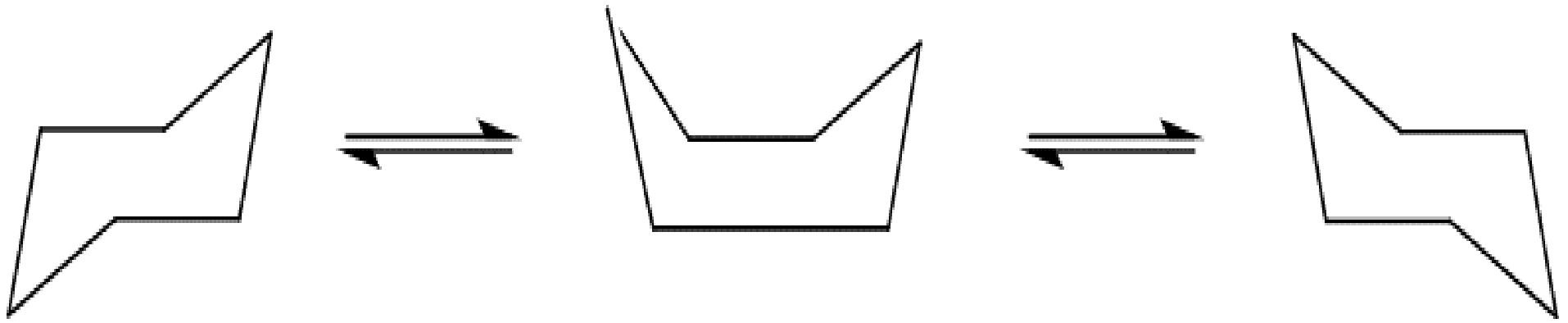
B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

- Le passage de la conformation anti à la conformation gauche est encore possible, même s'il faut vaincre les 3,6 Kcal/mole de la conformation éclipsée. Par contre, il faut un apport extérieur d'énergie pour obtenir la conformation totalement éclipsée.

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

iv. cas du cyclohexane

En série cyclique, on rencontre également ce type de stéréoisomérie dite de conformation. Dans le cas du cyclohexane on obtient les rotamères suivants :



B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

- La courbe de variation de l'énergie potentielle d'une telle molécule est complexe. En effet, entre la forme demie chaise et la forme bateau existe des formes torsadées d'énergie généralement plus basse que celle de la forme bateau.

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

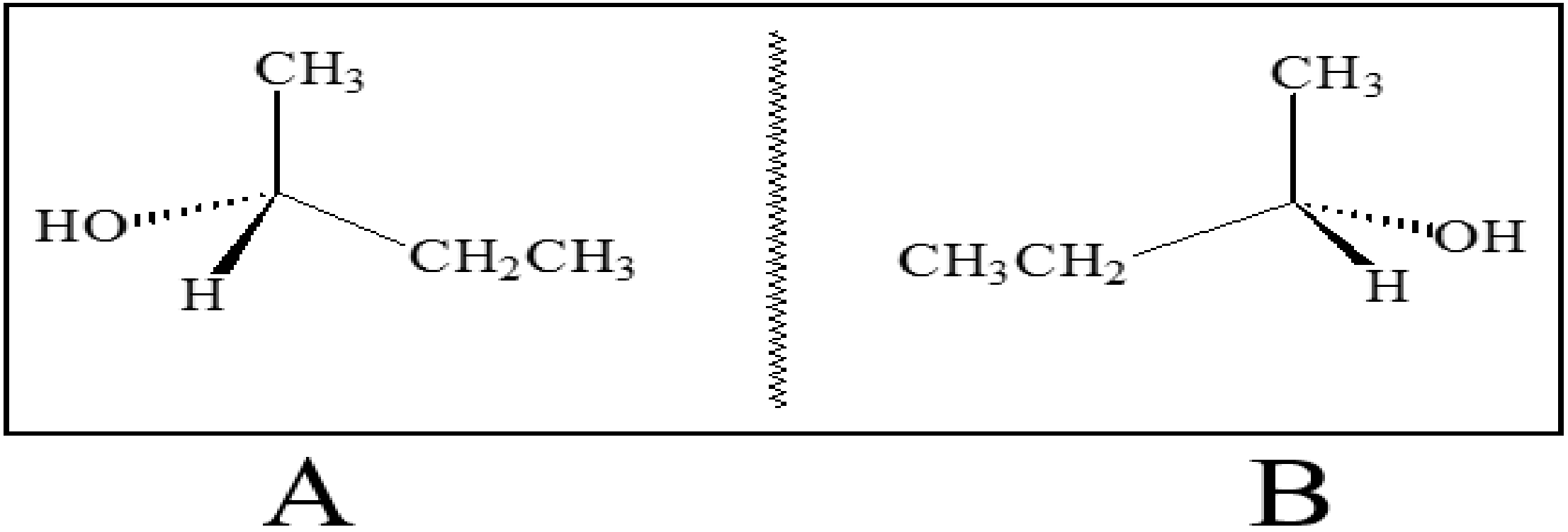
a. Stéréoisomérie de configuration

i. Définition

La configuration d'une molécule décrit la disposition dans l'espace des atomes de cette molécule, sans tenir compte des différences que pourrait introduire une rotation autour d'une ou de plusieurs liaisons.

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

Ex.: soient les deux représentations ci-dessous du butan-2-ol :



B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

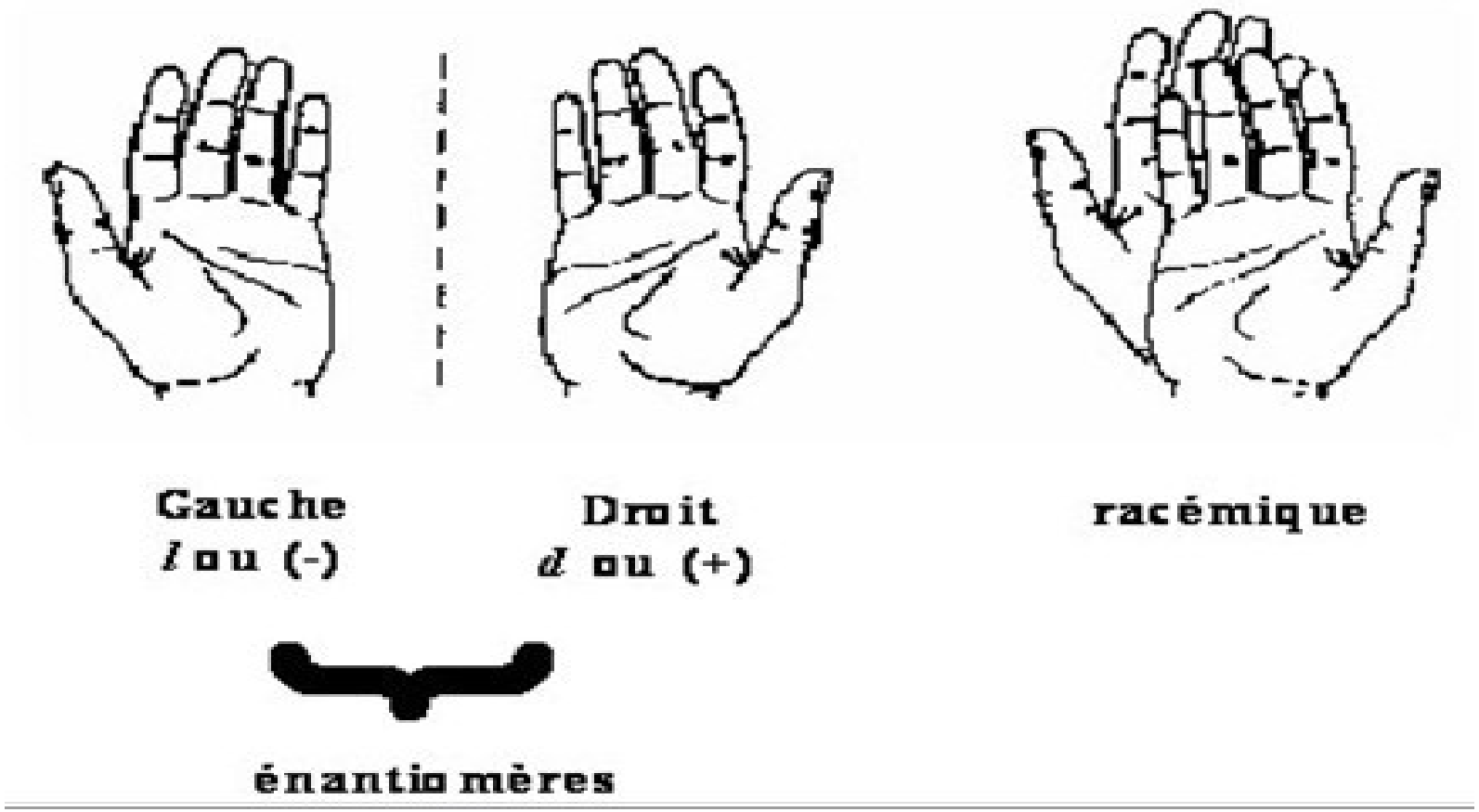
- Ces deux structures sont images l'une de l'autre dans un miroir mais, ne sont pas identiques car, elles ne sont pas superposables. Or elles ne diffèrent ni par la constitution, ni par la fonction. Elles sont différentes uniquement par la configuration du carbone fonctionnel.

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

- Ce carbone est dit asymétrique car portant quatre substituants différents les uns des autres. On dit que A et B sont *chirales*, c'est-à-dire, différentes par la configuration. A et B sont appelés des *énantiomères*, des *énantiomorphes*, des *antipodes optiques*, des *inverses optiques*.

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

- Il existe plusieurs méthodes pour les distinguer.



B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

ii. *Mise en évidence de la configuration d'une molécule*

🕐 ***Mesure du pouvoir rotatoire***

Lorsqu'une molécule est chirale, elle possède une propriété permettant de la distinguer de son image : celle de dévier le plan de la lumière polarisée. Cette propriété est appelée "activité optique".

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

- Chacune des molécules possède cette propriété qui lui confère un pouvoir rotatoire. Ce pouvoir rotatoire se mesure par un polarimètre dont le fonctionnement est basé sur la loi de Jean-Baptiste BIOT. Le pouvoir rotatoire spécifique est défini, selon la loi de BIOT, par la relation suivante :

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

$$[\alpha]^{T}_{\lambda} = \frac{\theta}{c.l}$$

$[\alpha]^{T}_{\lambda}$ = pouvoir rotatoire spécifique de l'échantillon à T et l donnés ;

θ = angle de déviation lu en degrés

l = longueur de la cuve traversée en cm

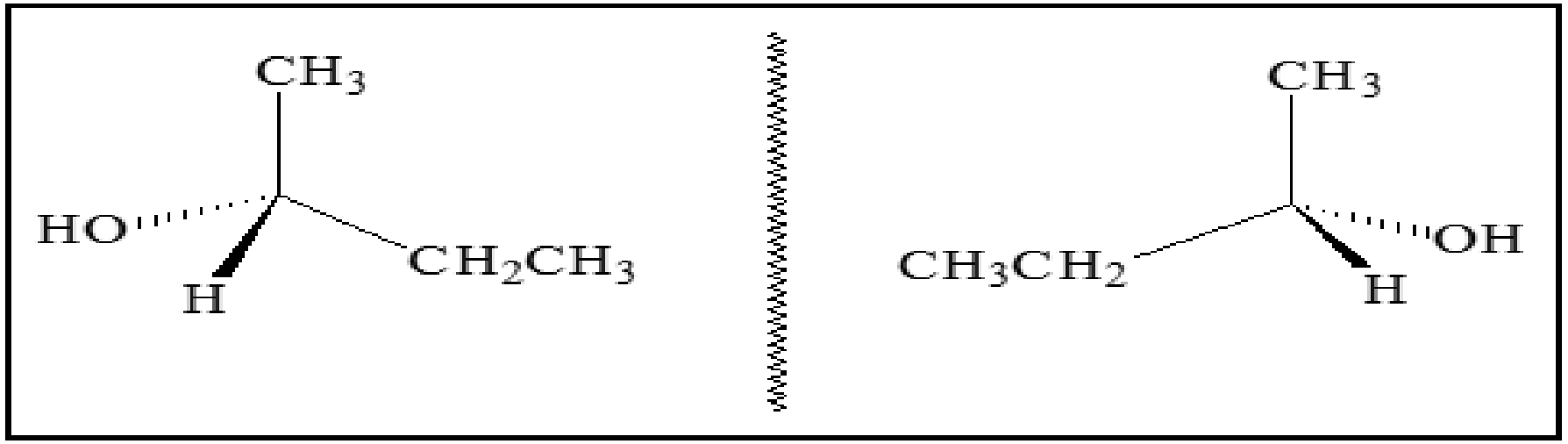
c = concentration en g/l de la substance.

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

- Lorsque la substance à analyser est un solide et est soumise, sous cette forme à l'analyse, la concentration c est remplacée par la densité d du solide.
- Toute substance douée d'activité optique existe toujours en deux stéréo-isomères appelés "énantiomères".

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

- L'un des énantiomères est l'image de l'autre dans un miroir, mais ne sont pas superposable.



A B

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

- On dit que le butan-2-ol est dédoublable pour indiquer qu'il existe sous forme de deux énantiomères.
- Si pour A le polarimètre indique une valeur $+\theta$, pour B le polarimètre indiquera $-\theta$.

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

- L'antipode optique dont le signe de θ est + est dit "***dextrogyre***". L'autre est dit "***lévogyre***". En les isolants individuellement, on réalise une "***résolution***".

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

- La chiralité constatée dans le cas du butan-2-ol est liée à la présence d'un carbone asymétrique. Une autre manière d'identifier les deux énantiomères est de préciser la "configuration absolue" du carbone asymétrique.

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

- ***détermination de la configuration absolue d'un carbone.***

Pour caractériser et définir de manière univoque chaque énantiomère, on procède selon les règles de Cahn, Ingold et Prélog, de la façon suivante :

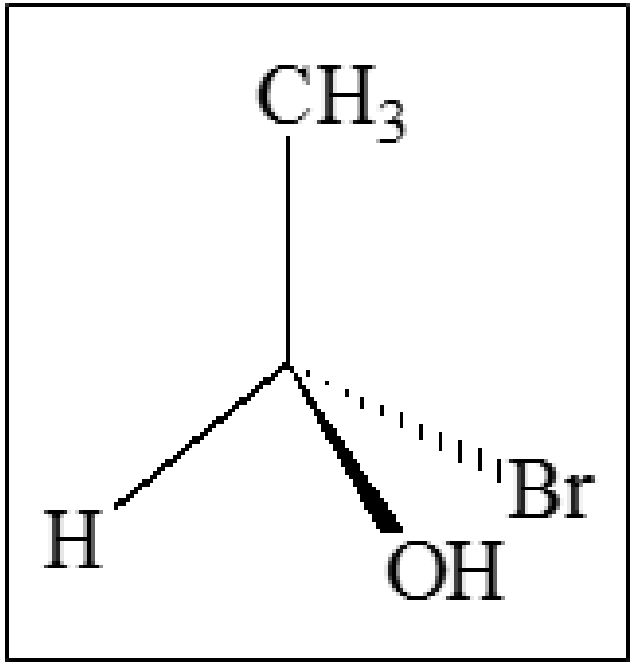
B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

➢ *Classement des quatre substituants d'un C**

Le critère utilisé est le numéro atomique Z de l'atome qui, dans le substituant est directement lié au C*. L'ordre de classement correspond aux valeurs décroissantes de Z.

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

Ex : Les éléments directement liés à C* sont C, H, O et Br. Le classement est donc le suivant :



N°1 : Br(Z =35);

N°2 : O (Z=8);

N°3 : C (Z=6);

N°4 : H (Z=1).

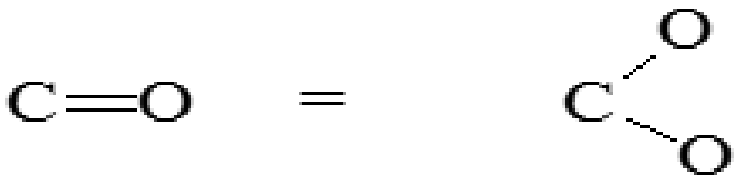
B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

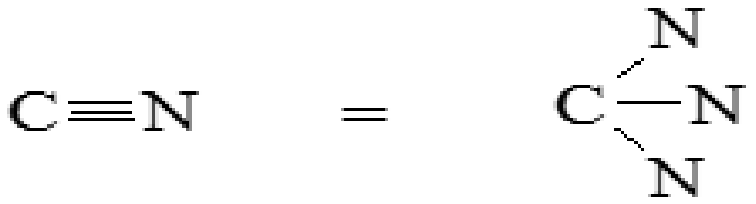
- Si deux ou plusieurs substituants sont liés au C* par le même élément, on les départage en considérant les atomes qui se présentent en deuxième position pour chacun d'eux puis, si nécessaire, en troisième, voire en quatrième position.

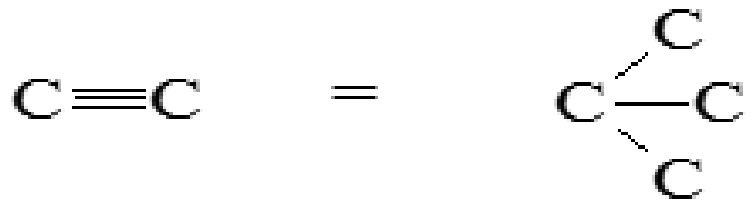
B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

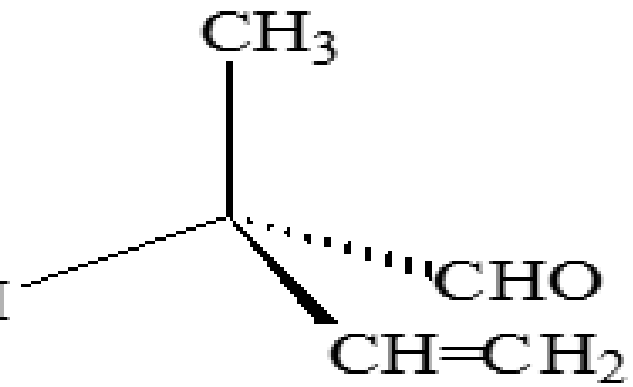
- Les liaisons multiples (doubles ou triples) sont considérées respectivement comme l'équivalent de deux et trois liaisons simples avec le même élément.

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

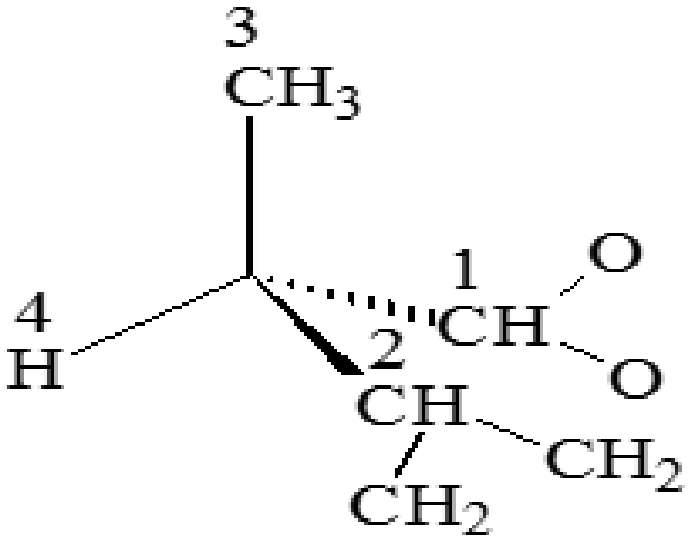








équivaudrait à



B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

- Après ce classement des substituants, on procède à l'identification de la configuration du C*.

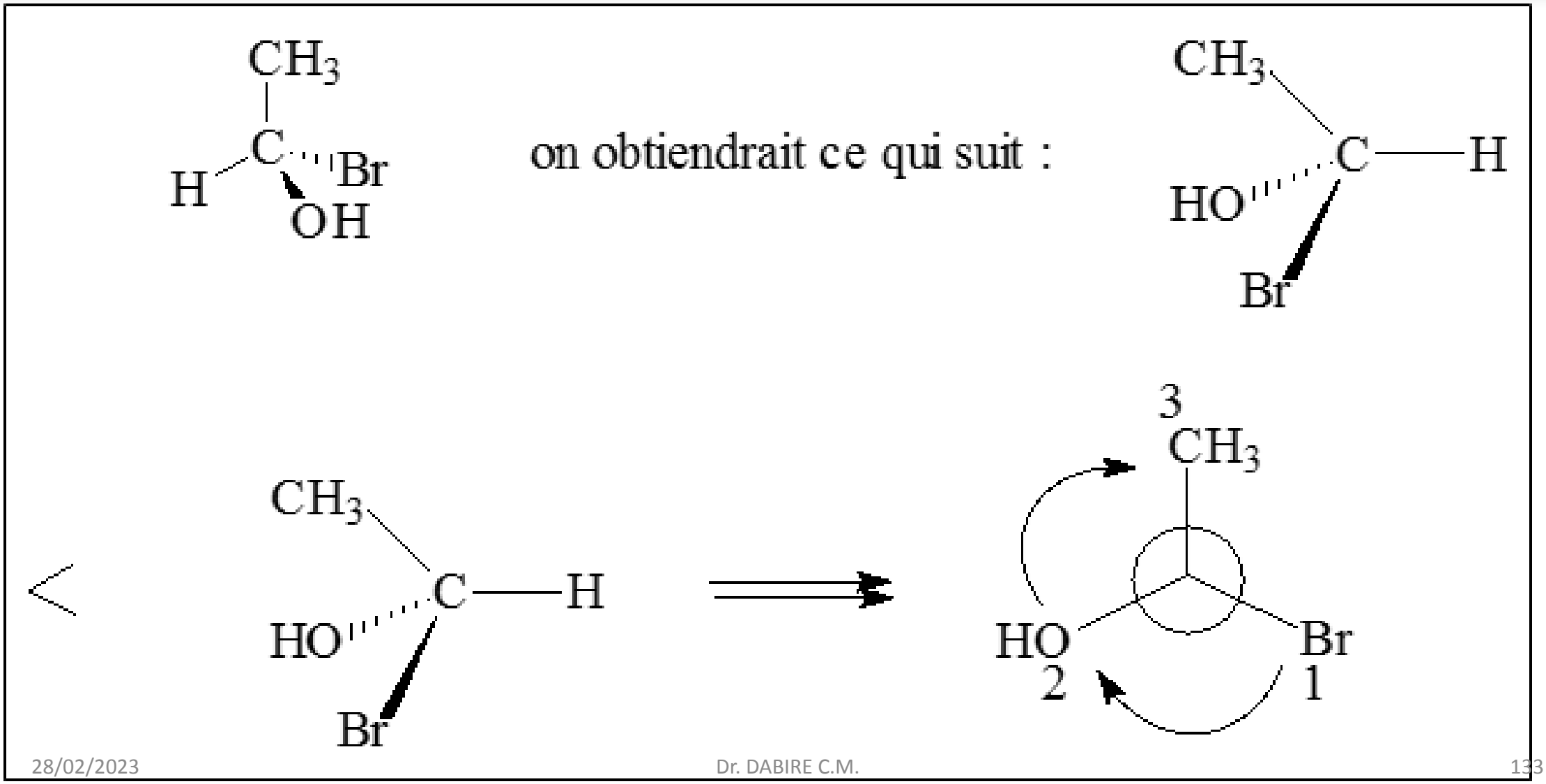
B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

- *Identification visuelle de la configuration absolue du carbone asymétrique C**

On représente le composé de façon à voir le C * devant soi et le substituant de dernier ordre (celui classé N°4), derrière ce carbone.

Ex. :

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie



B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

- On examine le Newman obtenu. Si, les 3 substituants visibles se succèdent, au regard de l'analyste, dans le sens des aiguilles d'une montre, la configuration absolue est dite ***Rectus*** "R"; dans le cas contraire, la configuration est dite ***Sinister*** "S". Dans le cas ci-dessus, le C* est donc de configuration "R".

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

NB : *La nomenclature R/S ne présage en rien du signe du pouvoir rotatoire. Il ne faudrait donc pas penser que la forme "R" est toujours dextrogyre et la forme "S" forcément levogyre.*

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

c. *Mélange racémique*

Lorsque l'on dispose d'un mélange équimolaire de deux énantiomères, ce mélange ne manifeste aucune activité optique. Il est inactif par compensation. On dit que ce mélange est racémique.

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

d. Notion de diastéréoisomérie

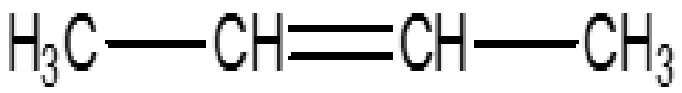
i. définition

Deux stéréoisomères de configuration qui ne sont pas énantiomères sont dits diastéréoisomères. La diastéréoisomérie peut être due, soit à la géométrie de la molécule, soit à l'existence de plusieurs carbones asymétriques.

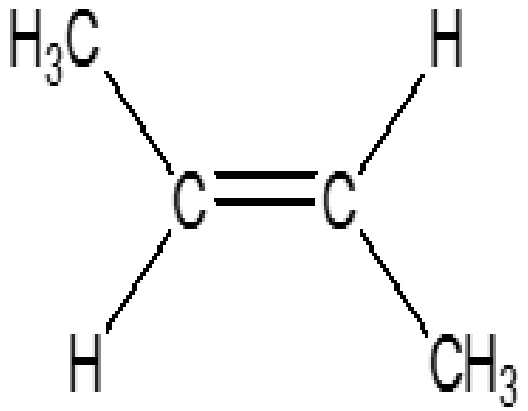
B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

ii. Diastéréoisomèrie due à la géométrie (Z/ E)

C'est le cas typique des alcènes. Le but-2-ène par exemple, existe sous les formes A et B suivantes :

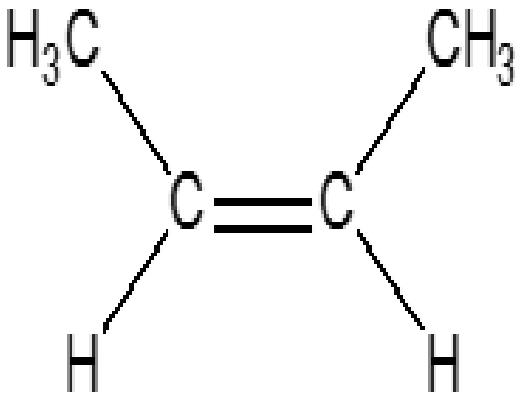


conduit à



A

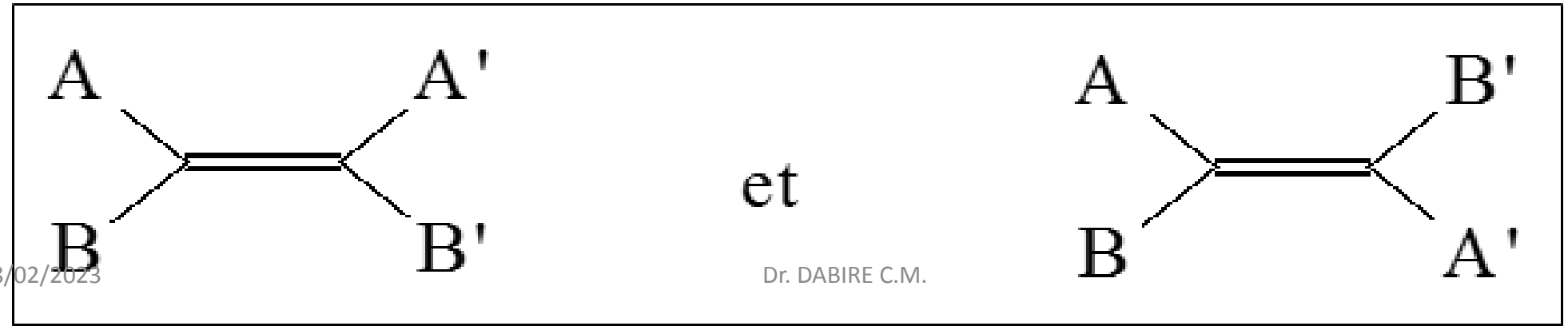
et



B

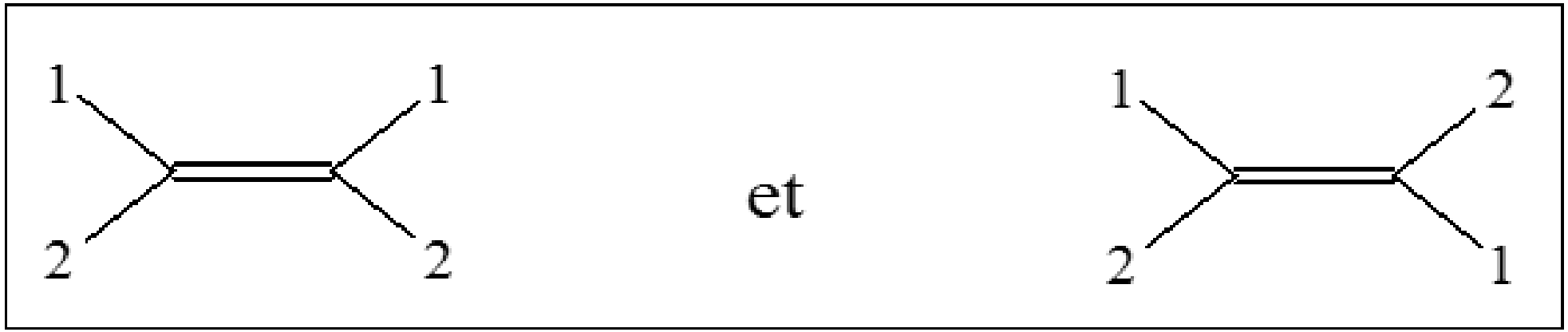
B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

- Ces deux structures sont des stéréoisomères mais ne sont pas images l'une de l'autre. Elles sont donc diastéréoisomères. A est appelé isomère **cis** et B isomère **trans**. L'exemple ci-dessus peut être généralisé ainsi qu'il suit :



B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

- On classe A et B selon les règles de Cahn, Ingold et Prélog (ici prenons l'ordre alphabétique) ; on classe A' et B' selon les mêmes règles. Les résultats sont les suivants :



Zusammen (Z) Entgegen (E)

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

- On les appelle des isomères géométriques.

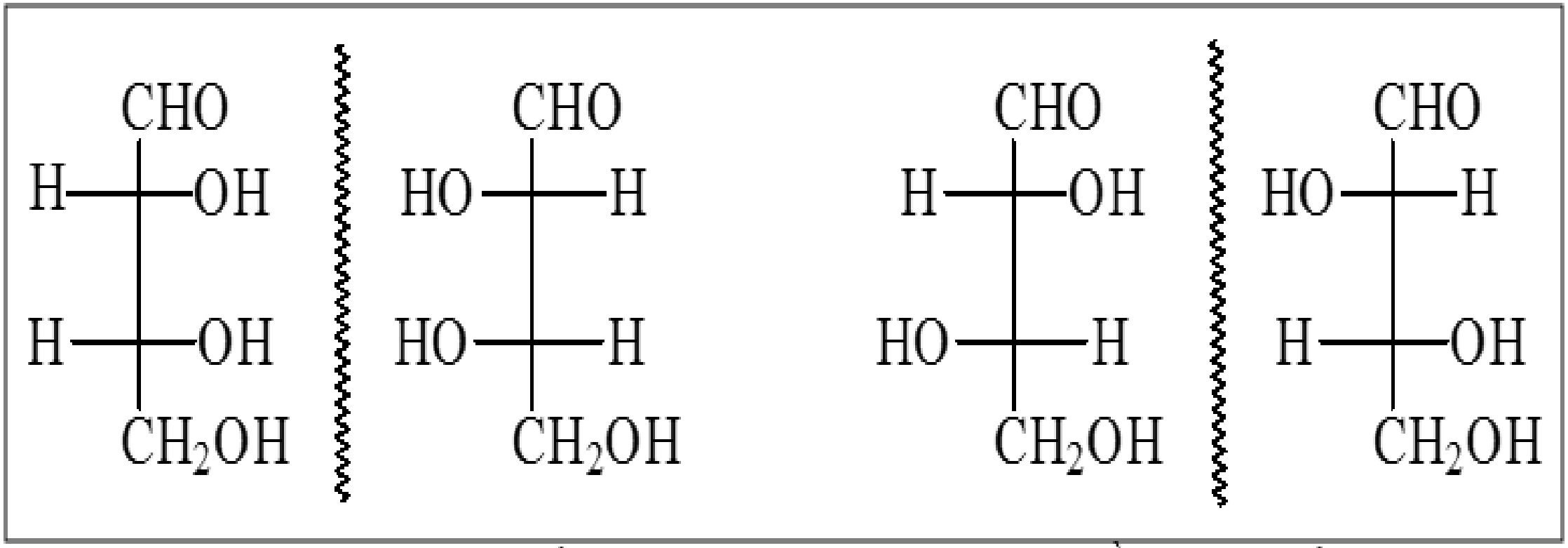
B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

*iii. Diastéréoisomérie due à la présence de plusieurs C**

Lorsqu'un composé comporte plusieurs C*, par exemple prenons le nombre n, il existe au maximum 2^n stéréoisomères de configuration et 2^{n-1} couples d'énantiomères. Ces observations ont été démontrées au cours de l'étude du tétrose suivant *CH_2OH-CHOH-CHOH-CHO*.

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

- Les stéréoisomères existant pour ce composé sont :



1er couple 2ème couple

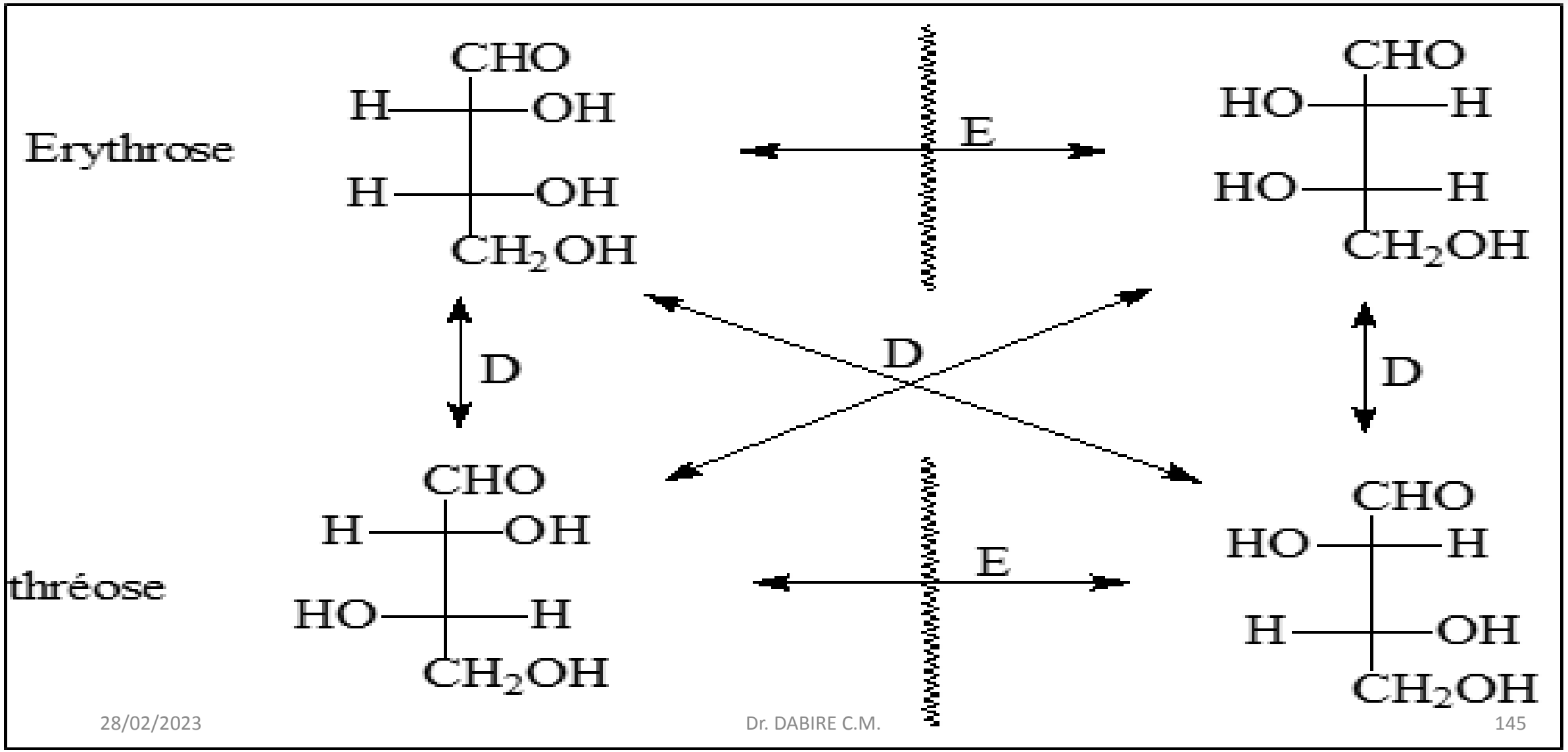
B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

- Entre ces deux couples existent les relations suivantes :

E = Enantiomérie

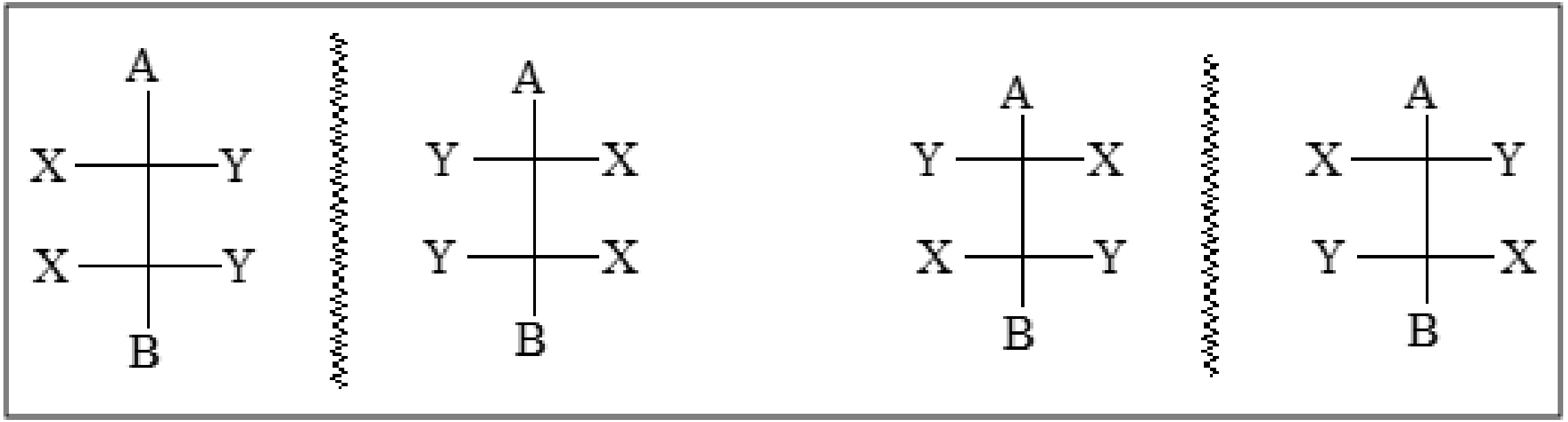
D = Diastéréoisomérie

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie



B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

- Du nom de ces deux tétroses dérive la nomenclature Thréo/Erythro appliquée aux composés similaires.

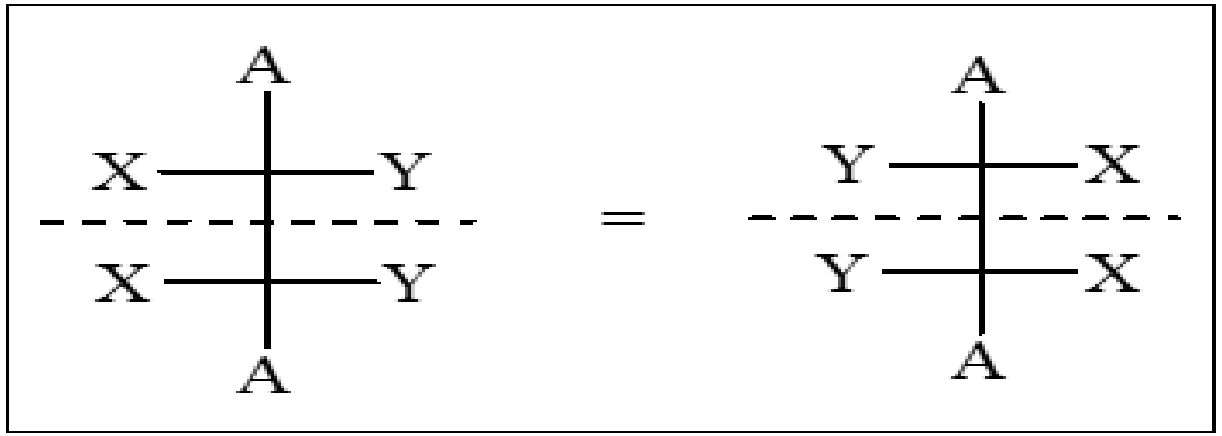


Couple Erythro

couple Thréo

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

- Dans le cas particulier où A = B, le couple Erythro est appelé Méso. En réalité, dans ce cas, les deux membres de ce couple sont superposables, donc identiques. Cela réduit donc le nombre de stéréoisomères.



Méso

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

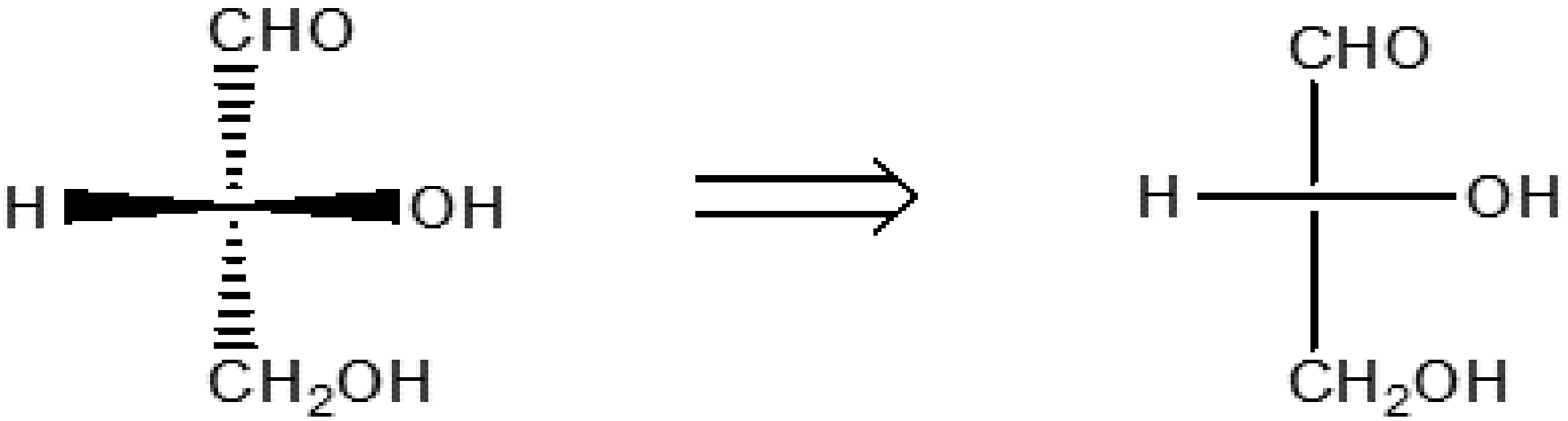
- Comme on le voit, il suffit d'une rotation de 180° autour du centre pour passer de l'un à l'autre ; il y a, en effet, un plan de symétrie pour le composé.

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

e. *Nomenclature D-L*

Cette nomenclature est surtout utilisée pour les amino-acides et les glucides. Elle indique la configuration absolue du dernier C* à partir de la projection de Fischer du composé, c'est-à-dire le C* le plus bas. Elle a été initialement définie à partir du glycéraldéhyde ***CH_2OH-CHOH-CHO***, selon la convention suivante :

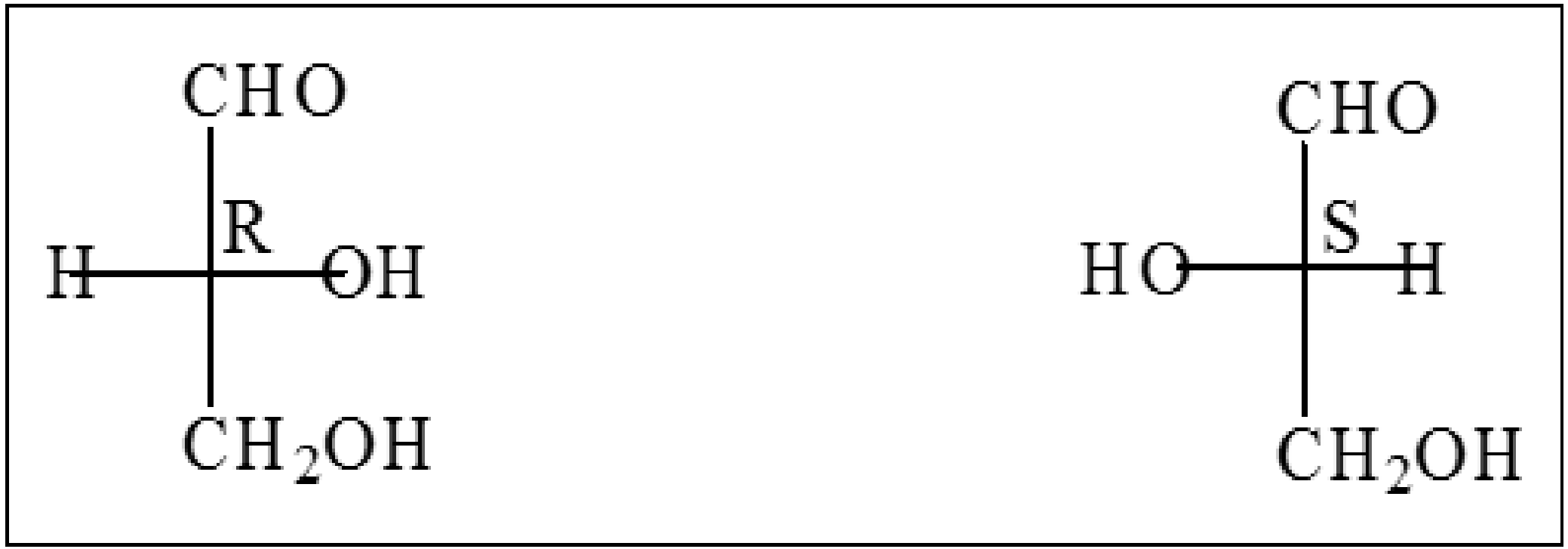
B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie



B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

- L'isomère D présente, en Fischer, le groupe OH du carbone 2 à droite de la chaine carbonée et l'isomère L présente ce groupe à gauche de cette même chaine. Cette nomenclature D-L n'est pas liée au signe du pouvoir rotatoire, tout comme la nomenclature R-S.

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

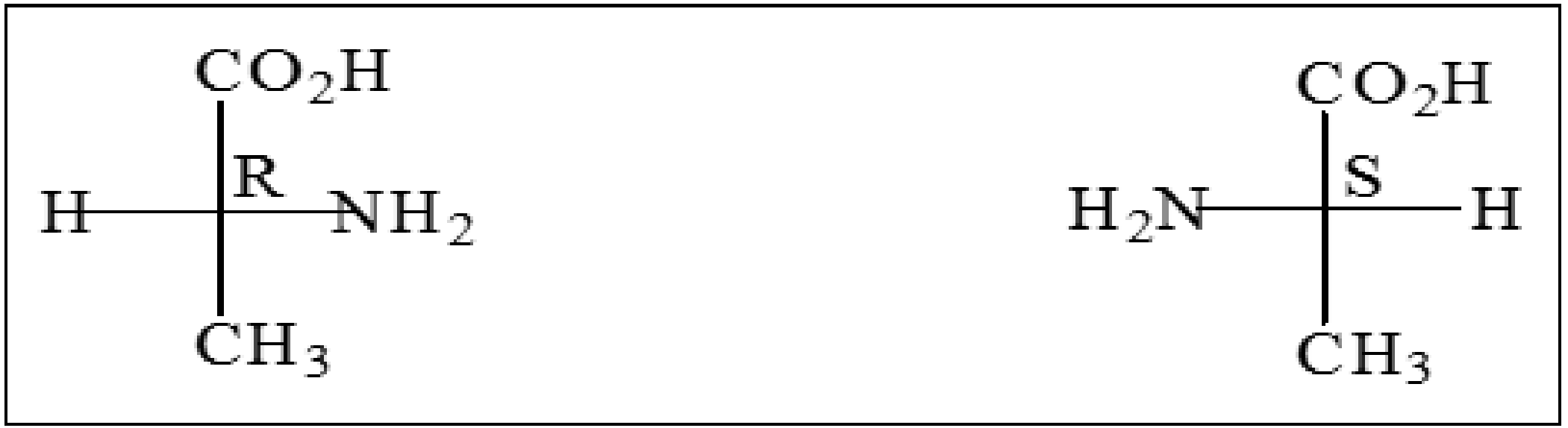


D-glycéraldéhyde

L-glycéraldéhyde

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

- Dans le cas des acides aminés, on tient compte de la position du groupe amino.



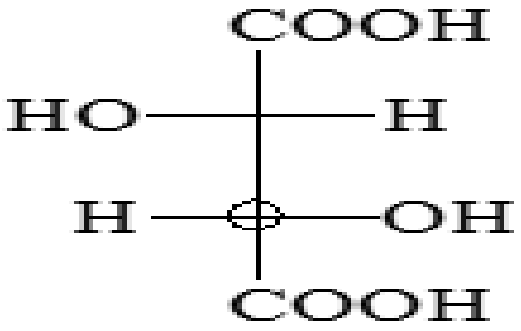
D-alanine L-alanine

B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie

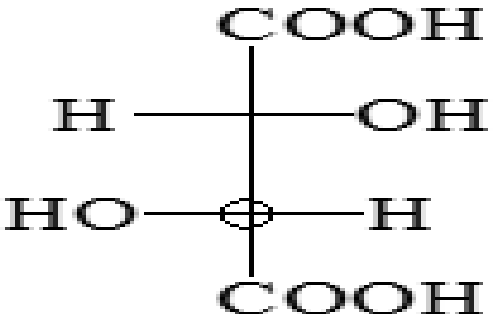
- Dans la série des sucres, on considère également la représentation du dernier carbone asymétrique de la chaîne principale. Dans tous les cas de composés à plusieurs centres asymétriques, cette méthode sera utilisée.

Ex.

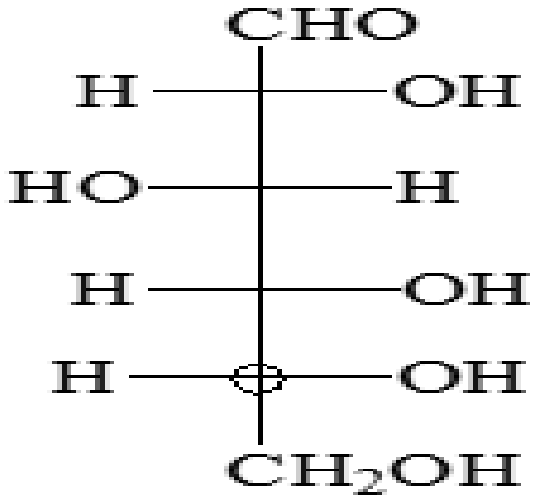
B. représentation spatiale des composés organiques : Stéréochimie



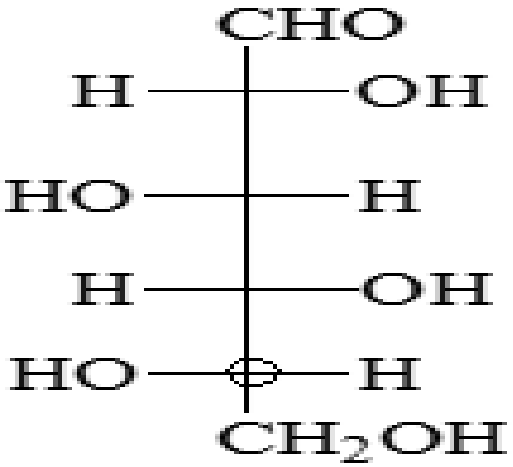
Acide-D-tartrique



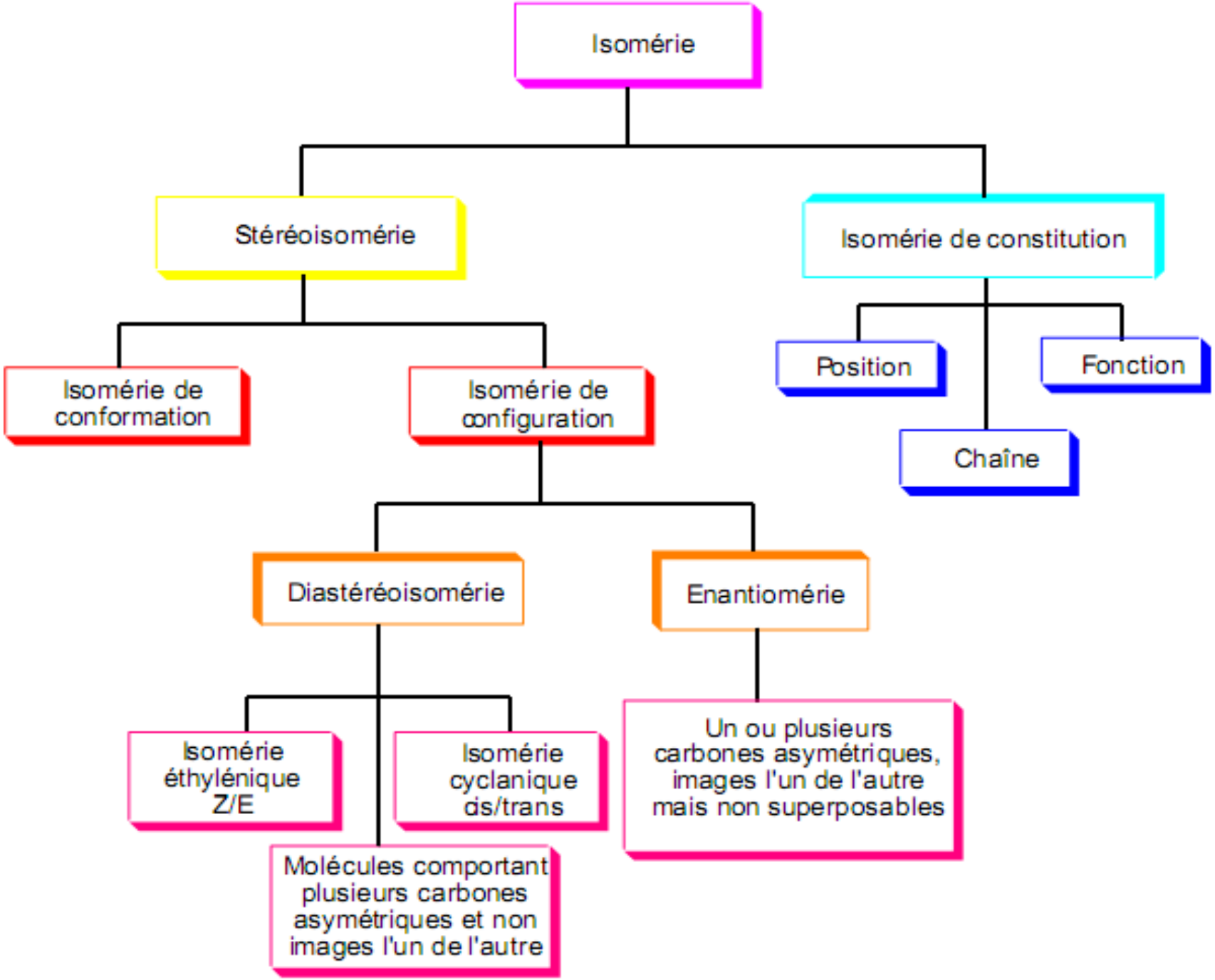
Acide-L-tartrique



D-Glucose



L-Glucose


Isomérie
Stéréoisomérie
Isomérie de constitution
Isomérie de conformation
Isomérie de configuration
Position
Fonction
Chaîne
Diastéréoisomérie
Enantiomérie
Isomérie éthylénique Z/E
Isomérie cyclanique cis/trans
Molécules comportant plusieurs carbones asymétriques et non images l'un de l'autre
Un ou plusieurs carbones asymétriques, images l'un de l'autre mais non superposables

2ème partie : REACTIVITE

Notions Préliminaires

I. 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 a un sens bien précis et doit être utilisée correctement.

I. Utilisation des flèches en chimie organique

1. Flèche de transformation

Elle est droite et se termine par deux broches.

Ex : 

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

I. Utilisation des flèches en chimie organique

2. Flèche d'équivalence

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

I. Utilisation des flèches en chimie organique

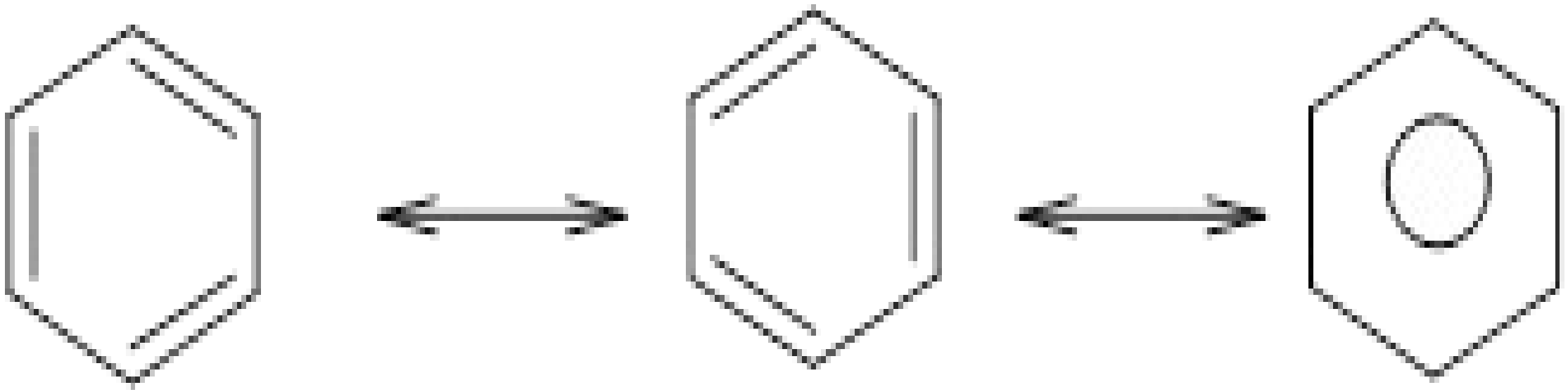
Ex:



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.

I. Utilisation des flèches en chimie organique

Ex : *le benzène* : C_6H_6



I. Utilisation des flèches en chimie organique

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.

I. Utilisation des flèches en chimie organique

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

Ex:

$$H_2O_{(s)} \rightleftharpoons H_2O_{(l)}$$

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

I. Utilisation des flèches en chimie organique

- 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 alors les cas suivants:

I. Utilisation des flèches en chimie organique

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

I. Utilisation des flèches en chimie organique

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**.

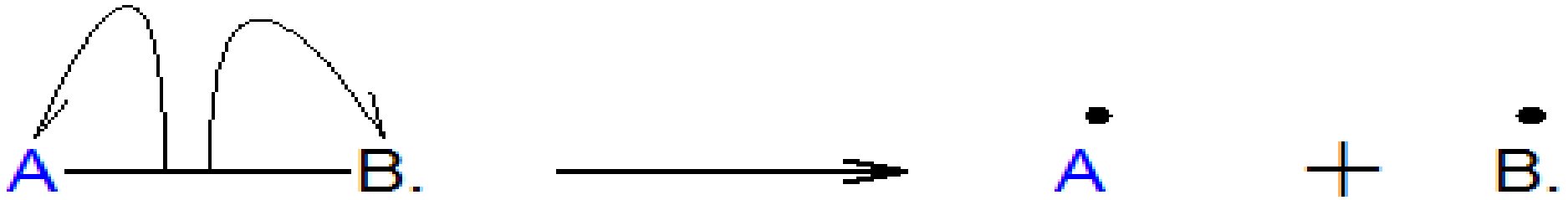
I. Utilisation des flèches en chimie organique

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.

I. Utilisation des flèches en chimie organique

Ex : rupture de liaison.



Ex : Formation de liaison.



I. Utilisation des flèches en chimie organique

- Pour qu'il y ait coupure de liaison de façon homolytique, il faut que $\chi_A \approx \chi_B$

- Remarque : sont appelés des radicaux.

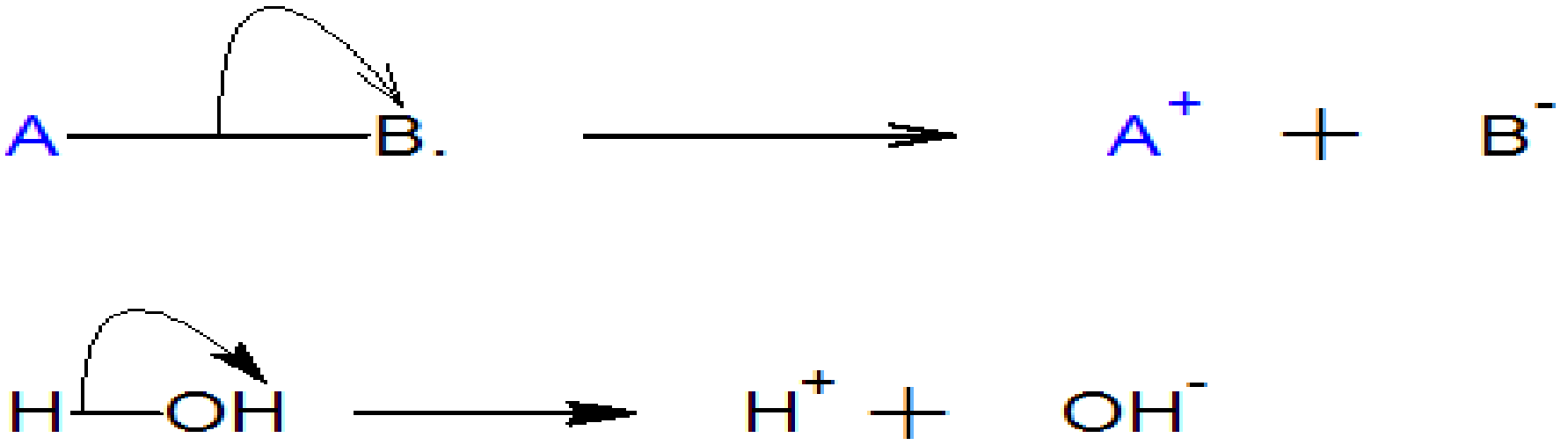
I. Utilisation des flèches en chimie organique

b. Réaction hétérolytique

Une réaction est dite hétérolytique lorsque les électrons se déplacent par paire. 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.

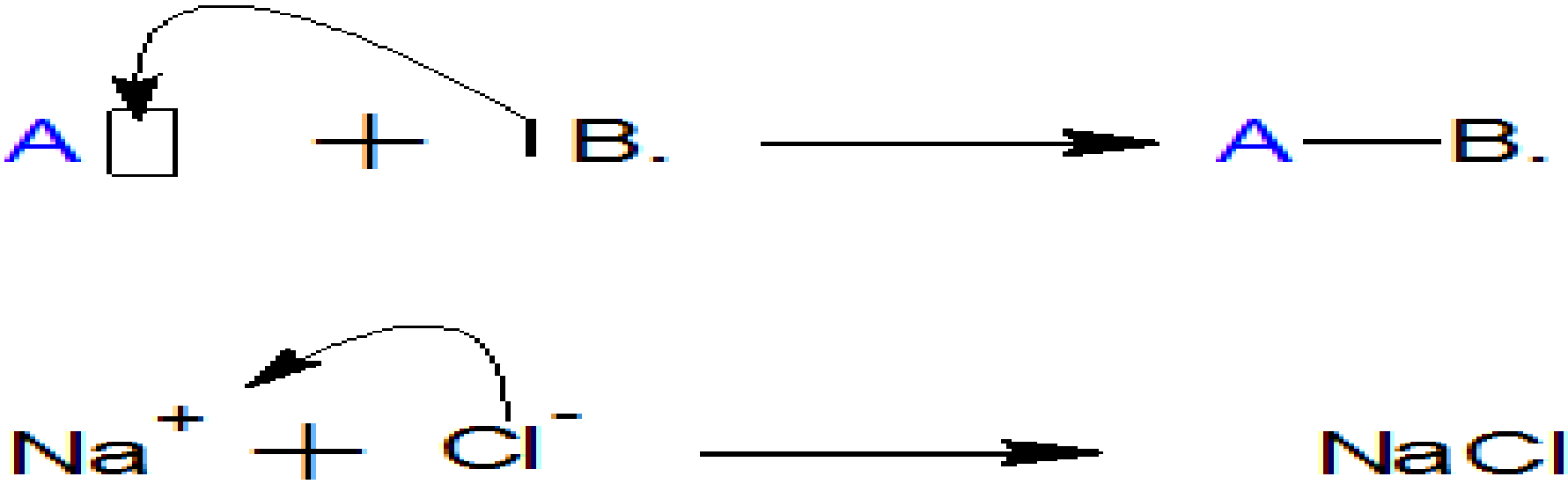
I. Utilisation des flèches en chimie organique

- Ex : coupure de liaison



I. Utilisation des flèches en chimie organique

- Ex : Formation de liaison



II. Effets électroniques en chimie organique

Les propriétés d'un composé sont étroitement liées à sa structure. Au sein d'une molécule, les atomes exercent les uns sur les autres des effets dits électroniques provenant de **leur différence d'électronégativité**.

II. Effets électroniques en chimie organique

- 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**.

II. Effets électroniques en chimie organique

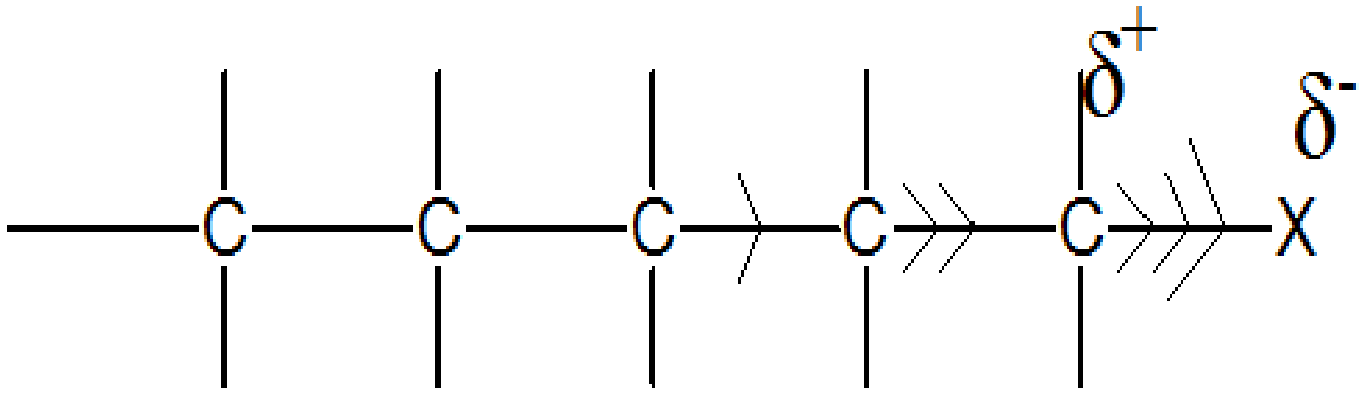
A.Les effets inductifs

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.

II. Effets électroniques en chimie organique

- Cette polarisation de la liaison se transmet de proche en proche aux autres liaisons sigma jusqu'à devenir négligeable au-delà de la 3ème liaison.



effet inducteur attracteur

II. Effets électroniques en chimie organique

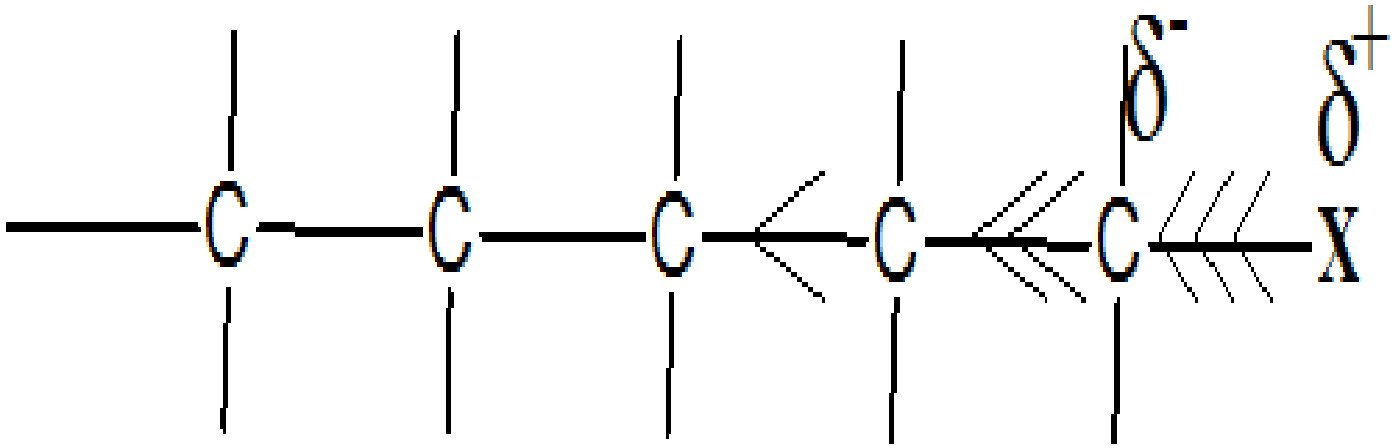
- *X* étant plus électronégatif que *C*, il attire donc les électrons de la liaison vers lui : c'est la *polarisation*. Cette polarisation ne se limite pas à la seule liaison *C-X* ; elle s'étend aussi aux autres liaisons σ mais avec une force un peu plus faible.

II. Effets électroniques en chimie organique

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

II. Effets électroniques en chimie organique

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



effet inducteur donneur

II. Effets électroniques en chimie organique

- ✓Si X est plus électronégatif que C, on a un effet inductif attracteur.

- ❑O, N, S et les halogènes sont des éléments à effet inductif attracteur.

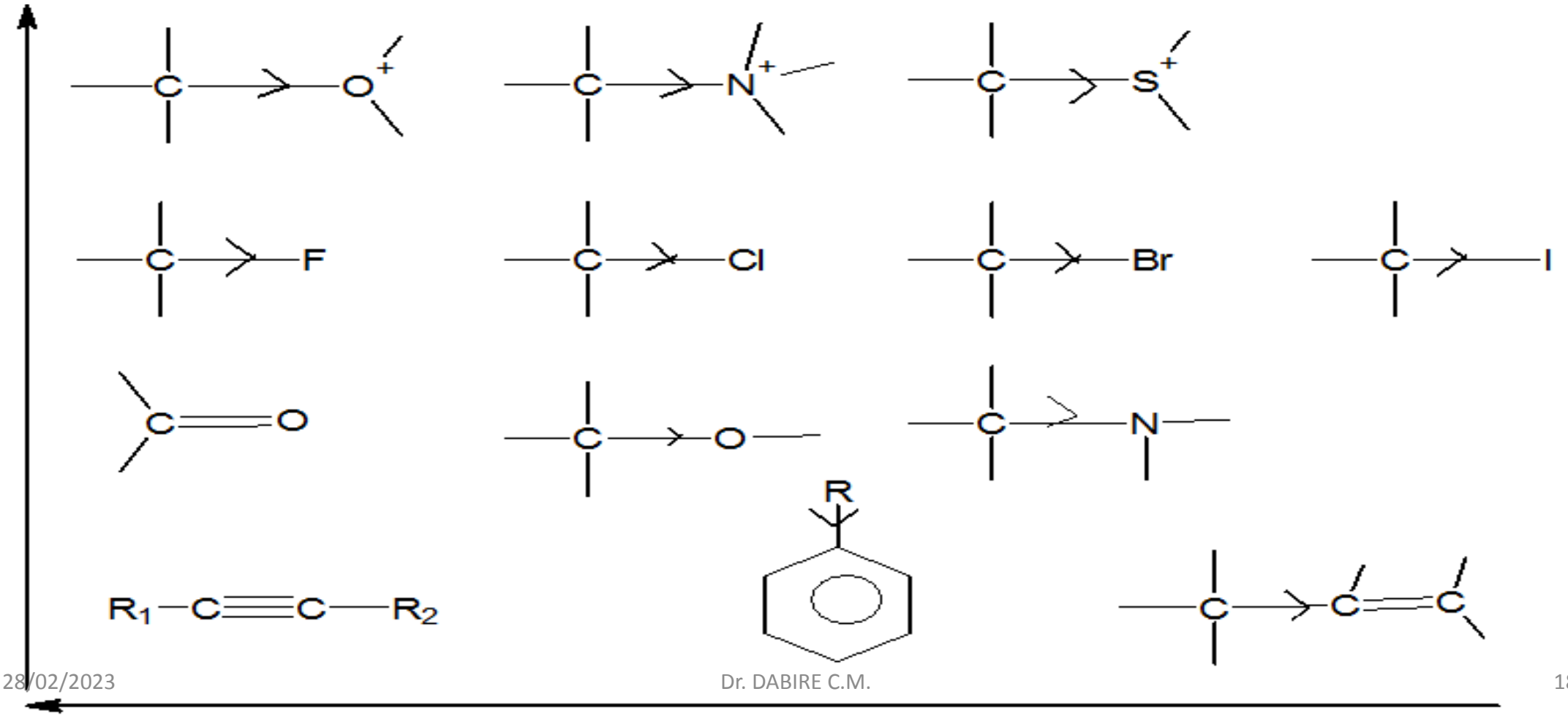
- ❑Li, Na, Mg, Zn, Fe, Cd… sont des éléments à effet inductif donneur.

II. Effets électroniques en chimie organique

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

II. Effets électroniques en chimie organique

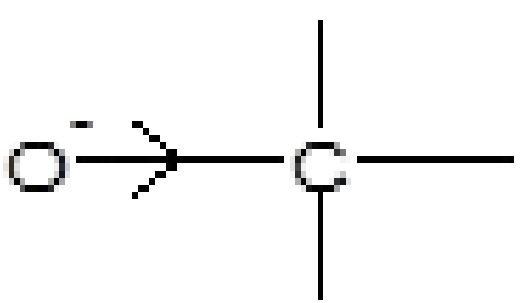
➢ *Groupements électro-attracteurs*

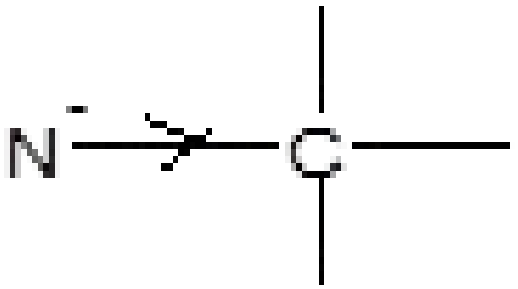


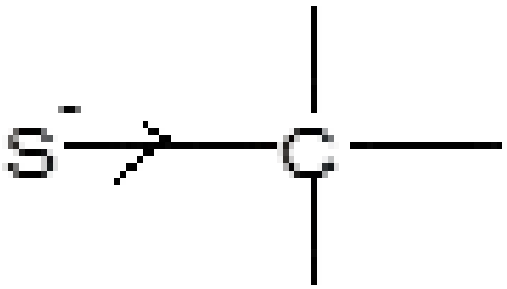
II. Effets électroniques en chimie organique

➢ *Groupements électro-donneurs*

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

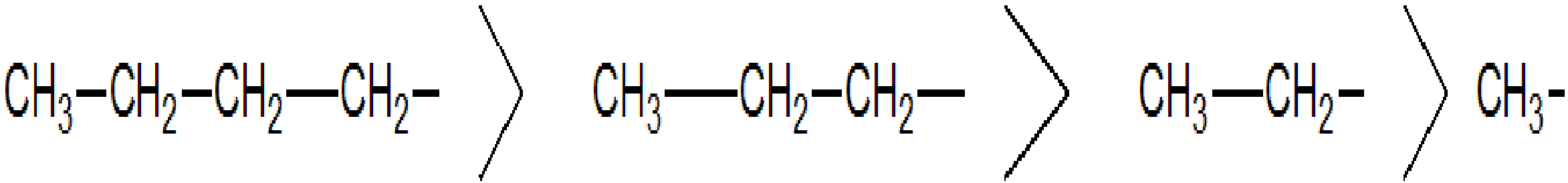






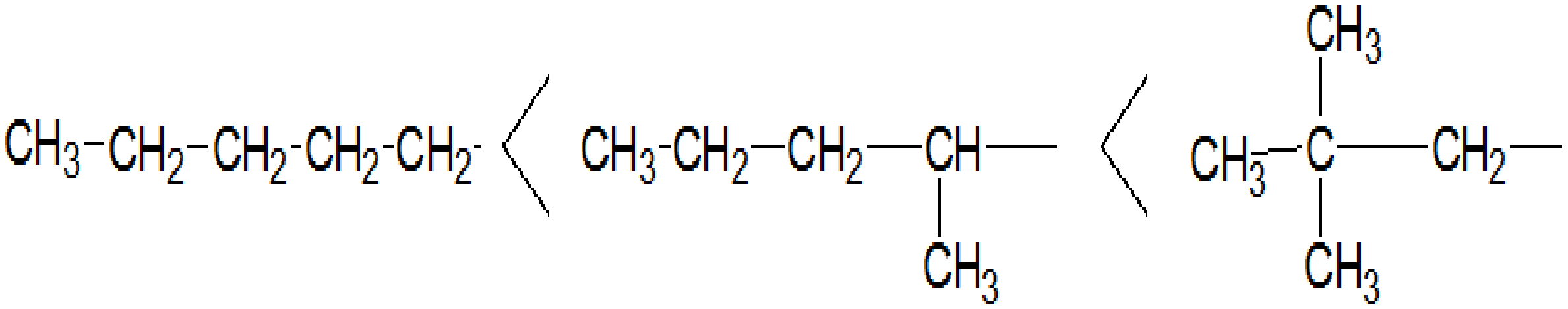
II. Effets électroniques en chimie organique

- 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 :



II. Effets électroniques en chimie organique

- Toutefois 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

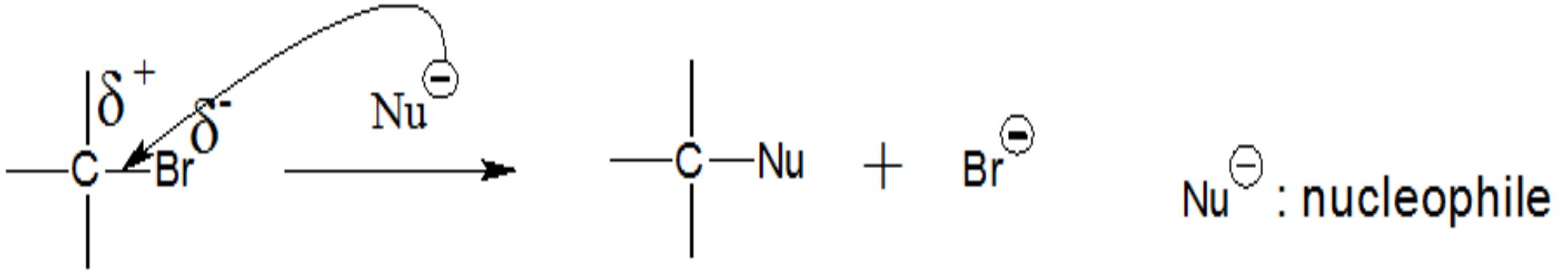
Elles sont nombreuses mais on peut retenir essentiellement :

II. Effets électroniques en chimie organique

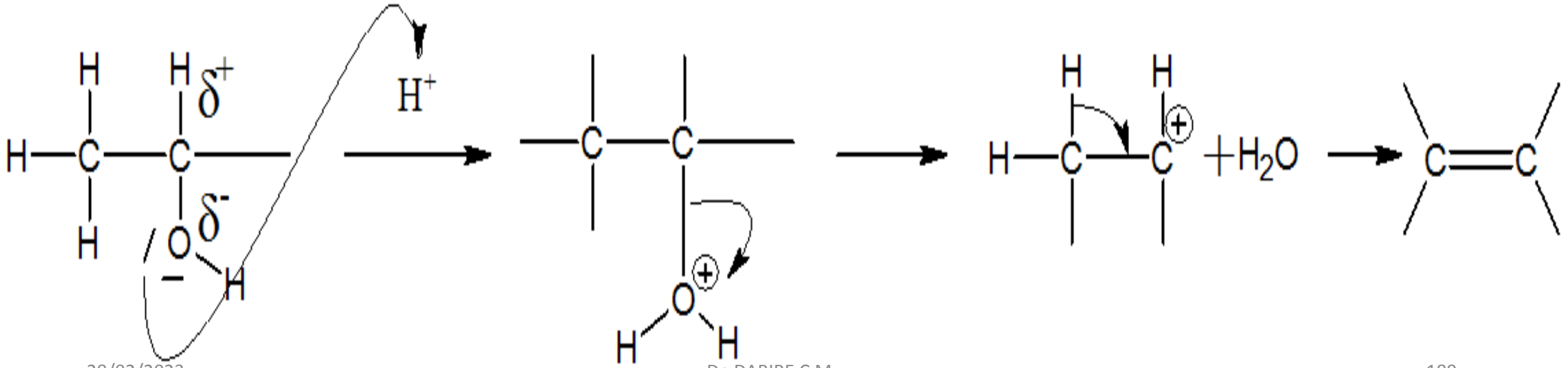
✓ *Le développement des charges partielles :*

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 notés δ^- et les sites pauvres δ^+.

II. Effets électroniques en chimie organique

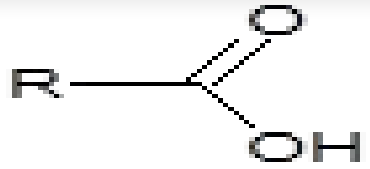


$Nu^{\ominus}$: nucleophile



II. Effets électroniques en chimie organique

✓ *Force des acides carboxyliques*

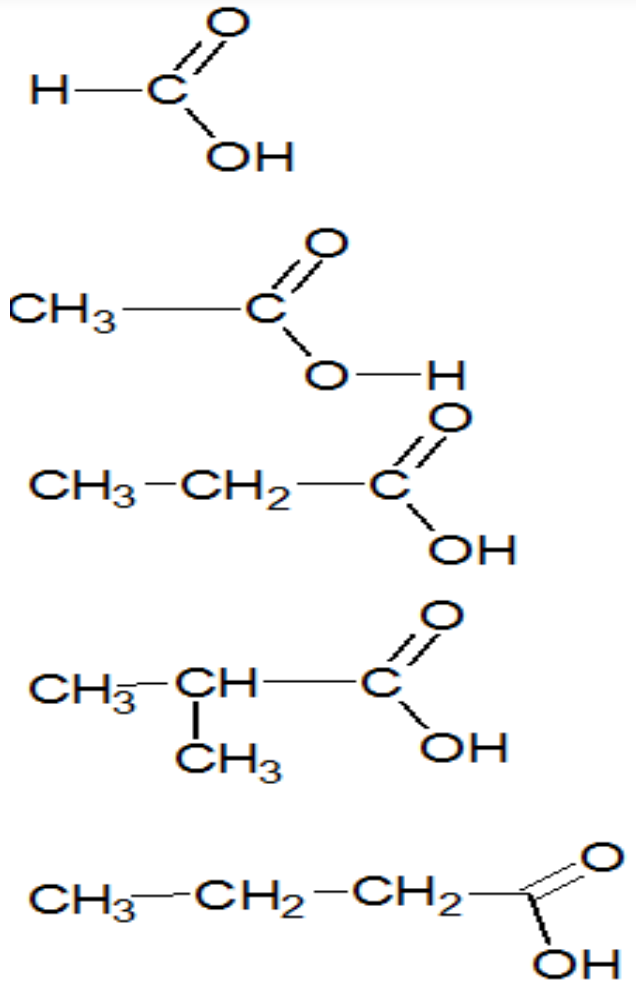


La différence d'acidité est liée à l'effet inductif donneur du groupement R.

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

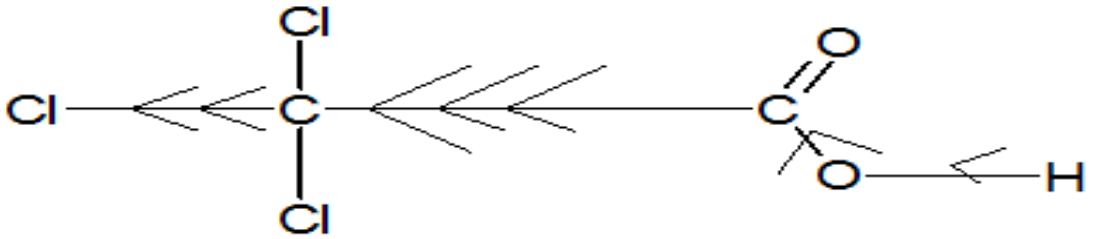
En ajoutant un électro attracteur, on augmente la force de l'acide.

II. Effets électroniques en chimie organique



acide plus en plus fort

on peut augmenter la force des acides en ajoutant des groupements attracteurs



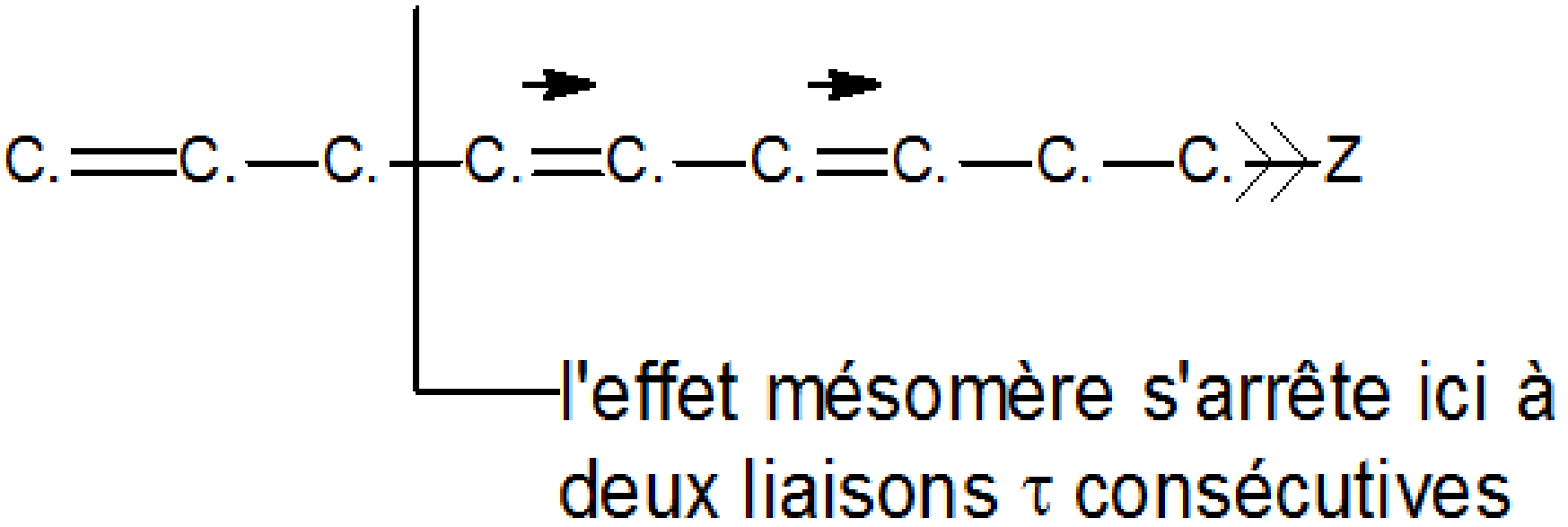
II. Effets électroniques en chimie organique

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 π présentes dans la molécule à condition qu'elles soient conjuguées.

II. Effets électroniques en chimie organique

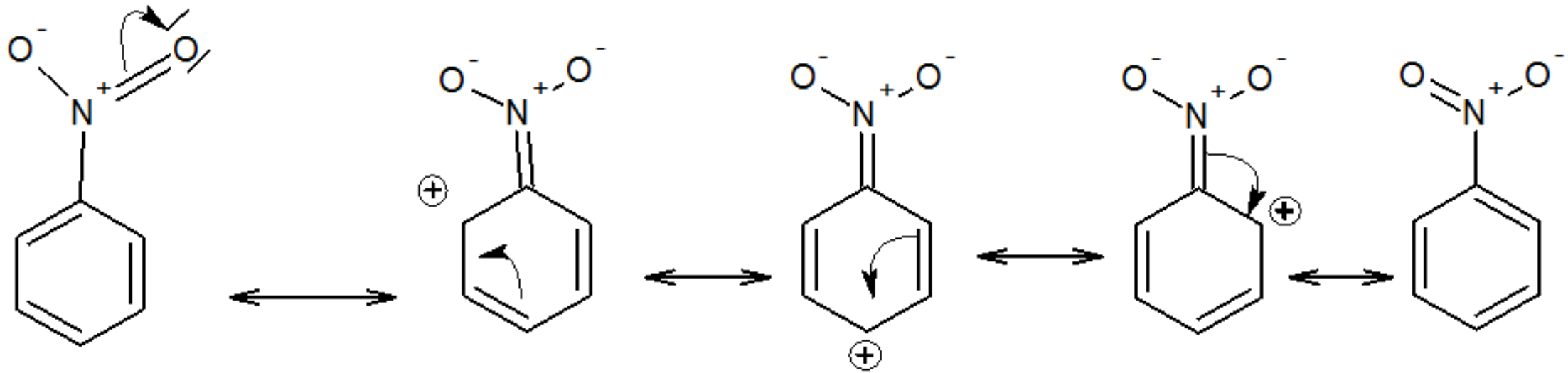
- L'effet de polarisation d'une liaison π est appelé l'effet mésomère. Ex :



II. Effets électroniques en chimie organique

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

Ex : cas du nitrobenzène



II. Effets électroniques en chimie organique

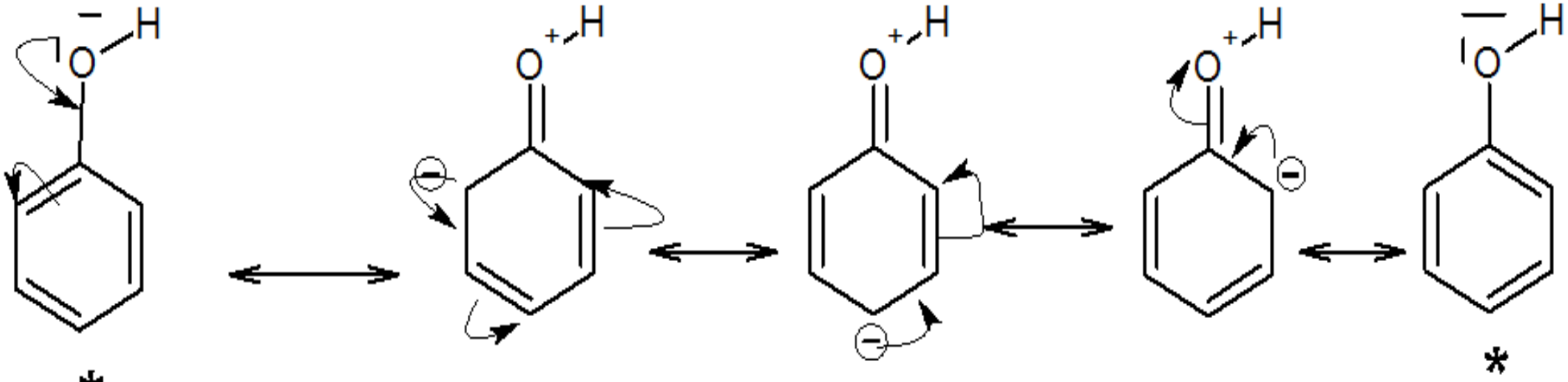
- Toutes ces formes du nitrobenzène où l'on dégage des sites porteurs de charge + et, le cas échéant de charge –, sont appelées formes mésomères ou formes de résonance ; elles n'existent pas physiquement mais constituent un bon support d'explication des propriétés de la molécule.

II. Effets électroniques en chimie organique

- **Remarque** : dans le cas du phénol (C_6H_5-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.

II. Effets électroniques en chimie organique

- 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.



II. Effets électroniques en chimie organique

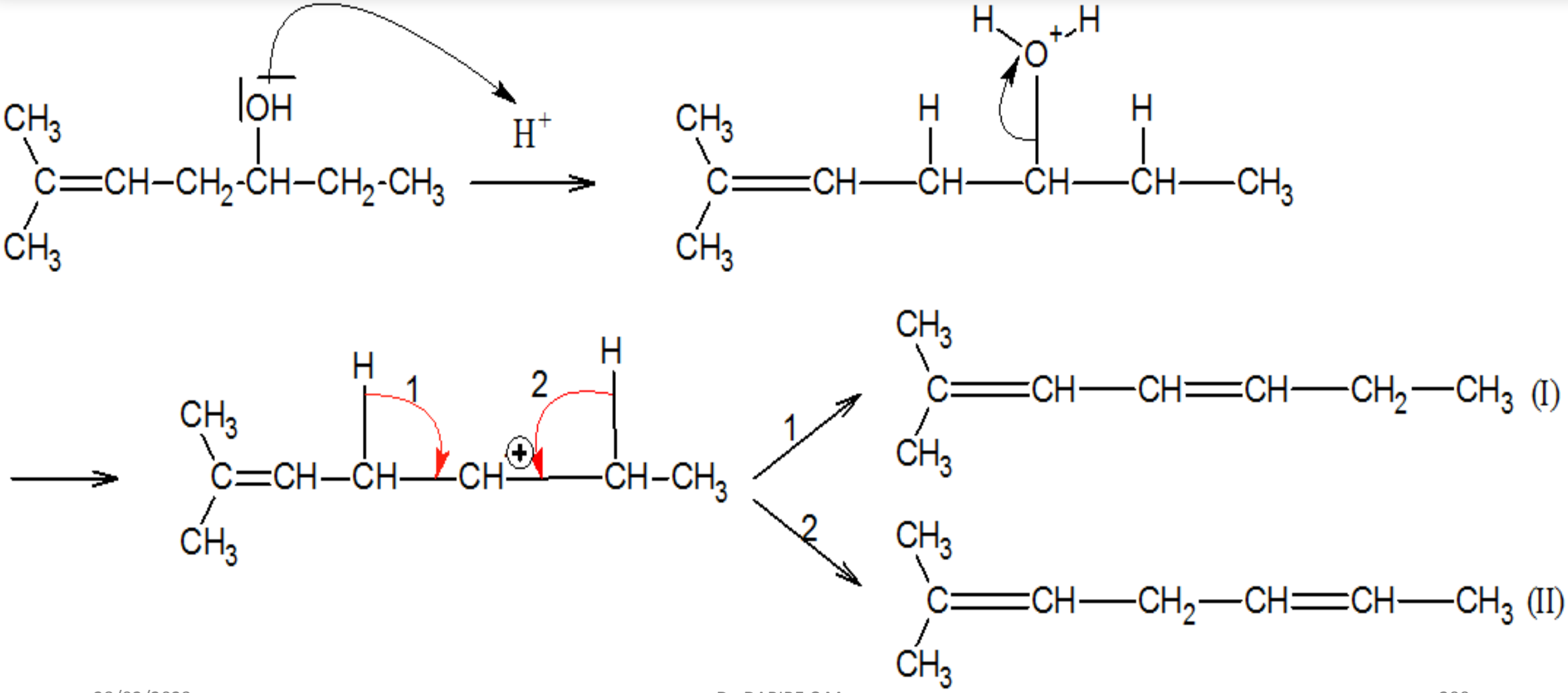
- Les effets électroniques d'une manière générale contribuent de manière significative à expliquer la stabilité des composés et des ions :

II. Effets électroniques en chimie organique

✓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.

II. Effets électroniques en chimie organique

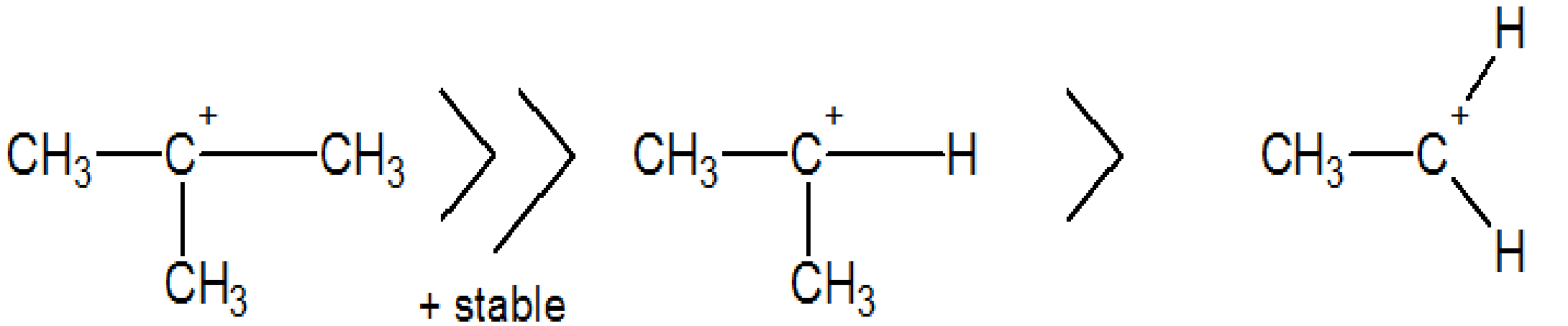


II. Effets électroniques en chimie organique

✓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 :

II. Effets électroniques en chimie organique



carbocation tertiaire (stable)

carbocation secondaire

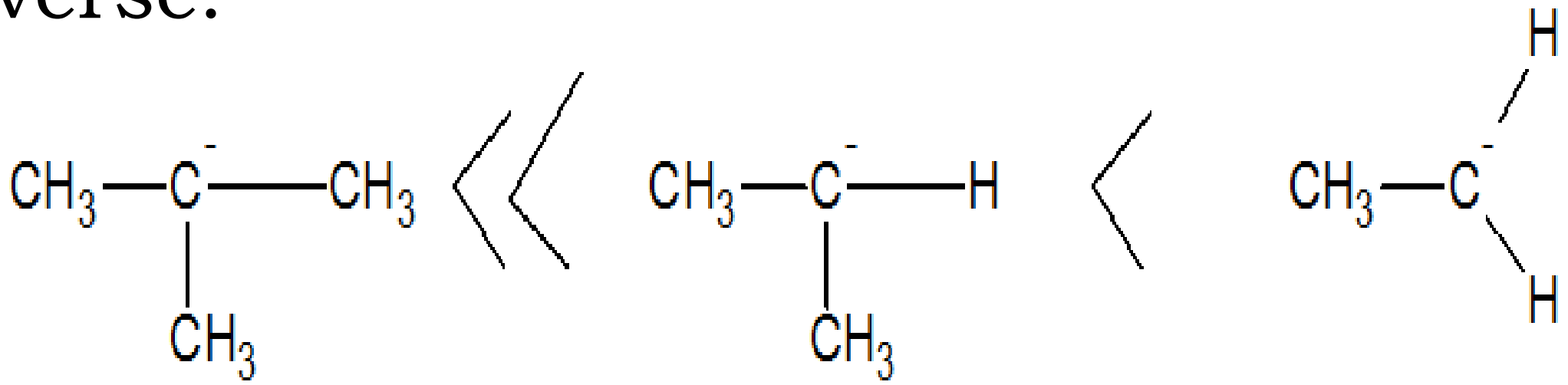
carbocation primaire

II. Effets électroniques en chimie organique

- 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.

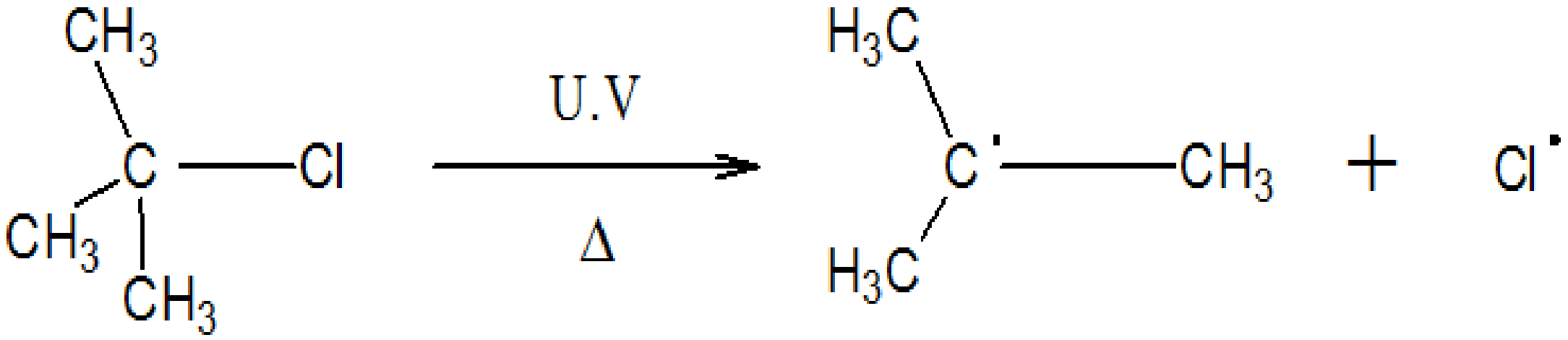
II. Effets électroniques en chimie organique

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



II. Effets électroniques en chimie organique

- Dans le cas des radicaux R· l'ordre de stabilité est le même que celui des carbocations.



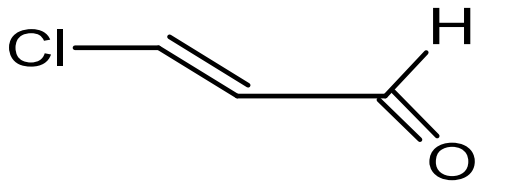
Exercice d'application

I. Répondre par **Vrai** ou **Faux** aux affirmations suivantes :

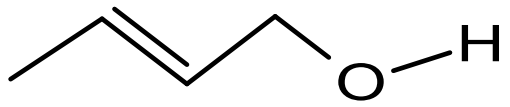
1. La polarisation d'une liaison A-B est liée à la différence d'électronégativité entre les deux atomes A et B.
2. Dans la liaison C-Li, l'atome de carbone est porteur d'une charge δ^+
3. Un carbocation est un site électrophile.
4. Un nucléophile est nécessairement chargé négativement.
5. Les effets inductifs ne se communiquent qu'à travers des systèmes conjugués.
6. Un carbanion sera d'autant plus stable qu'il sera entouré de groupes exerçant un effet inductif donneur.

Exercice 2

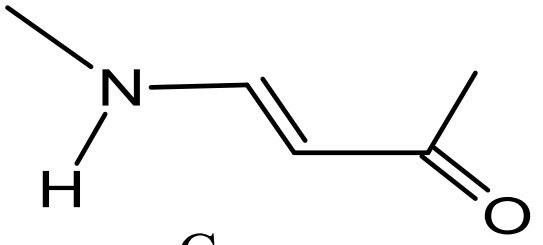
- **Effets électroniques**
- Parmi les composés A, B, C, D et E ci-dessous, indiquer ceux qui présentent un système ou une structure conjugué(e).
- Ecrire alors les formes mésomères (ou formes de résonance) correspondant à ces structures conjuguées. **(3 points)**



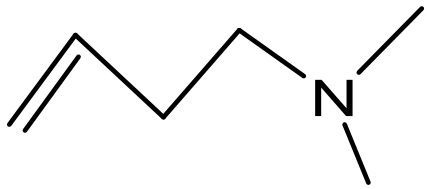
A



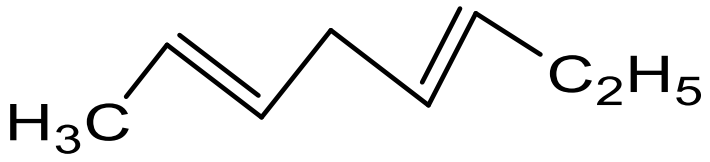
B



C



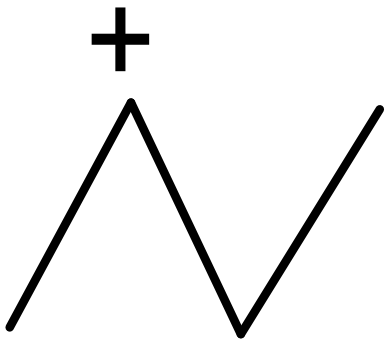
D

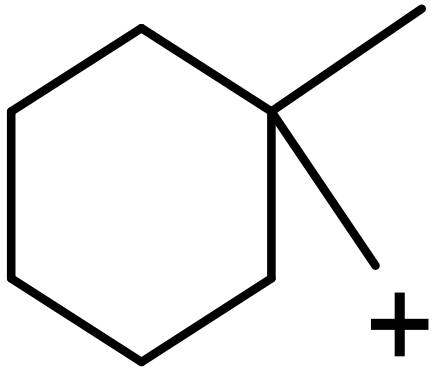


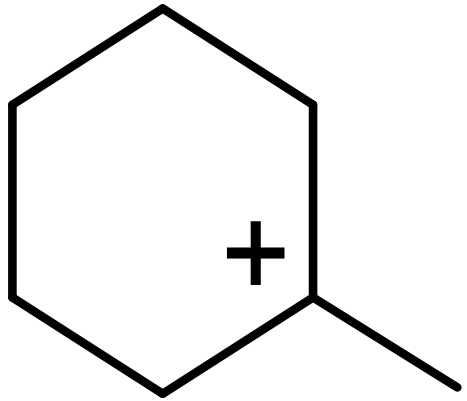
E

2. Stabilité et réarrangement de carbocations

Classer les carbocations suivants par ordre croissant de stabilité et justifier







III. Les quatre grandes classes de réaction en Chimie organique

III.Les quatre grandes classes de réaction en CO

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

III.Les quatre grandes classes de réaction en CO

- 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…

III.Les quatre grandes classes de réaction en CO

- 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.*

III.Les quatre grandes classes de réaction en CO

A.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^-)

III.Les quatre grandes classes de réaction en CO

1.Les additions électrophiles

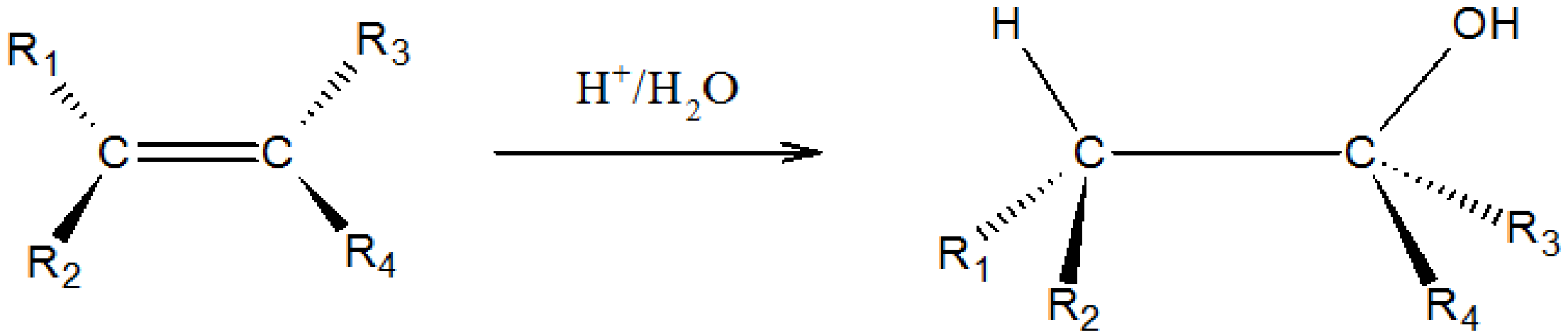
Une addition est dite électrophile lorsque le substrat insaturé peut jouer le rôle de donneur d'électrons. Les additions électrophiles se rencontrent généralement avec les alcènes et les alcynes. En effet certaines petites molécules comme l'eau, les acides halogéniques et les halogènes eux même (à l'exception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

III.Les quatre grandes classes de réaction en CO

Ex : addition d'eau sur les alcènes

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

Equation bilan globale de la réaction s'écrit:



III.Les quatre grandes classes de réaction en CO

- Le mécanisme réactionnel a lieu en plusieurs étapes.

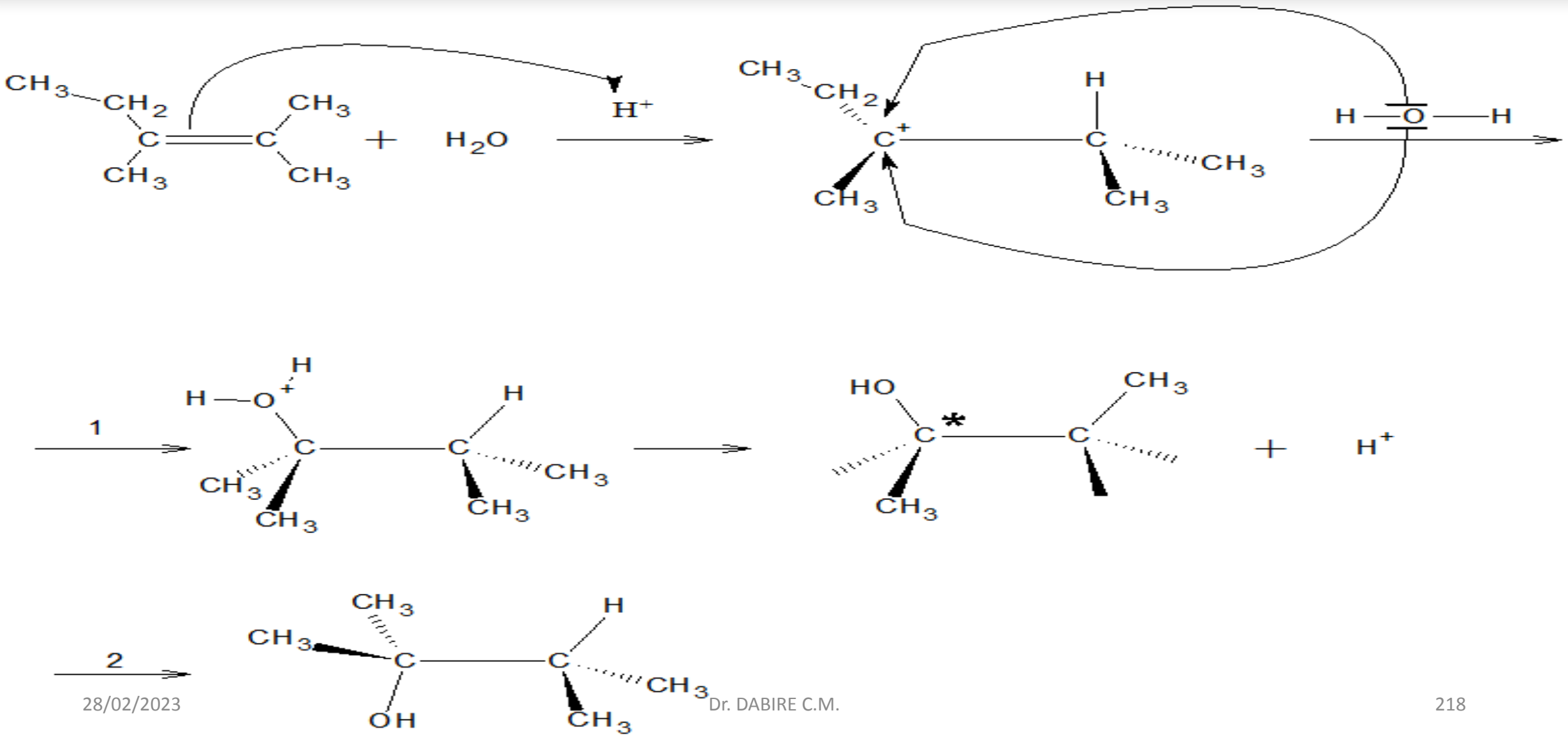
- ✓ *Une première étape* où les électrons π de l'alcène attaquent l'acide ; ce qui conduit à la formation d'un intermédiaire cationique (carbocation). Le choix du carbone porteur de la charge relève des effets électroniques. C'est toujours le carbocation le plus stable qui se forme soit en majorité soit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

III.Les quatre grandes classes de réaction en CO

✓ *Une deuxième étape* : est l'addition de l'eau sur ce cation suivi de la régénération de l'acide.

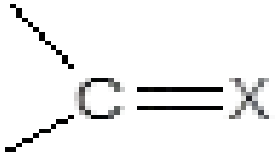
NB : en utilisant un substrat porteur d'un carbone pro-chiral, on obtient un mélange racémique en fin de réaction. En effet la structure plane du carbocation permet à l'eau de s'y accrocher par l'une ou l'autre des deux faces de façon indifférente.

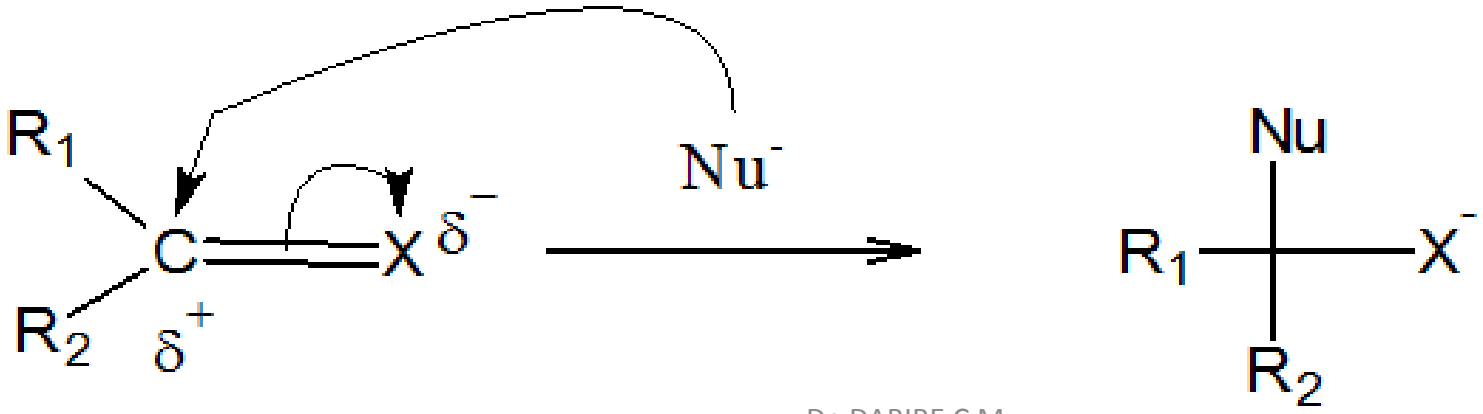
III.Les quatre grandes classes de réaction en CO



III.Les quatre grandes classes de réaction en CO

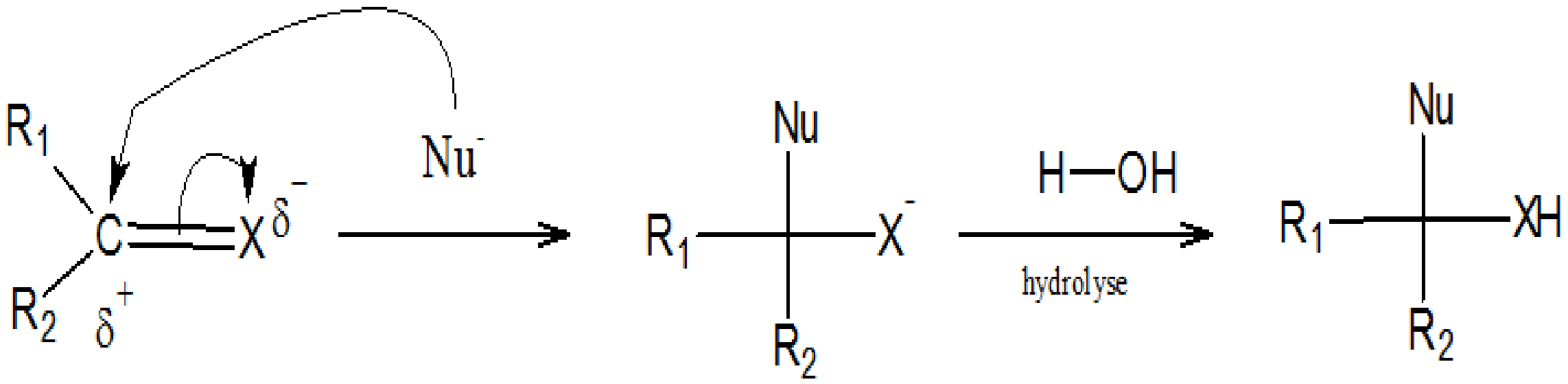
2. *Addition nucléophile*

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  (*X : O, N, S*).



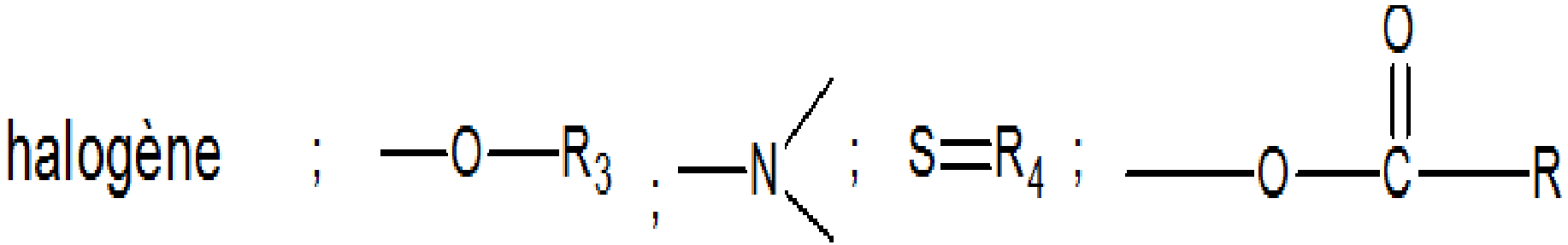
III.Les quatre grandes classes de réaction en CO

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



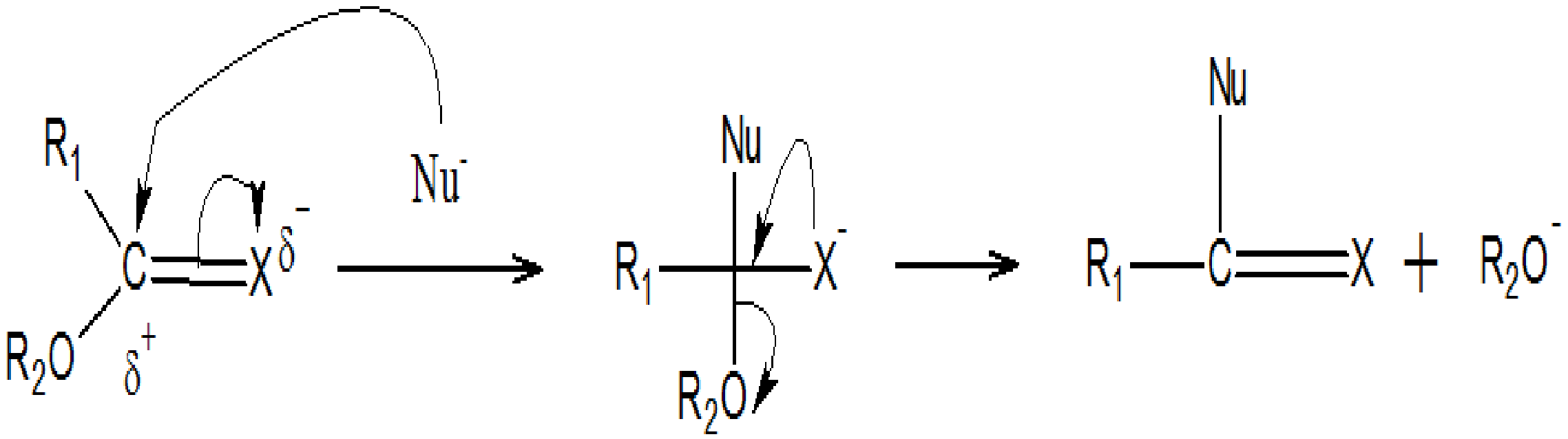
III.Les quatre grandes classes de réaction en CO

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



l'intermédiaire réactionnel formé expulse ce groupe en régénérant la double liaison rompue au départ.

III.Les quatre grandes classes de réaction en CO



III.Les quatre grandes classes de réaction en CO

B. 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.

III.Les quatre grandes classes de réaction en CO

1.Les réactions d'élimination monomoléculaire E_1

Ces réactions en générale se déroulent en deux étapes :

III.Les quatre grandes classes de réaction en CO

a.1ère étape : *formation d'un carbocation*

Cette 1ère 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.

III.Les quatre grandes classes de réaction en CO

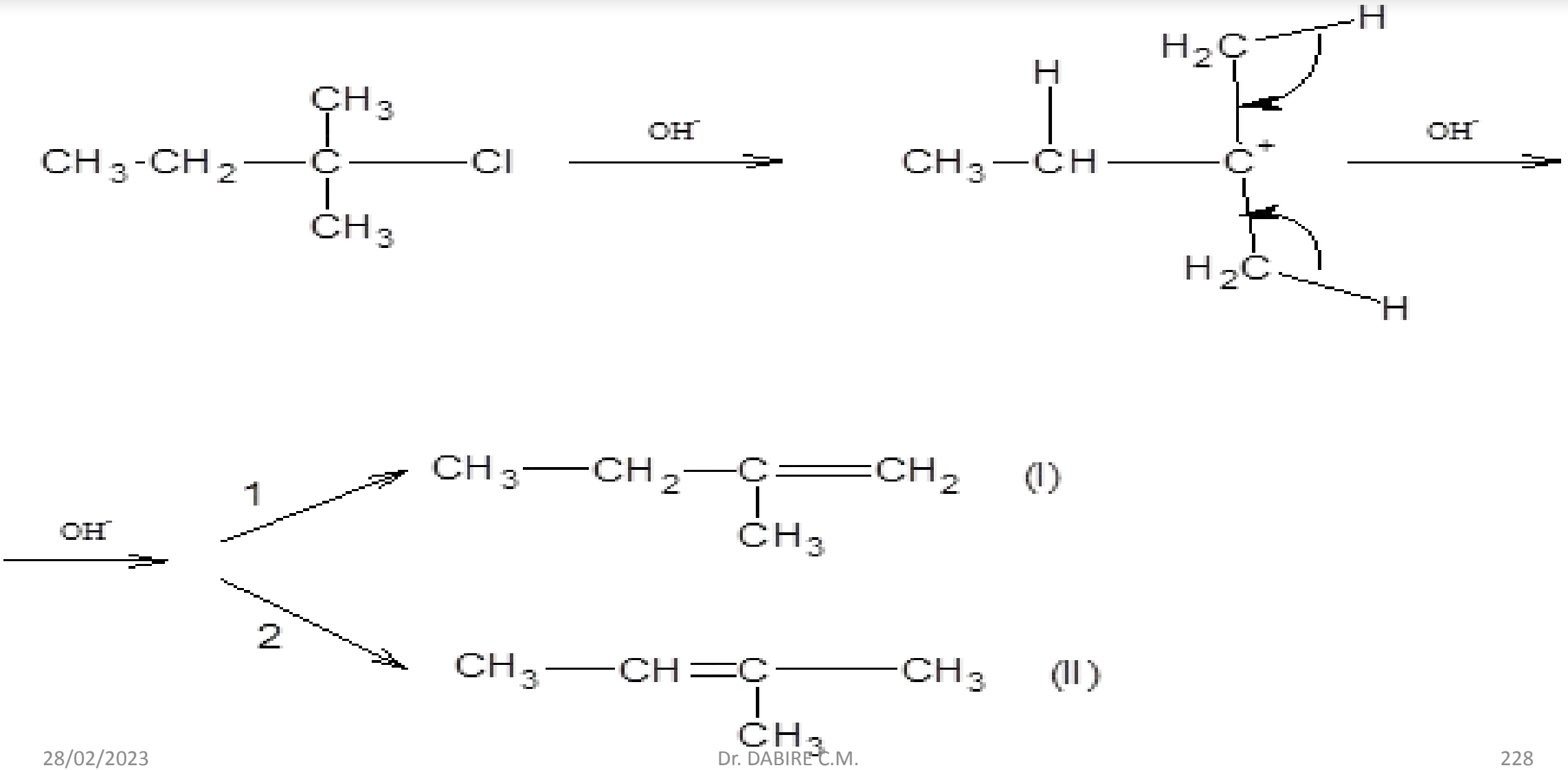
b. 2ème étape *: formation de l'alcène*

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.

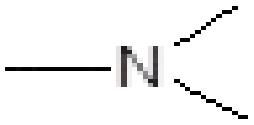
III.Les quatre grandes classes de réaction en CO

- Et c'est le C le plus substitué qui perd facilement son H : c'est la règle de Saytzev.

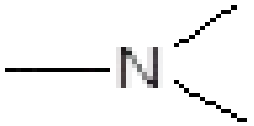
III.Les quatre grandes classes de réaction en CO



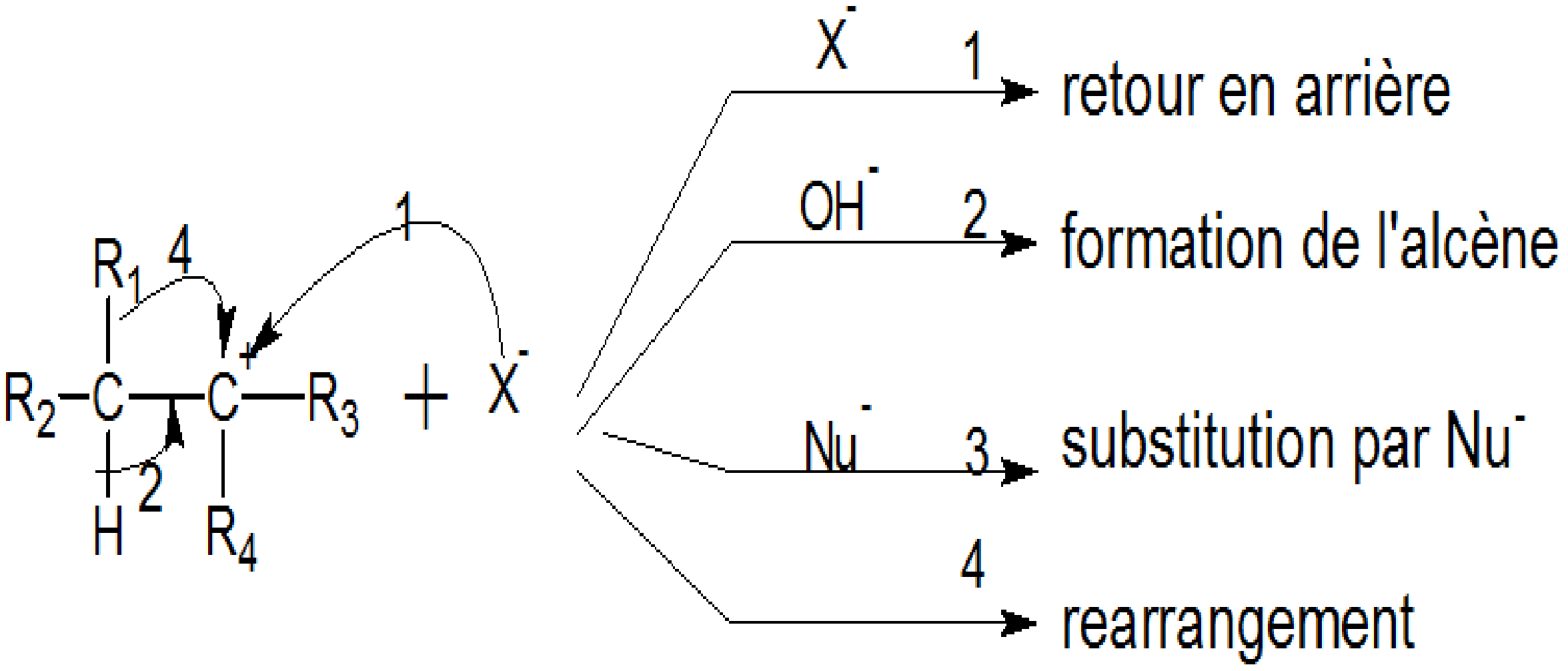
III.Les quatre grandes classes de réaction en CO

- Les conditions opératoires permettant de favoriser une E_1 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,  ,....

III.Les quatre grandes classes de réaction en CO

- Dans le cas où les groupes partant sont -SH, -OH, -O-R,  le réactif utilisable est l'acide (c.-à-d. qu'on doit opérer en milieu acide).
- En générale les C+ obtenues lors de la 1ère étape peuvent évoluer de 4 manières différentes.

III.Les quatre grandes classes de réaction en CO



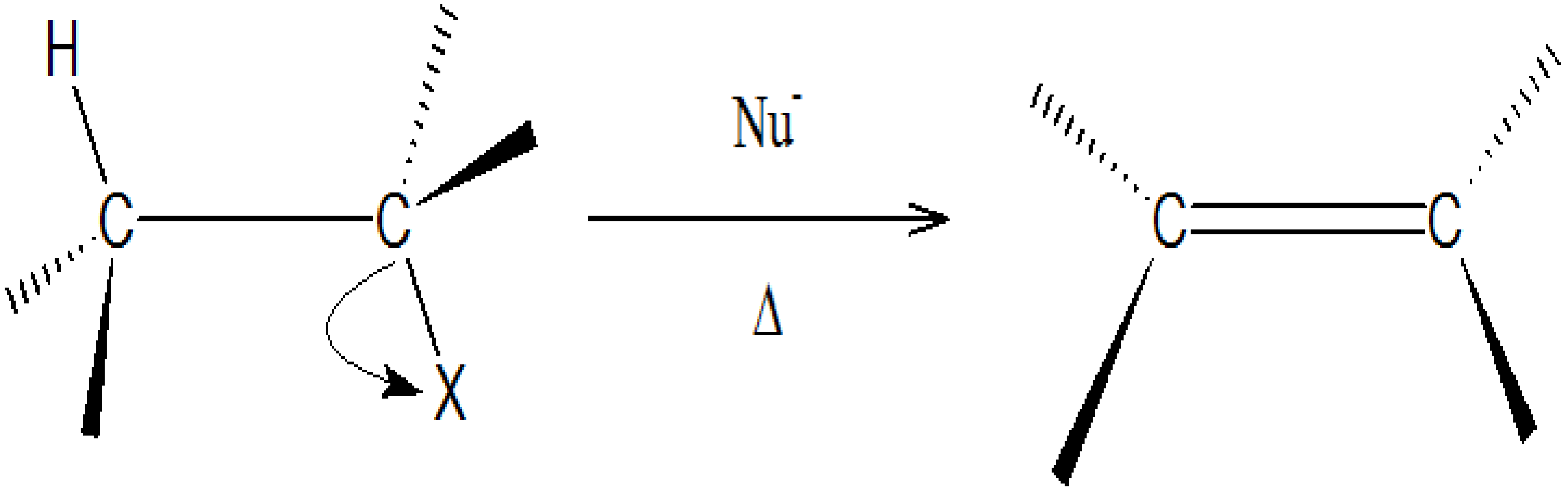
2. Réaction d'éliminations bimoléculaires E_2

Une E_2 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.

III.Les quatre grandes classes de réaction en CO

- 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.

III.Les quatre grandes classes de réaction en CO



III.Les quatre grandes classes de réaction en CO

C. *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.

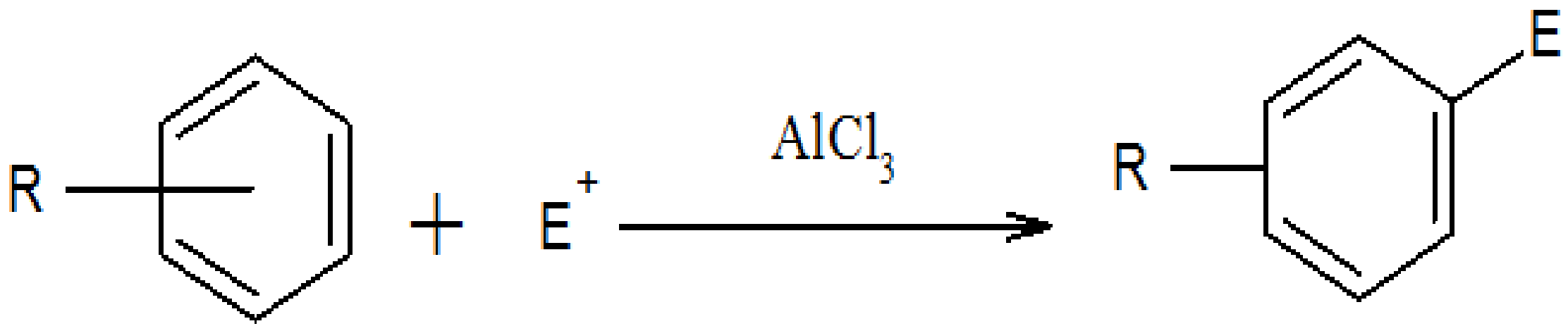
III.Les quatre grandes classes de réaction en CO

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.

III.Les quatre grandes classes de réaction en CO

- L'équation bilan globale de cette réaction s'écrit :



III.Les quatre grandes classes de réaction en CO

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

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

III.Les quatre grandes classes de réaction en CO

2ème étape : attaque de l'électrophile par les électrons pi 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.

III.Les quatre grandes classes de réaction en CO

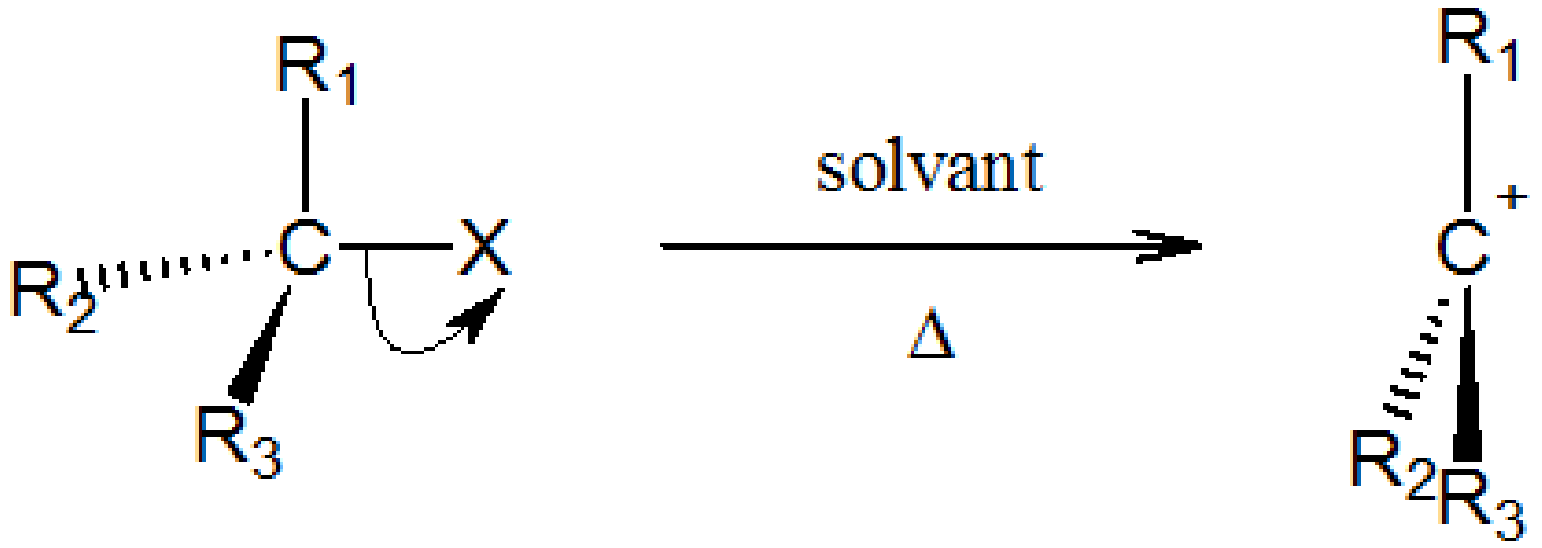
a.Substitution nucléophile mononucléaire SN_1

Cette réaction a lieu en 2 étapes :

Elle se déroule toutes les fois que la formation d'un $C^{\pm}$ stable est très probable

III.Les quatre grandes classes de réaction en CO

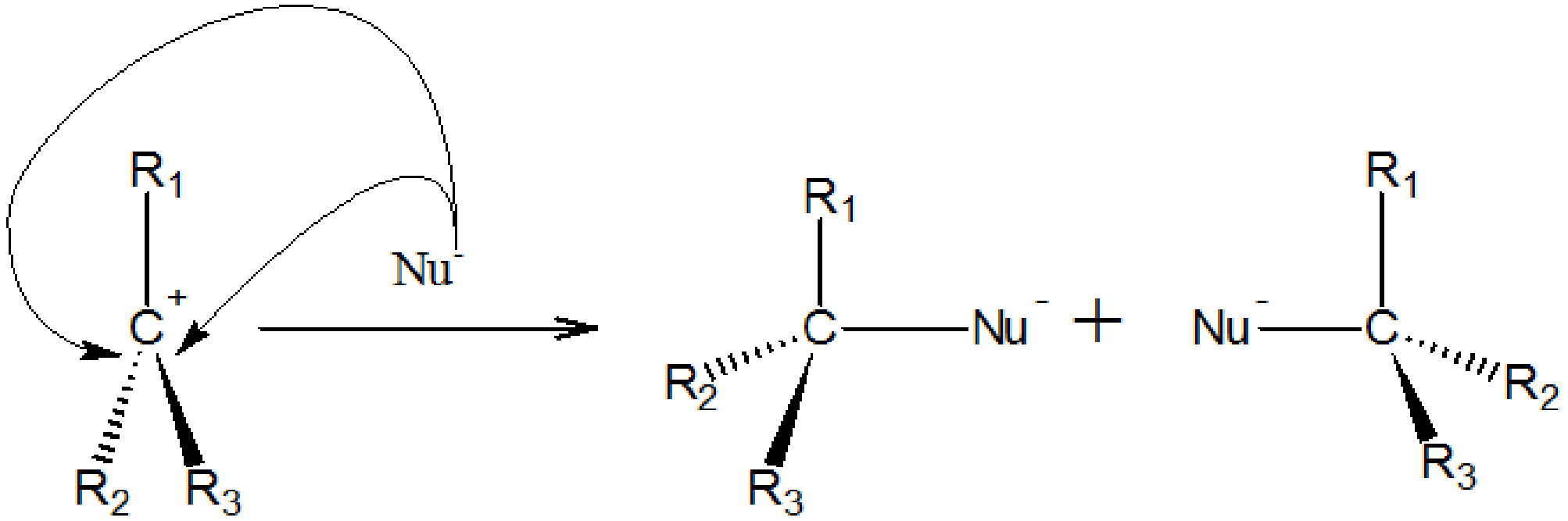
1ère étape : *Formation d'un C^+ à partir du substrat.*



Le C^+ ainsi formé est un C^+ plan.

III.Les quatre grandes classes de réaction en CO

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



III.Les quatre grandes classes de réaction en CO

- 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

III.Les quatre grandes classes de réaction en CO

- 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.

III.Les quatre grandes classes de réaction en CO

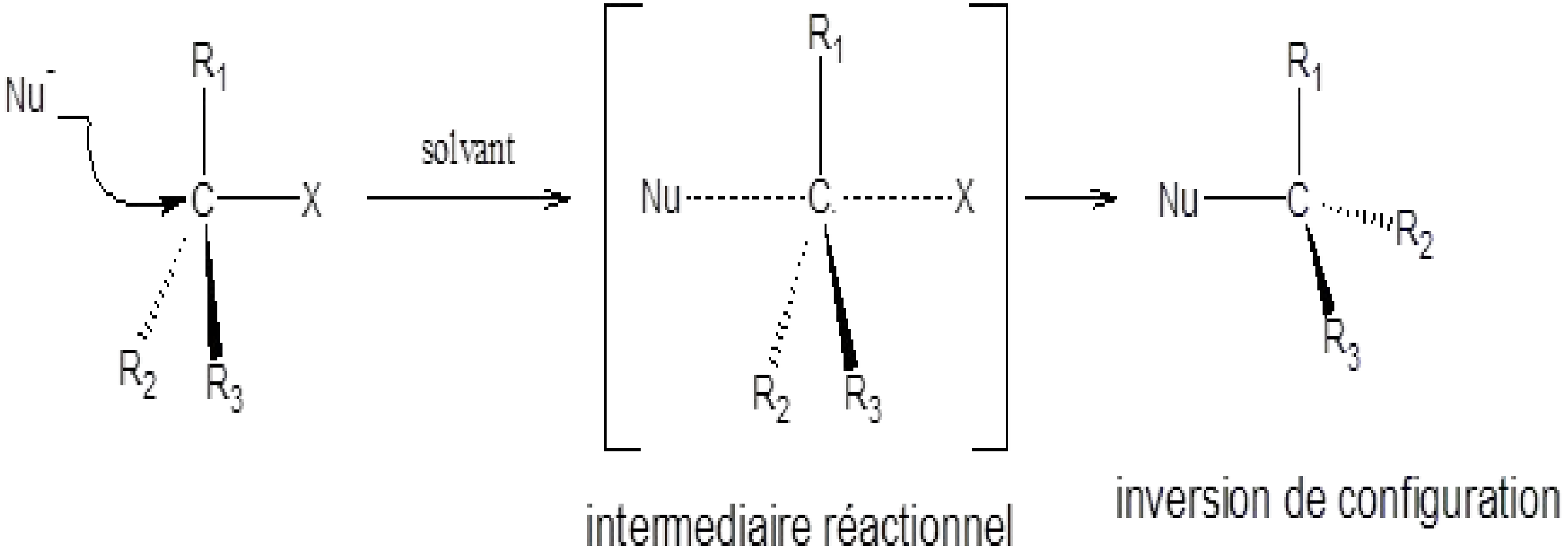
a.Substitution bimoléculaire SN_2

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.

III.Les quatre grandes classes de réaction en CO

- 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.

III.Les quatre grandes classes de réaction en CO



III.Les quatre grandes classes de réaction en CO

A.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.

III.Les quatre grandes classes de réaction en CO

- 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.

III.Les quatre grandes classes de réaction en CO

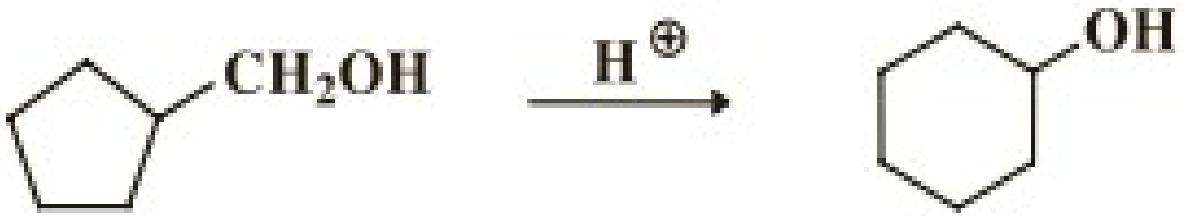
Ex :transposition de Beckman, transposition de Claisen, réarrangement d'Ofman (recherche)

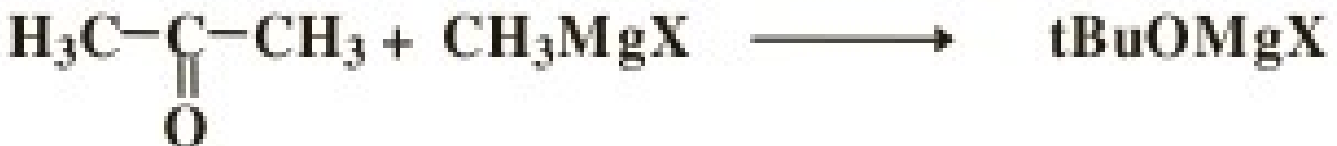
Indiquer si les réactions ci-dessous sont des substitutions (électrophiles ou nucléophile), des additions (électrophiles ou nucléophile), des éliminations (E1 ou E2) ou des réarrangements.

Dans chaque cas préciser le substrat, le réactif, le catalyseur ainsi que les sites réactifs

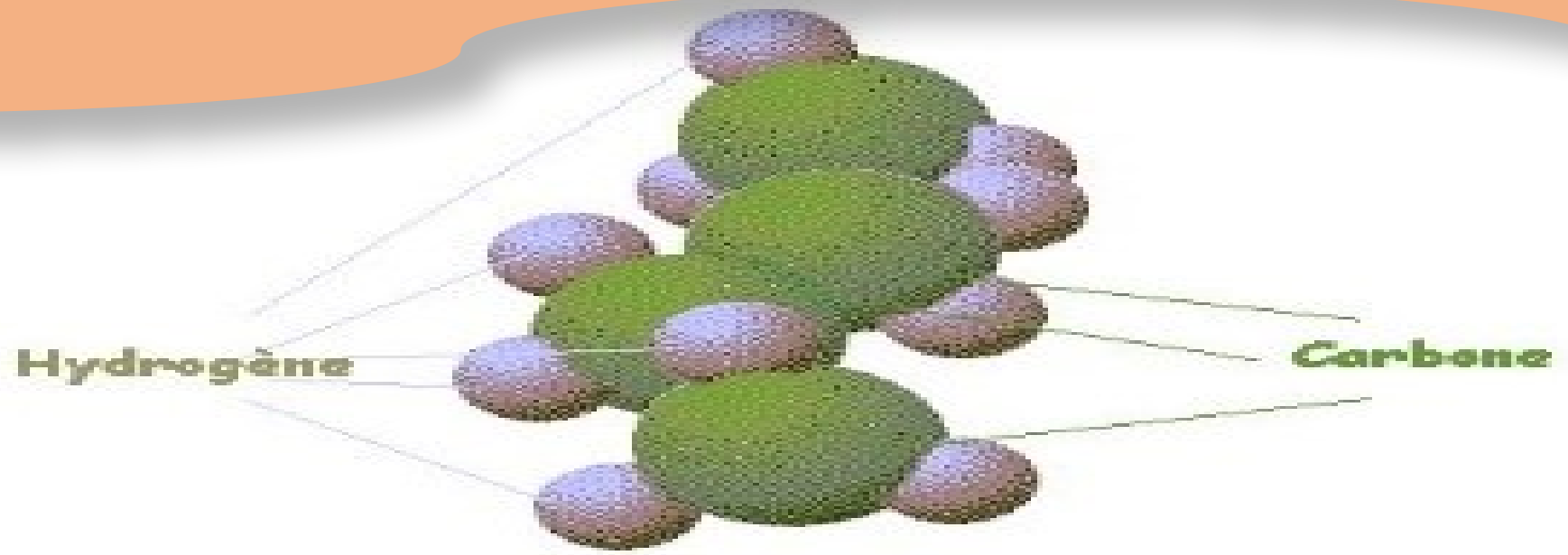
(a) 

(b) 

(c) 

(d) 

LES HYDROCARBURES



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 HYDROCARBURES

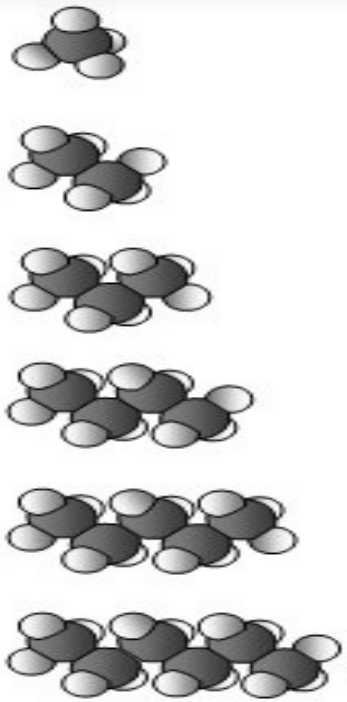
- Les alcènes, qui comportent dans leurs enchainements une ou plusieurs doubles liaisons C=C ; ils sont plus réactifs que les alcanes et peuvent servir de substrat dans la synthèse plusieurs autres composés.
- Les alcynes, qui présentent une ou plusieurs triples liaisons C-C dans leurs structures. les carbones acétyléniques présentent une réactivité particulaire.

LES HYDROCARBURES

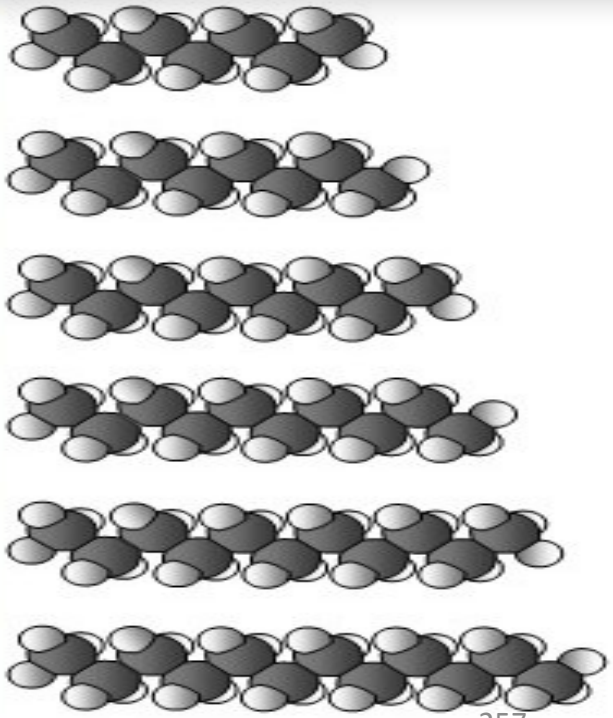
- Les hydrocarbures aromatiques qui sont des composés cyclique particulièrement insaturé et présentant également des caractères spécifiques

Chapitre I : **les alcanes**

MÉTHANE	CH_4
ÉTHANE	C_2H_6
PROPANE	C_3H_8
BUTANE	C_4H_{10}
PENTANE	C_5H_{12}
HEXANE	C_6H_{14}

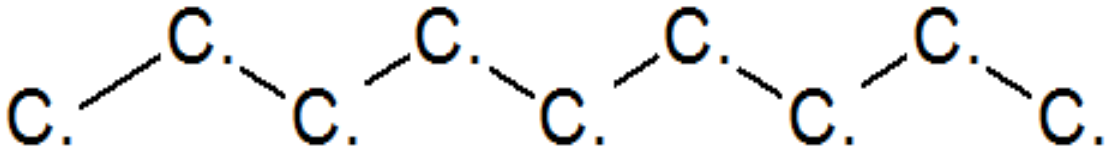


HEPTANE	C_7H_{16}
OCTANE	C_8H_{18}
NONANE	C_9H_{20}
DÉCANE	$C_{10}H_{22}$
UNDÉCANE	$C_{11}H_{24}$
DODÉCANE	$C_{12}H_{26}$



Introduction

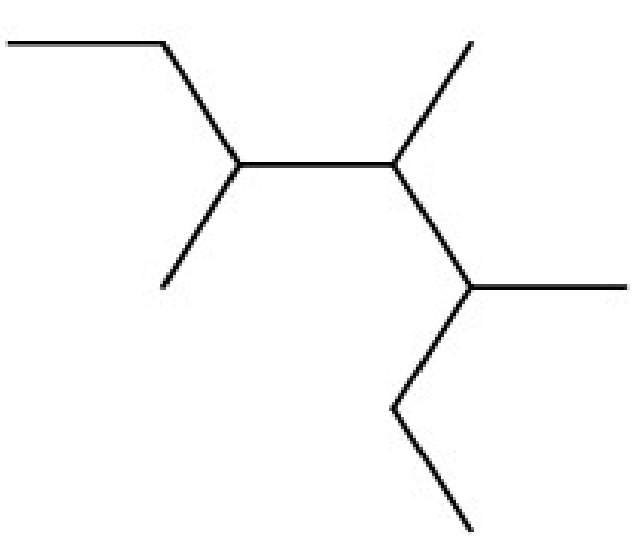
- Les alcanes sont des composés organiques saturés les plus riche en H. ils ont pour formule générale C_nH_{2n+2} ; ils peuvent être linéaires ramifiés ou cycliques. La forme sous laquelle ils sont le plus stables possible se présente comme suit :

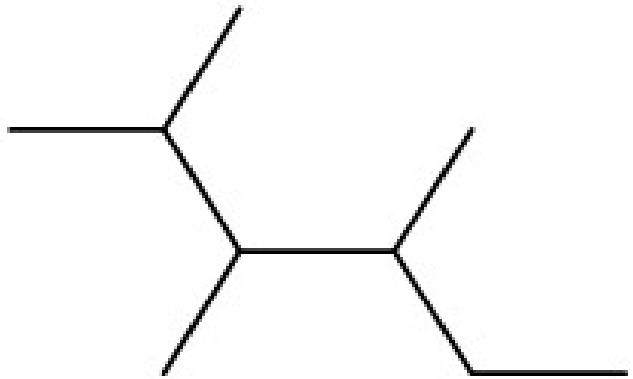


Alcane linéaire

Introduction

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





Introduction

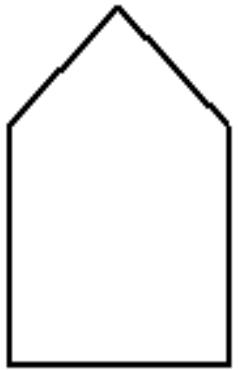
- Les cyclanes ou alcanes cycliques sont des alcanes en forme de cycle.



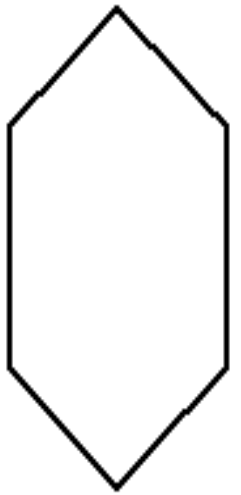
cyclopropane



cyclobutane



cyclopentane



cyclohexane

Introduction

- 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 suivant 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 ;

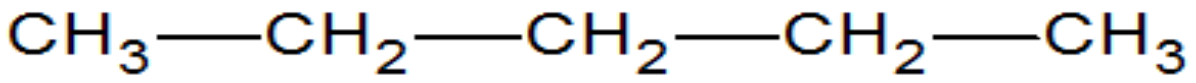
I. Propriétés physiques des alcanes

- toutes fois pour un même nombre d'atomes de C le point d'ébullition est d'autant plus bas que la molécule est ramifiée.

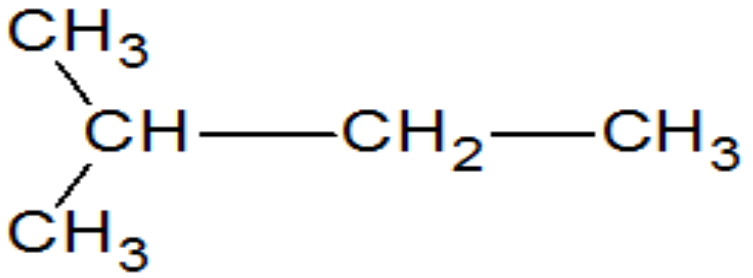
I. Propriétés physiques des alcanes

Ex:

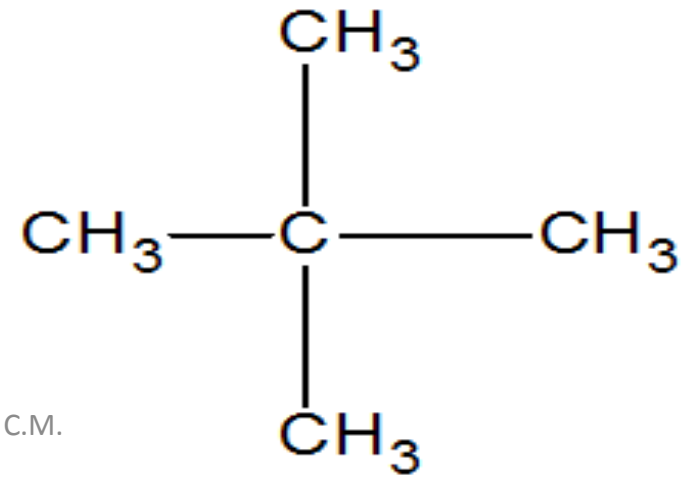
n-pentane, téb: 35°C



isopentane, téb: 25°C



néopentane, téb: 9°C



I. Propriétés physiques des alcanes

- 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.

I. Propriétés physiques des alcanes

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

II. 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** ».

II. Propriétés chimiques des alcanes

- 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 :

II. Propriétés chimiques des alcanes

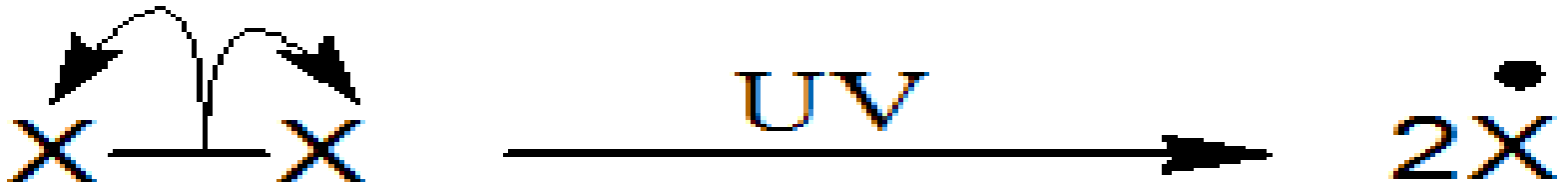


- A l'exception du fluor qui détruit la plus part des composés organiques, les autres halogènes peuvent être utilisés. En générale la réaction évolue selon un processus radicalaire et se déroule en trois phases :

II. Propriétés chimiques des alcanes

1ère étapes : phase d'initiation

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



II. Propriétés chimiques des alcanes

2ème étape : phase de propagation

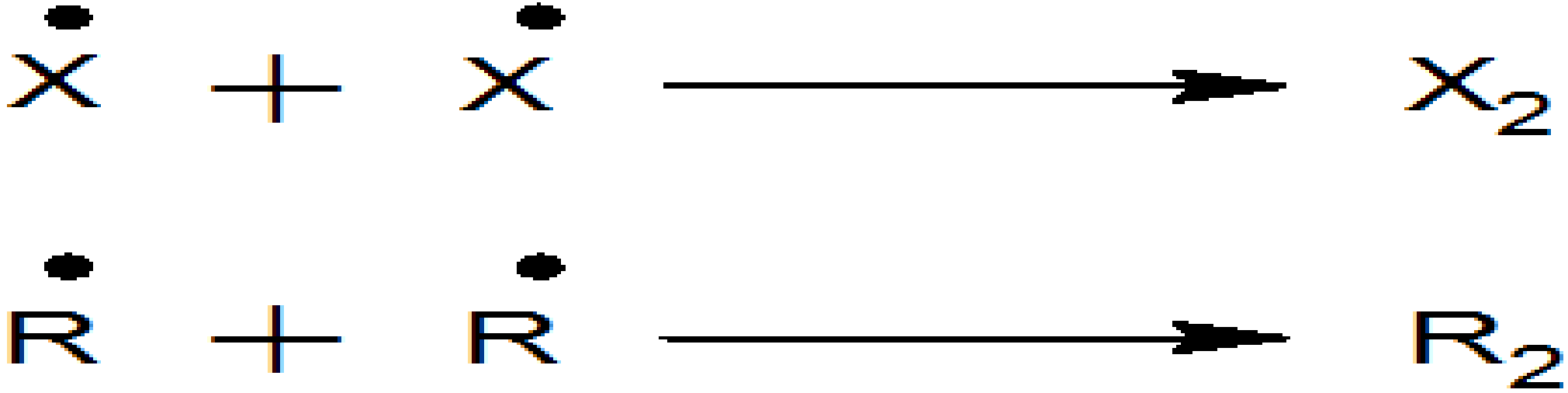
Le réactif  produit réagit avec une molécule neutre d'alcane.

II. Propriétés chimiques des alcanes

3ème 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 chaines (antiradicalaire ou antioxydant). Dans tous les cas les radicaux toujours présents dans le milieu réactionnel s'associent pour former des molécules neutres.

II. Propriétés chimiques des alcanes



II. Propriétés chimiques des alcanes

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.

III.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 établit des règles permettant de nommer tous les composés organiques.
- Dans le cas des alcanes, on distingue des alcanes dits "à chaine ouverte" ou alcanes linéaires et les alcanes ramifiés.

III.Nomenclature des alcanes

- La terminaison “ane” caractérise un alcane.

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

III.Nomenclature des alcanes

- Les termes supérieurs, commençant par avec 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 chaine ramifiée, les règles de l'IUPAC sont les suivants :

III.Nomenclature des alcanes

a. On identifie la chaine la plus longue, qui représente ainsi la chaine principale. Les ramifications constituent dans ce cas des substituants appelés groupes alkyles : CH_3- (*Méthyle*) ; CH_3-CH_2- (*Ethyle*) ; CH_3-CH_2-CH_2- (*Propyle*) …

III.Nomenclature des alcanes

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

III.Nomenclature des alcanes

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

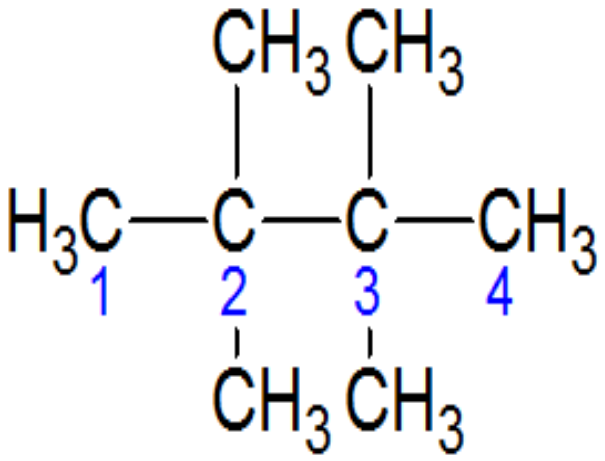
d. On classe les substituants par ordre alphabétique des lors qu'on a au moins deux substituants différents.

III.Nomenclature des alcanes

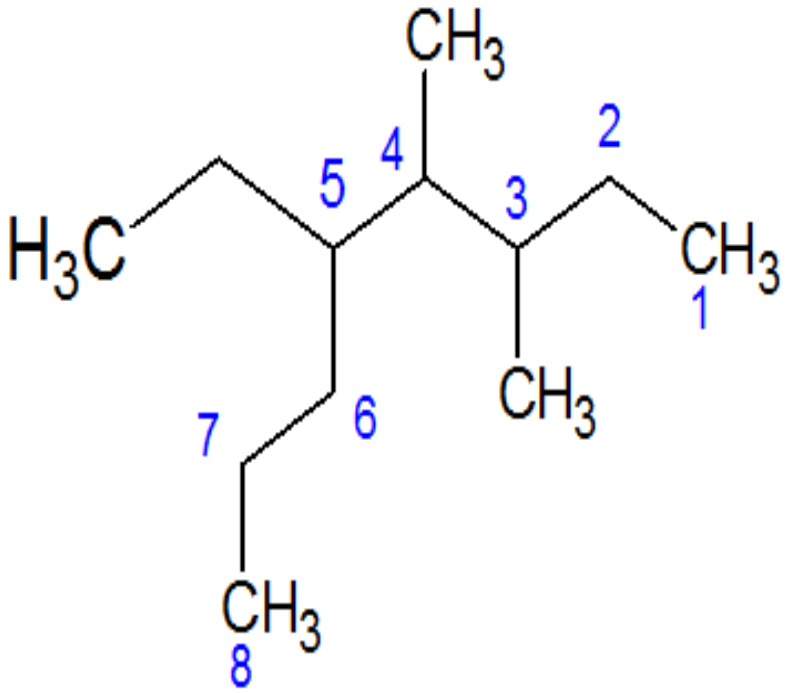
e. On donne le nom du composé en ajoutant le nom de l'alcane correspondant au nombre de carbone contenu dans la chaine.

III.Nomenclature des alcanes

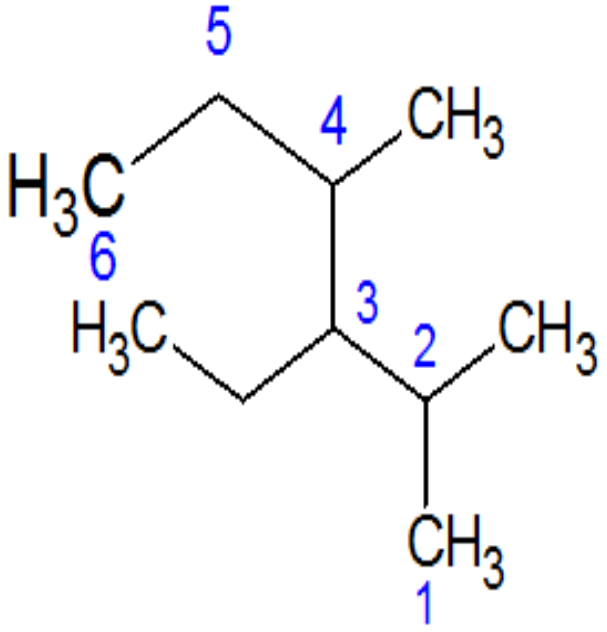
Exemple :



2,2,3,3-tetramethylbutane



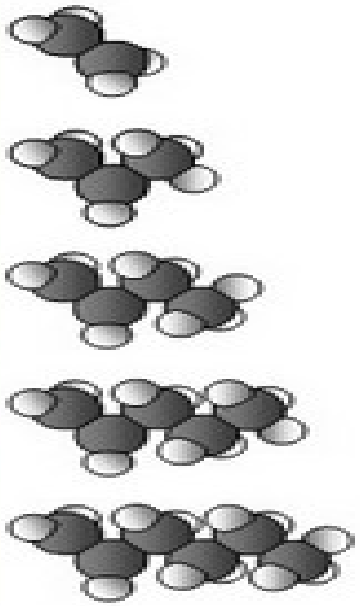
5-ethyl-3,4-dimethyloctane



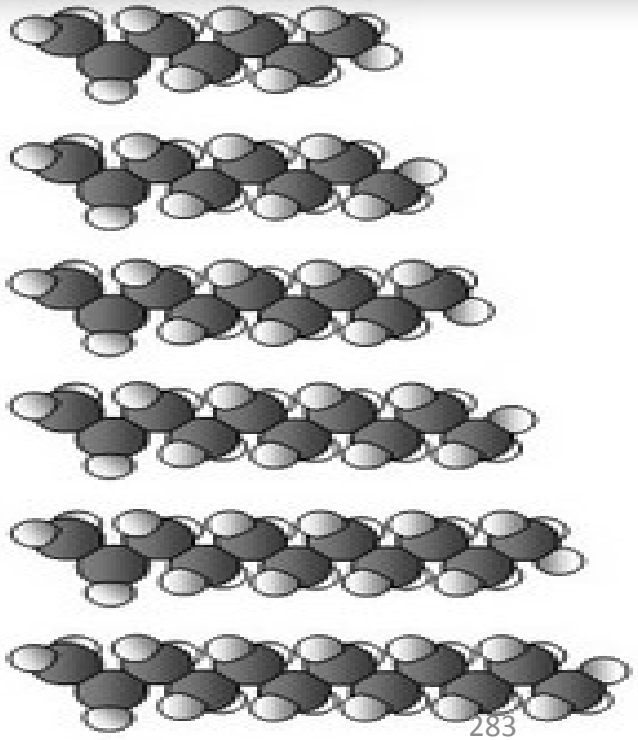
3-ethyl-2,4-dimethylhexane

Chapitre II : les alcènes

ÉTHÈNE	C_2H_4
PROPÈNE	C_3H_6
BUTÈNE	C_4H_8
PENTÈNE	C_5H_{10}
HEXÈNE	C_6H_{12}



HEPTÈNE	C_7H_{14}
OCTÈNE	C_8H_{16}
NONÈNE	C_9H_{18}
DÉCÈNE	$C_{10}H_{20}$
UNDÉCÈNE	$C_{11}H_{22}$
DODÉCÈNE	$C_{12}H_{24}$



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*".

Introduction

- Au premier temps de la chimie organique, les alcanes furent catalogués comme “saturés” et les alcènes comme “insaturés” du fait que ces dernier 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.

Introduction

- 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) appelé liaison π ; cette dernière liaison est très réactives.

Introduction

- 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° inferieure à celles des alcanes correspondants.

II. Propriétés Chimiques

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

II. Propriétés Chimiques

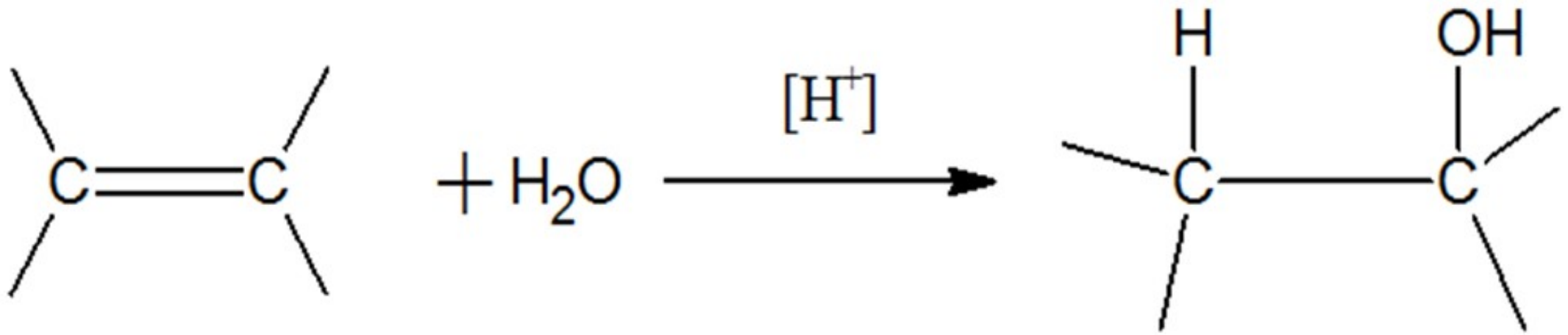
1.Les réactions d'additions

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

II. Propriétés Chimiques

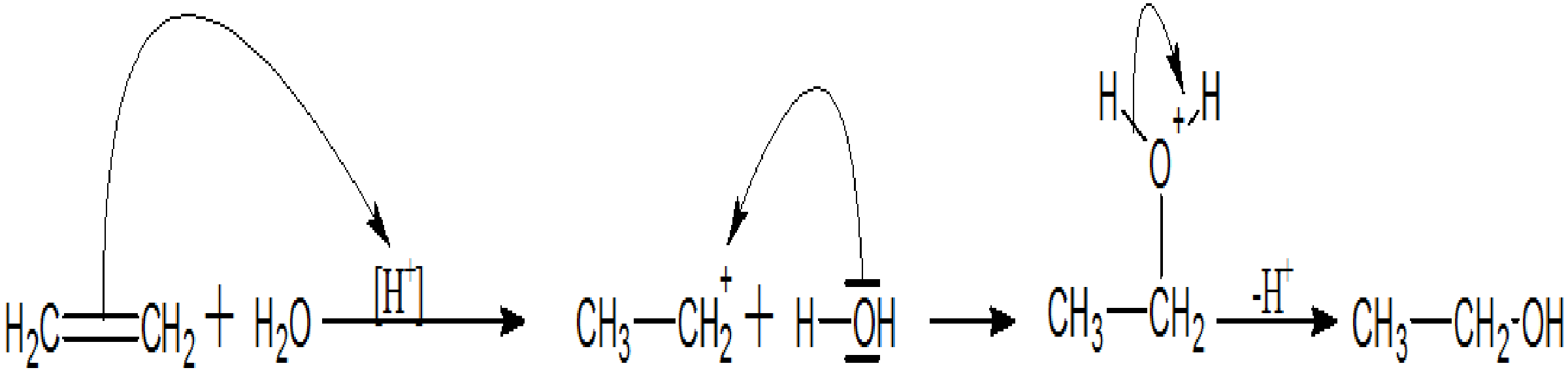
a.Addition d'eau (hydratation)

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



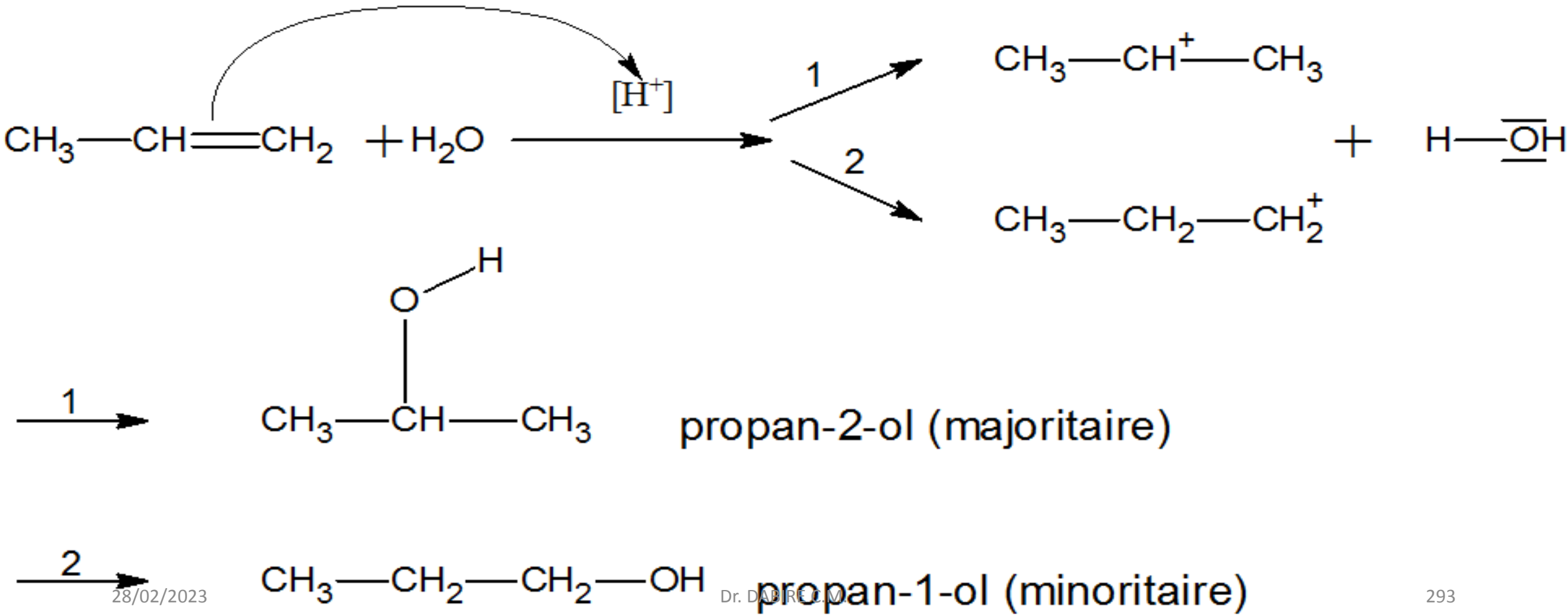
II. Propriétés Chimiques

Ex1 :



II. Propriétés Chimiques

Ex2 :



II. Propriétés Chimiques

- 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.

II. Propriétés Chimiques

- *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.

II. Propriétés Chimiques

b. Addition d'hydrogène (hydrogénation)

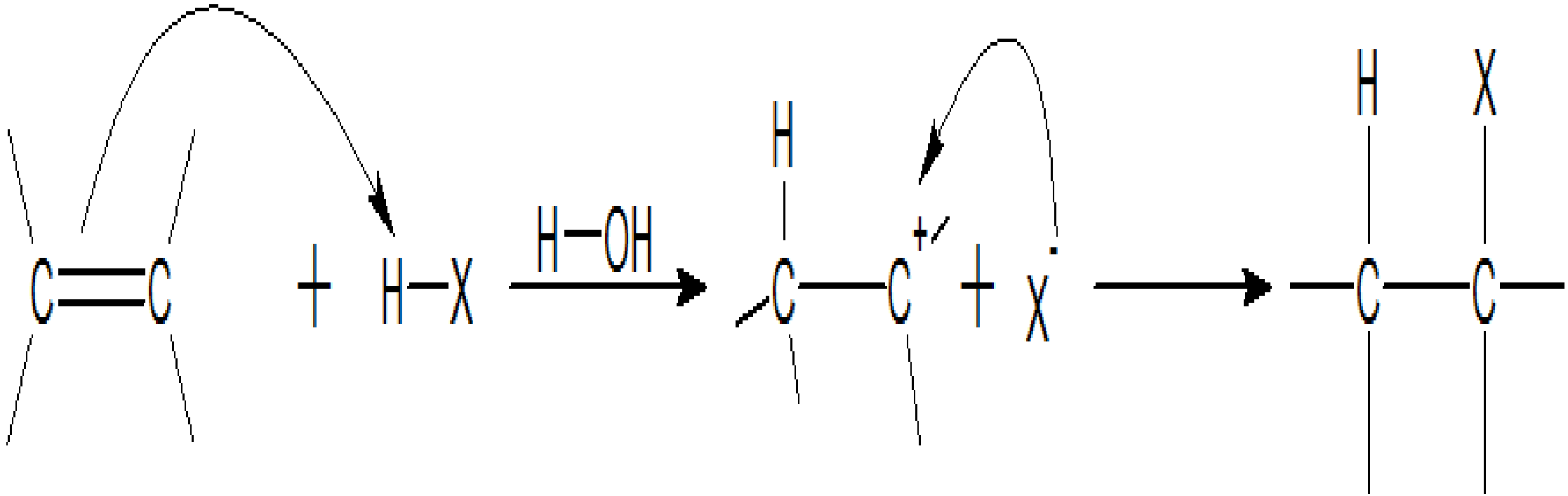
- Elle s'effectue en présence d'un catalyseur métallique comme le Ni, Pt, Pd. En l'absence de catalyseur il n'est pas possible d'effectuer cette réaction.
- En générale c'est une cis addition car les deux hydrogène se fixent du même côté de la double liaison. On parle aussi d'addition syn.

II. Propriétés Chimiques

c. Addition des hydracides HX

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

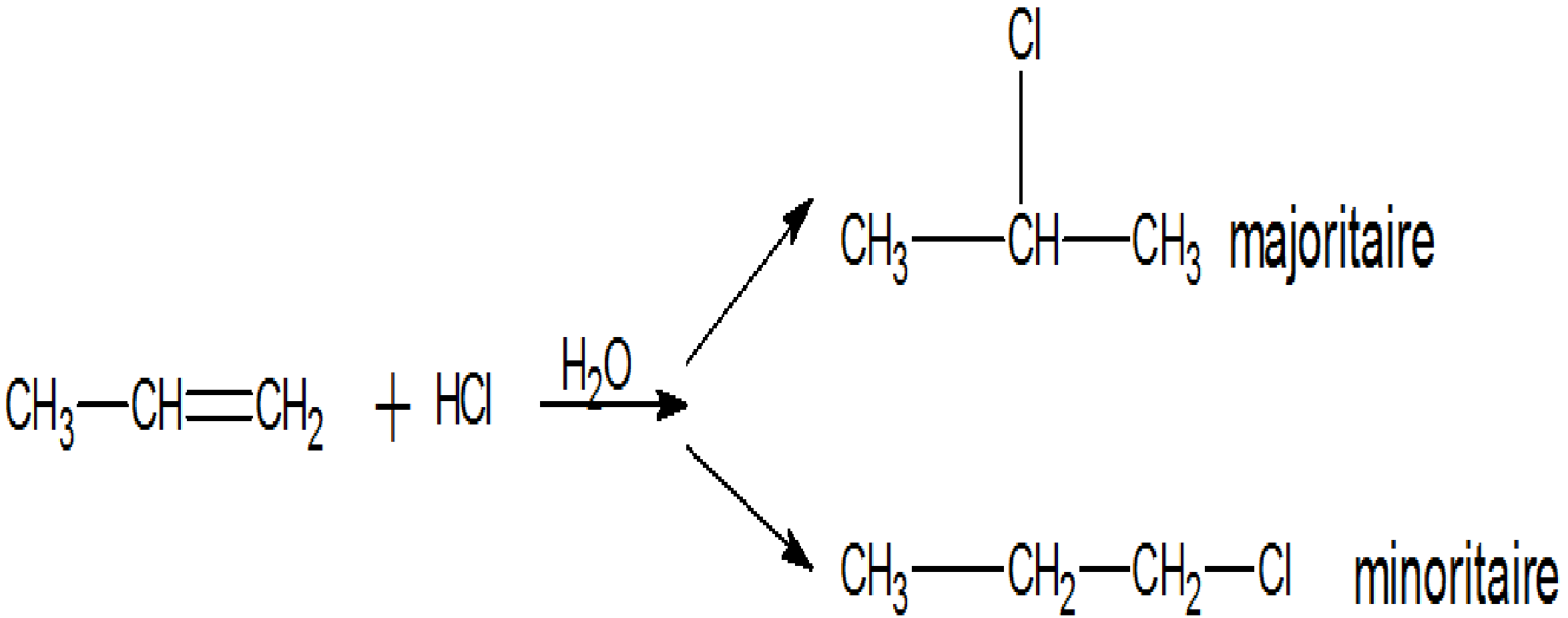
II. Propriétés Chimiques



II. Propriétés Chimiques

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

II. Propriétés Chimiques

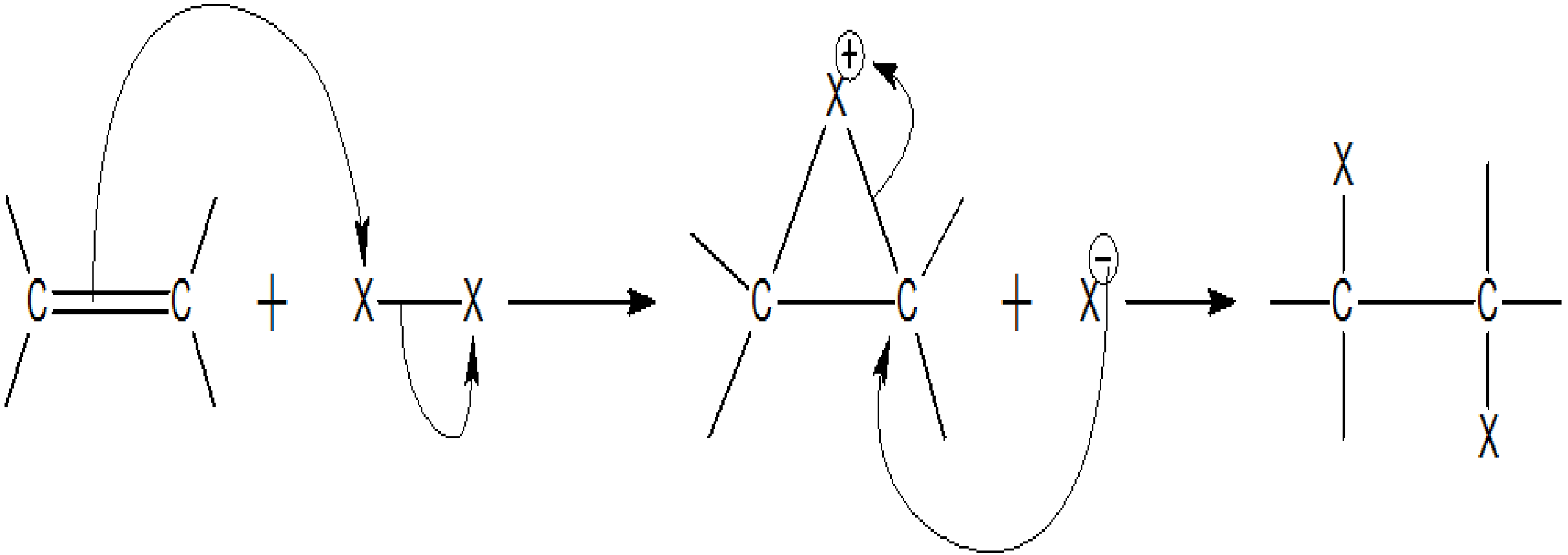


II. Propriétés Chimiques

d. Addition de X_2 (halogénation)

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.

II. Propriétés Chimiques

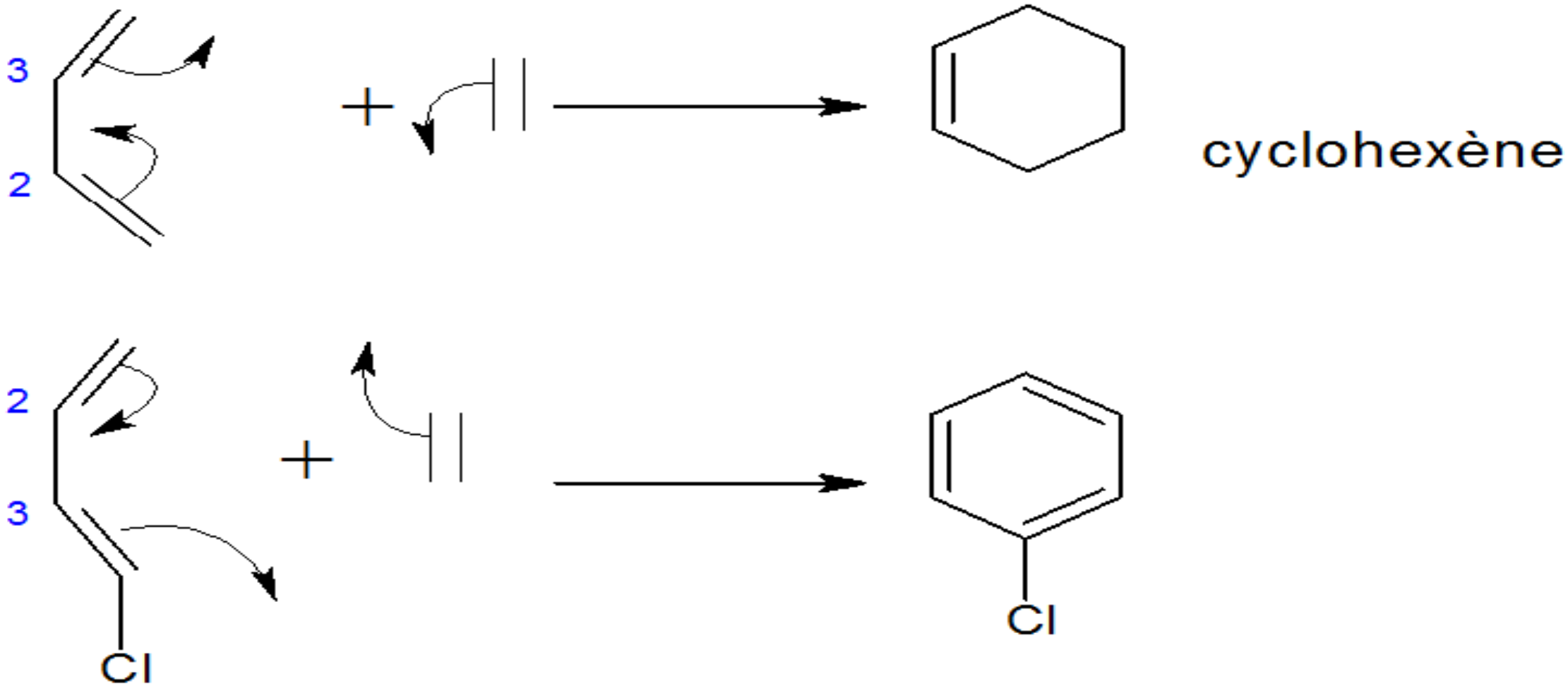


II. Propriétés Chimiques

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.

II. Propriétés Chimiques



II. Propriétés Chimiques

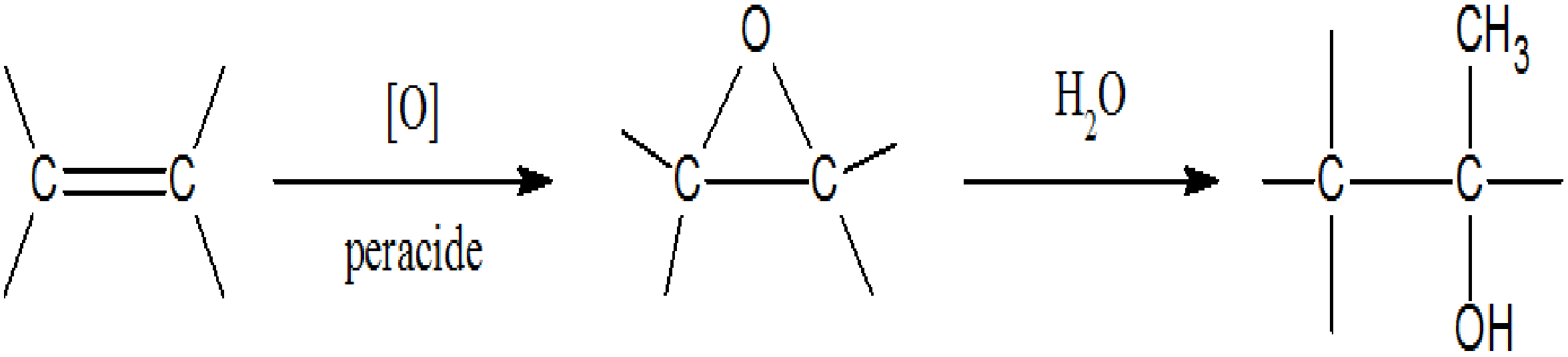
3. Oxydation des alcènes

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

II. Propriétés Chimiques

- En présences 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.

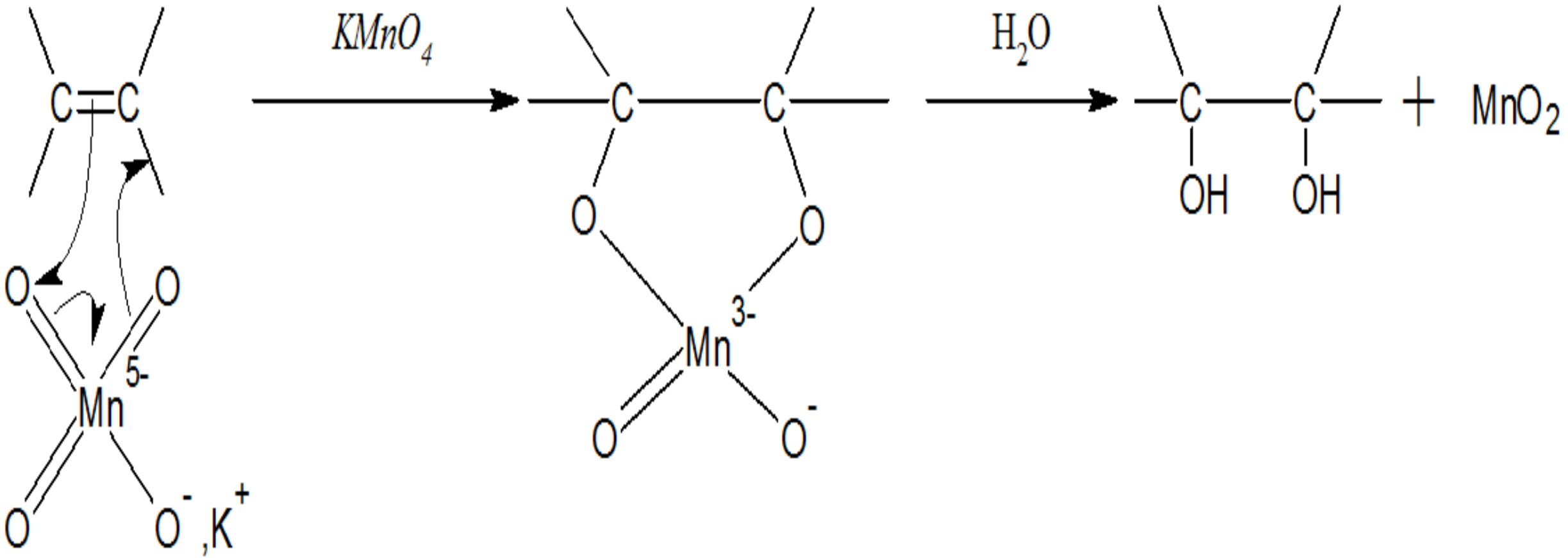
II. Propriétés Chimiques



II. Propriétés Chimiques

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

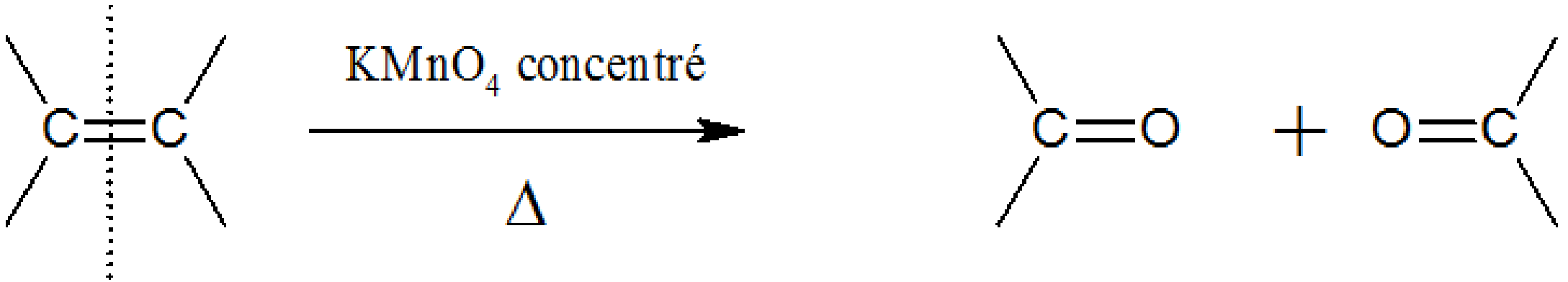
II. Propriétés Chimiques



II. Propriétés Chimiques

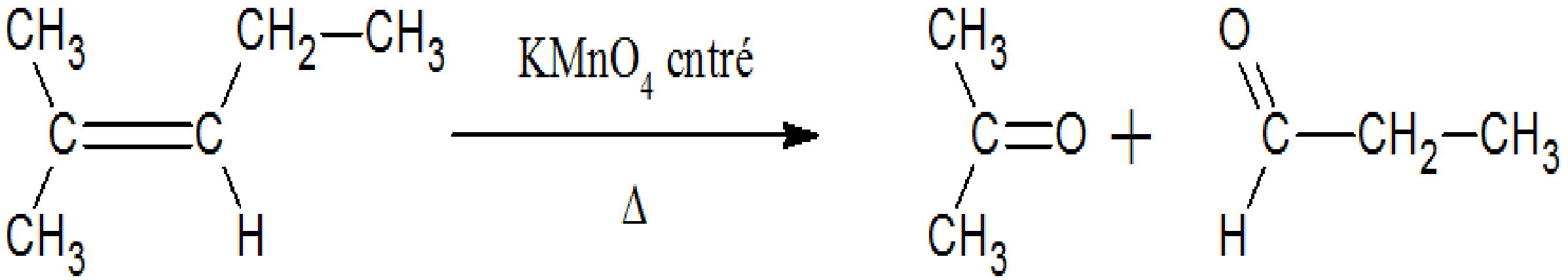
- En présence de $KMnO_4$ concentré et à chaud, on assiste à une coupure de la double liaison, on obtient des aldéhydes et des cétones ; si l'oxydant est en excès, les aldéhydes poursuivent leur oxydation en acides carboxyliques.

II. Propriétés Chimiques



II. Propriétés Chimiques

- Ex:



II. Propriétés Chimiques

- 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.

II. Propriétés Chimiques

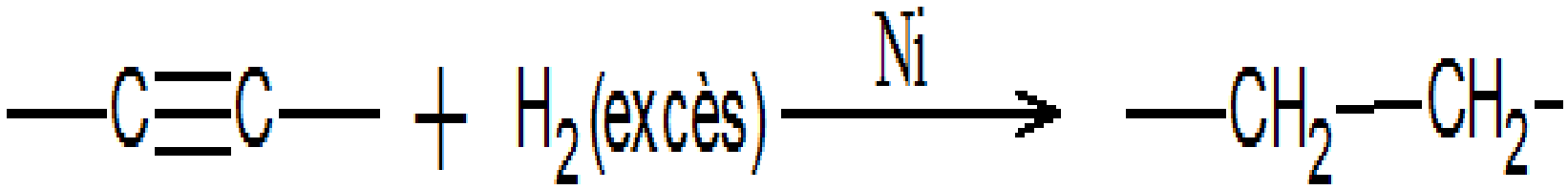
- Dans cette réaction, on utilise souvent du zinc pour empêcher la réaction de se poursuivre jusqu'à la formation de l'acide carboxylique en cas de formation d'aldéhyde.

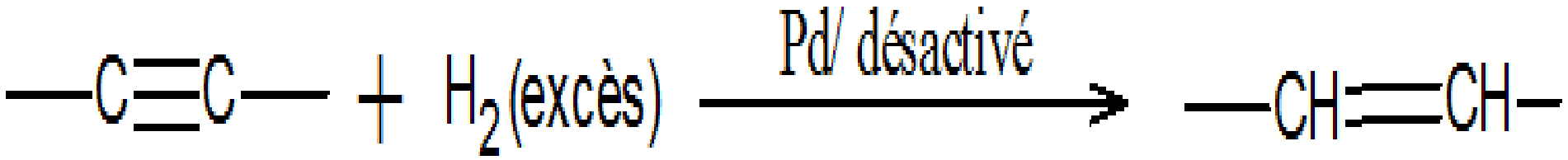
III. Quelques méthodes d'obtention des alcènes

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.

III. Quelques méthodes d'obtention des alcènes





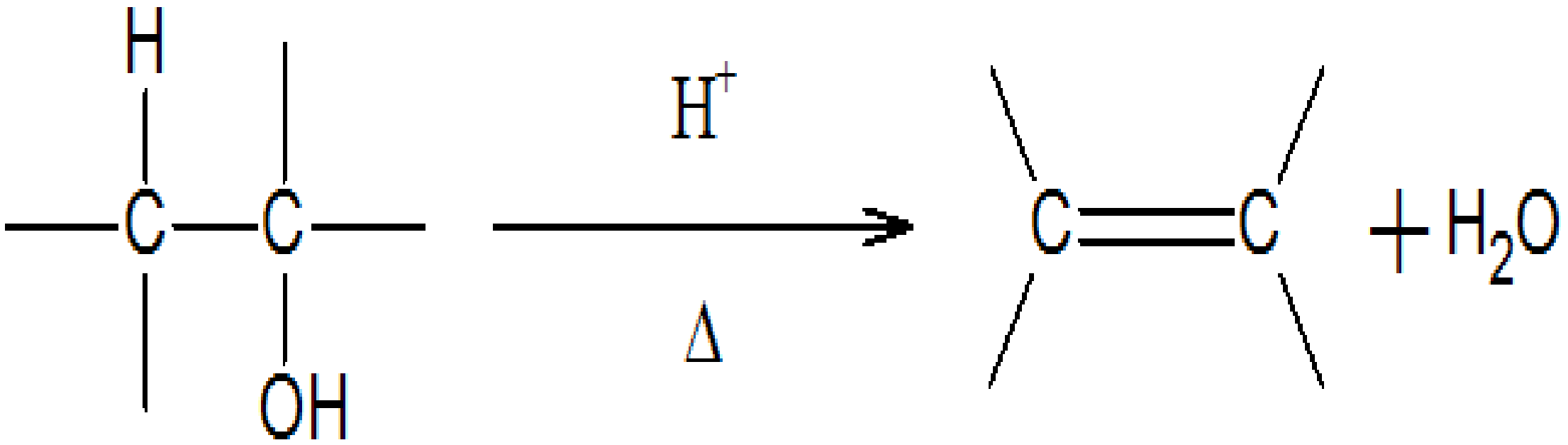
III. Quelques méthodes d'obtention des alcènes

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.

III. Quelques méthodes d'obtention des alcènes

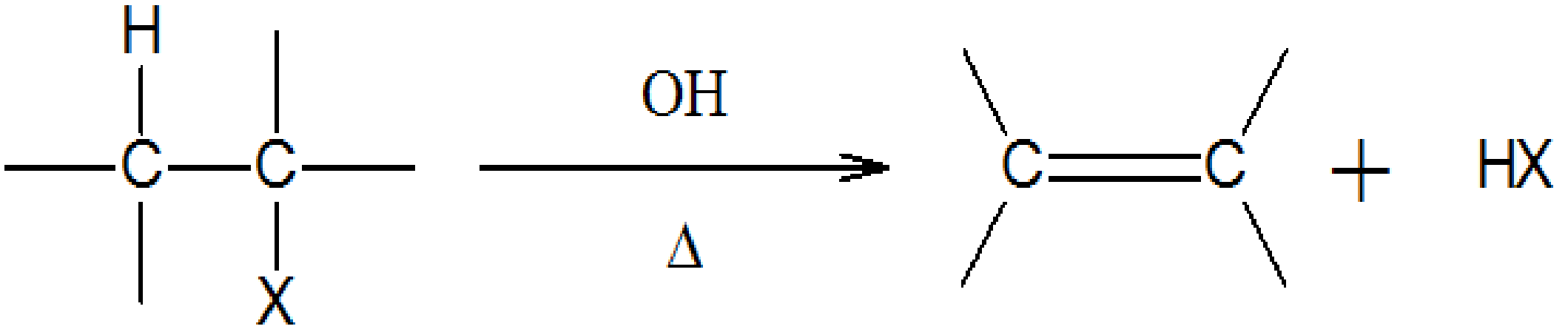


III. Quelques méthodes d'obtention des alcènes

- La déshydrohalogénation des halogénures d'alkyle

Les halogénures d'alkyle RX éliminent de petites molécules HX et conduisent aux alcènes. La réaction de 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.

III. Quelques méthodes d'obtention des alcènes



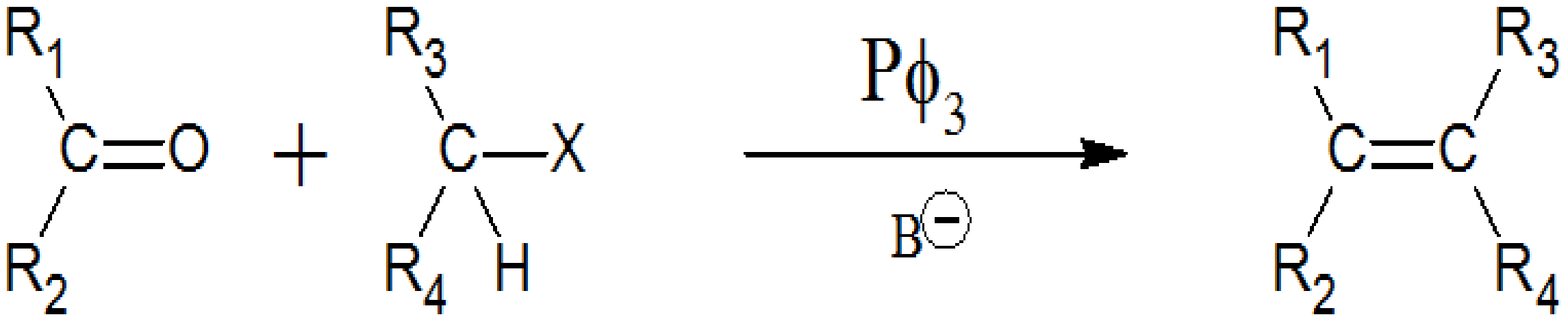
III. Quelques méthodes d'obtention des alcènes

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 ($P\phi_3$) et en milieu basique et conduisent aux alcènes.

III. Quelques méthodes d'obtention des 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 :



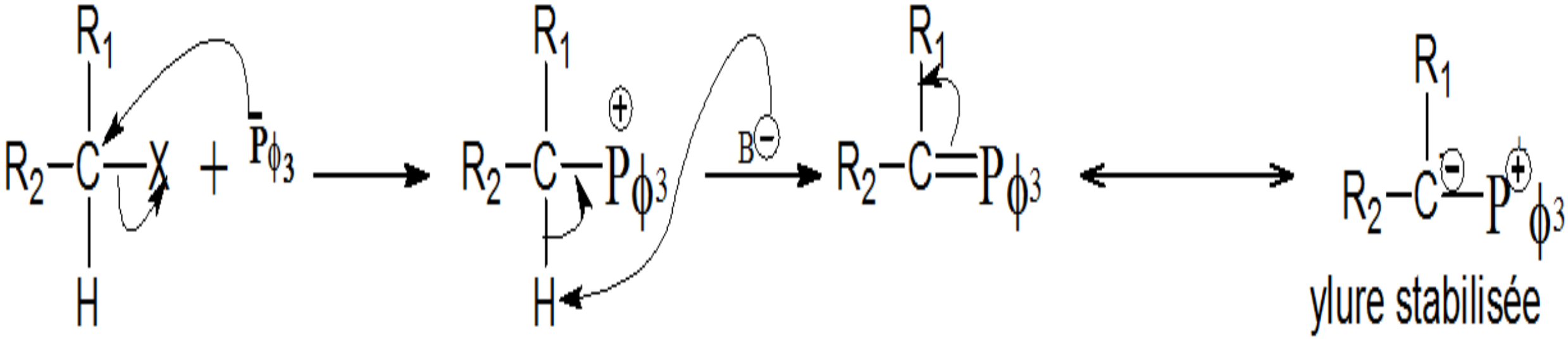
III. Quelques méthodes d'obtention des alcènes

- Cette réaction se déroule en deux étapes :

  - ***1ère étape :*** *Formation du réactif de Wittig (ylure)*

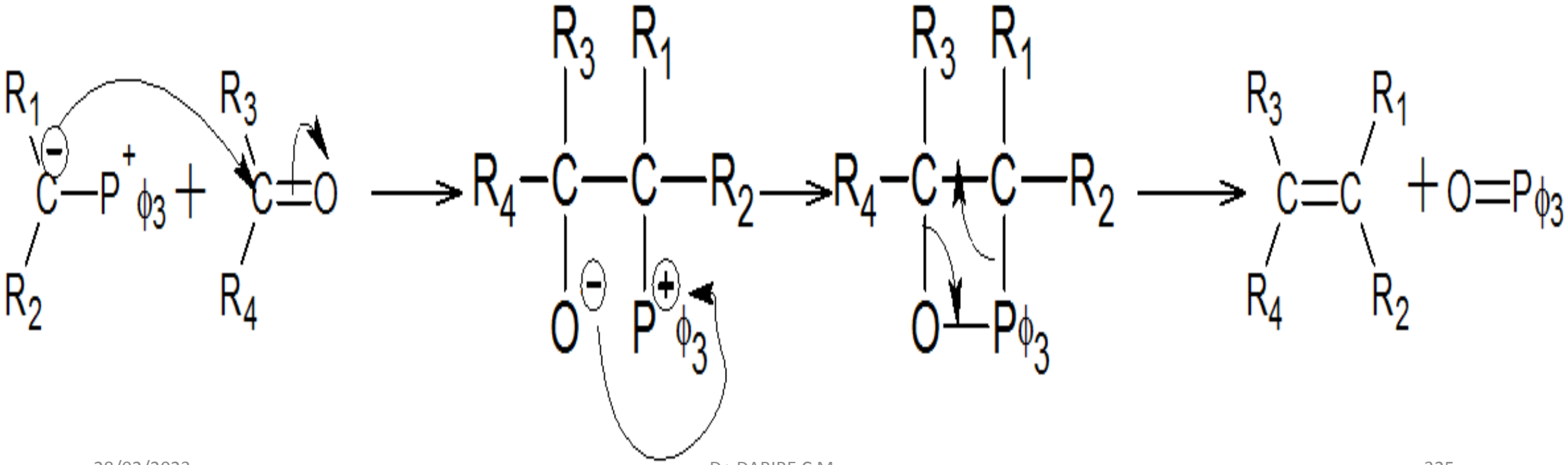
L'halogénure d'alkyl réagit dans un 1er temps avec la triphénylphosphine et en milieu basique et conduit à l'ylure.

III. Quelques méthodes d'obtention des alcènes

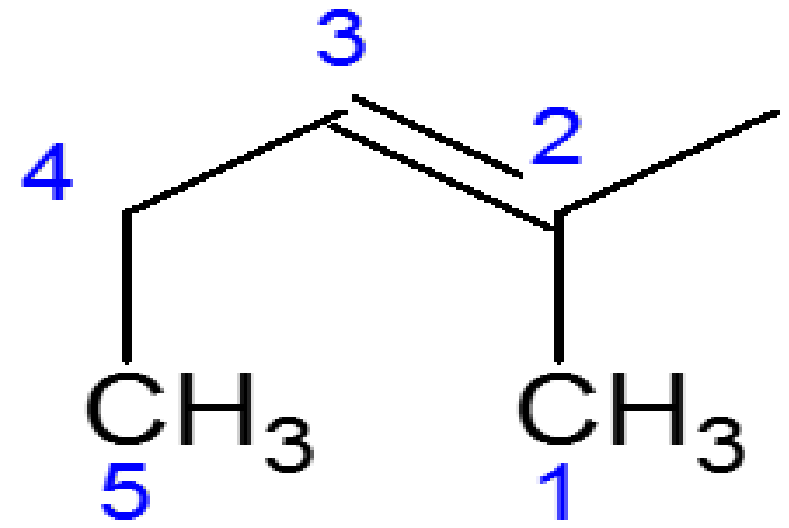


III. Quelques méthodes d'obtention des alcènes

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

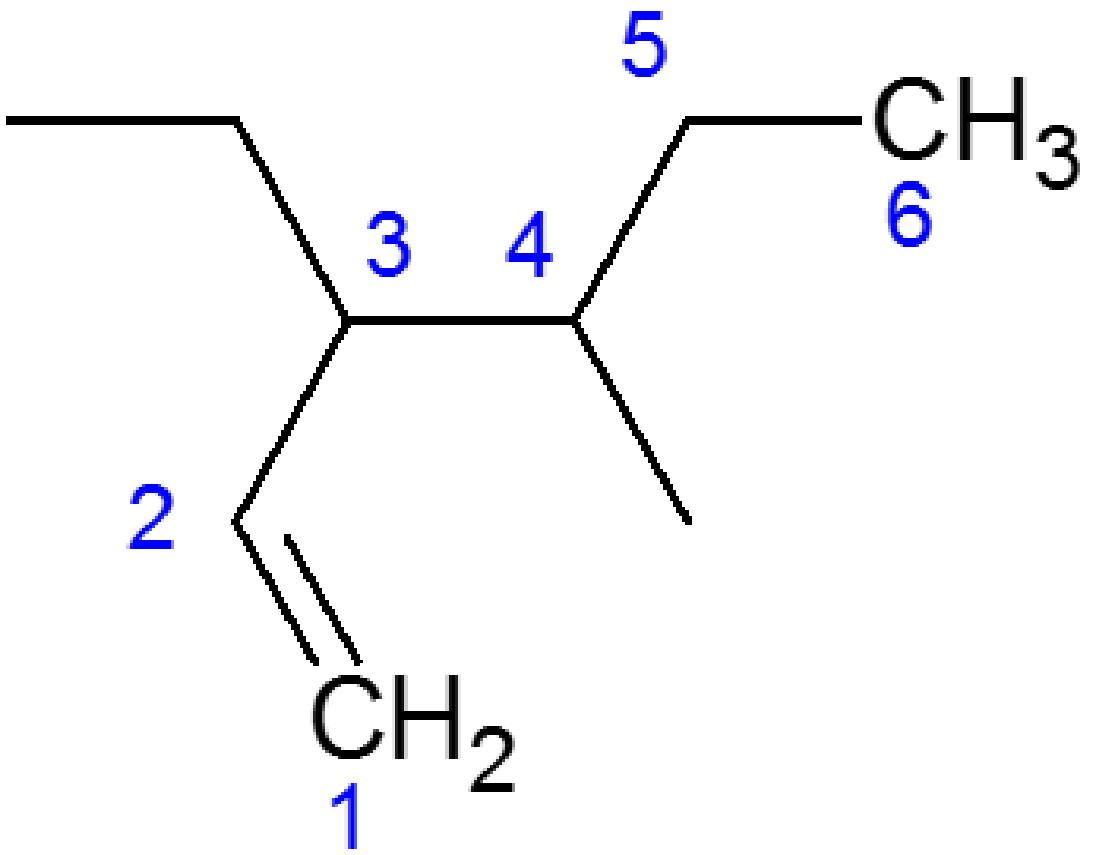


IV. Nomenclature des alcènes



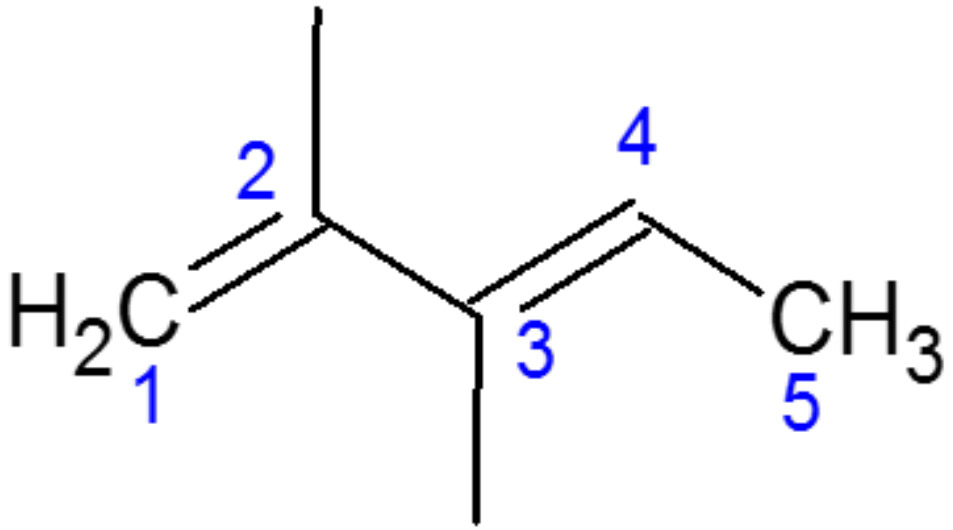
2-methylpent-2-ene

IV. Nomenclature des alcènes



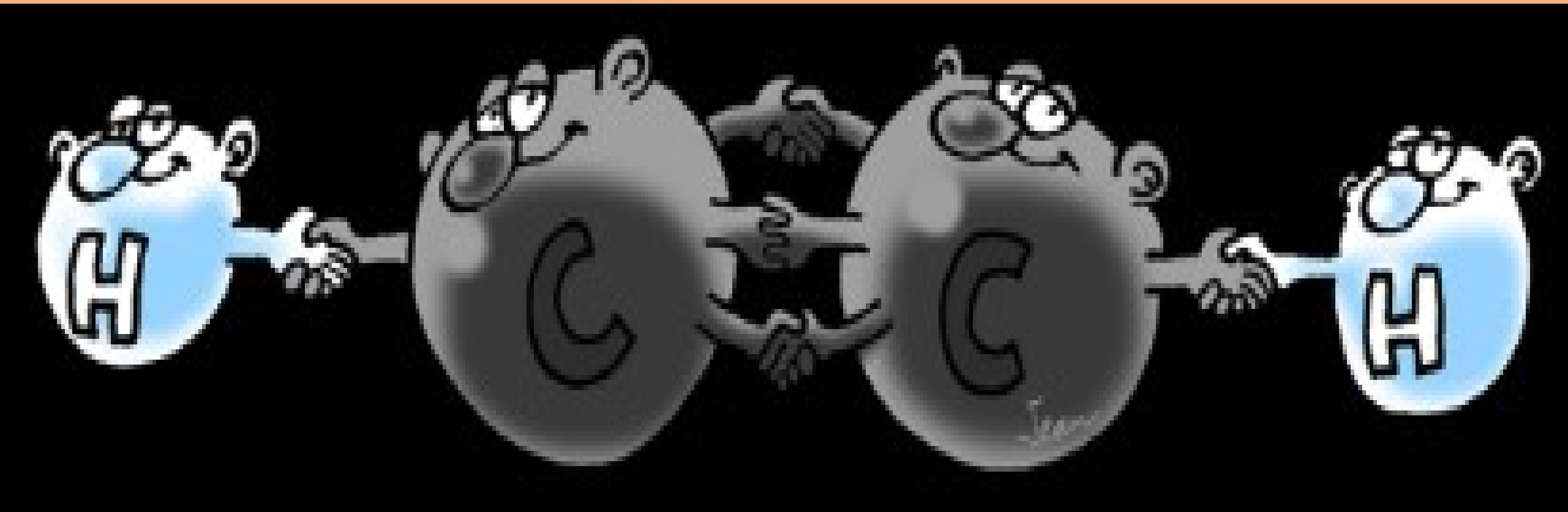
3-ethyl-4-methylhex-1-ene

IV. Nomenclature des alcènes



(3*E*)-2,3-dimethylpenta-1,3-diene

Chapitre III : **les alcynes**



Introduction

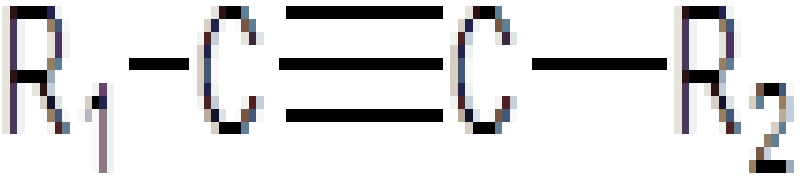
- Les alcynes sont des composés organiques qui renferment dans leurs structures une triple liaison C≡C. On les rencontre dans la nature mais plus rarement que les alcènes. On les distingue en deux catégories :

Introduction

- Les alcynes “vrais”, de formule générale



- Les alcynes disubstitués de formule générale



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.

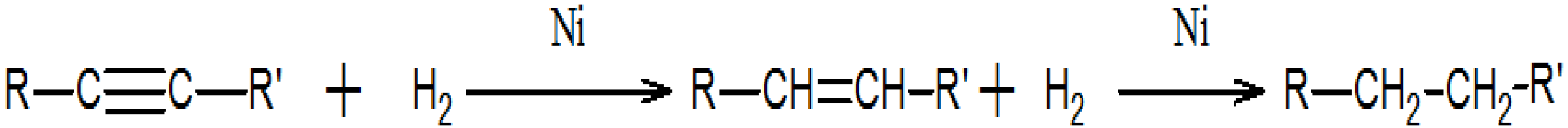
II. Propriétés chimiques des alcynes

- 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.

II. Propriétés chimiques des alcynes

1.Addition d'hydrogène

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



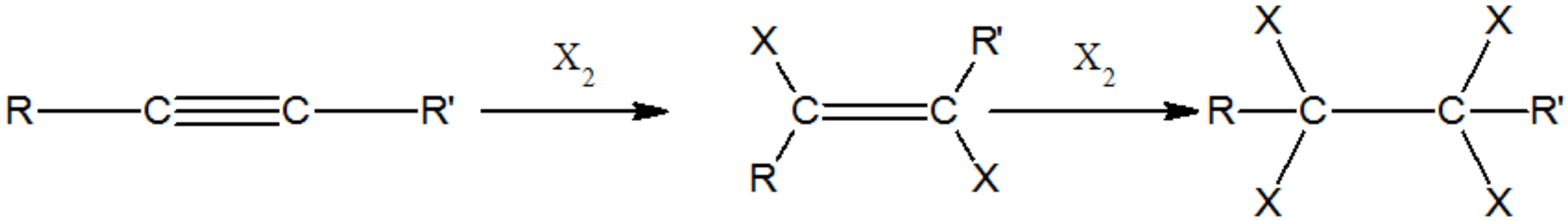
II. Propriétés chimiques des alcynes

- 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.

II. Propriétés chimiques des alcynes

2. Halogénation

Seules les bromations et les chlorations sont possibles :



II. Propriétés chimiques des alcynes

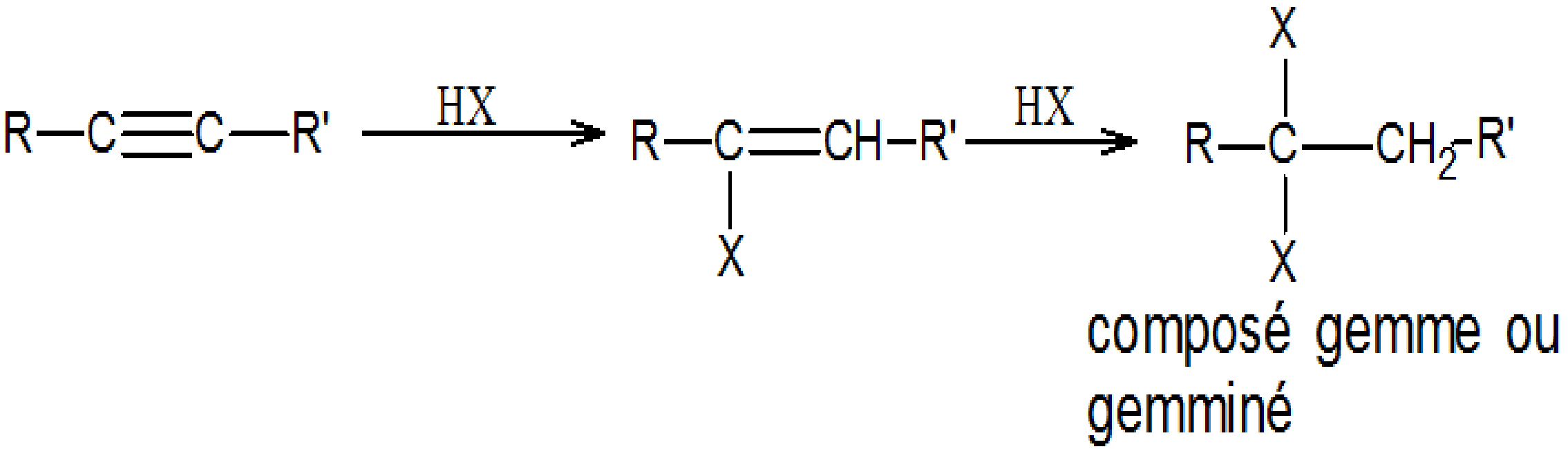
- Pour des raisons énergétiques, la seconde addition est (sera) plus lente ; il sera possible d'arrêter la réaction aux dérivés éthyléniques et ce, en modulant la concentration en halogènes. C'est une trans-addition.

II. Propriétés chimiques des alcynes

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.

II. Propriétés chimiques des alcynes



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

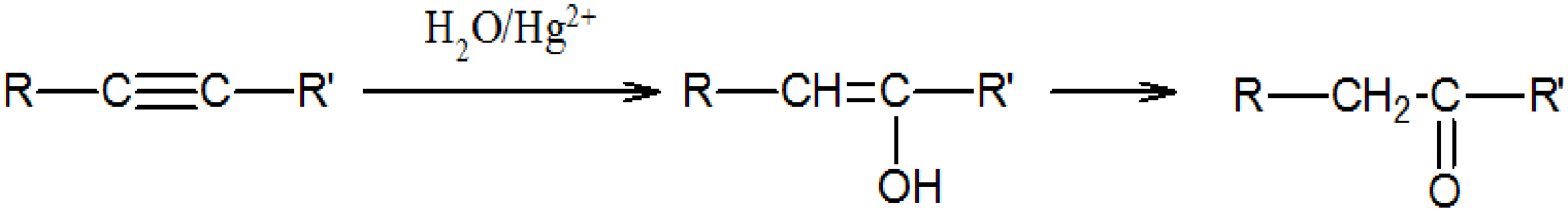
II. Propriétés chimiques des alcynes

4. Addition d'eau

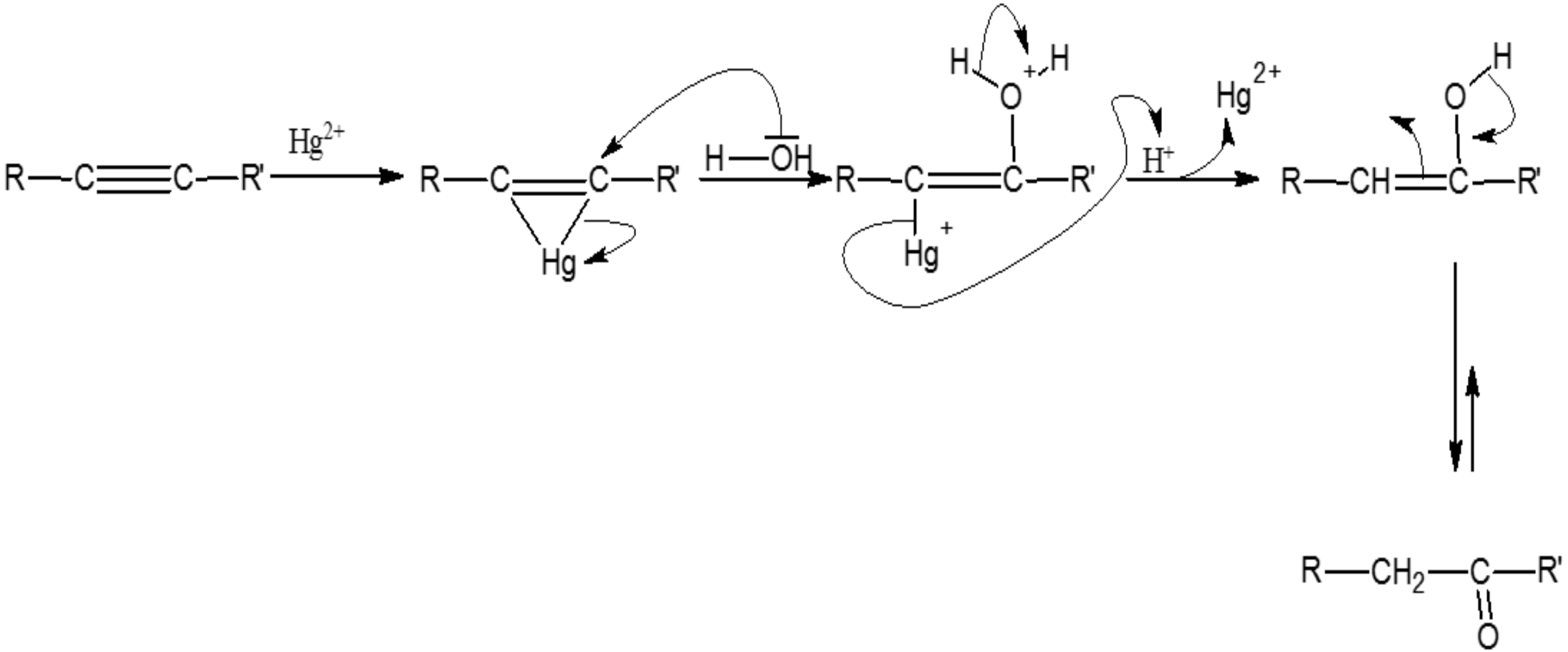
La réaction d'hydratation des alcynes est assez difficile à réaliser. D'autre part les acides minéraux sont sans effet sur les alcynes. Seul le mercure sous sa forme mercurique Hg^{2+} peut servir de catalyseur aux hydratations des alcynes. En effet Hg^{2+} est capable de complexer la fonction acétylénique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

II. Propriétés chimiques des alcynes

- 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 :



II. Propriétés chimiques des alcynes

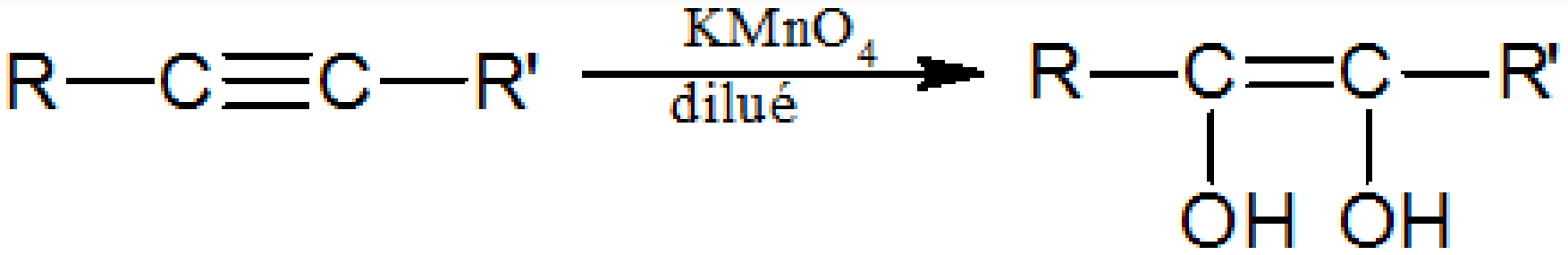


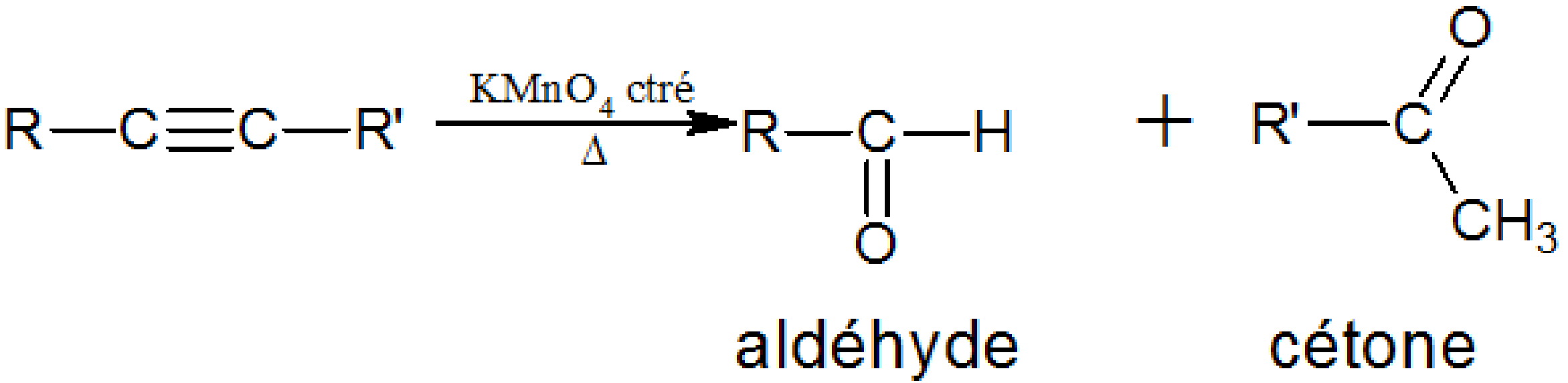
II. Propriétés chimiques des alcynes

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.

II. Propriétés chimiques des alcynes

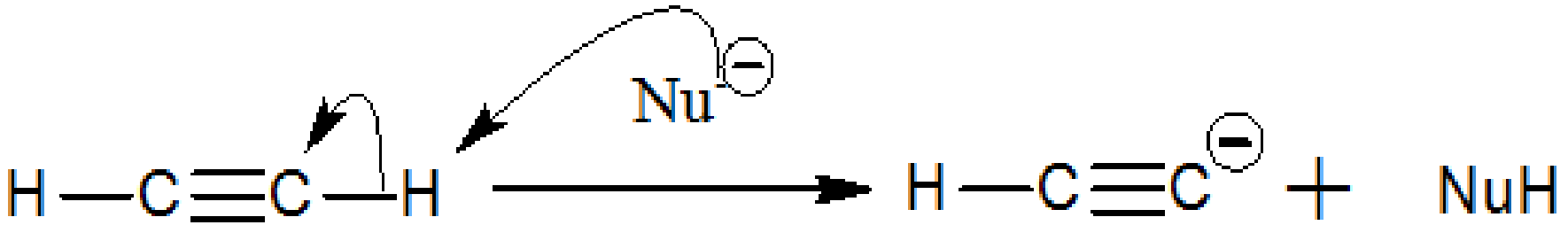




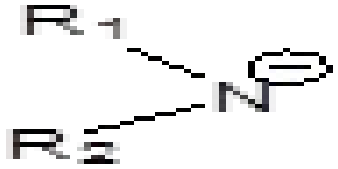
Cas particulier des alcynes supérieurs

1.Préparation

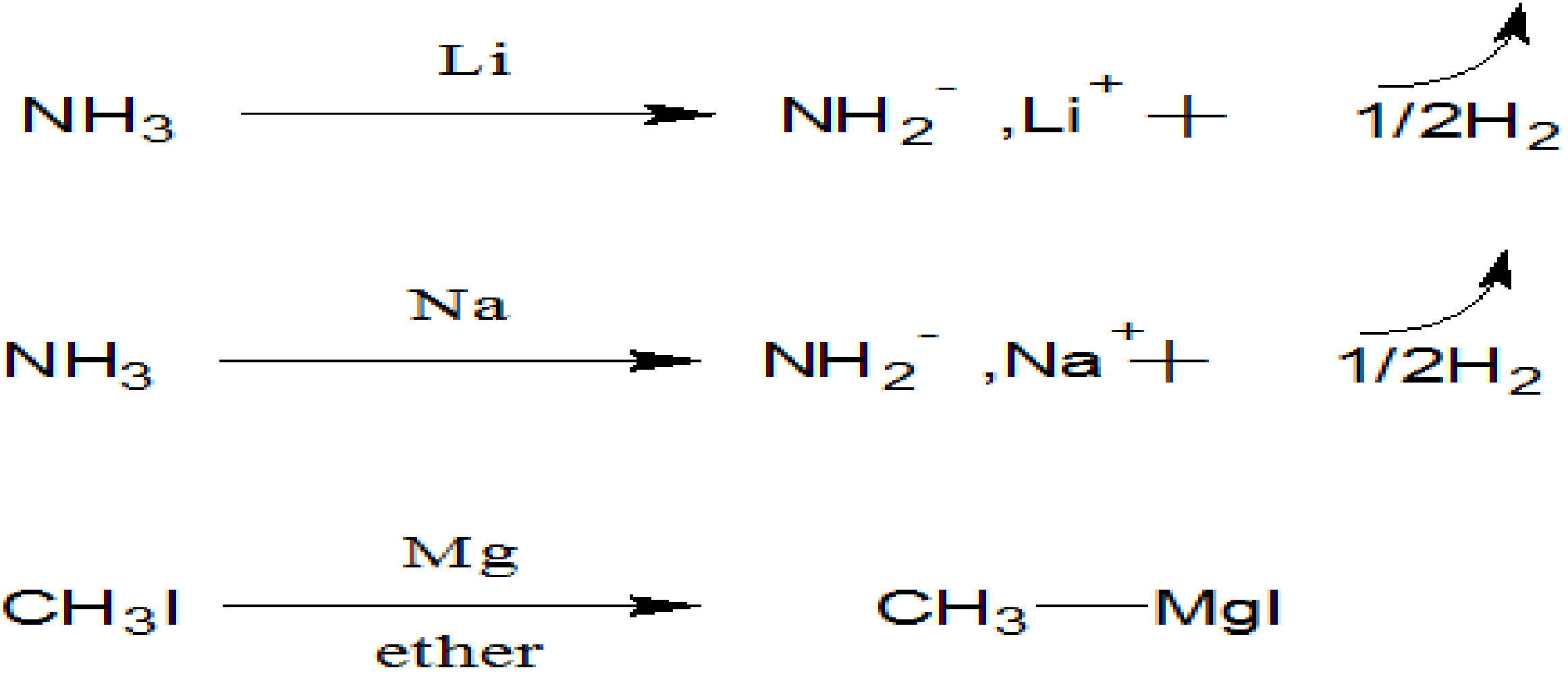
Les alcynes supérieurs sont ceux qui présentent des concentrations les plus élevées en carbone. Ils sont obtenus grâce à l'effet d'un réactif nucléophile puissant selon :



Cas particulier des alcynes supérieurs

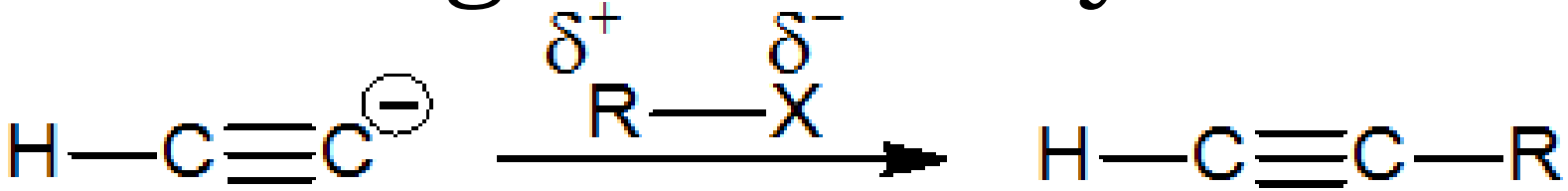
- Les réactifs nucléophiles permettant cette réaction sont les amidures  , les organomagnésiens R-Mg-X et les organolithiens R-Li.

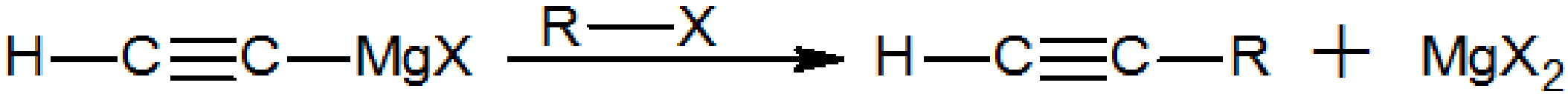
Cas particulier des alcynes supérieurs



Cas particulier des alcynes supérieurs

- 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.

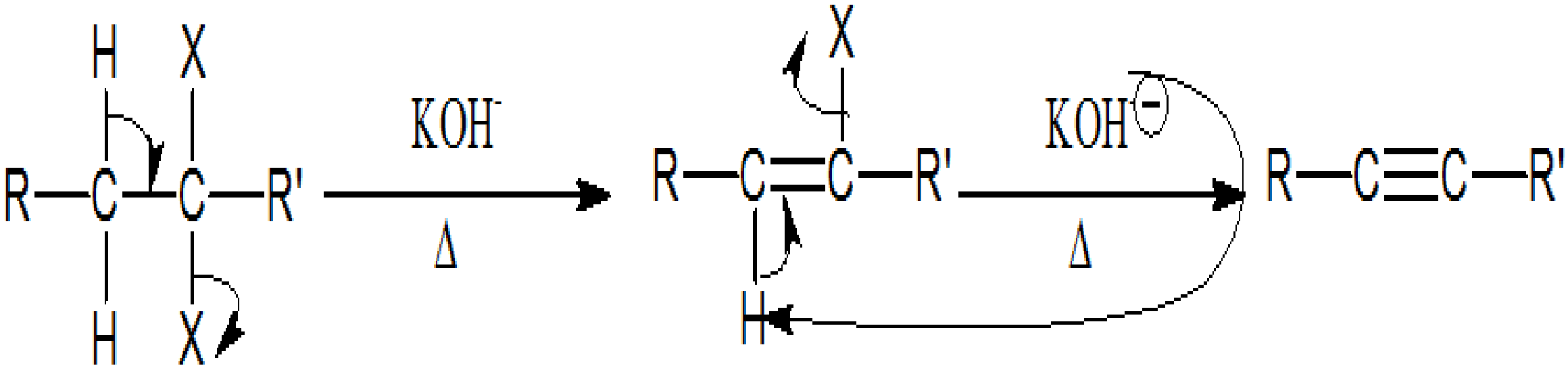




Cas particulier des alcynes supérieurs

- 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.

Cas particulier des alcynes supérieurs

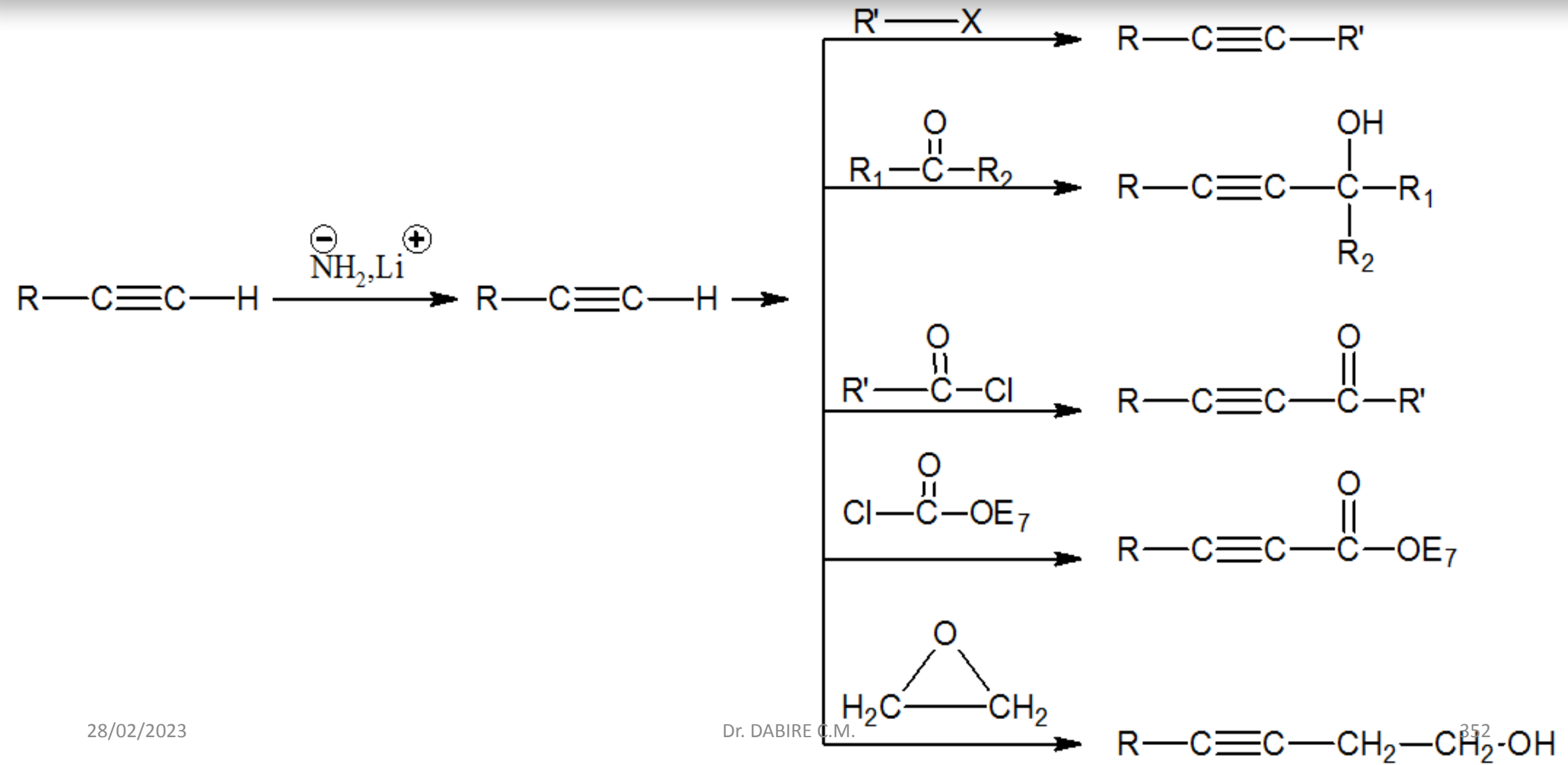


Cas particulier des alcynes supérieurs

2. Réactivités des alcynes vrais.

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

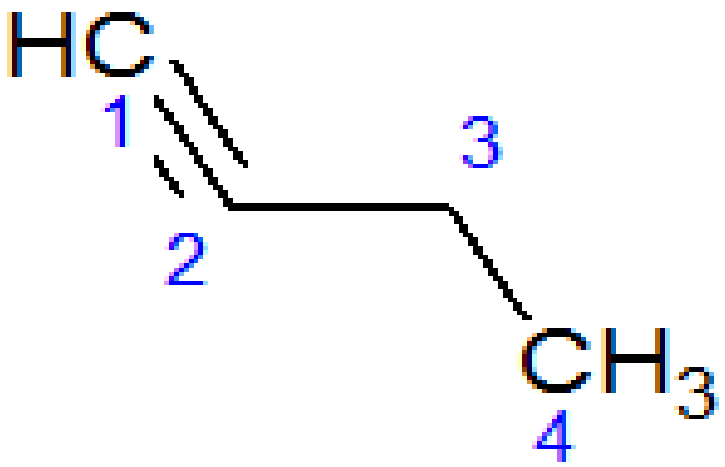
Cas particulier des alcynes supérieurs



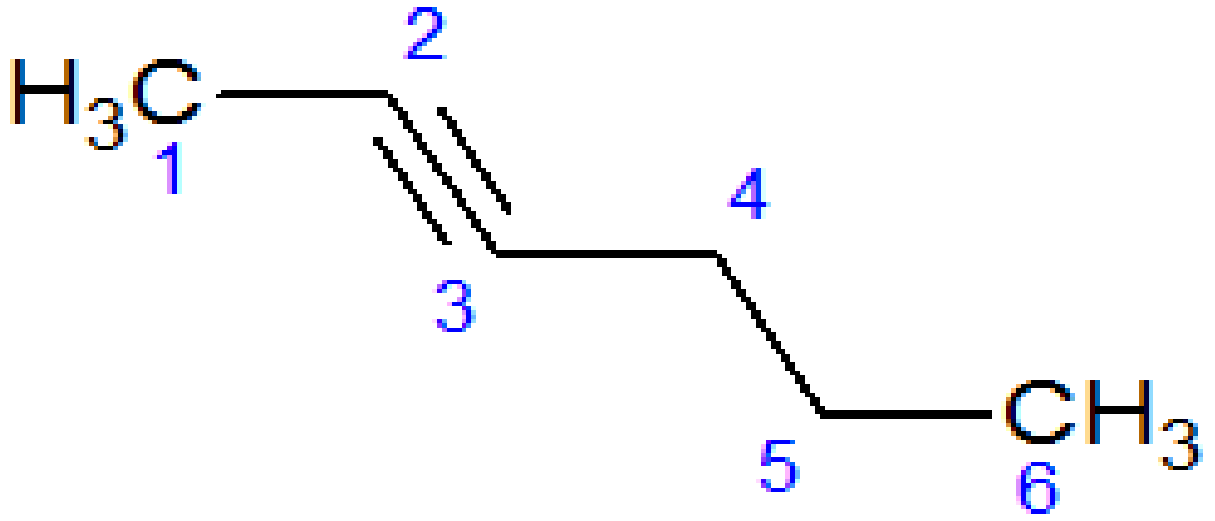
III.Nomenclature des alcynes

- 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.

III.Nomenclature des alcynes

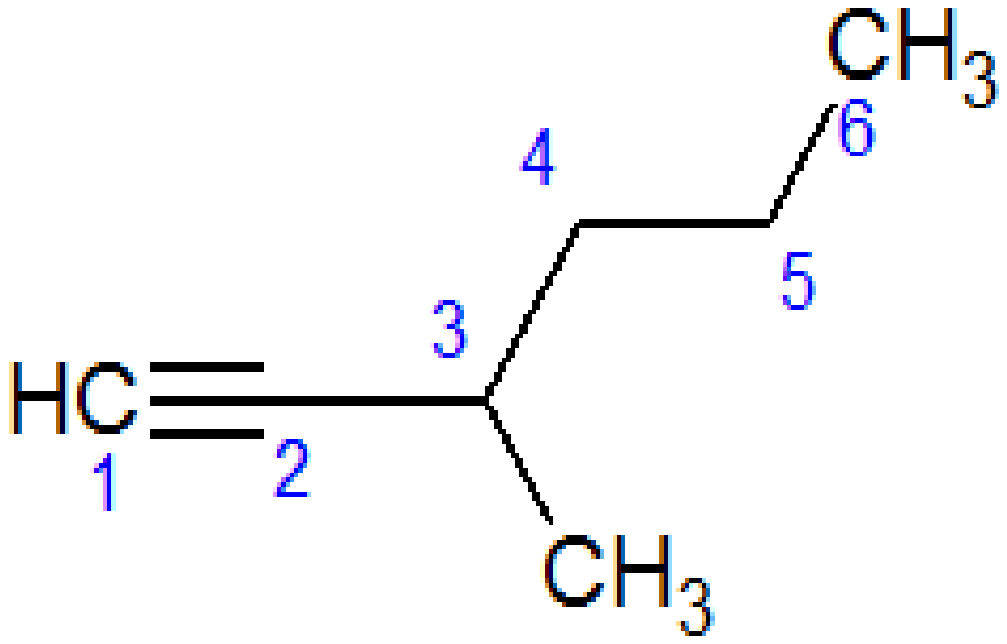


but-1-yne

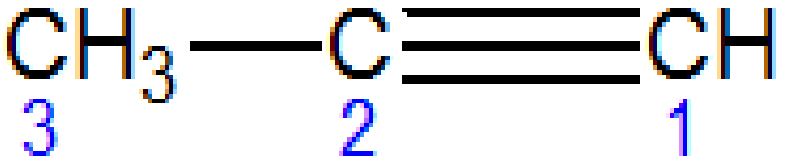


hex-2-yne

III.Nomenclature des alcynes



3-methylhex-1-yne



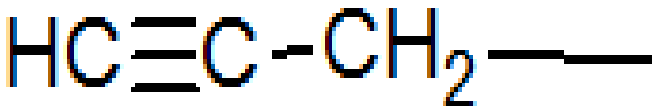
propyne

III.Nomenclature des alcynes

- Certains substituants acétyléniques ont des noms particuliers.

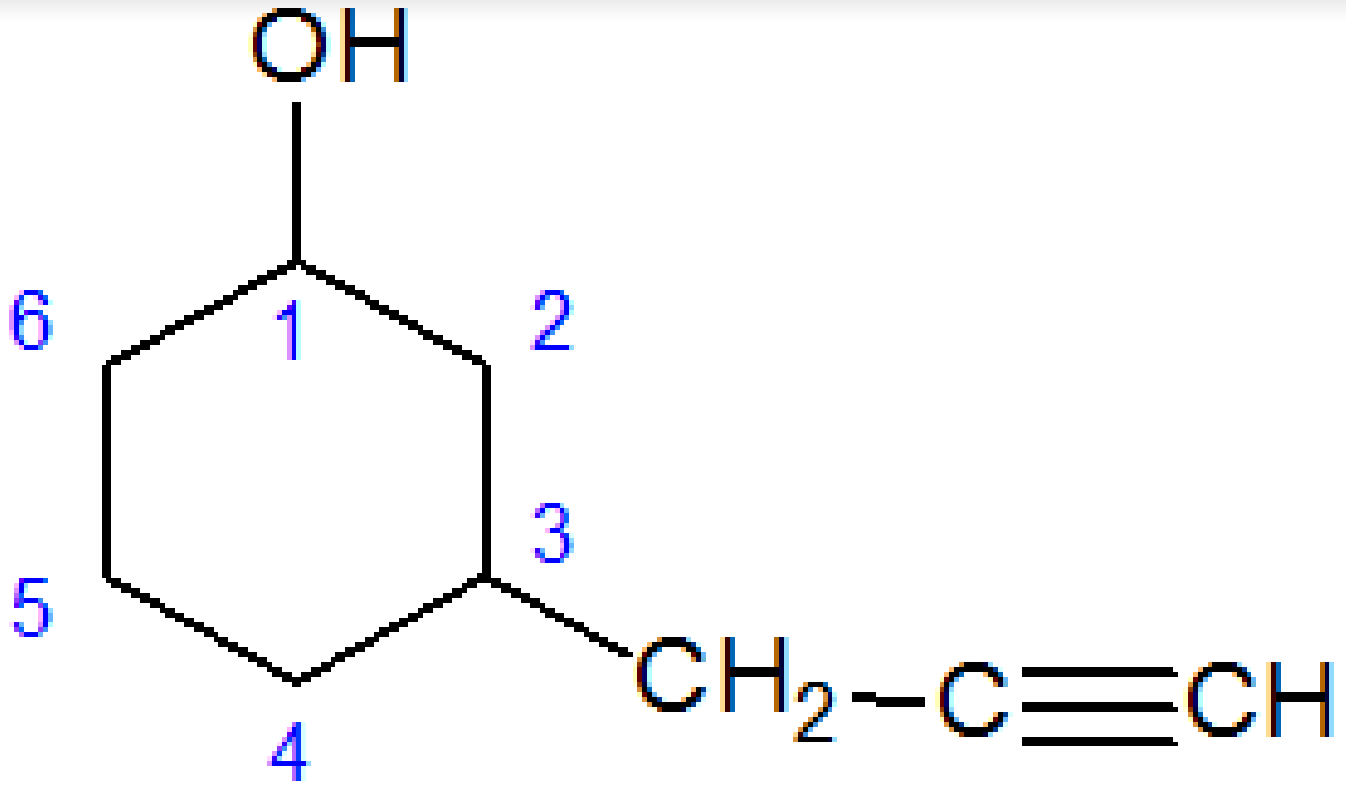


Ethynyl



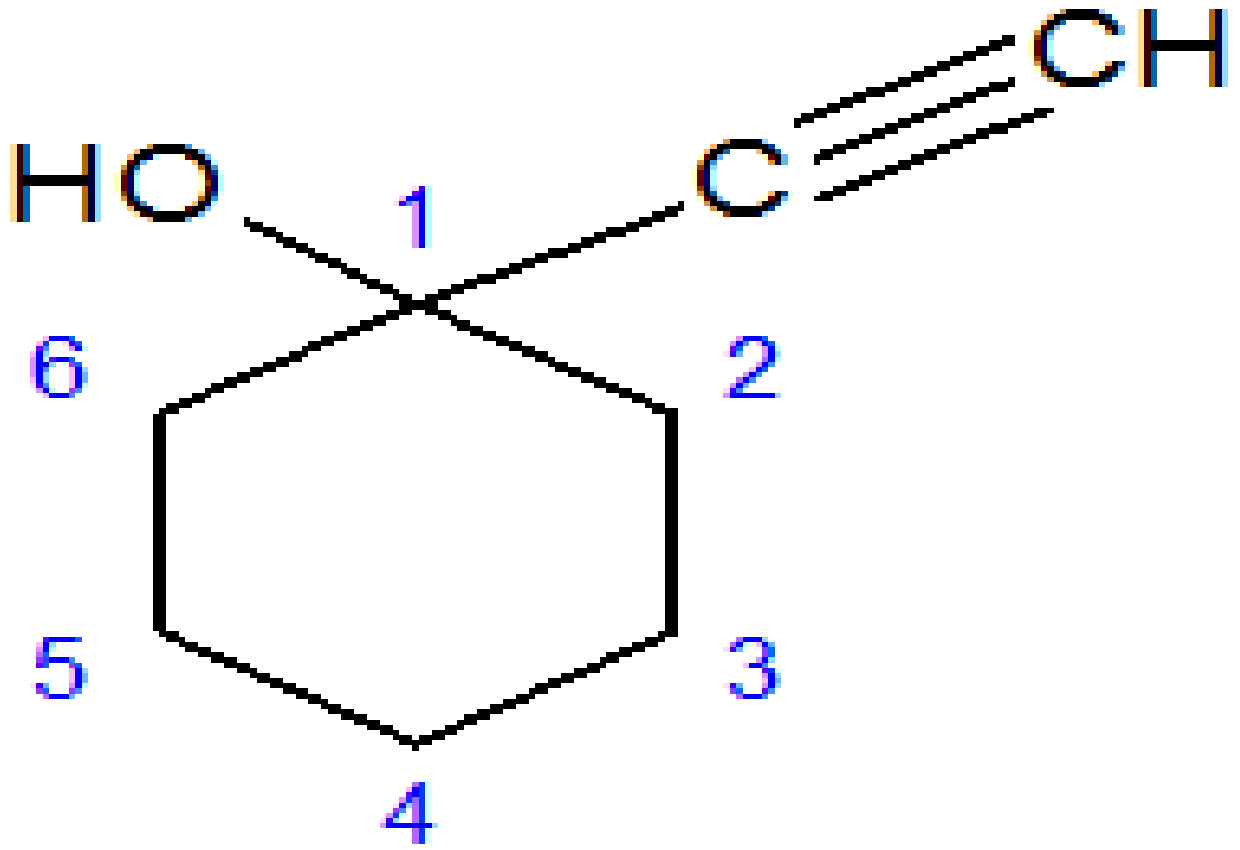
propargyl

III.Nomenclature des alcynes



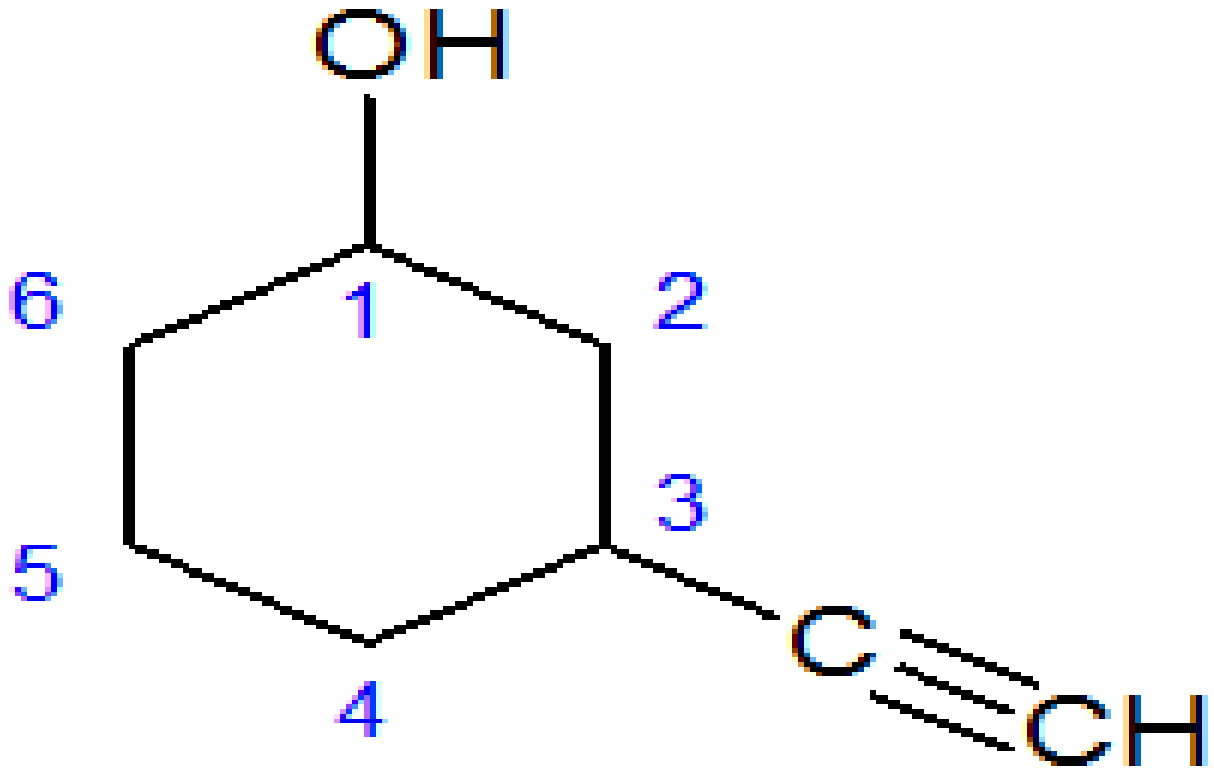
3-propargylcyclohexanol

III.Nomenclature des alcynes



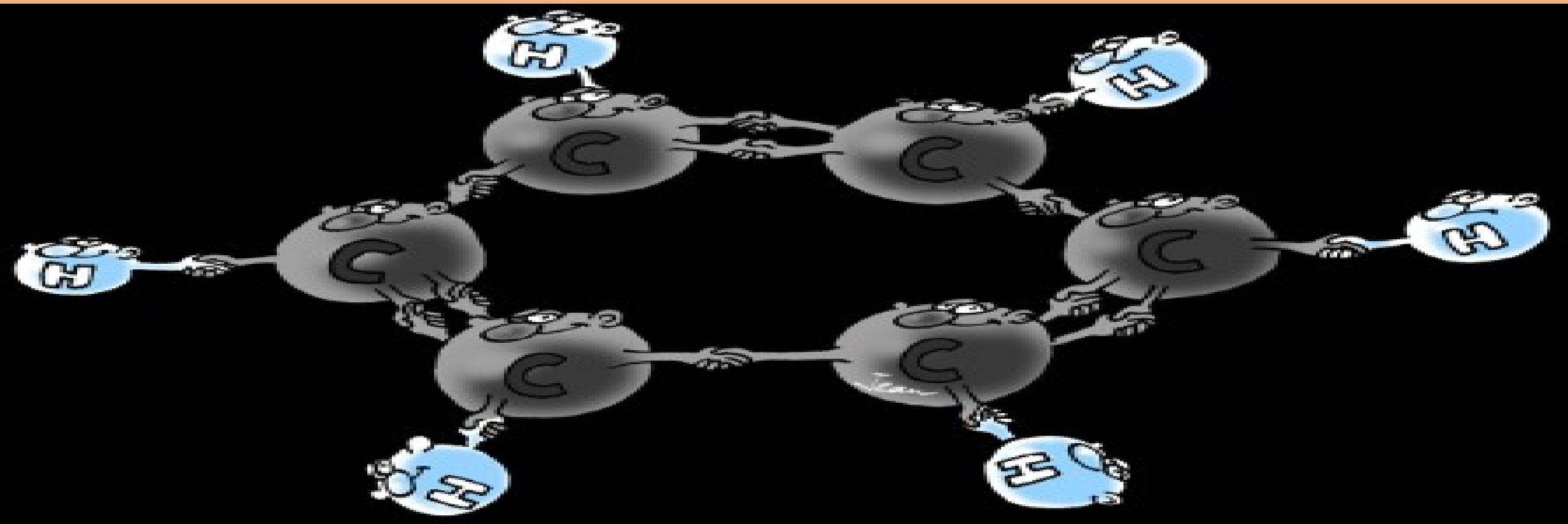
1-ethynylcyclohexanol

III.Nomenclature des alcynes



3-ethynylcyclohexanol

Chapitre IV : **Les dérivés benzéniques**



INTRODUCTION

- Les composés benzéniques sont insaturés, cycliques et fortement conjugués. En 1825, Faraday isola pour la 1ère 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 19ème siècle que la structure réelle du benzène a été établie.

INTRODUCTION

- Le B est constitué d'un cycle à 6 cotés présentant des liaisons rigoureusement identiques ; il a pour formule C_6H_6. 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.

INTRODUCTION

- 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.

I. Propriétés physiques

- 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.

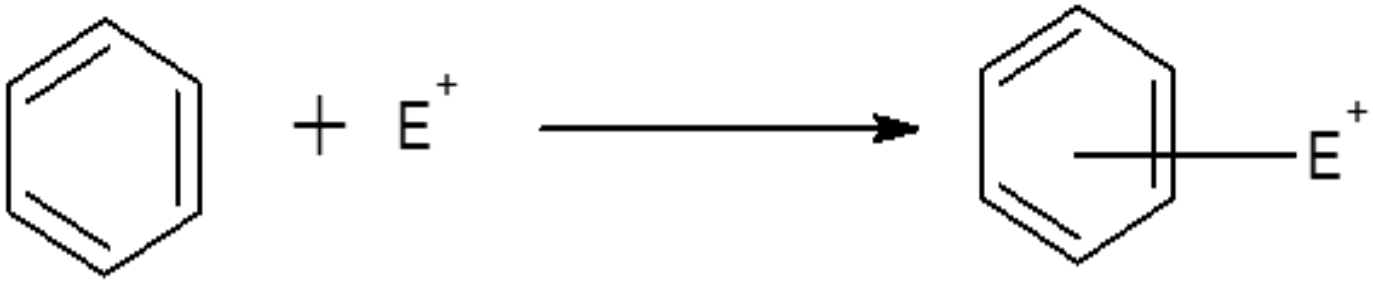
II. Propriétés chimiques

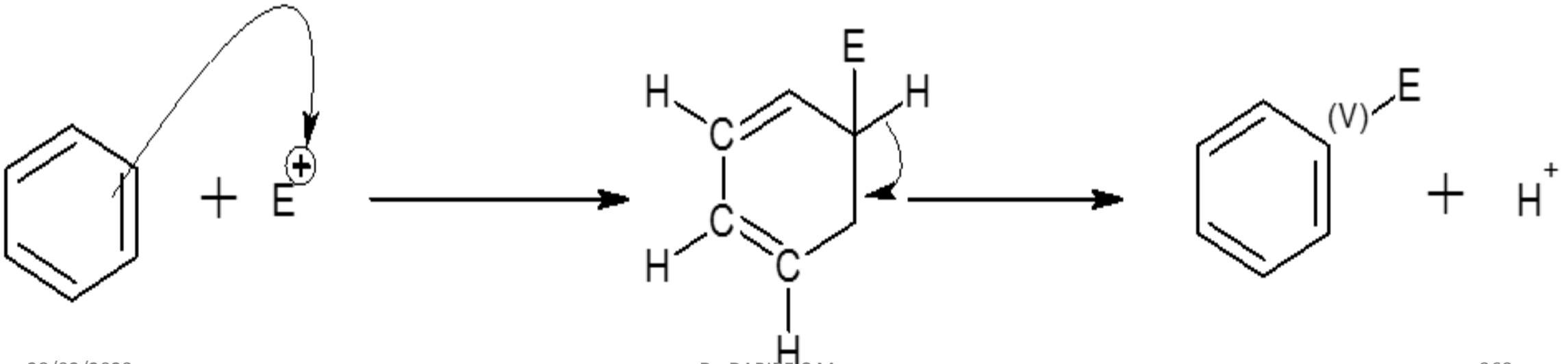
- La principale réaction du benzène s'appelle substitution électrophile. Elle a été décrite et étudiée par Friedel et Craft, et c'est pourquoi la réaction porte le nom de réaction de Friedel et Craft.

II. Propriétés chimiques

- 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 :

II. Propriétés chimiques





II. Propriétés chimiques

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

II. Propriétés chimiques

1ère étapes : *création de l'électrophile*

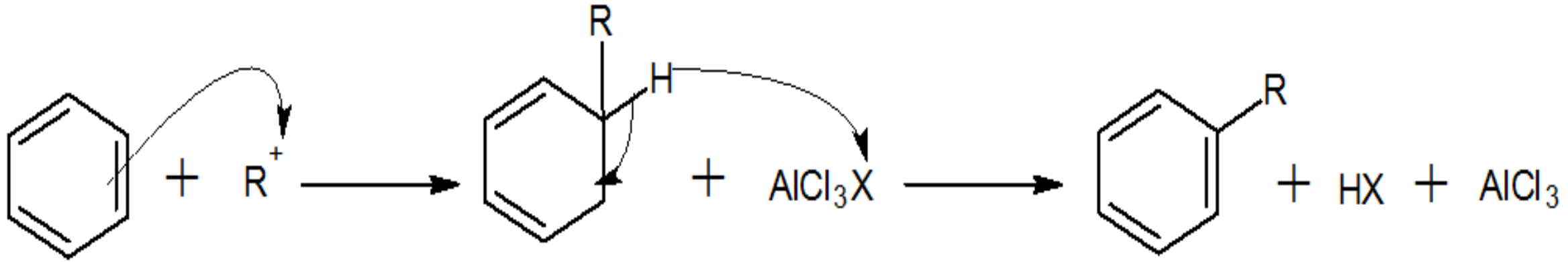
Si par exemple le réactif est un halogénure d'alkyle R-X ou un chlorure d'acyle, on utilise comme catalyseur un acide de Lewis ($AlCl_3$, $AlBr_3$, $FeBr_3$ etc…)



II. Propriétés chimiques

2ème ***étape :*** *attaque de l'électrophile par le benzène*

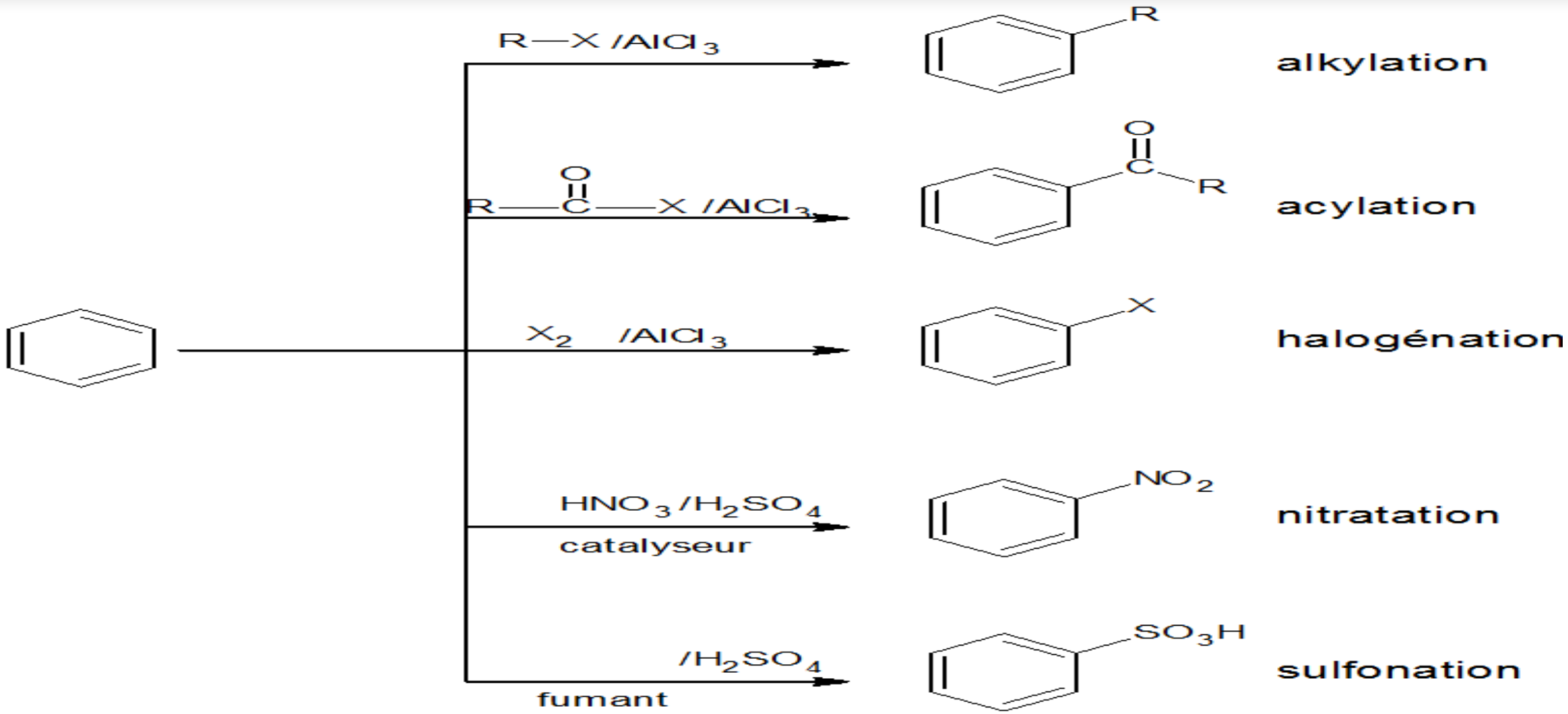
Cette étape est en réalité une addition suivie d'une élimination.



II. Propriétés chimiques

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

II. Propriétés chimiques

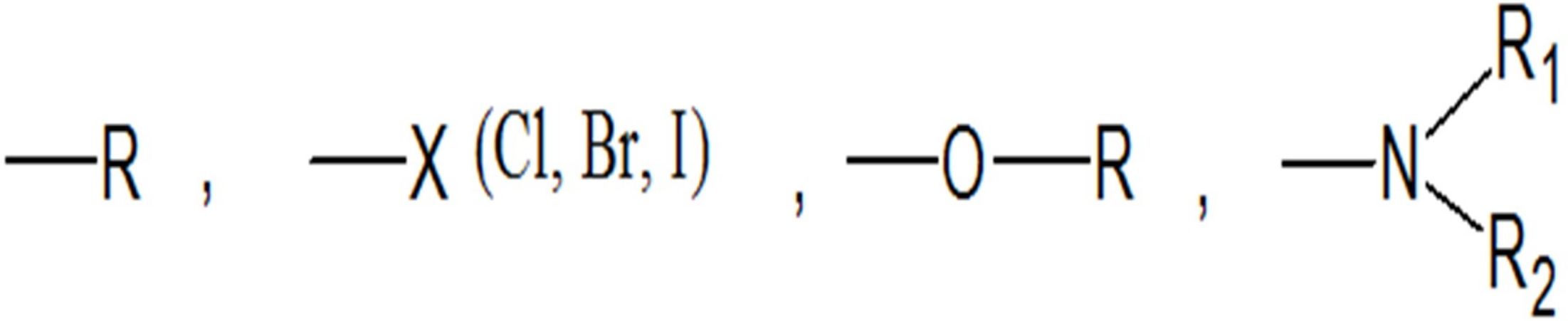


Substitution sur le benzène déjà substitué

- Elle dépend de la nature (attracteur ou donneur) du 1er substituant.
- Si le 1er substituant est donneur (on dit aussi ortho-para-orientateur), une prochaine substitution va se faire en position ortho et en position para.

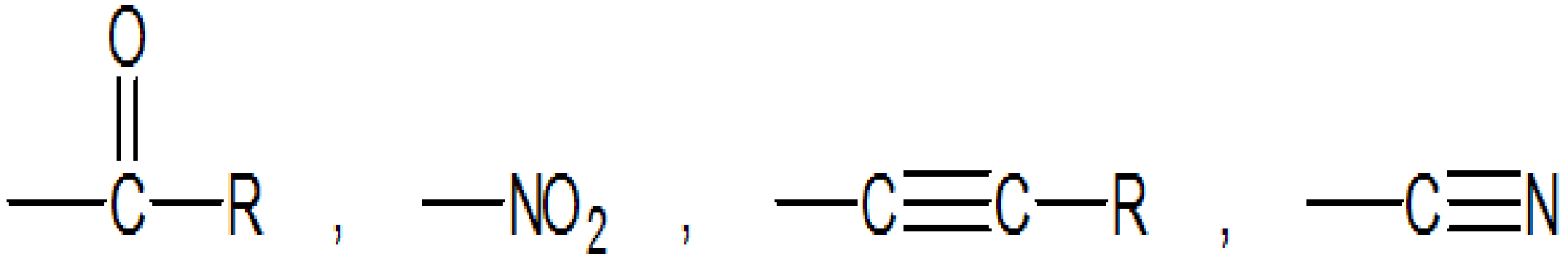
Substitution sur le benzène déjà substitué

- Les substituants donneurs ont été identifiés et regroupés :

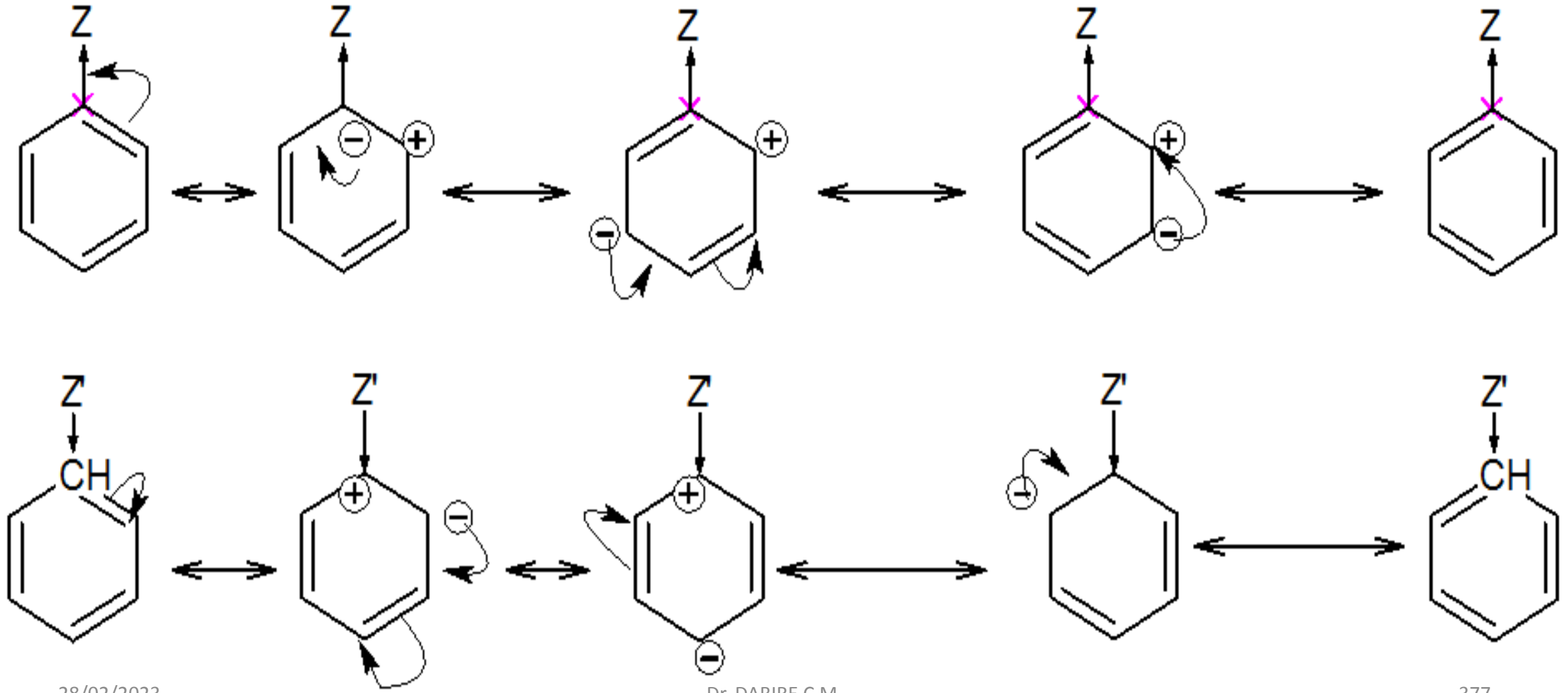


Substitution sur le benzène déjà substitué

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

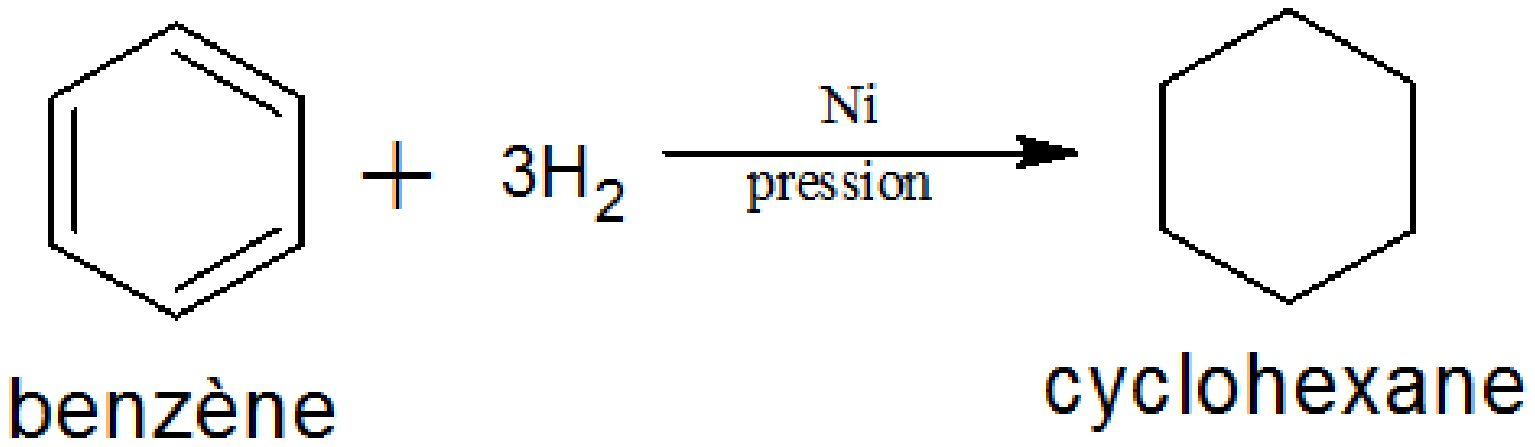


Substitution sur le benzène déjà substitué



Hydrogénation du benzène

- Lorsqu'elle est totale, elle conduit au cyclohexane ;



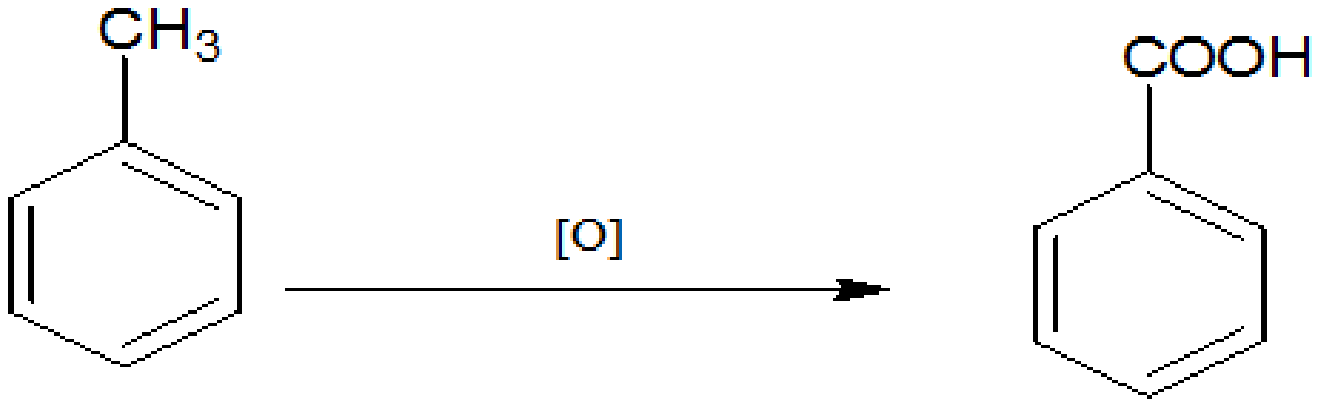
Hydrogénation du benzène

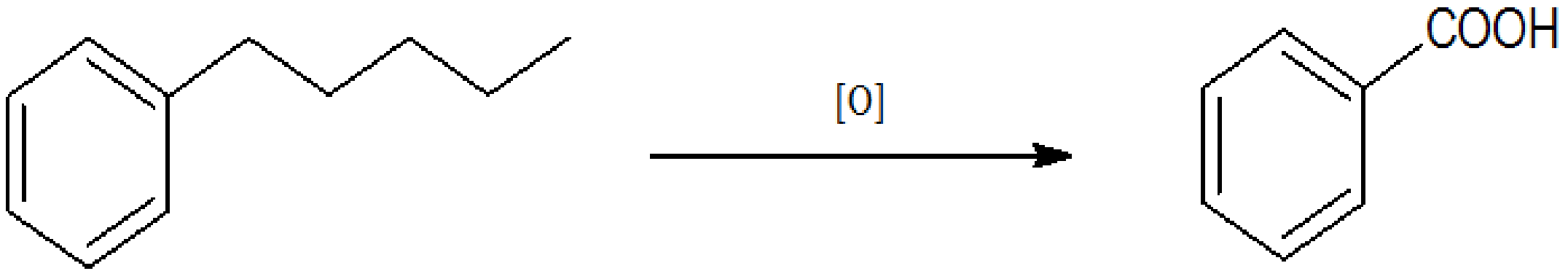
- Il faut travailler sous forte pression pour obtenir des résultats ; à la pression atmosphérique le noyau benzénique est insensible à la réaction d'hydrogénation.

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 1er carbone ; on obtient de l'acide benzoïque.

Oxydation des dérivés benzéniques

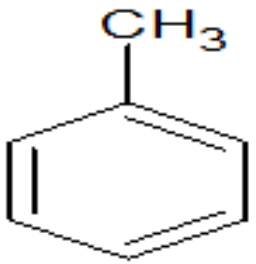




III. Nomenclature des dérivés benzèniques

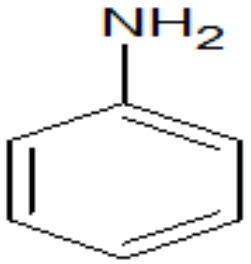
- Le nom systématique du benzène est le *cyclohexa,1,3,5-triène*. Ce nom est complètement ignoré au profit du benzène. Les substituants les plus simples portent généralement des noms triviaux.

III. Nomenclature des dérivés benzèniques

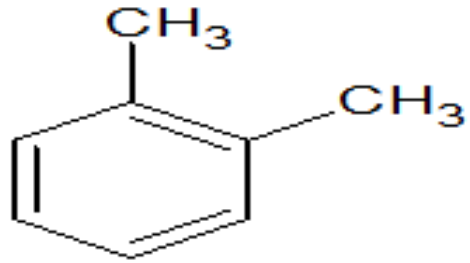


NT: toluène

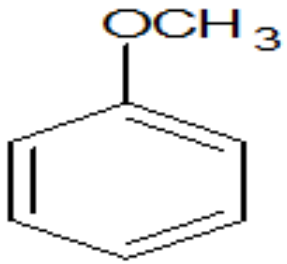
NS:methyl-benzene



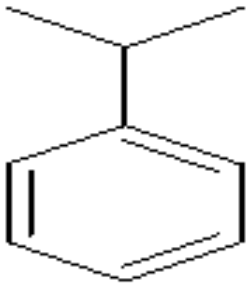
NT:aniline
NS:amino-benzène



NT: oxylène
NS:1,2-dimethylbenzène



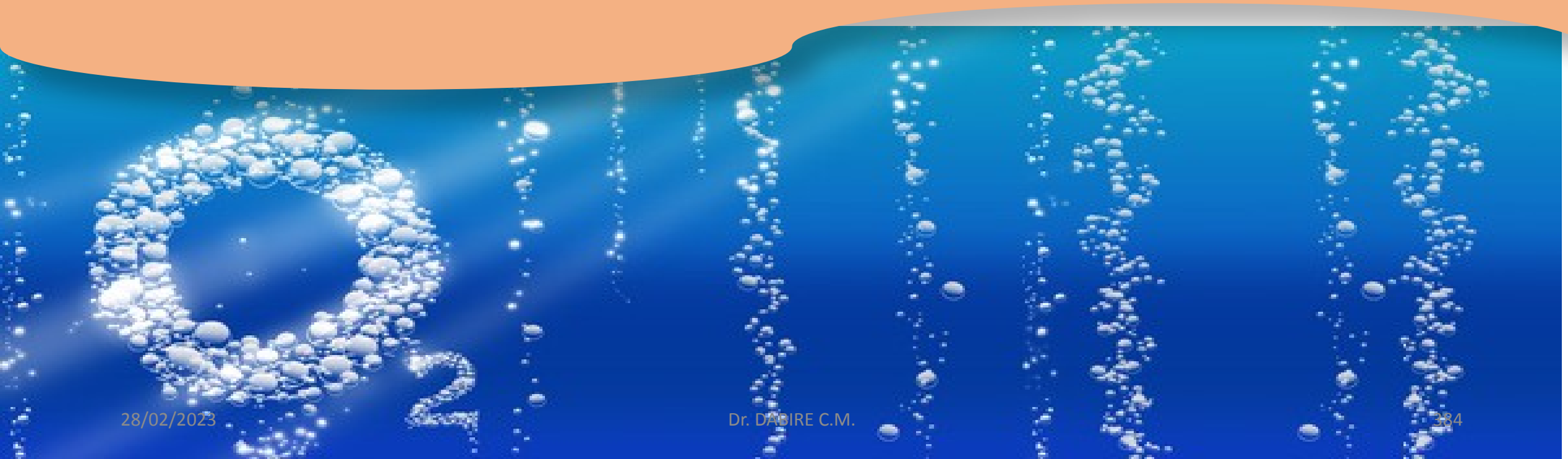
NS:methoxy-benzène
NT: anisole



Ns: isopropylbenzène

NT: cumène

LES COMPOSES OXYGENES



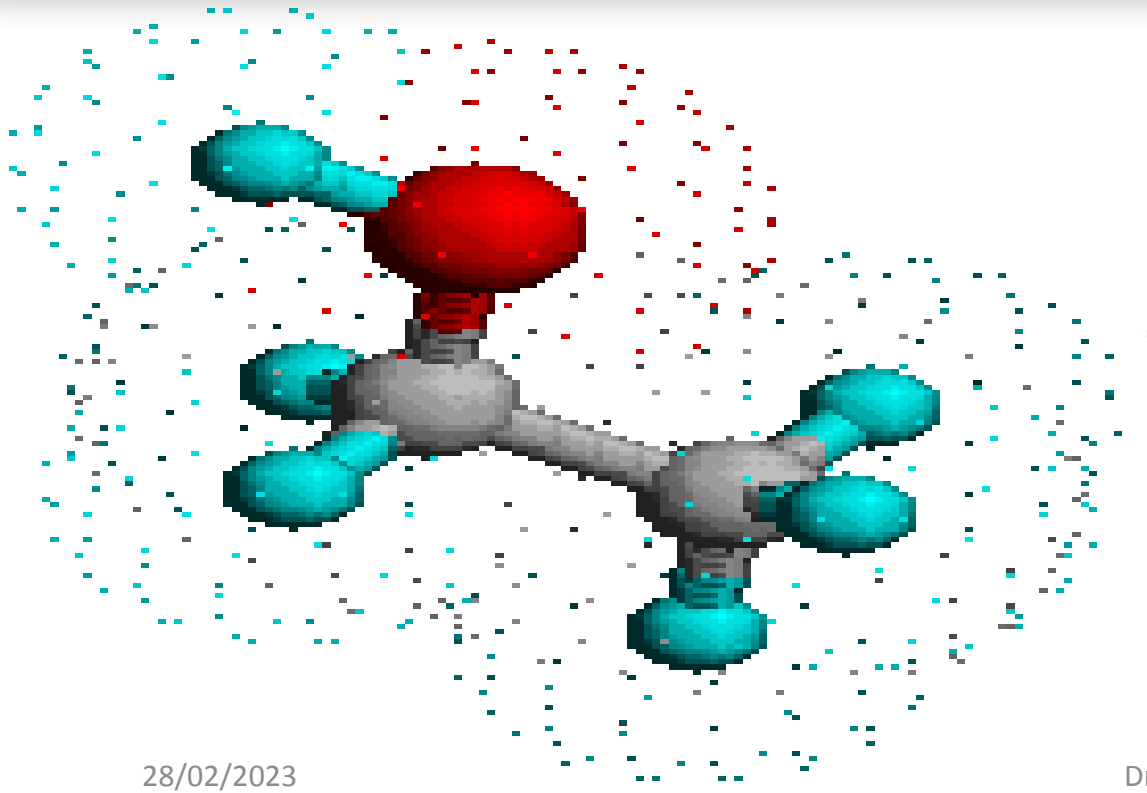
LES COMPOSES OXYGENES

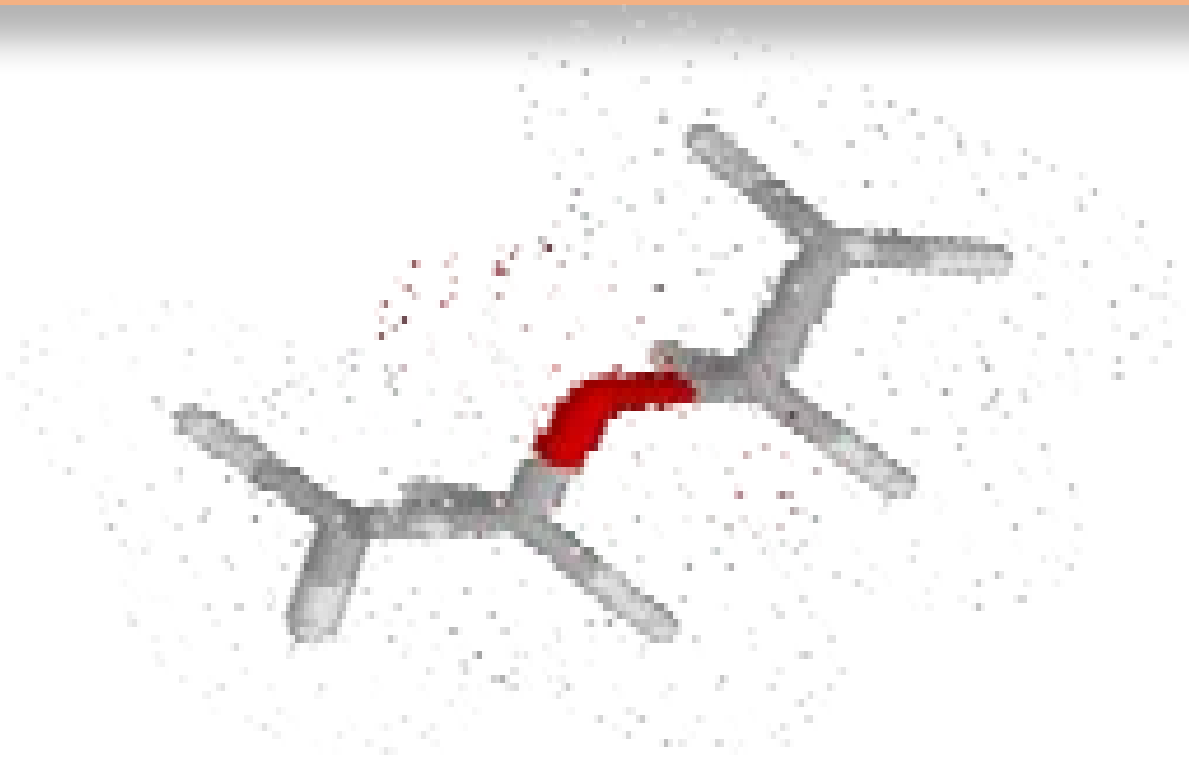
- L'atome d'oxygène contribue à la création d'un certain nombre de fonctions organiques en fonction de son nombre et de son état d'hybridation ; les fonctions oxygénées peuvent être réparties en deux principaux groupes :

- Le 1er groupe est constitué des alcools et des éthers y compris les phénols ;

- Le 2ème groupe est constitué des composés carbonylés.

Chapitre V : LES ALCOOLS ET LES ETHERS





INTRODUCTION

- 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.

INTRODUCTION

- 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 :

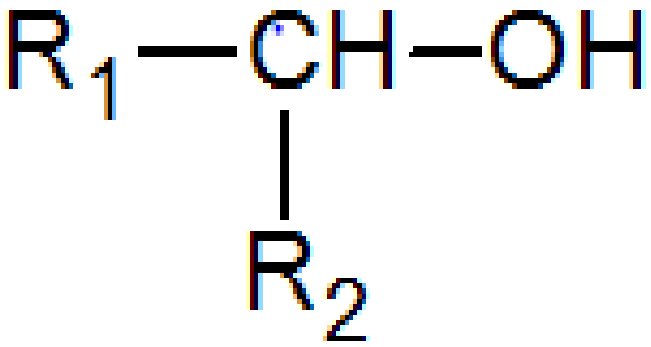
INTRODUCTION

➢ ***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***.

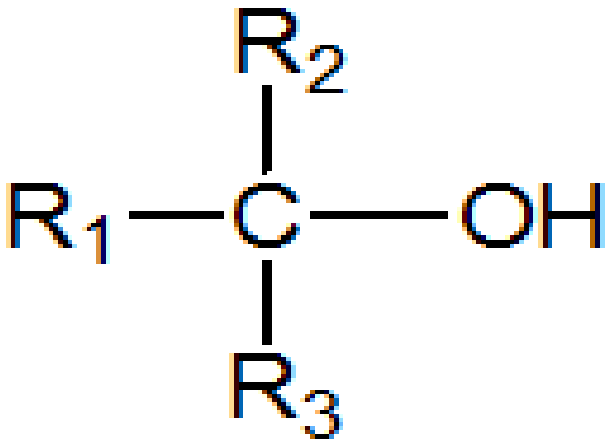
INTRODUCTION

- *Les alcools secondaires* : un alcool est secondaire lorsque son carbone fonctionnel porte un hydrogène. Sa formule générale est :



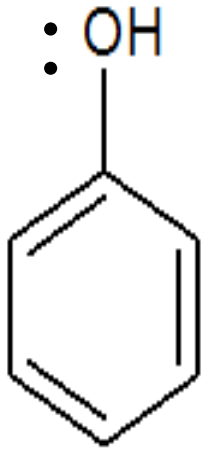
INTRODUCTION

- *Les alcools tertiaires* : un alcool est tertiaire lorsque son carbone fonctionnel ne porte aucun hydrogène. Sa formule générale est :

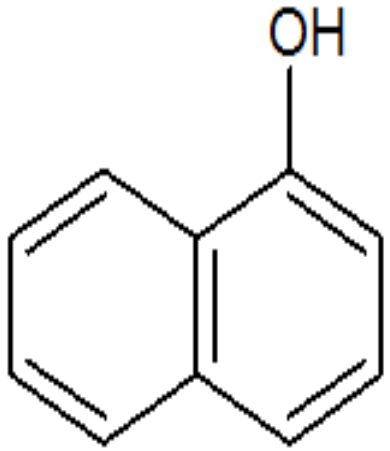


INTRODUCTION

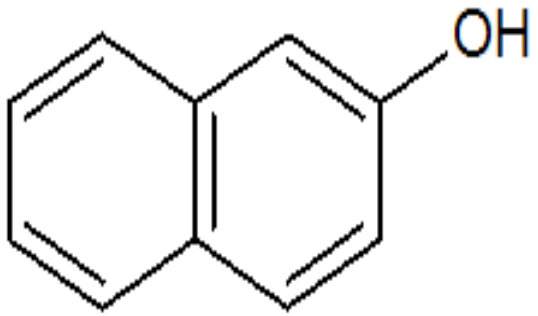
- *Les phénols* quant à eux sont appelés alcools aromatiques ; le groupement OH est directement rattaché à un carbone du noyau benzénique. Ex :



phenol



α-naphthol

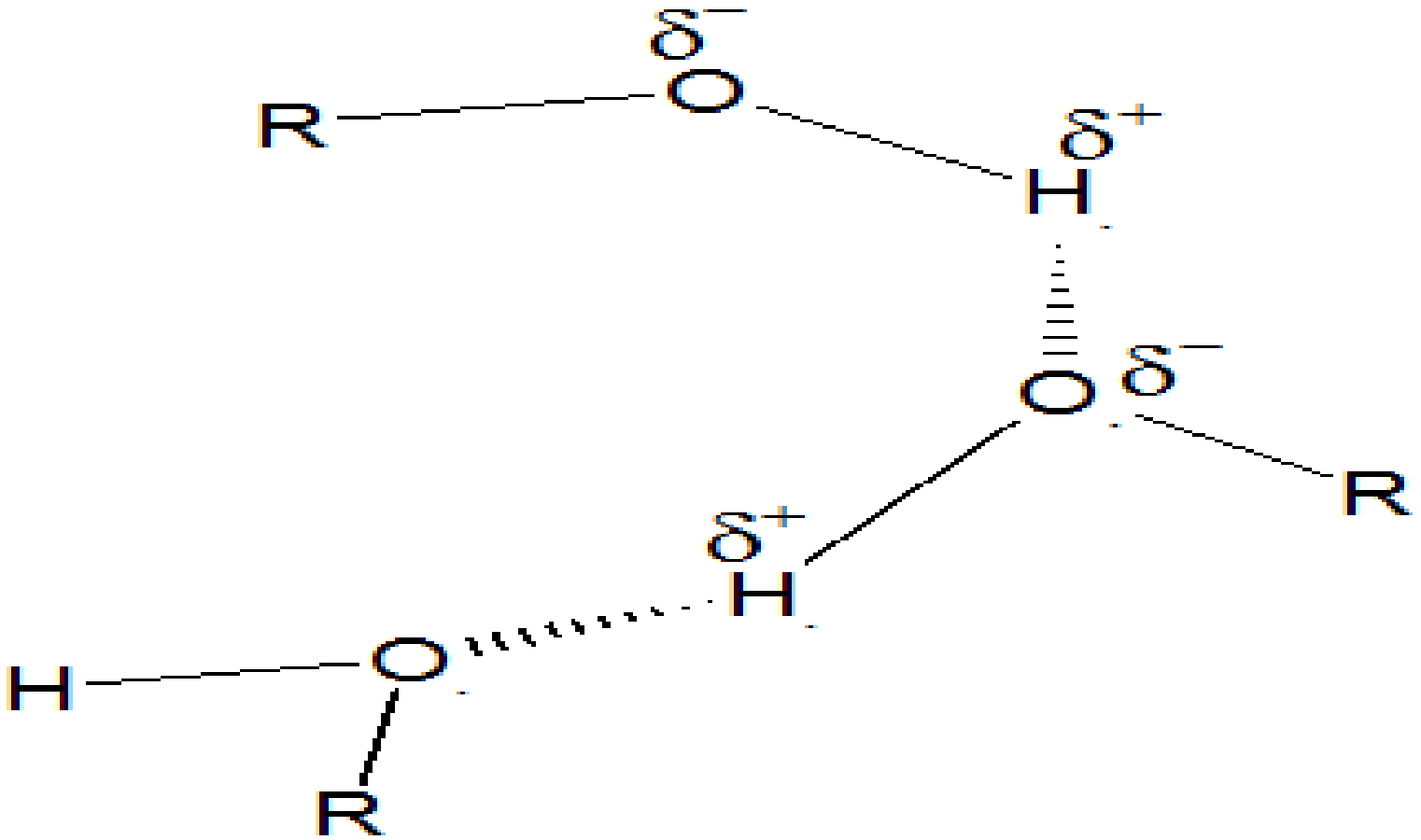


β-naphthol

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*.

I.Propriétés physiques



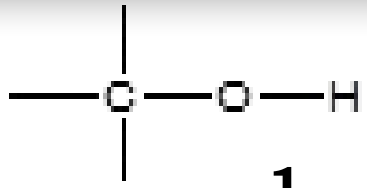
I.Propriétés physiques

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

I.Propriétés physiques

- 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.

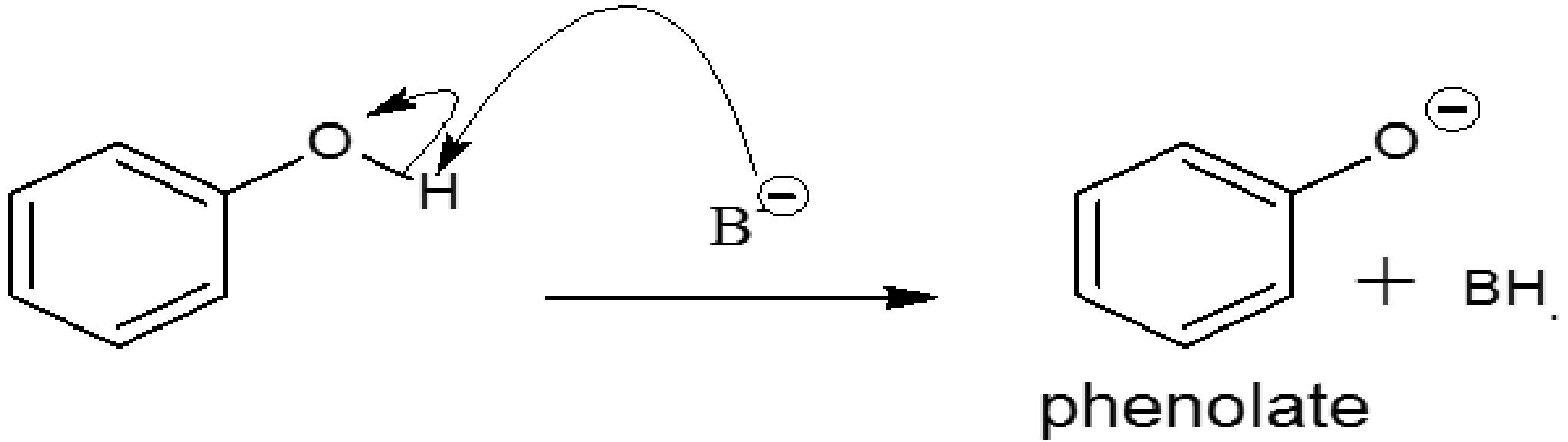
II. Propriétés chimiques

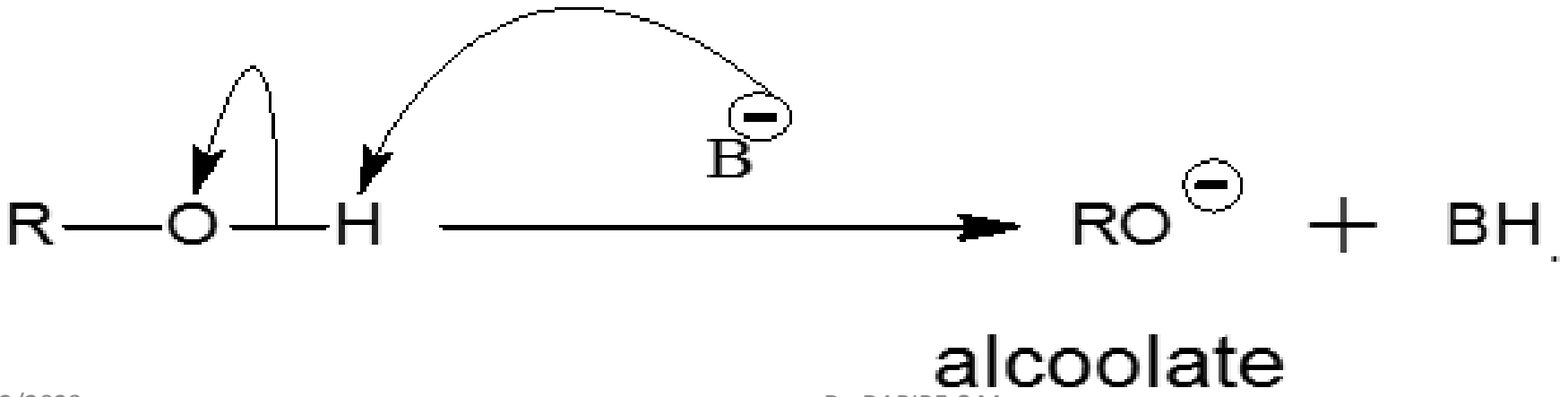
➢ ***Acidité :***  le groupement OH est rattaché au carbone sp^3 des alcools et du carbone sp^2 des phénols. pour les alcools la liaison OH est polarisée de telle sorte que le proton H est acide. Pour le phénol il existe une conjugaison entre les électrons p de l'oxygène et les électrons π du noyau ; cela transforme le groupement hydroxyle en donneur d'électrons dans les phénols.

II. Propriétés chimiques

- 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

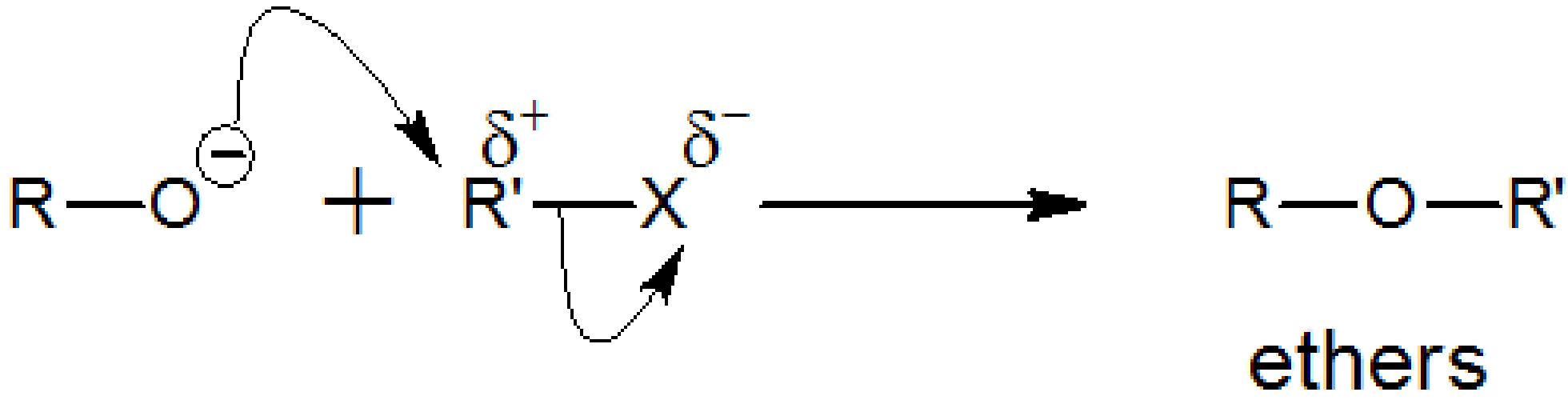
II. Propriétés chimiques





II. Propriétés chimiques

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



II. Propriétés chimiques

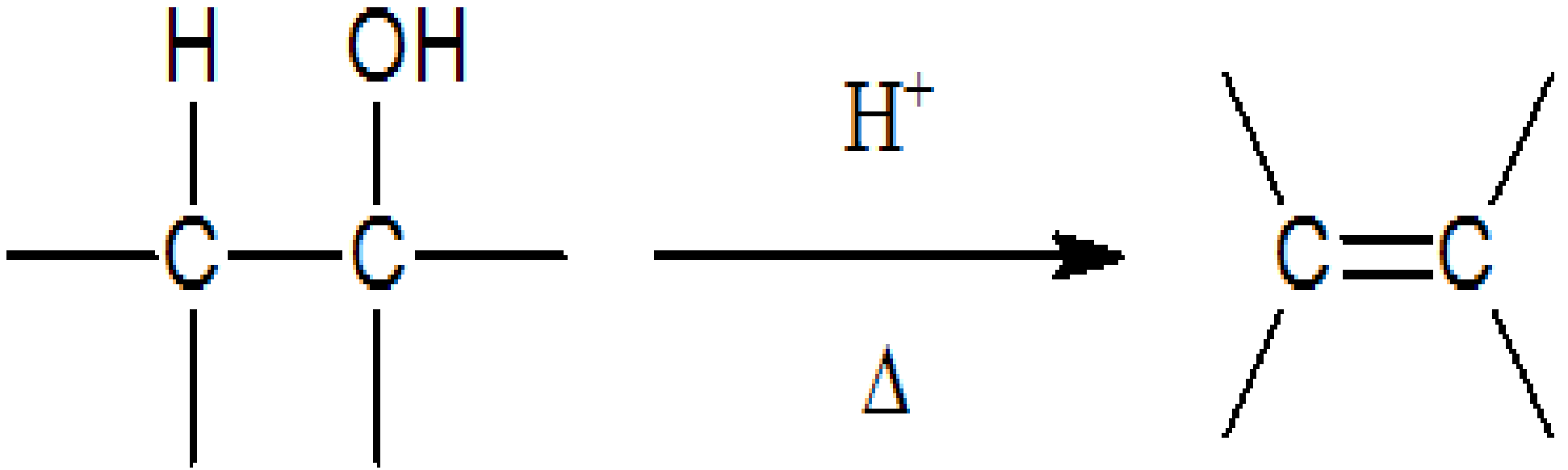
- ***Oxydation :*** les oxydants classiques oxydent facilement les alcools primaires en composés carbonylés ; les alcools primaires sont d'abord transformer en aldéhyde puis en acide carboxylique ;

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

II. Propriétés chimiques

➢ ***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.

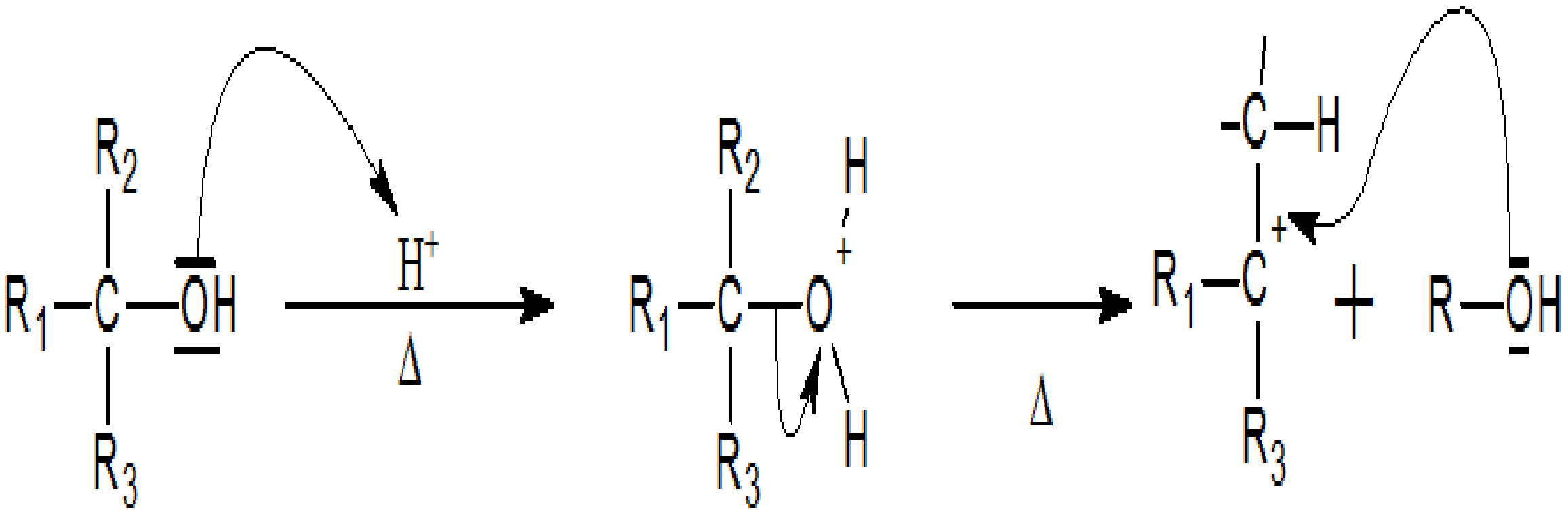
II. Propriétés chimiques



II. Propriétés chimiques

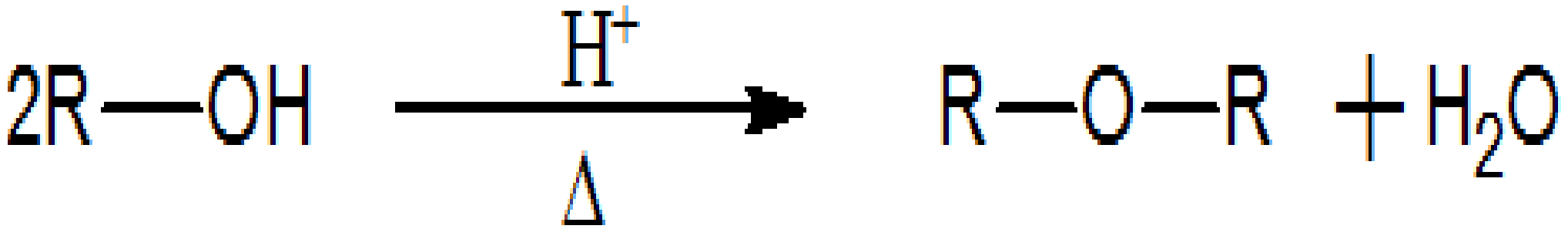
- Le mécanisme de cette réaction fait apparaitre un carbocation, par conséquent elle est favorisée par toute situation permettent d'obtenir un C^+ stable ; c'est pourquoi les alcools tertiaires réagissent plus vite que les alcools secondaire lesquels réagissent plus vite que les alcools primaires.

II. Propriétés chimiques



II. Propriétés chimiques

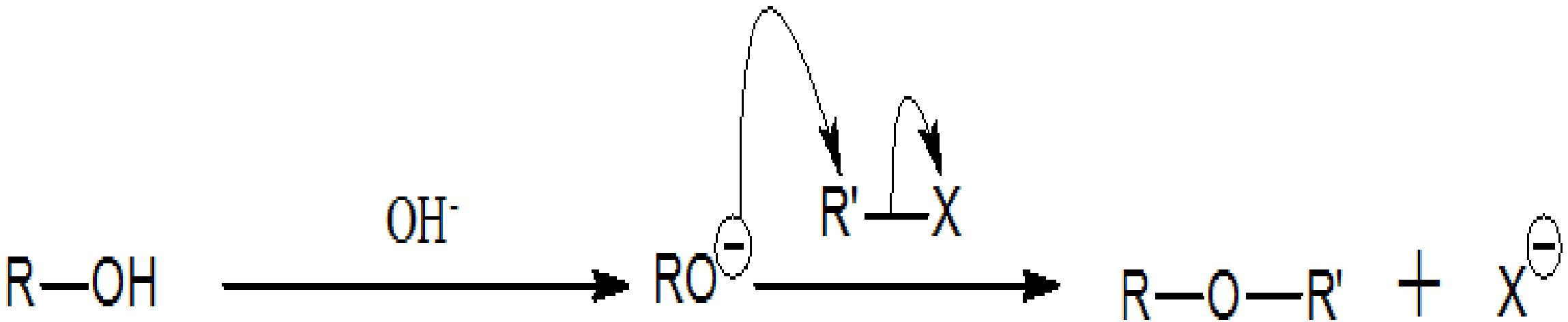
- La déshydratation des alcools permet aussi d'obtenir des éthers ; l'équation bilan globale de cette réaction :



II. Propriétés chimiques

- 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.

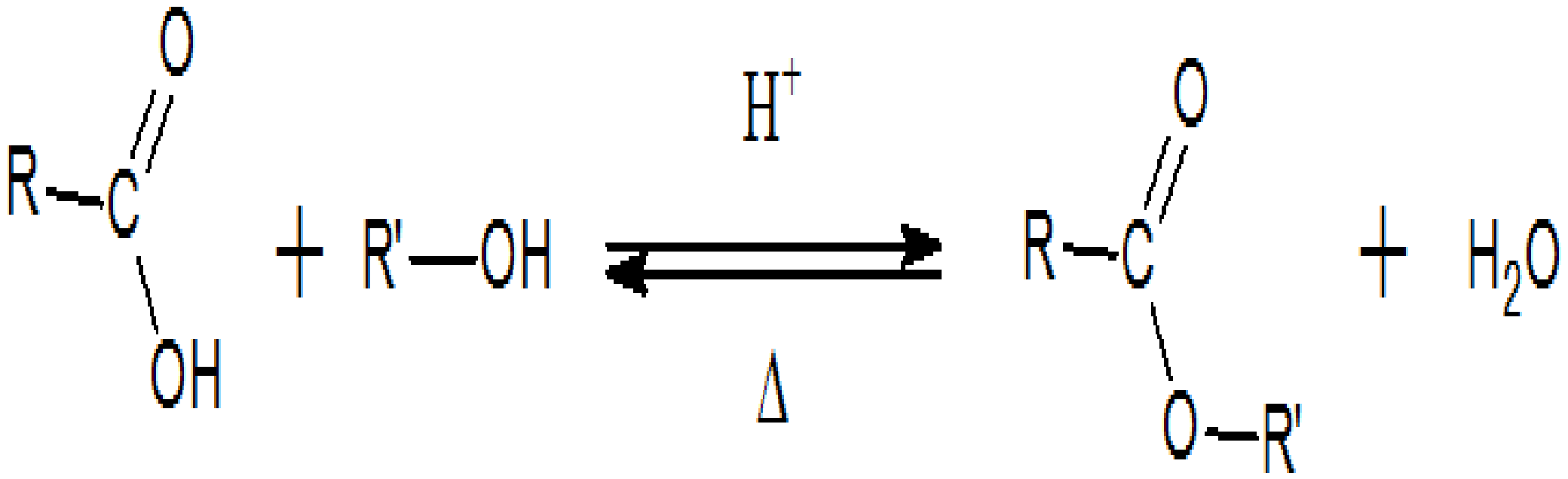
II. Propriétés chimiques



II. Propriétés chimiques

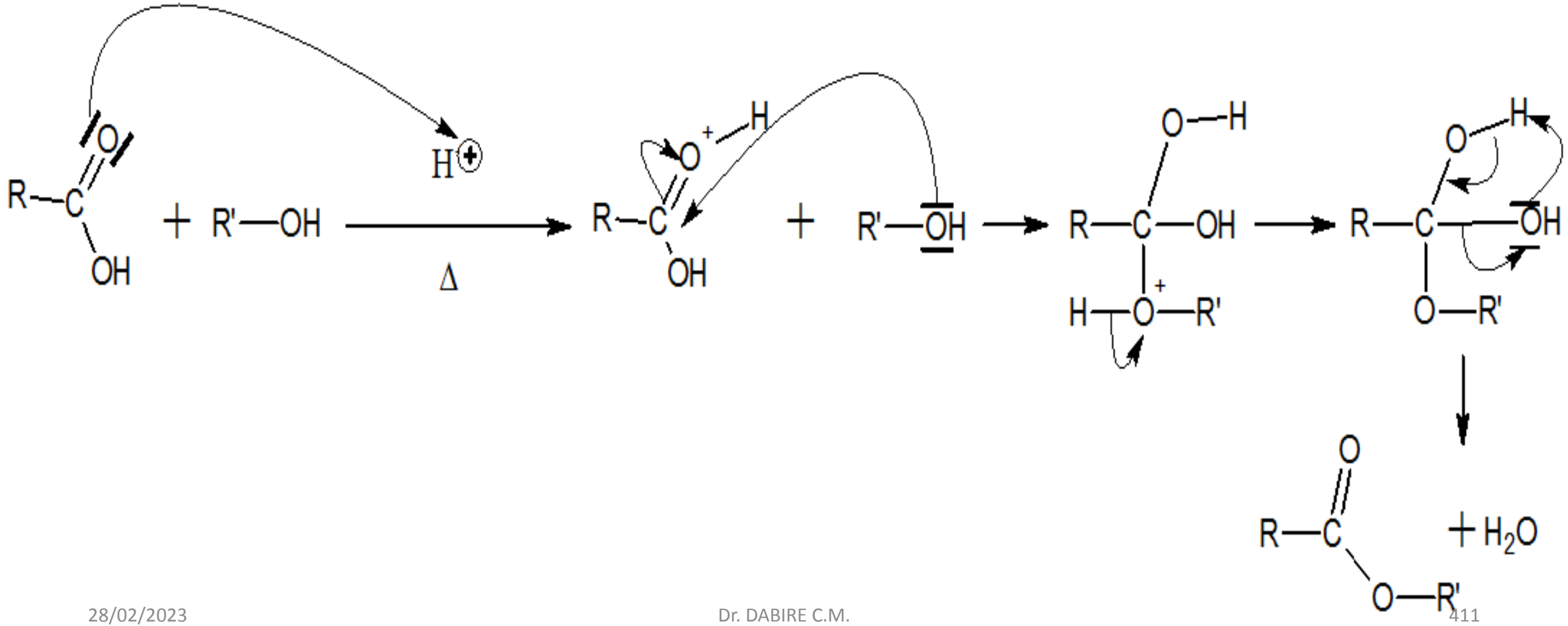
➢ ***Estérification :*** les alcools de toutes classes réagissent avec les acides carboxyliques pour donner de l'ester et de l'eau ; la réaction est catalysée par un acide minérale et a lieu à une température élevée ; l'équation bilan globale de la réaction s'écrit :

II. Propriétés chimiques



II. Propriétés chimiques

- Mécanisme



II. Propriétés chimiques

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

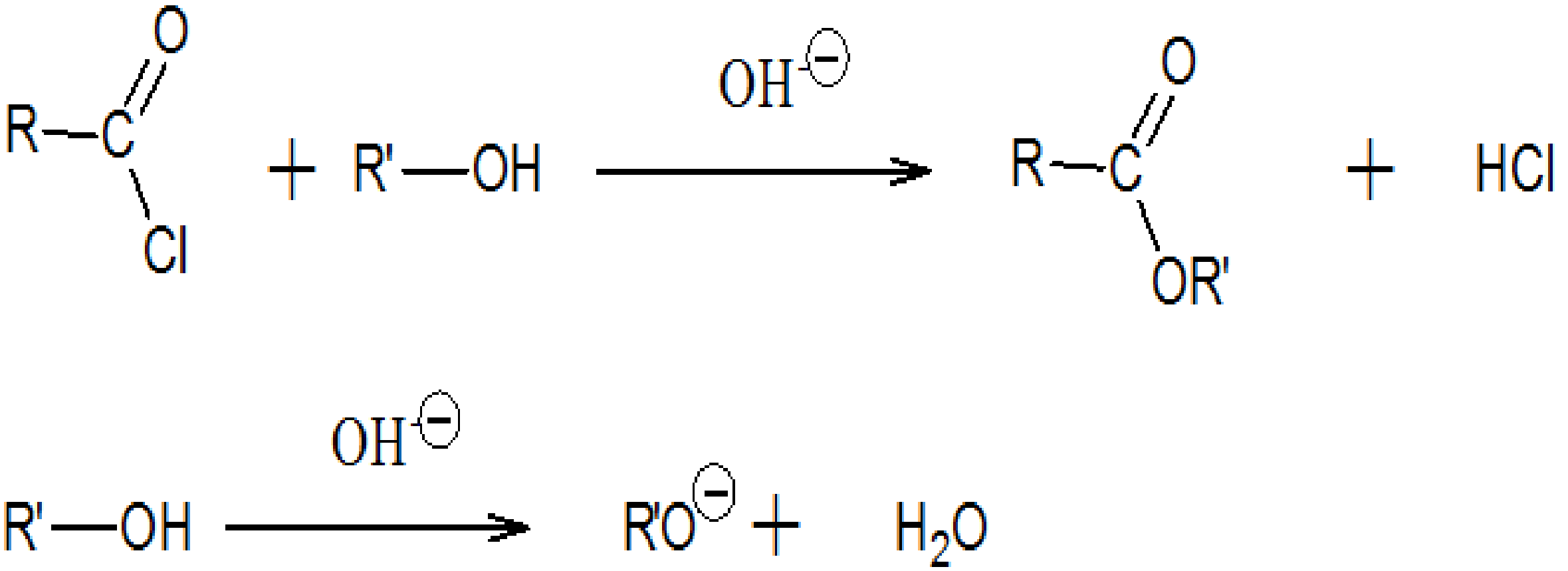
II. Propriétés chimiques

- 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.

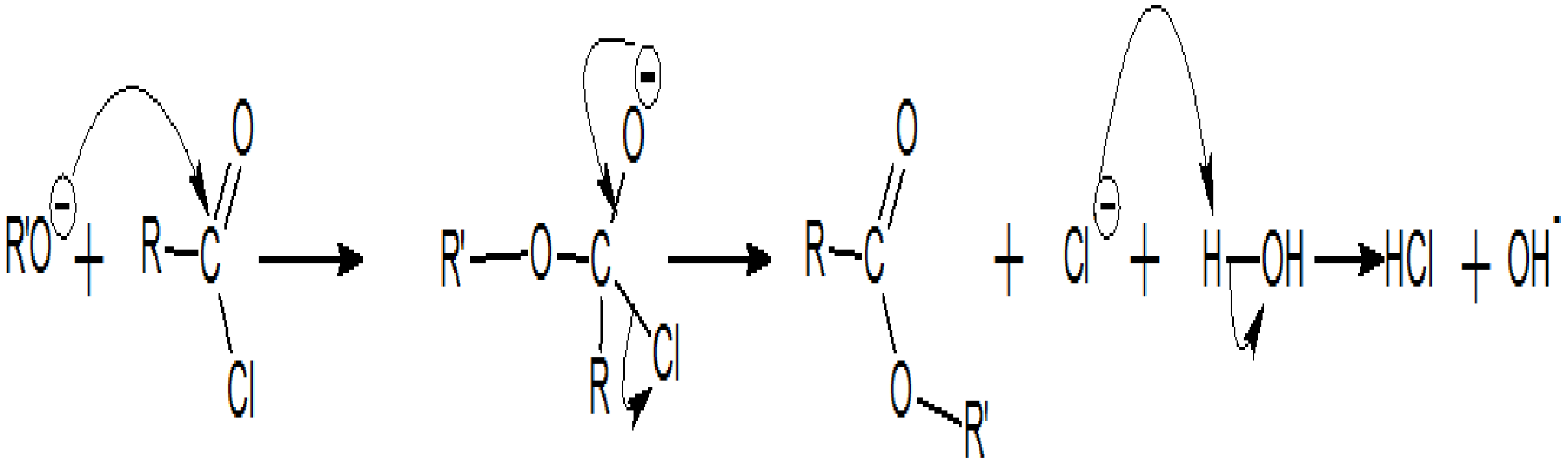
II. Propriétés chimiques

- 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.

II. Propriétés chimiques



II. Propriétés chimiques



II. Propriétés chimiques

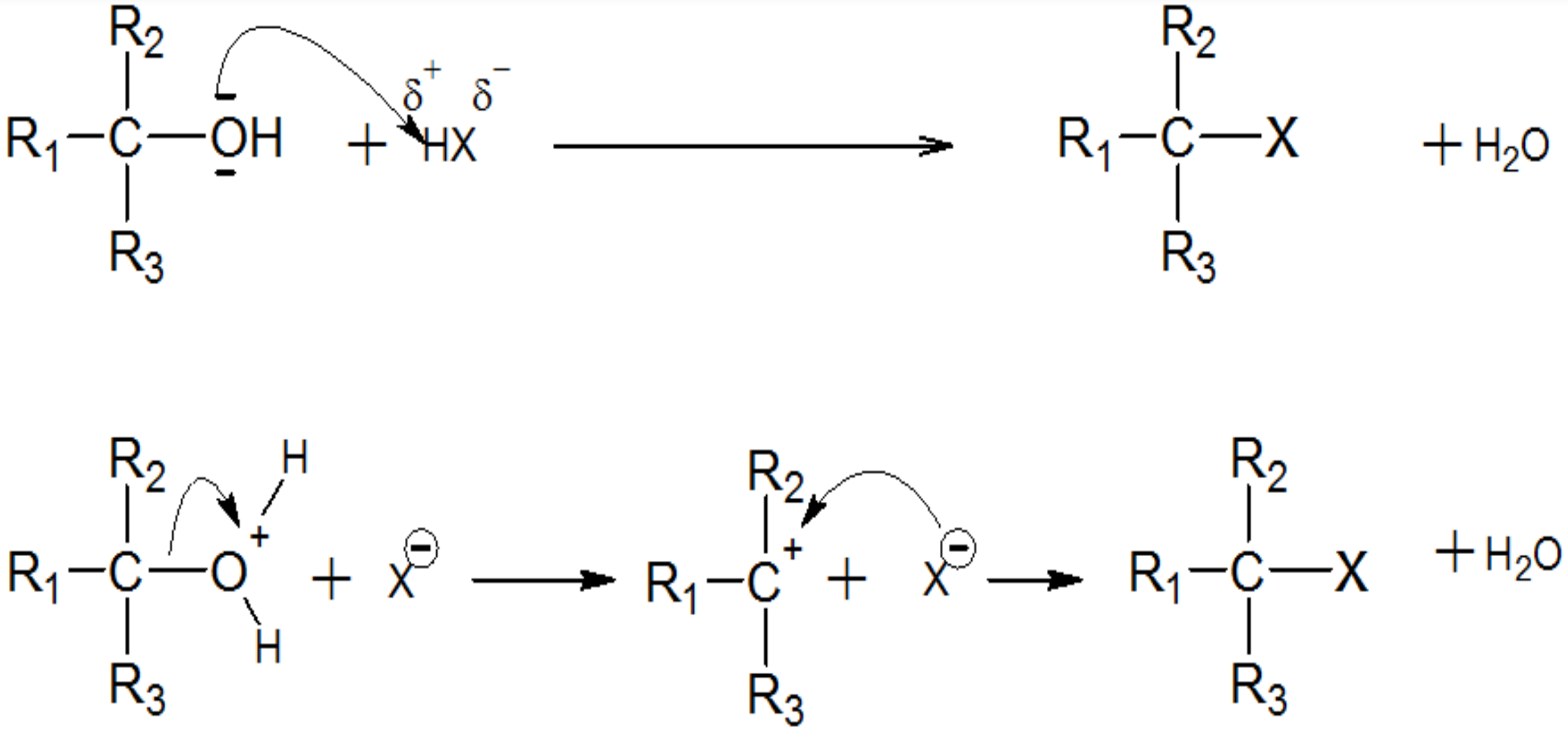
❑ *Préparation des halogénures d'alkyles à partir des alcools :*

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

II. Propriétés chimiques

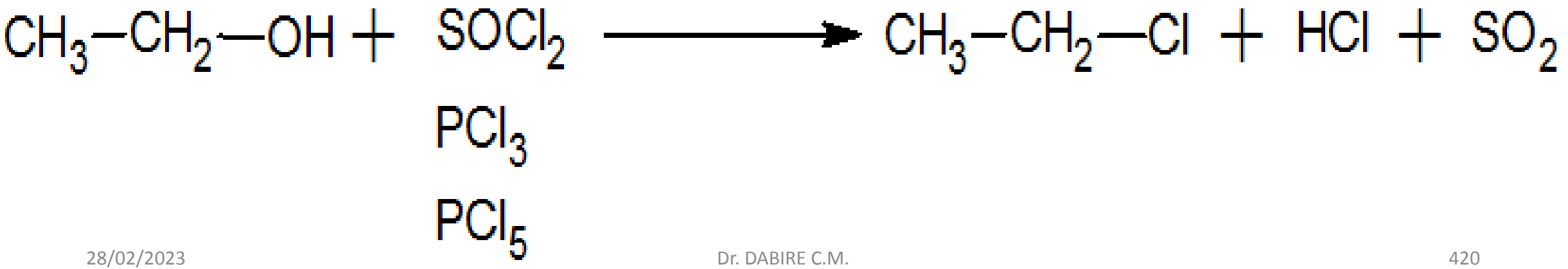
- ***pour les alcools tertiaires***, il suffit de les faire réagir sur des acides halogéniques H-X. on obtient directement l'halogénure déshydraté avec un bon rendement.

II. Propriétés chimiques



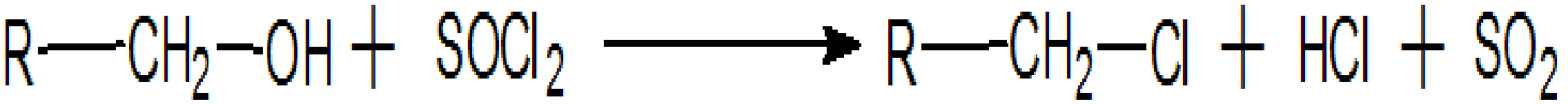
II. Propriétés chimiques

les alcools primaires et secondaires nécessitent d'autres méthodes. Les réactifs appropriés sont les halogénures de thionyle SOX_2 et les halogénures de phosphore PX_3 et PX_5.



II. Propriétés chimiques

- Le chlorure de thionyle $SOCl_2$ est un réactif le moins couteux et le plus efficace.



II. Propriétés chimiques

➢ *Propriétés chimiques des phénols*

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

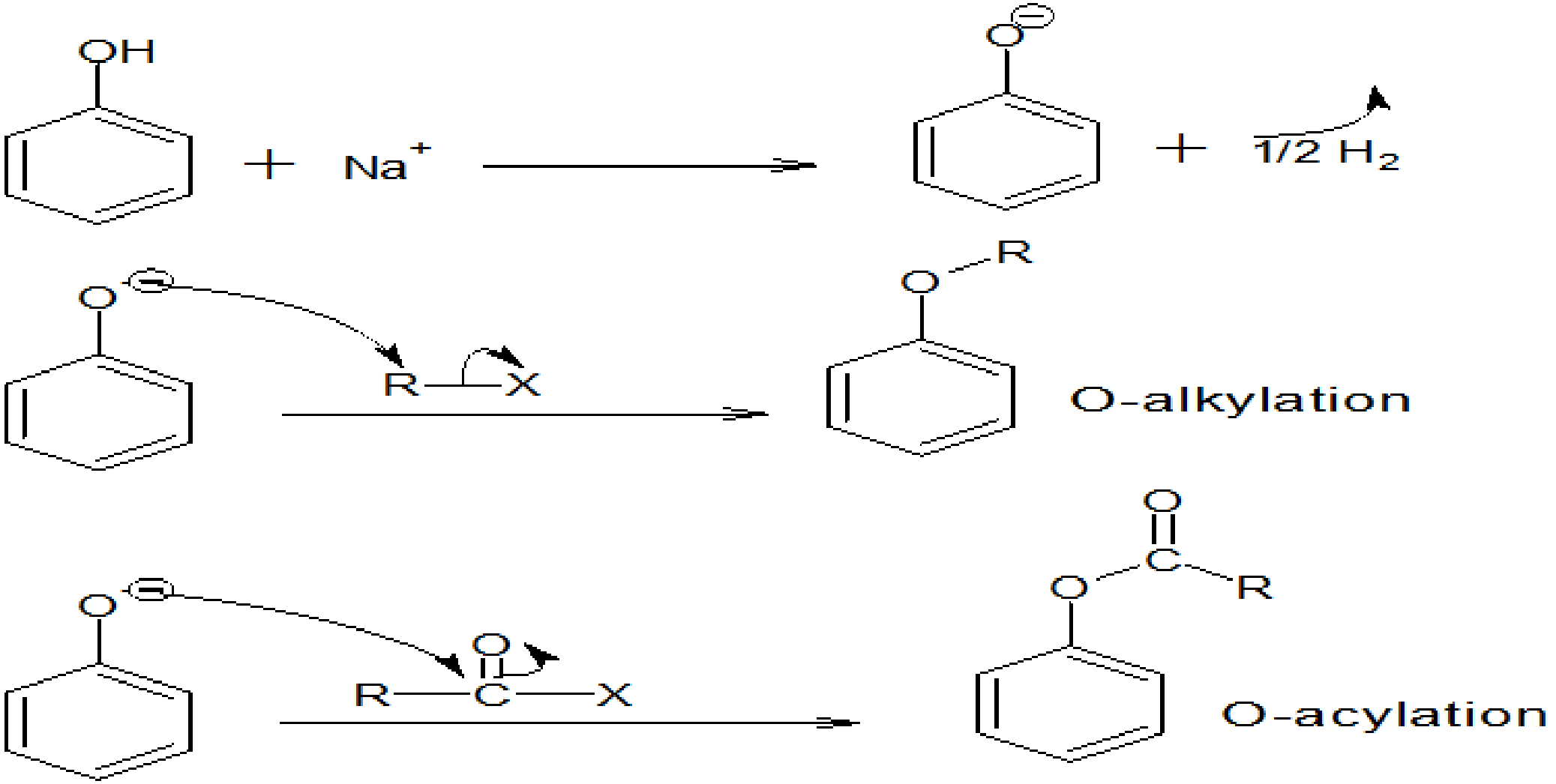
II. Propriétés chimiques

- 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*.

II. Propriétés chimiques

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

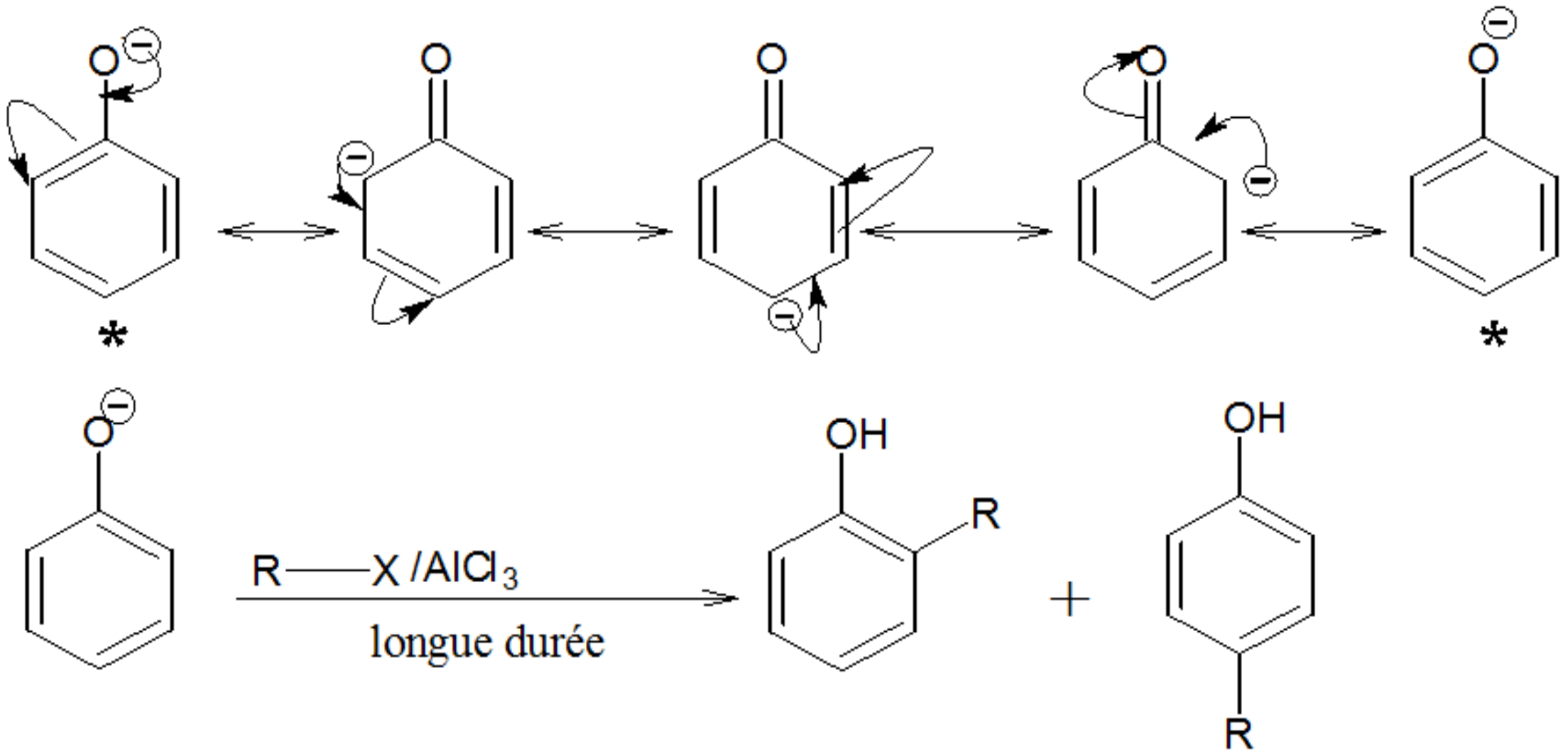
II. Propriétés chimiques



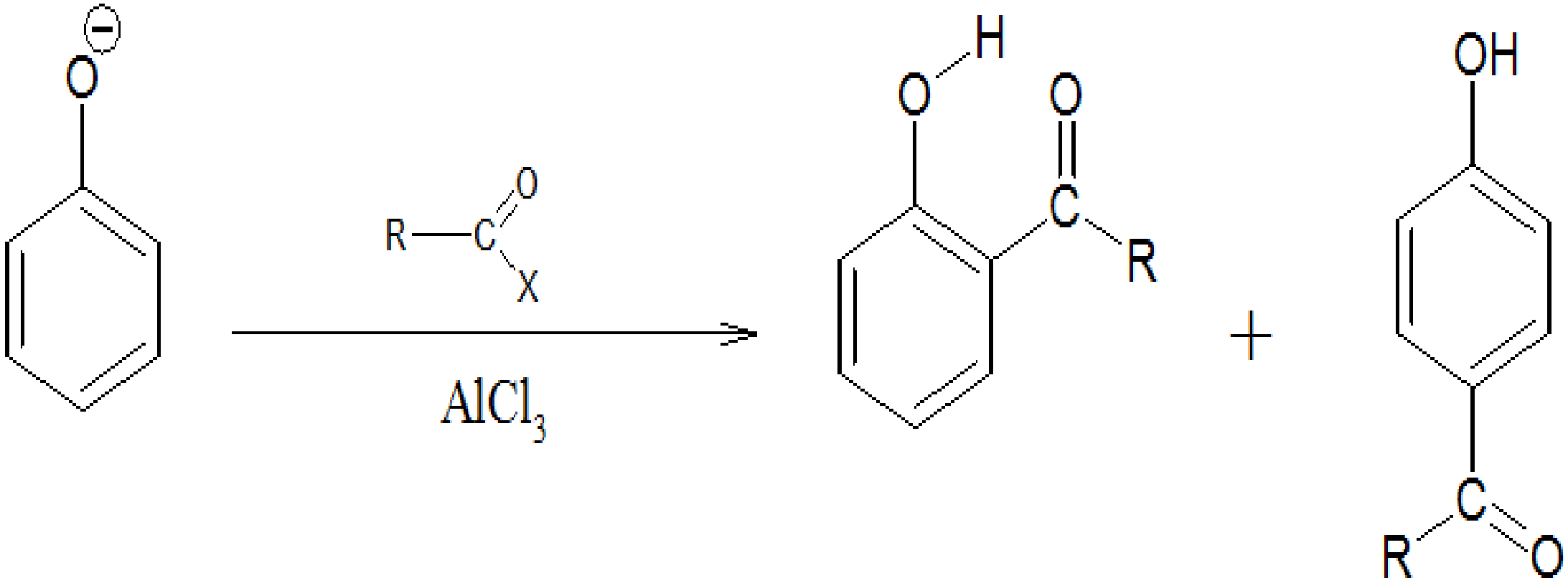
II. Propriétés chimiques

- 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).

II. Propriétés chimiques



II. Propriétés chimiques



III. 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 : $\boldsymbol{CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH}$ **:** *éthanol.* $\boldsymbol{CH_3\text{-}OH}$ **:** *méthanol.* $\boldsymbol{CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH}$: *propanol.*

III. Nomenclature des alcools et des phénols

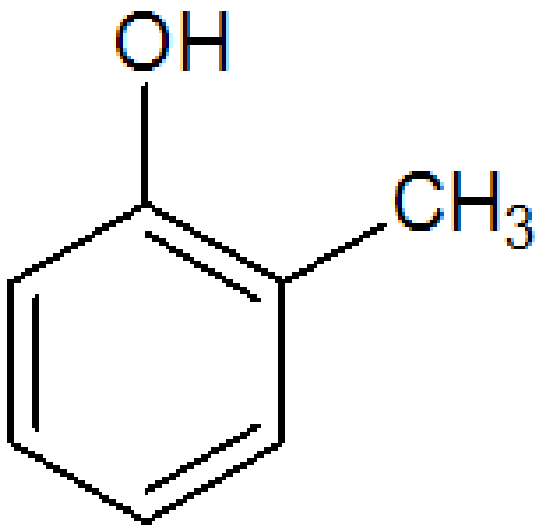
- On peut également nommer les alcools en faisant précéder au nom alcool le nom du radical complété par la terminaison “ique”. Ex :

CH_3-OH : *Alcool méthylique.* ***CH_3-CH_2-OH*** *: alcool éthylique.*

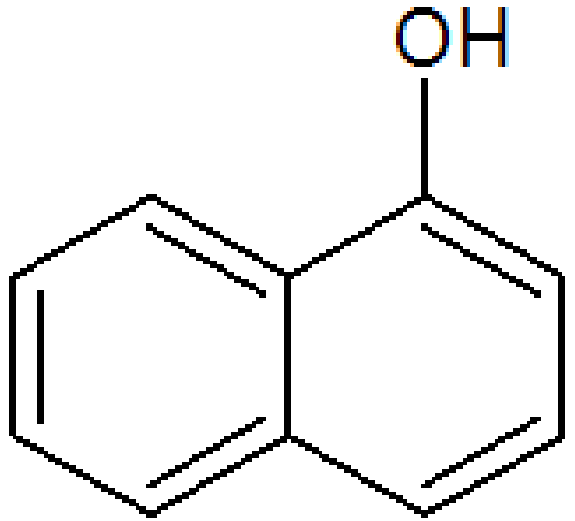
CH_3-CH_2-CH_2-OH *: alcool n-propylique.*

III. Nomenclature des alcools et des phénols

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

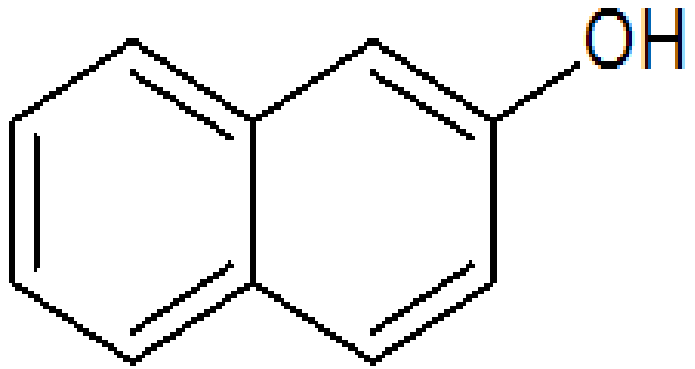


O-crésol

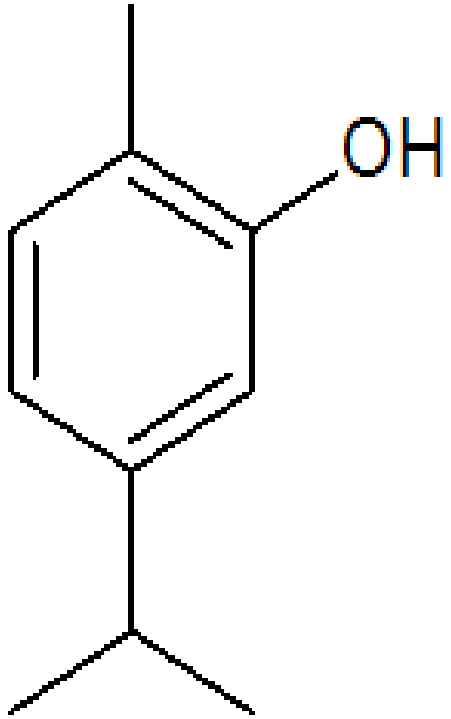


α-naphtol

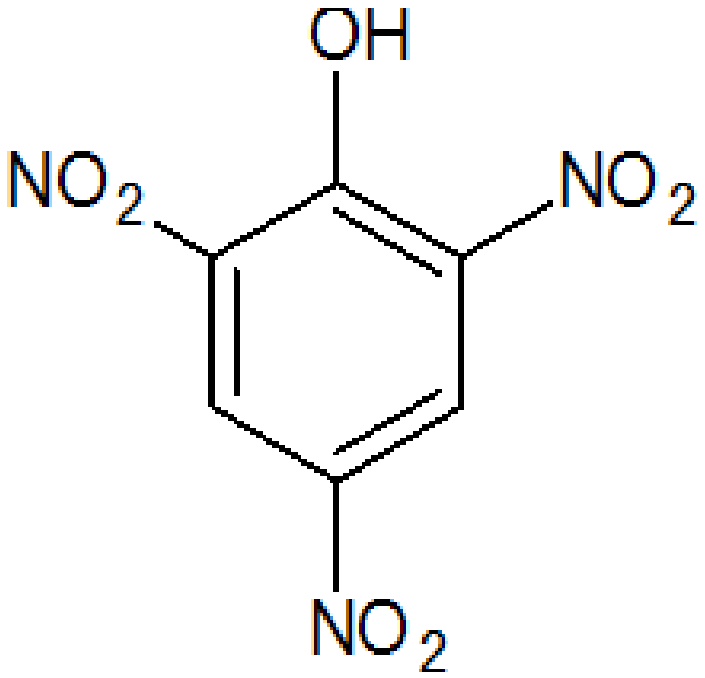
III. Nomenclature des alcools et des phénols



β–naphtol

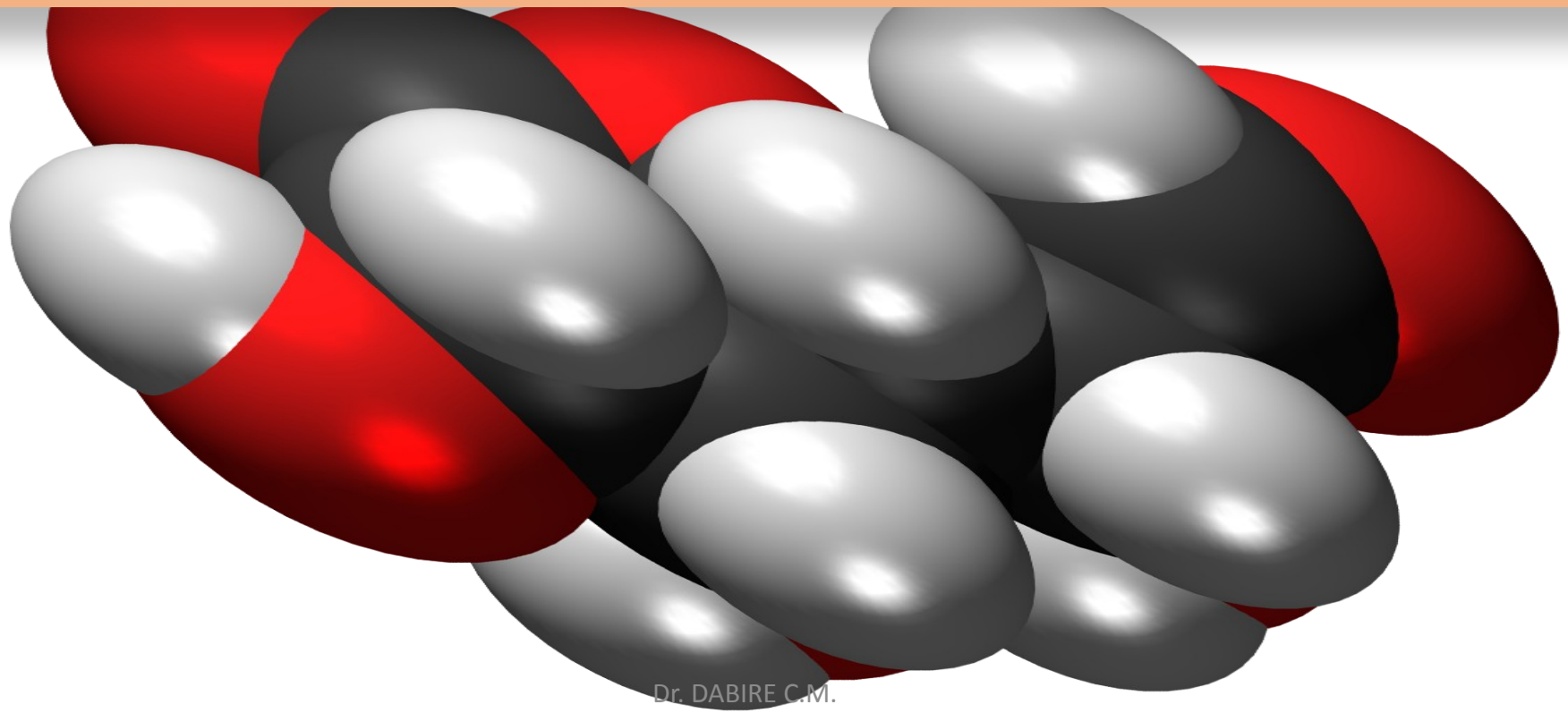


thymol



acide picrique

Chapitre VI : **LES COMPOSES CARBONYLES**



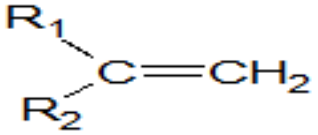
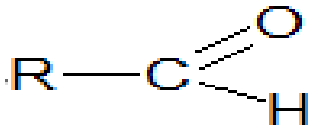
Introduction

- Les composés carbonylés comportent tous dans leur structure le groupe carbonyle C=O. Ce sont donc des composés oxygénés. Ils sont répandus dans la nature, particulièrement sous leur forme cétone, aldéhyde, ester ou acide.

Introduction

- Ce sont des composés relativement polaires. On les étudie en deux sous-groupes :
  - Aldéhydes et cétones ;
  - Acide carboxylique et dérivés.

I. LES ALDEHYDES ET LES CETONES

- Du point de vue structurel les A et les C peuvent être représentés par  où R_1 et R_2=H ou alkyle ou aryle. La fonction aldéhyde est représentée par une structure ayant au moins un hydrogène sur le groupe carbonyle ( ou R-CHO).

I. LES ALDEHYDES ET LES CETONES

- La fonction cétone au contraire ne dispose d'aucun hydrogène lié au carbonyle, R_1 et R_2 sont des groupements alkyles ou aryles.

I. LES ALDEHYDES ET LES CETONES

1.Propriétés physiques

Les aldéhydes et les cétones de petit poids moléculaire se dissolvent dans l'eau. Tous sont solubles dans les solvants organiques. Ils sont moins denses que les alcools et dans le cas où ils sont insolubles dans l'eau, ils surnagent. Les points d'ébullition augmentent avec les poids moléculaires.

I. LES ALDEHYDES ET LES CETONES

2. Préparation des aldéhydes et des cétones

Les alcools primaires et secondaires sont les substrats de choix dans la préparation des composés carbonylés. Pour obtenir les aldéhydes il faut nécessairement un alcool primaire. Par oxydation ménagé, les alcools primaires conduisent aux aldéhydes. Si l'on poursuit l'oxydation, on arrive aux acides carboxyliques.

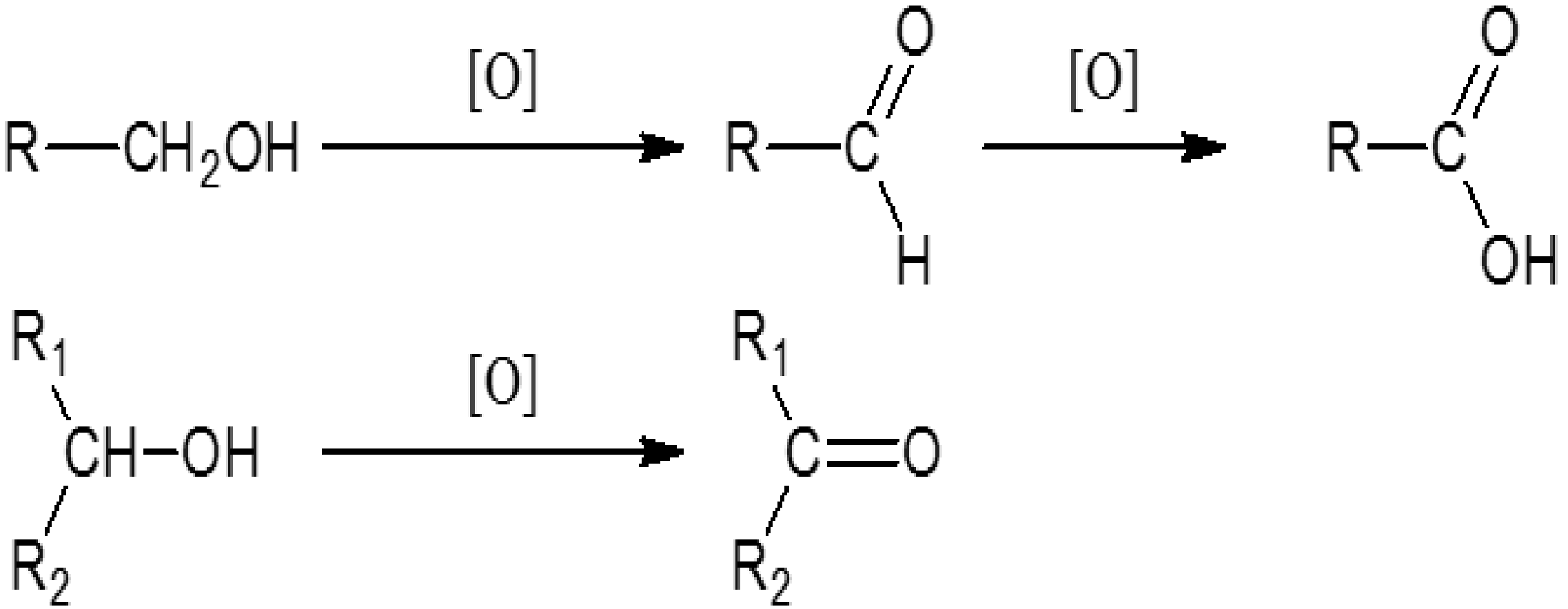
I. LES ALDEHYDES ET LES CETONES

- Les alcools secondaires ne s'oxydent qu'en cétones. Quant aux alcools tertiaires, ils restent insensibles à l'oxydation. Des réactifs utilisables dans ces oxydations sont les solutions acides de chromate ($Cr_2O_7(K_2)$), CrO_3/H_2SO_4.

I. LES ALDEHYDES ET LES CETONES

- Ces réactifs portent souvent les noms des chimistes qui s'en sont servi.
  - ✓Les réactifs de Collins = CrO_3/Pg.
  - ✓Le réactif de Jones $Cr_2O_7NO_2$/Acétone.

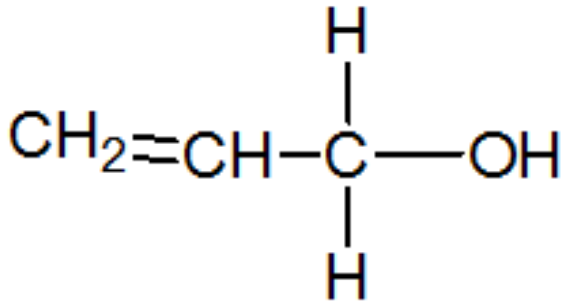
I. LES ALDEHYDES ET LES CETONES



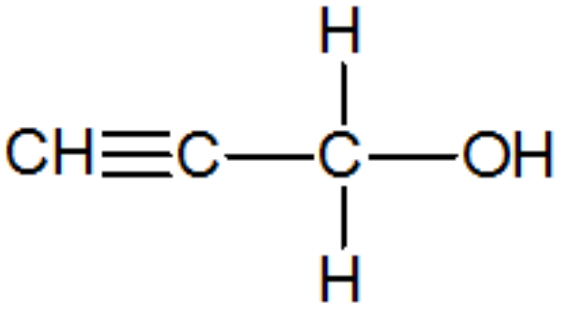
I. LES ALDEHYDES ET LES CETONES

- Les alcools allyliques, les alcools propargiliques, benzéniques s'oxydent plus facilement que les autres alcools aliphatiques.

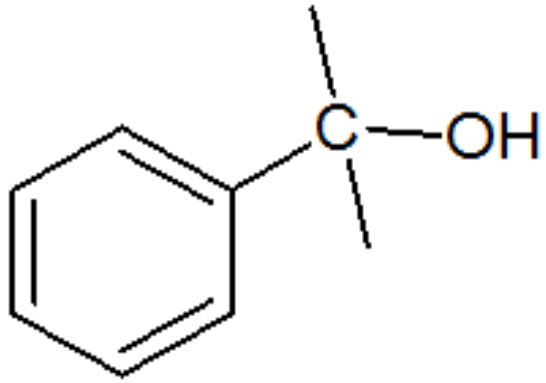
I. LES ALDEHYDES ET LES CETONES



allylique ⟶ CH.═══CH–C.═══O



propargilique ⟶ HC≡C—C'═O



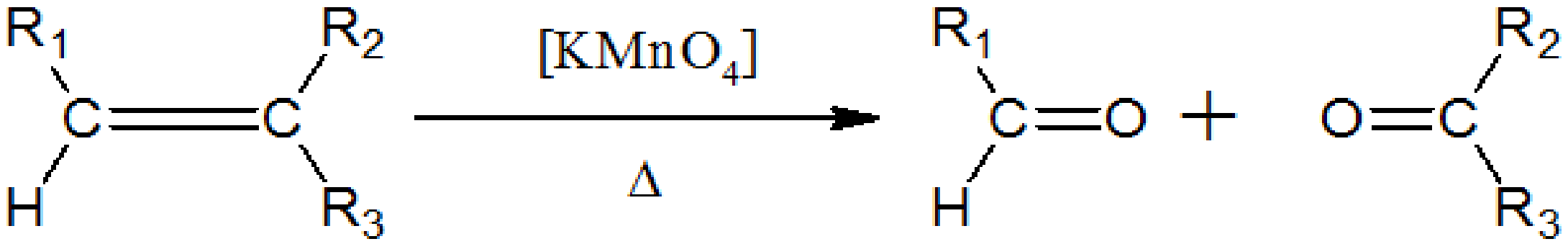
I. LES ALDEHYDES ET LES CETONES

- L'oxydation de tels composés peut être obtenue par des oxydants doux comme le dioxyde de manganèse (MnO_2) ou l'ozone (O_3). D'autres fonctions sont utilisables dans la préparation des aldéhydes et des cétones.

I. LES ALDEHYDES ET LES CETONES

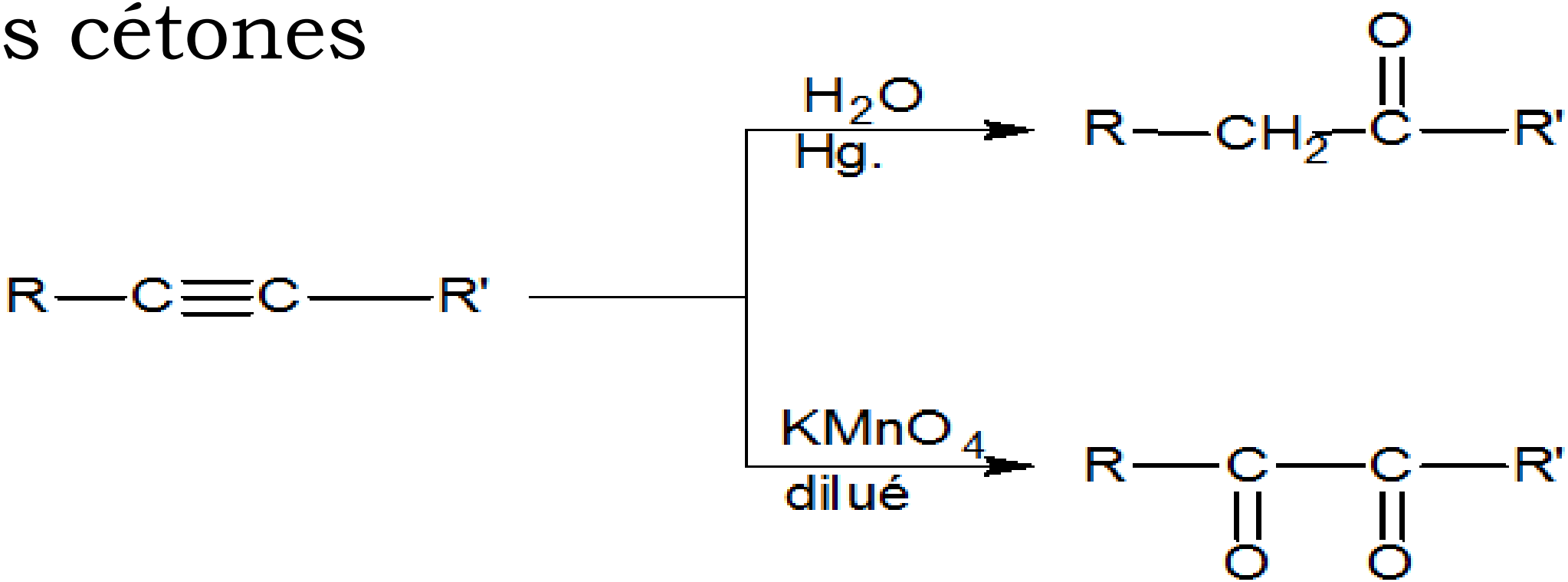
❖Utilisation des alcènes

- L'oxydation des alcènes permet d'obtenir des aldéhydes ou des cétones.



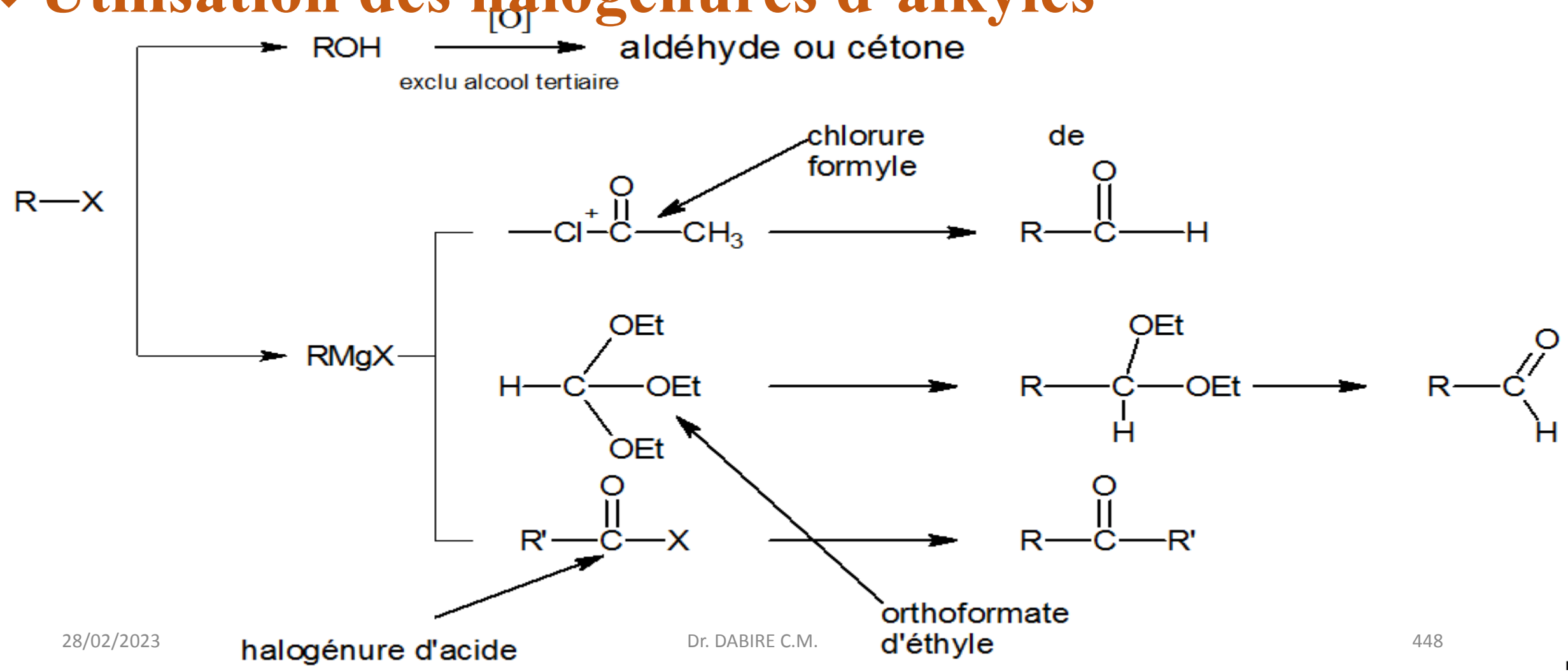
I. LES ALDEHYDES ET LES CETONES

- L'oxydation des alcynes, de même que leur hydratation permet d'obtenir des aldéhydes et des cétones



I. LES ALDEHYDES ET LES CETONES

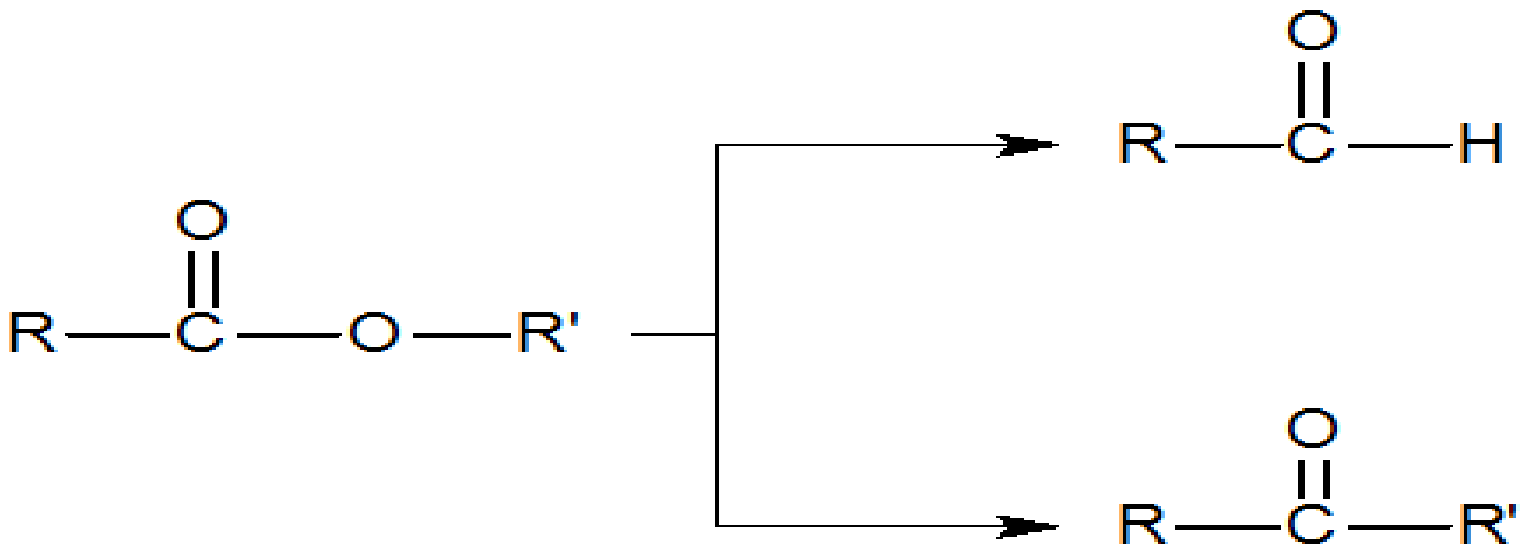
❖Utilisation des halogénures d'alkyles



I. LES ALDEHYDES ET LES CETONES

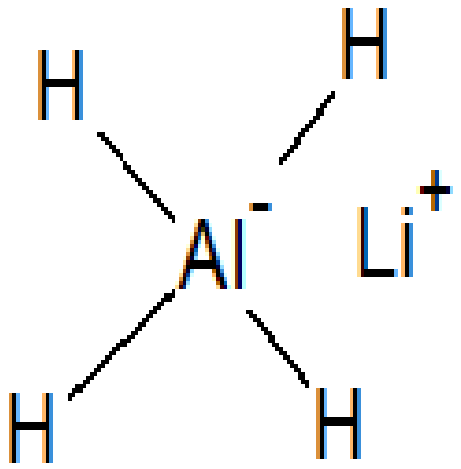
❖Ester

La réduction des esters permet d'obtenir soit des aldéhydes, soit des cétones. Toutefois, pour s'arrêter à ce stade il faut des réactifs appropriés.

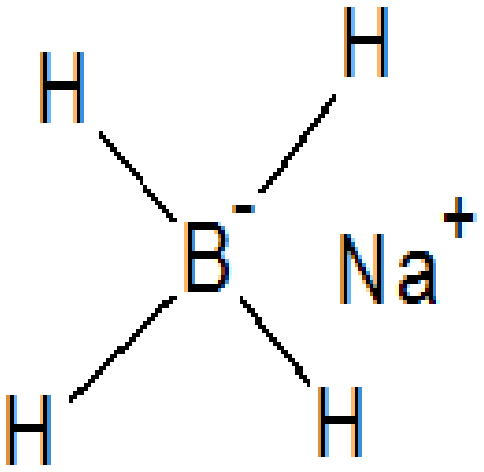


I. LES ALDEHYDES ET LES CETONES

les réactifs utilisés sont:



aluminohydrure

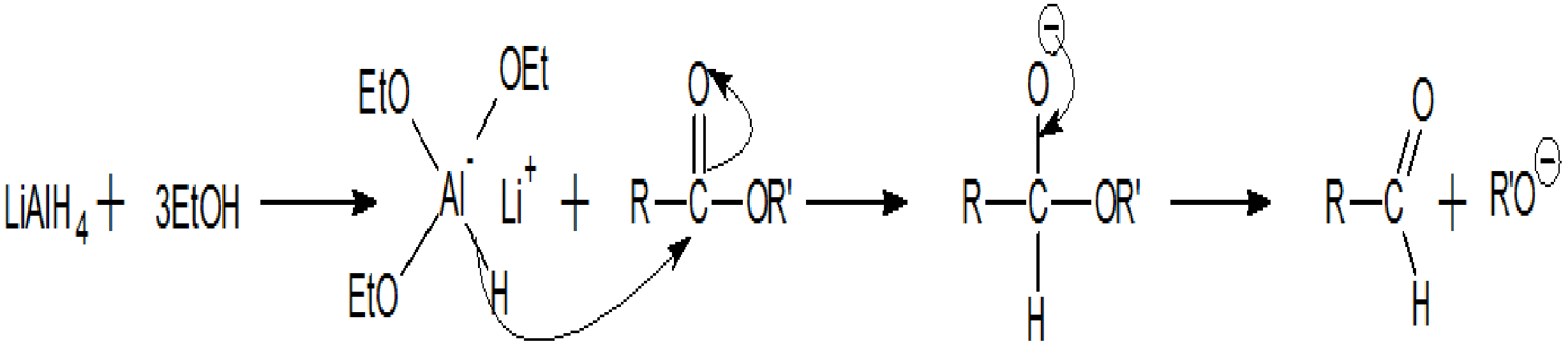


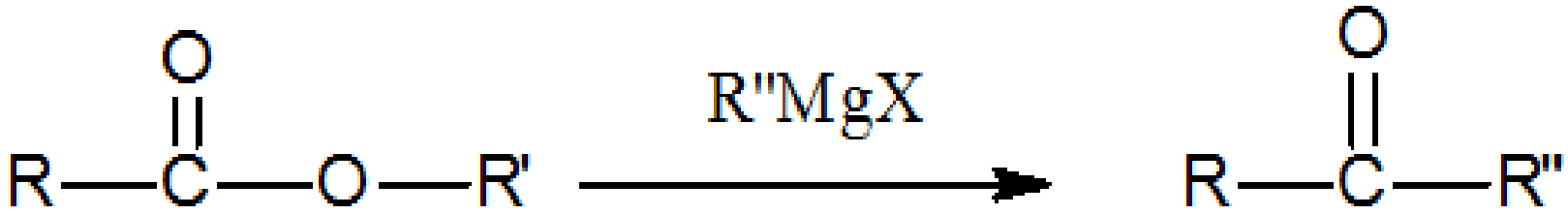
bromohydrure

I. LES ALDEHYDES ET LES CETONES

- L'utilisation des aluminohydrures et des bromohydrures permet de réduire les esters mais directement en alcool. Pour s'arrêter à l'aldéhyde, on désactive le réactif en faisant réagir avec l'éthanol.

I. LES ALDEHYDES ET LES CETONES

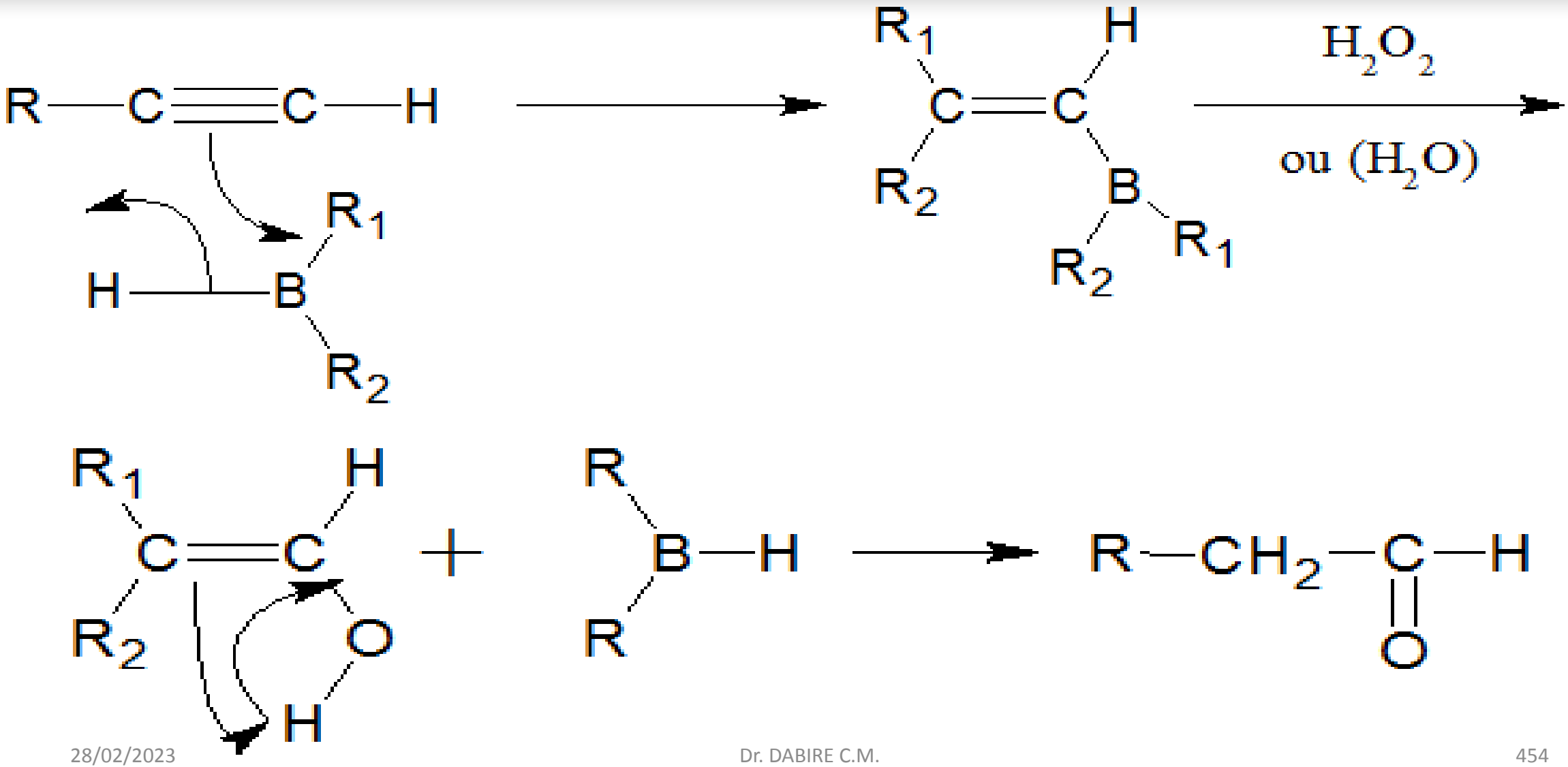




I. LES ALDEHYDES ET LES CETONES

- Il existe des méthodes permettant d'obtenir exclusivement des aldéhydes ou des cétones. Par exemple pour obtenir des aldéhydes, on peut partir des alcynes vrais que l'on fait réagir sur les borohydrures.

I. LES ALDEHYDES ET LES CETONES

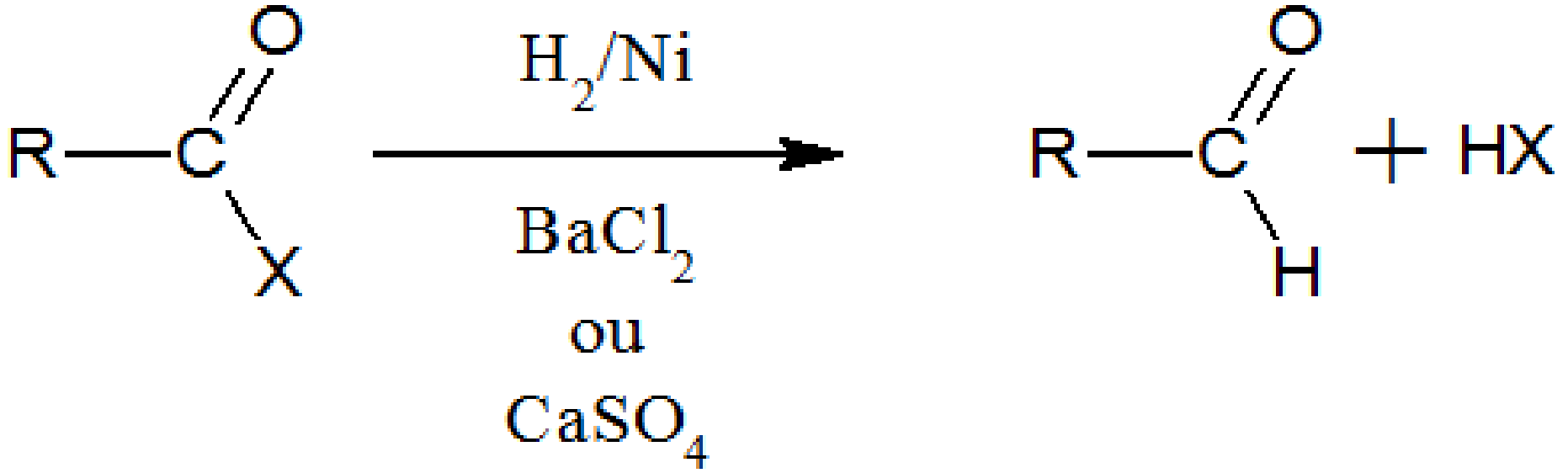


I. LES ALDEHYDES ET LES CETONES

- Le composé obtenu par action du borohydrure sur l'alcyne vrai est hydrolysé soit avec l'eau simple soit avec l'eau oxygénée. On obtient un énol qui se transforme en aldéhyde, forme la plus stable de l'énol.

I. LES ALDEHYDES ET LES CETONES

- Une autre méthode consiste à réaliser une hydrogénolyse des halogénures d'acyle (RCOX) dans les conditions de Lindlar.

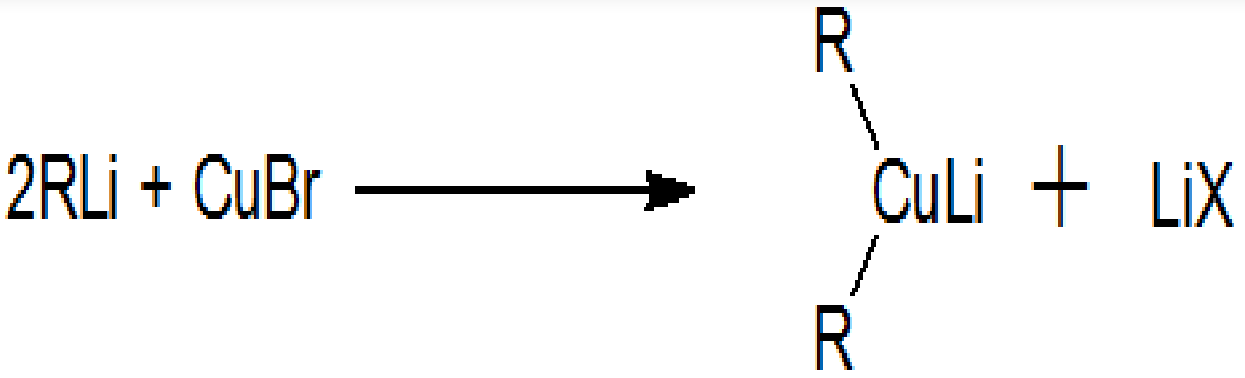


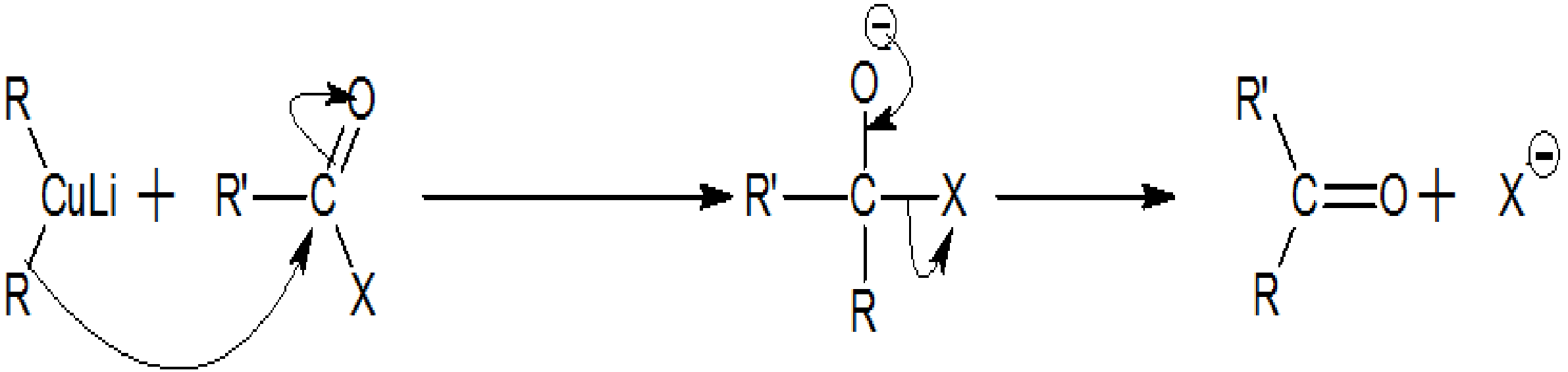
I. LES ALDEHYDES ET LES CETONES

❖ *Méthode de préparation exclusive des cétones*

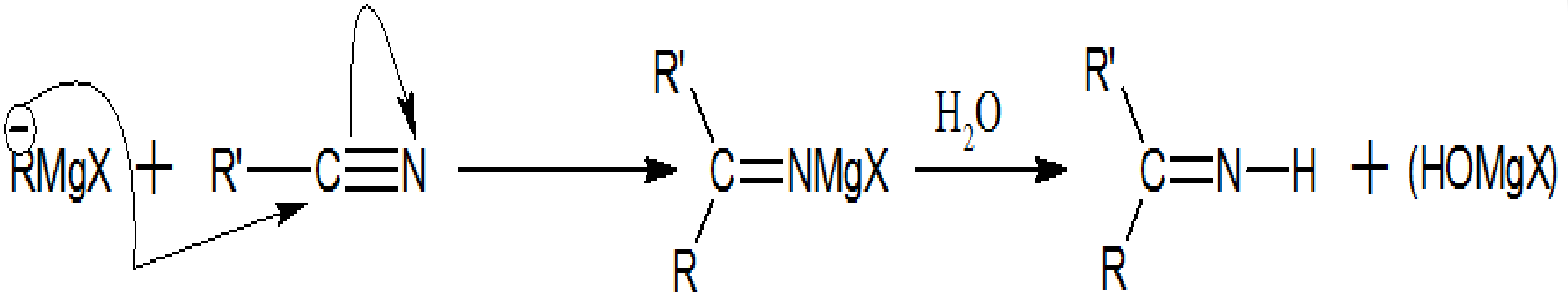
- Outre l'oxydation des alcools secondaires, il existe d'autres méthodes spécifiques aux cétones. C'est le cas de l'utilisation de cuprate sur les halogénures d'acyle et l'action des organométalliques sur les nitriles ($R-C\equiv N$).

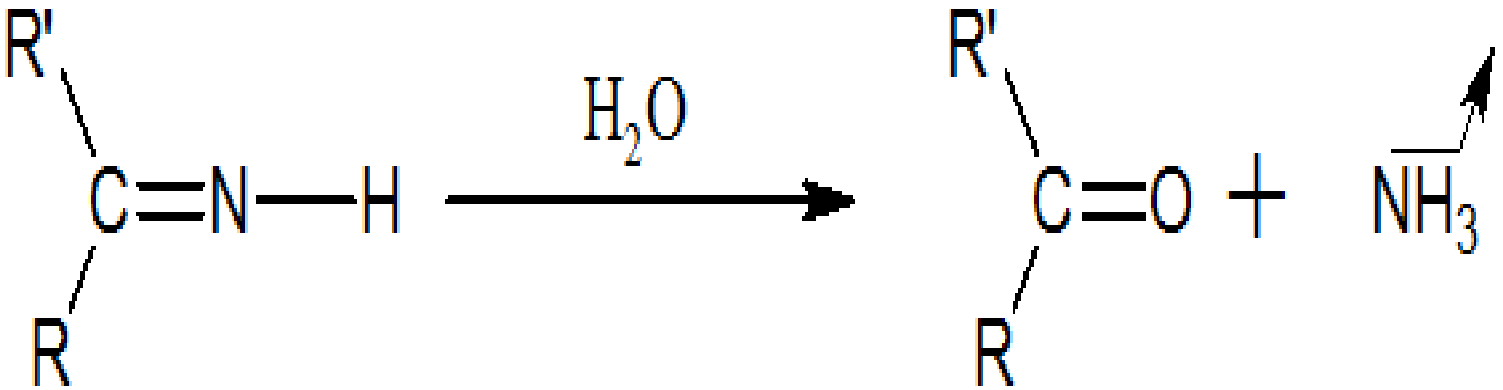
I. LES ALDEHYDES ET LES CETONES





I. LES ALDEHYDES ET LES CETONES





I. LES ALDEHYDES ET LES CETONES

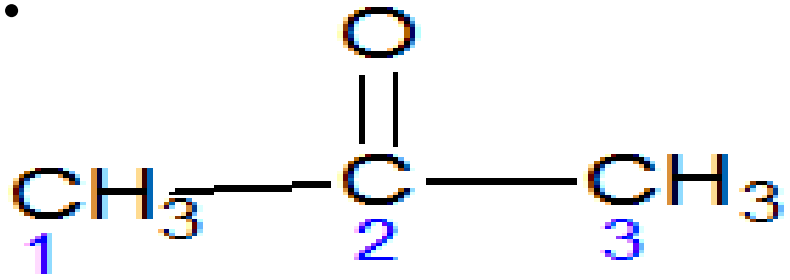
3. Nomenclature des aldéhydes et des cétones

a.Nomenclature des cétones

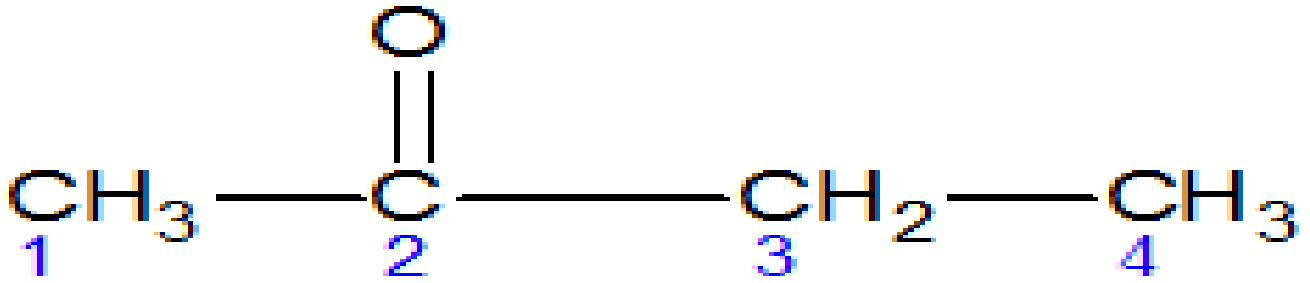
Le nom systématique d'une cétone peut être obtenu en remplaçant le "e" du nom de l'alcane correspondant par le suffixe "one" ; ce suffixe est précédé de l'indice de position du carbonyle dans la chaine principale.

I. LES ALDEHYDES ET LES CETONES

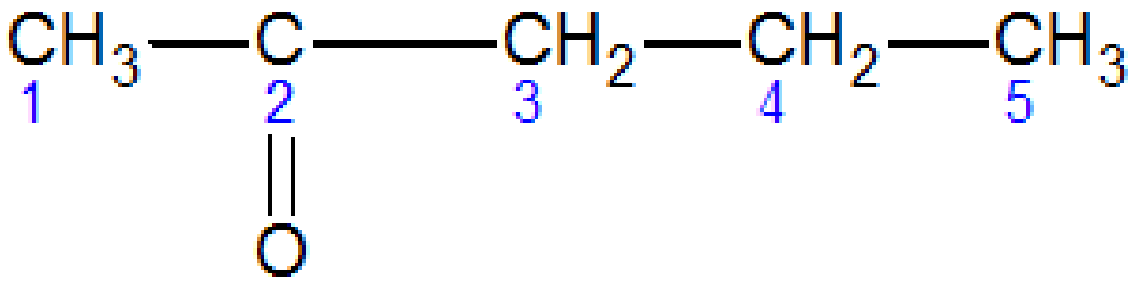
Ex:



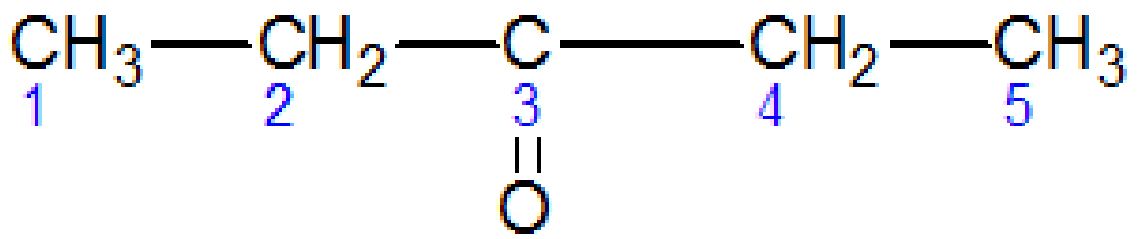
propanone
acétone



butanone

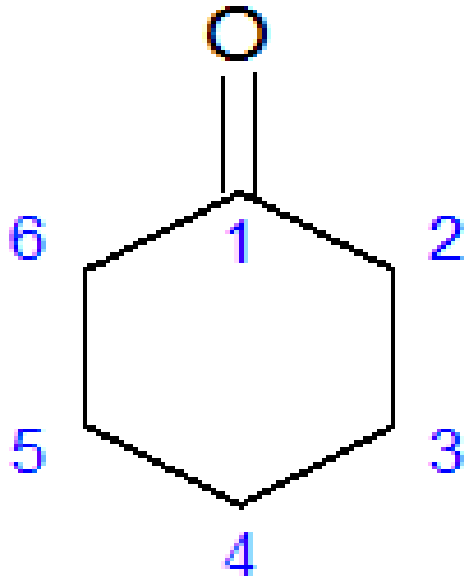


pentan-2-one

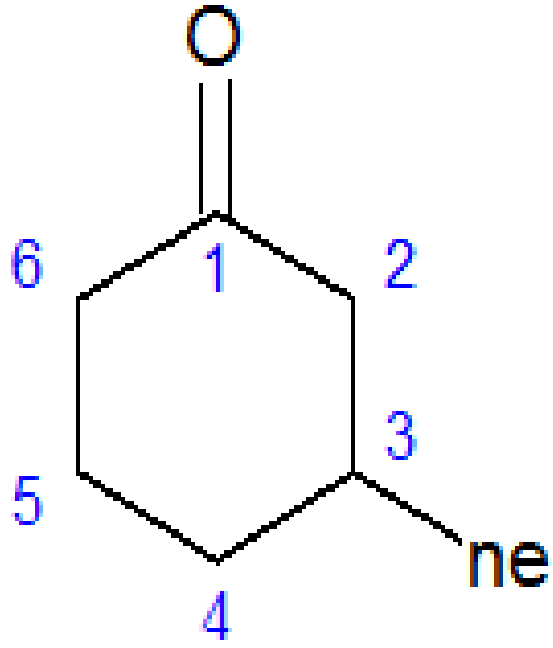


pentan-3-one
diéthylcétone

I. LES ALDEHYDES ET LES CETONES



cyclohexanone

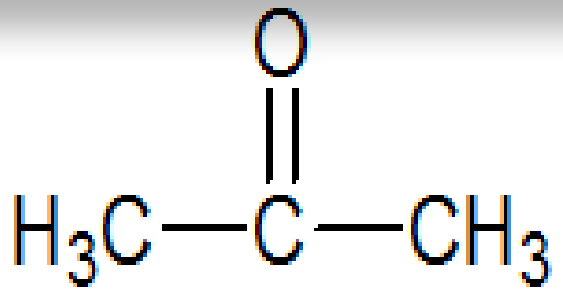


3-méthylcyclohexanone

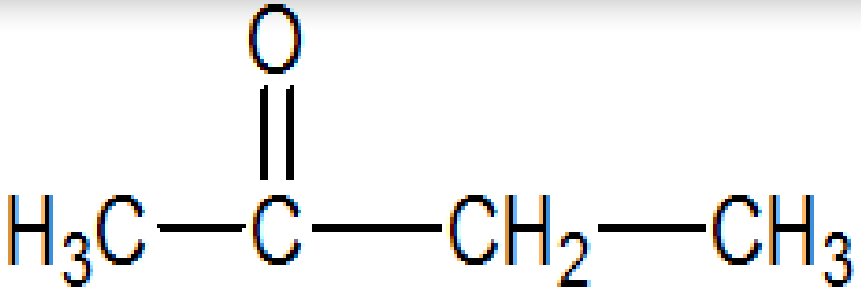
I. LES ALDEHYDES ET LES CETONES

- Une deuxième possibilité est d'identifier et de nommer les groupes R_1 et R_2 rattachés aux carbonyles que l'on classe par ordre alphabétique avant de terminer le nom par le mot "cétone".

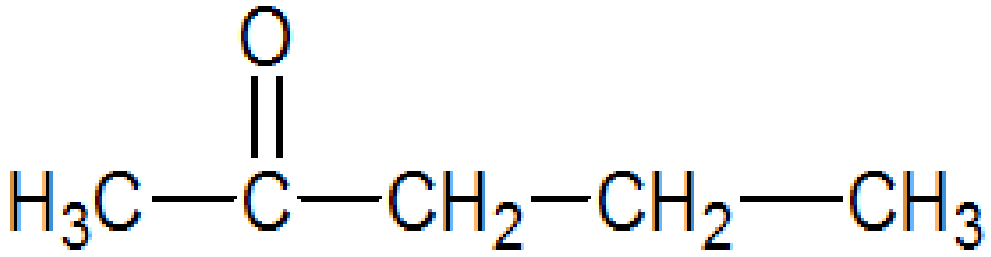
I. LES ALDEHYDES ET LES CETONES



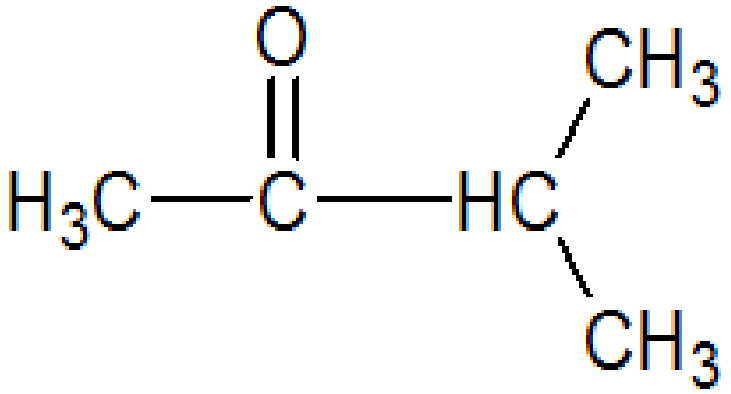
diméthylcétone



éthylméthylcétone



méthyl n-propylcétone

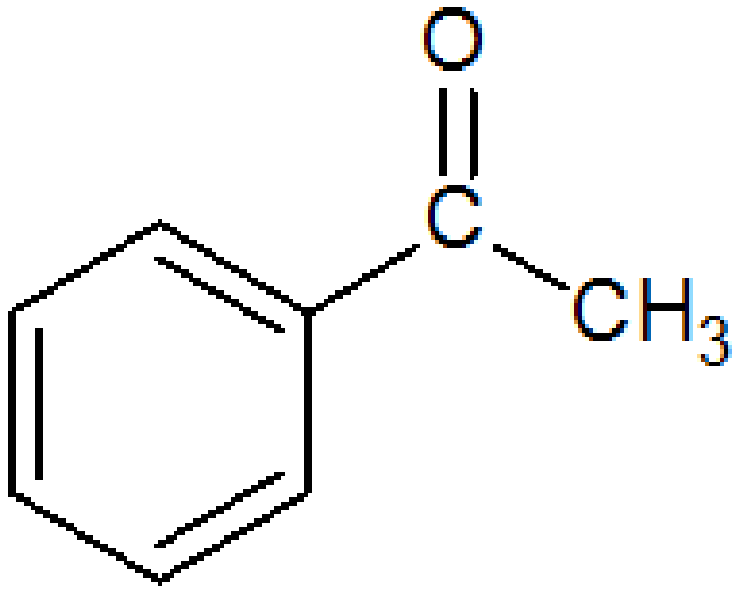


isopropylméthylcétone

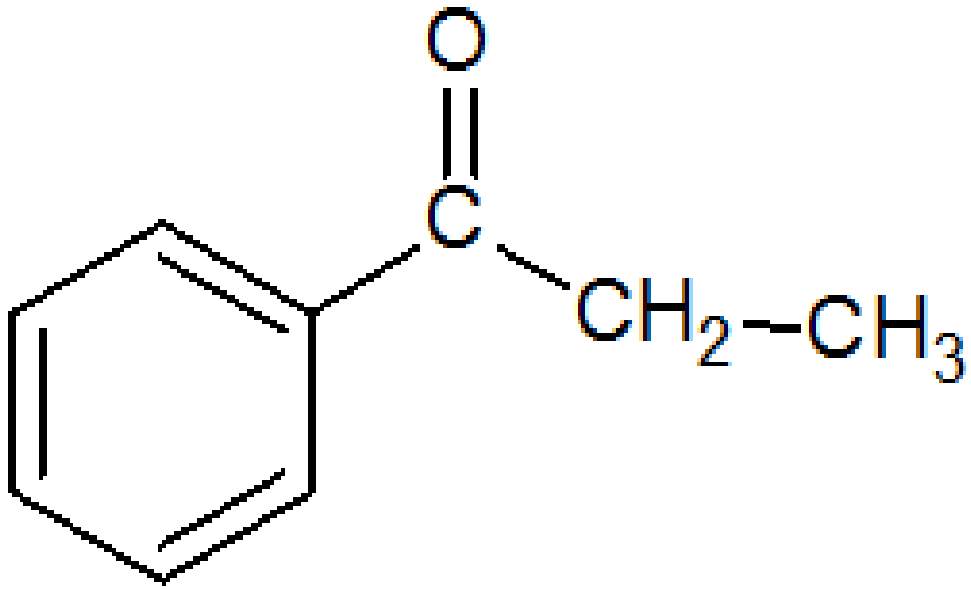
I. LES ALDEHYDES ET LES CETONES

- Lorsque l'un des radicaux est un noyau phényle, les cétones ou concernés sont appelés les des phénones. On peut obtenir son nom en identifiant tout le groupe rattaché au phényle y compris le carbonyle en le considérant comme dérivant de l'acide carboxylique. On nomme alors cet acide que l'on fait suivre par le mot "phénones".

I. LES ALDEHYDES ET LES CETONES

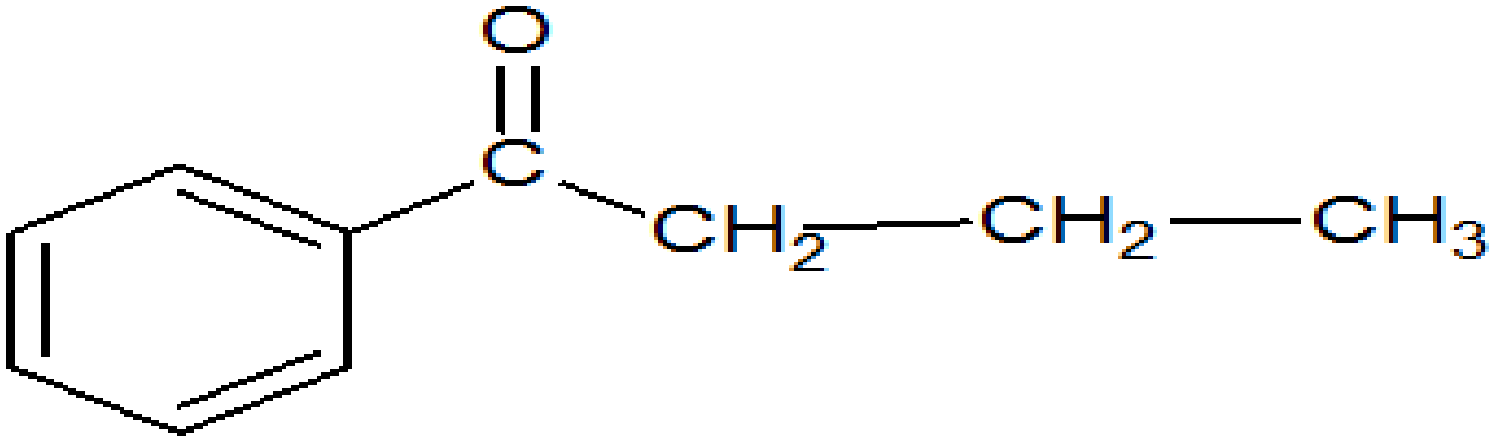


acéto-phénone



propio-phénone
éthylphényl cétone

I. LES ALDEHYDES ET LES CETONES



butyro-phénone

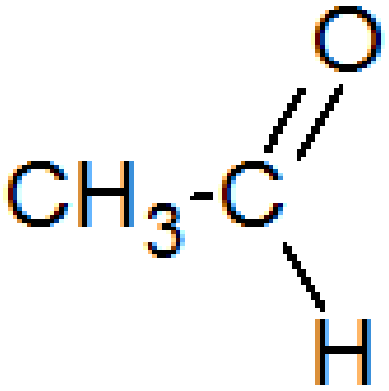
I. LES ALDEHYDES ET LES CETONES

- Bien entendu, la méthode qui consiste à identifier et nommer chacun des radicaux rattachés aux phényles reste valable.

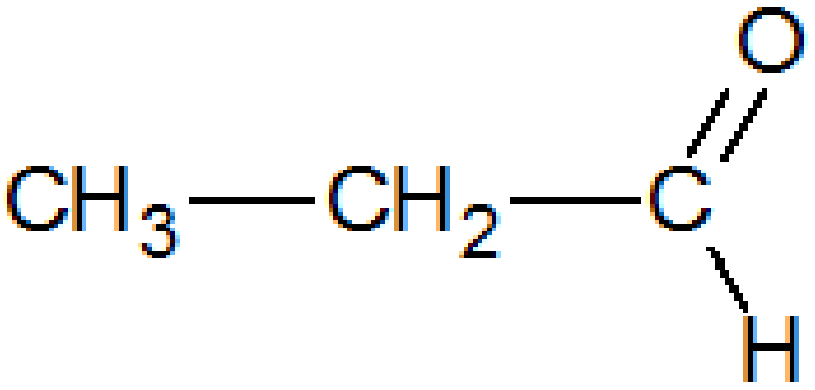
b. Nomenclature des aldéhydes

Pour nommer un aldéhyde, on dispose également de deux procédés. Le 1er consiste à utiliser le terme aldéhyde que l'on fait suivre par le nom de l'acide correspondant.

I. LES ALDEHYDES ET LES CETONES

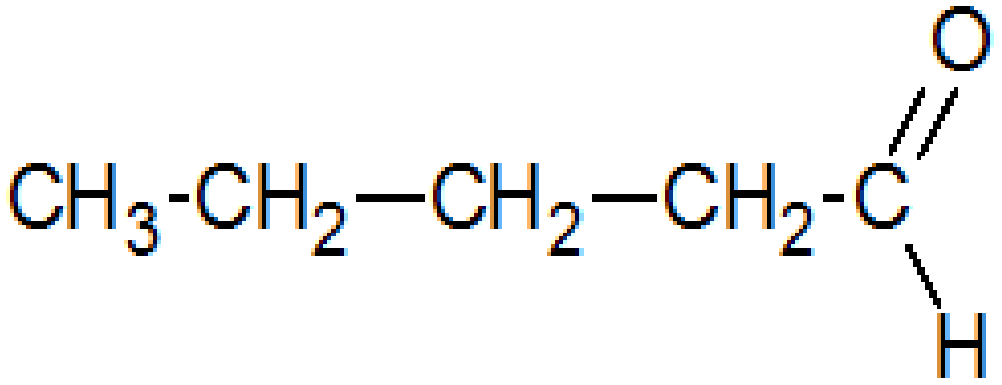


aldéhyde acétique

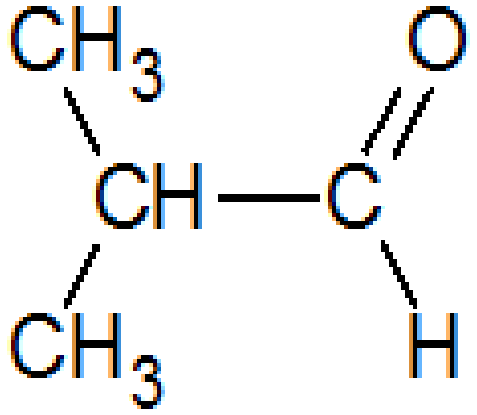


aldéhyde propionique

I. LES ALDEHYDES ET LES CETONES



aldéhyde butyrique



aldéhyde isobutyrique

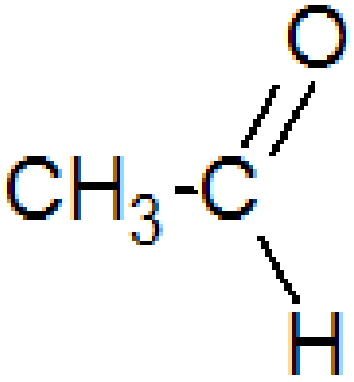
On trouve aussi les noms contractés comme acétaldéhyde, propionaldéhyde, isobutylaldéhyde....

I. LES ALDEHYDES ET LES CETONES

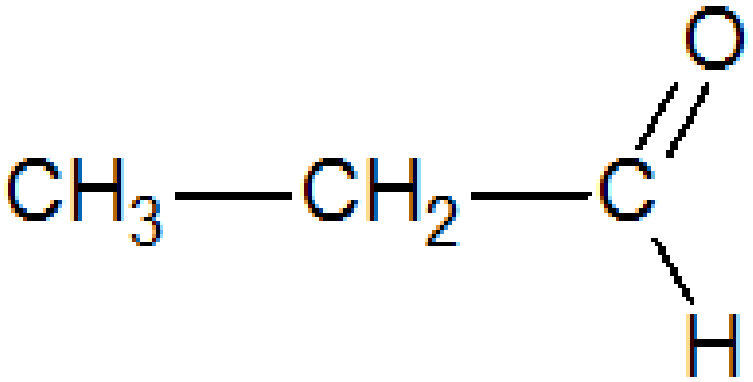
- Le 2ème procédé consiste à identifier la chaine principale contenant la fonction aldéhyde, de lui attribuer son nom systématique dans lequel le “e” est remplacé par “ale”. S’il y a des substituants sur cette chaine principale, ils sont identifiés, nommer, et classer par ordre alphabétique, chacun étant précédé par son indice de position.

I. LES ALDEHYDES ET LES CETONES

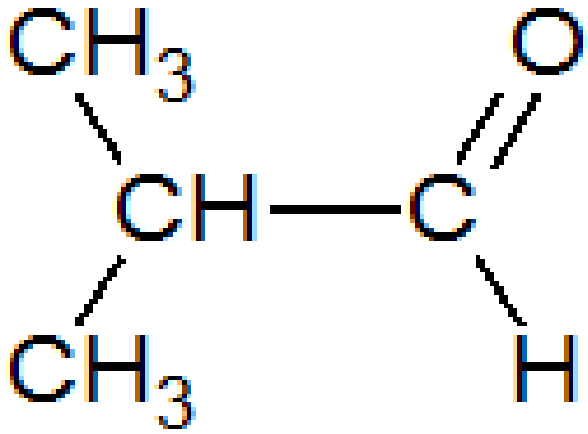
- Le nom global se termine alors par celui de la chaine principale identifiée au préalable.



éthanal

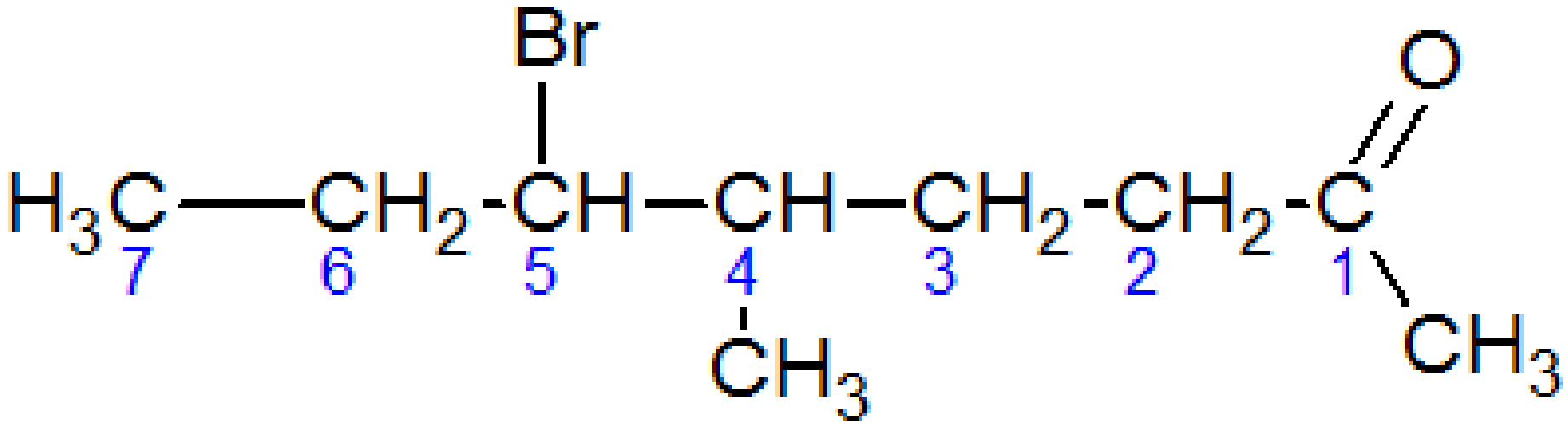


propanal



isobutanal

I. LES ALDEHYDES ET LES CETONES

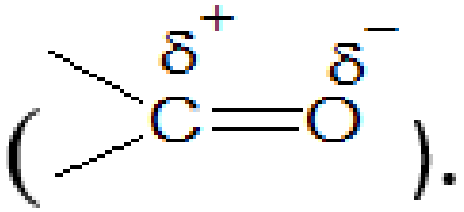


5-bromo-4-méthylheptanal

I. LES ALDEHYDES ET LES CETONES

4. Propriétés chimiques ou réactivité des aldéhydes et des cétones

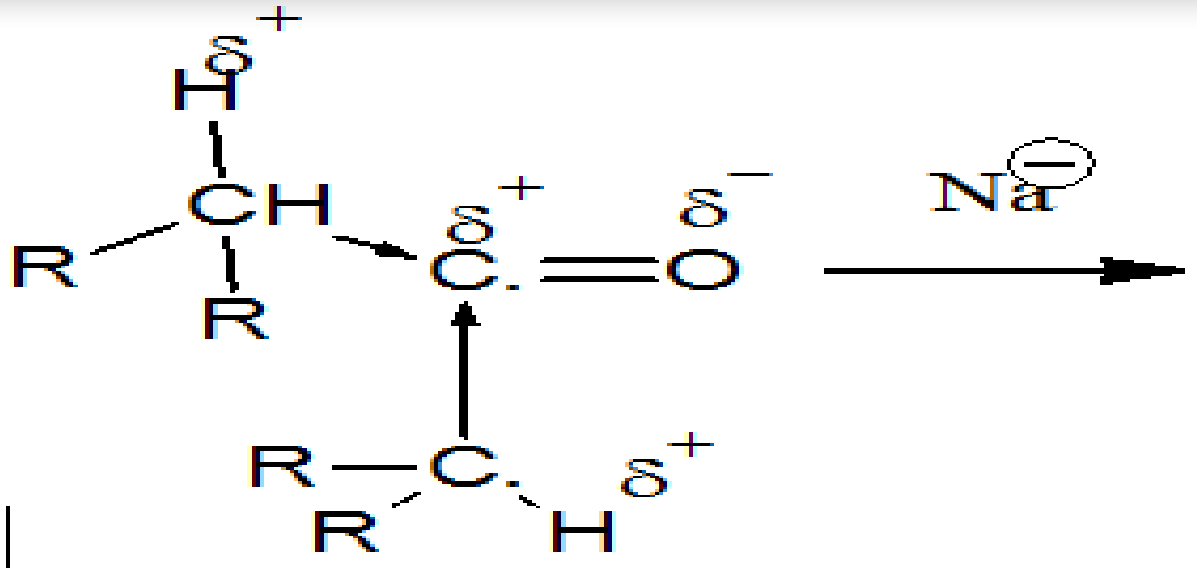
Les propriétés chimiques des composés carbonylés sont dues au caractère électrophile très marqué du groupe carbonyle



I. LES ALDEHYDES ET LES CETONES

- Le caractère électrophile du carbonyle se transmet jusqu'aux protons qui sont en α qui deviennent alors acides. Cette acidité des protons en α est suffisante pour qu'une base appropriée les arrache.

I. LES ALDEHYDES ET LES CETONES



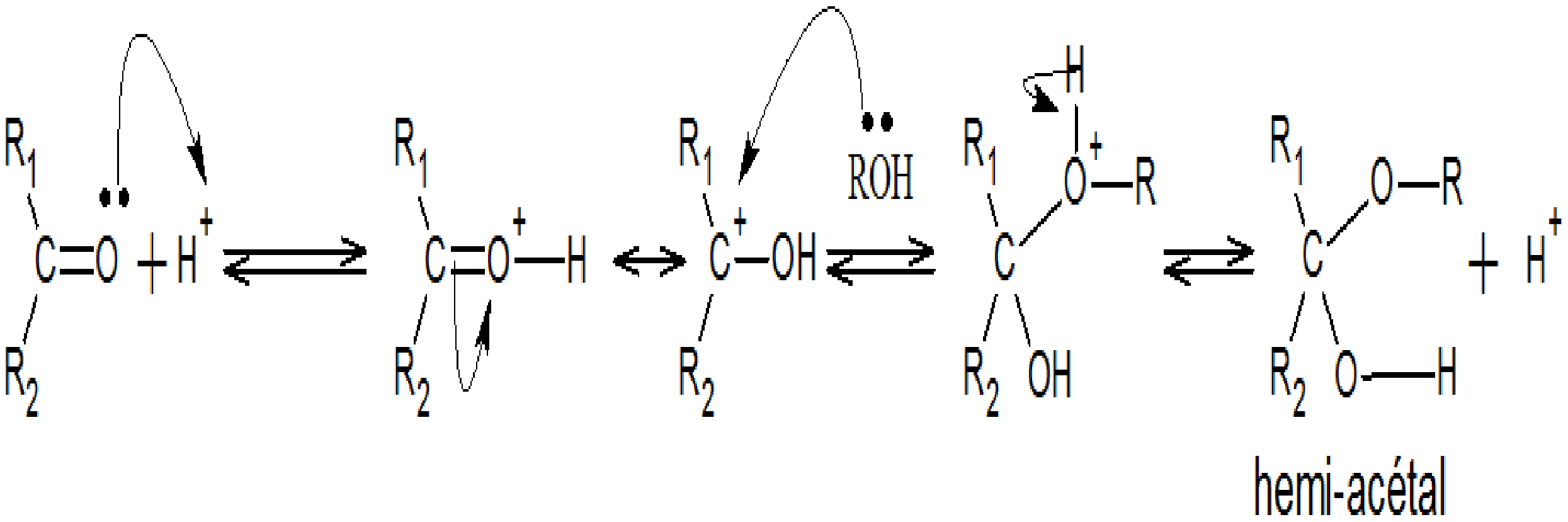
Ces deux particularités de ces groupes carbonyles font d'eux une fonction intéressante en synthèse.

I. LES ALDEHYDES ET LES CETONES

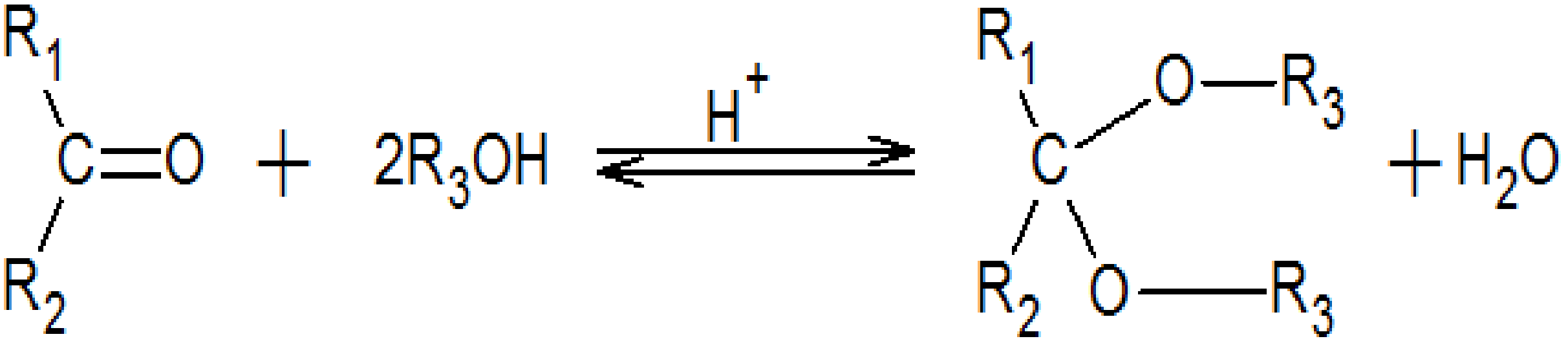
❑ *Action des acides*

Les acides minéraux réagissent facilement sur les dérivés carbonylés et conduisent à un cation, qui peut réagir à son tour avec un alcool pour donner un hémi-acétal.

I. LES ALDEHYDES ET LES CETONES



I. LES ALDEHYDES ET LES CETONES

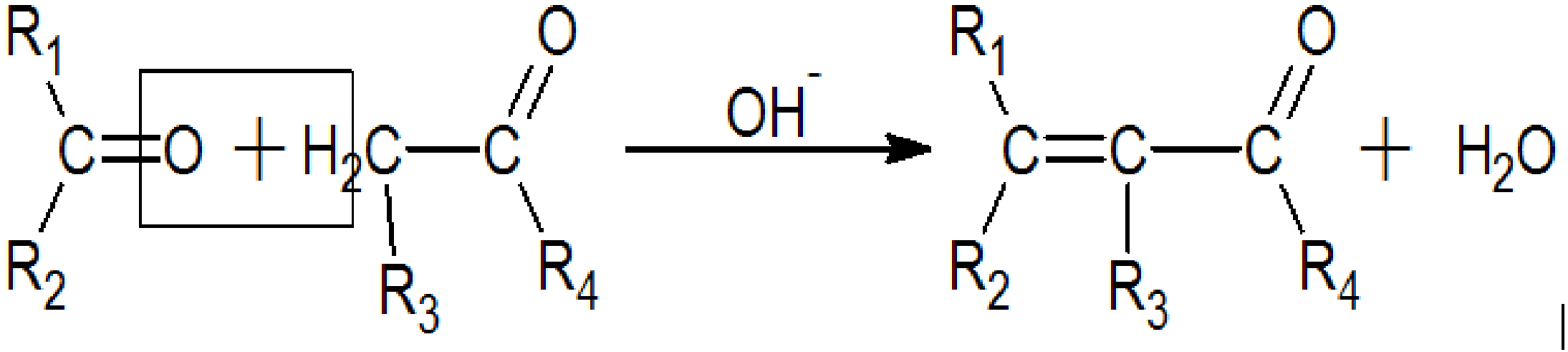


I. LES ALDEHYDES ET LES CETONES

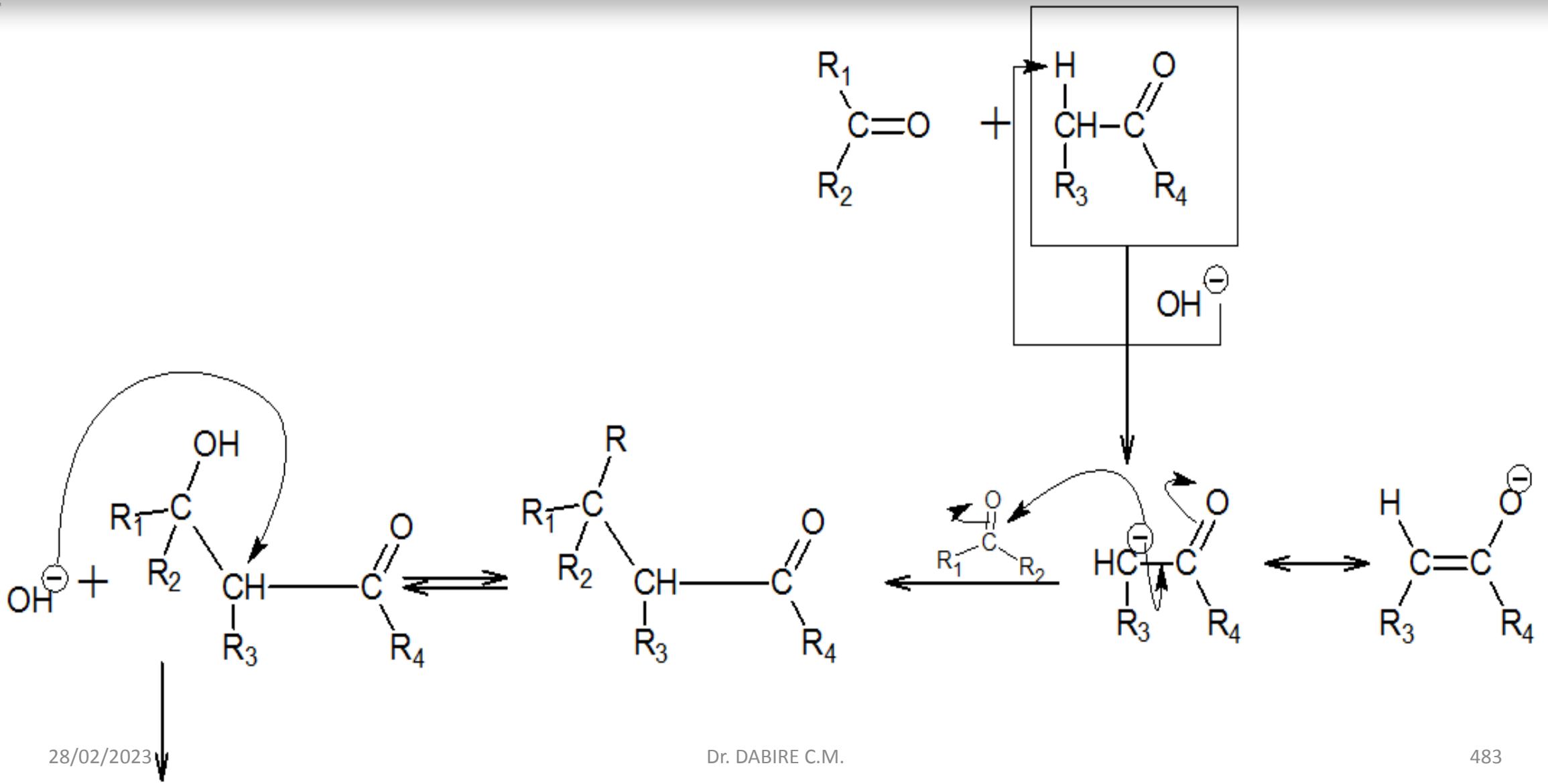
❑ *Réactions de condensation*

Les aldéhydes et les cétones peuvent se condenser les uns sur les autres lorsque l'un d'eux dispose en α de son carbonyle un groupe méthylène. L'équation-bilan global de la réaction s'écrit :

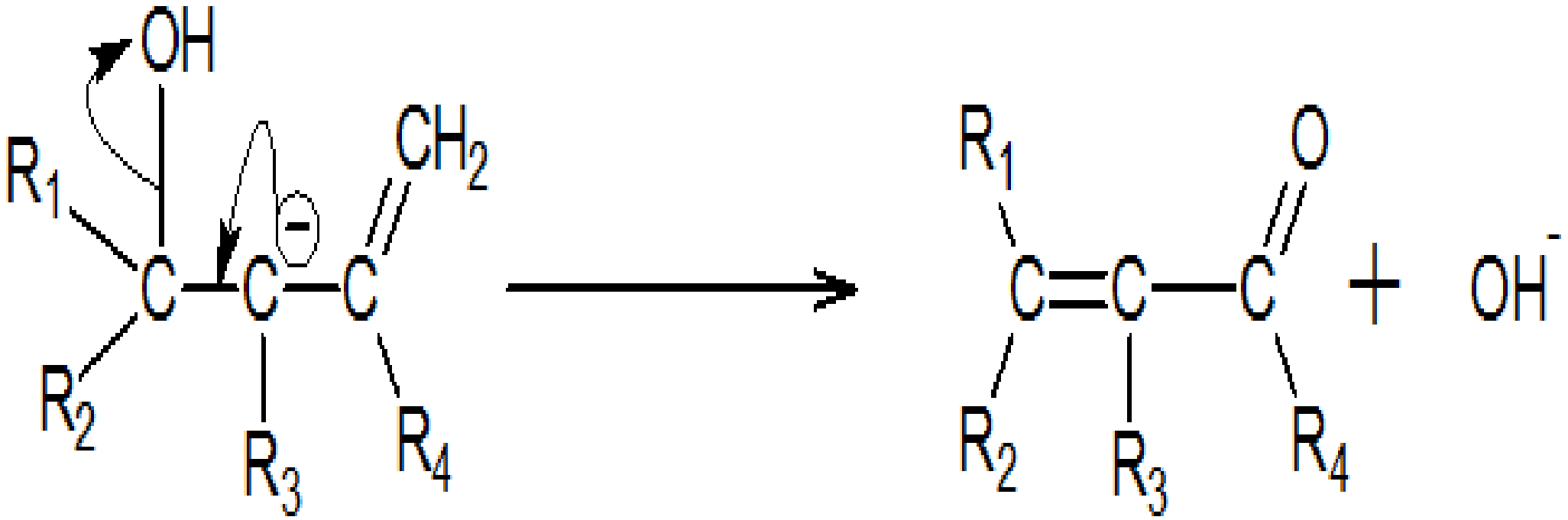
I. LES ALDEHYDES ET LES CETONES



I. LES ALDEHYDES ET LES CETONES

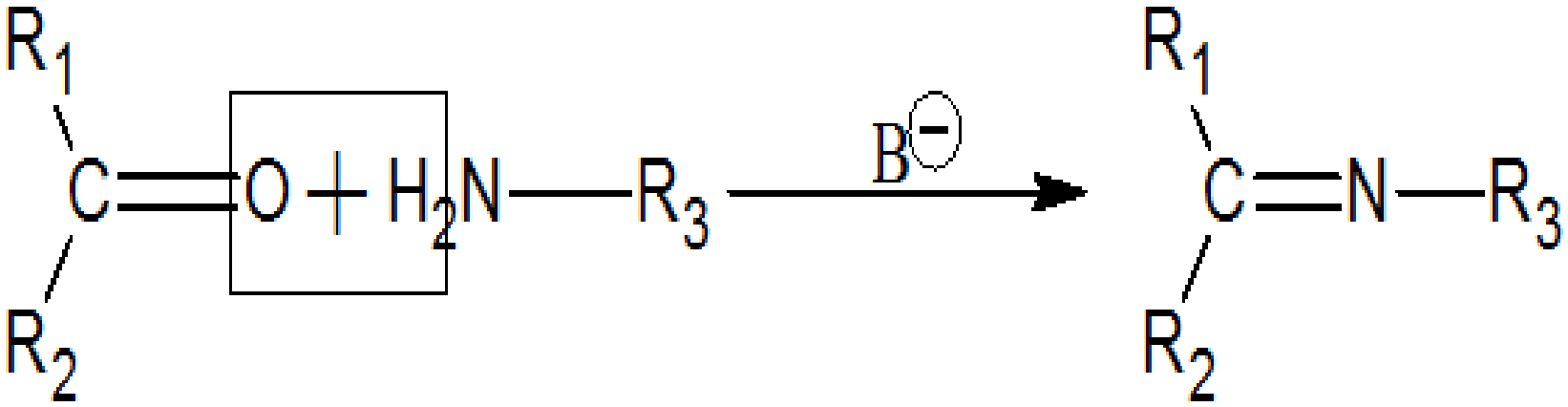


I. LES ALDEHYDES ET LES CETONES



I. LES ALDEHYDES ET LES CETONES

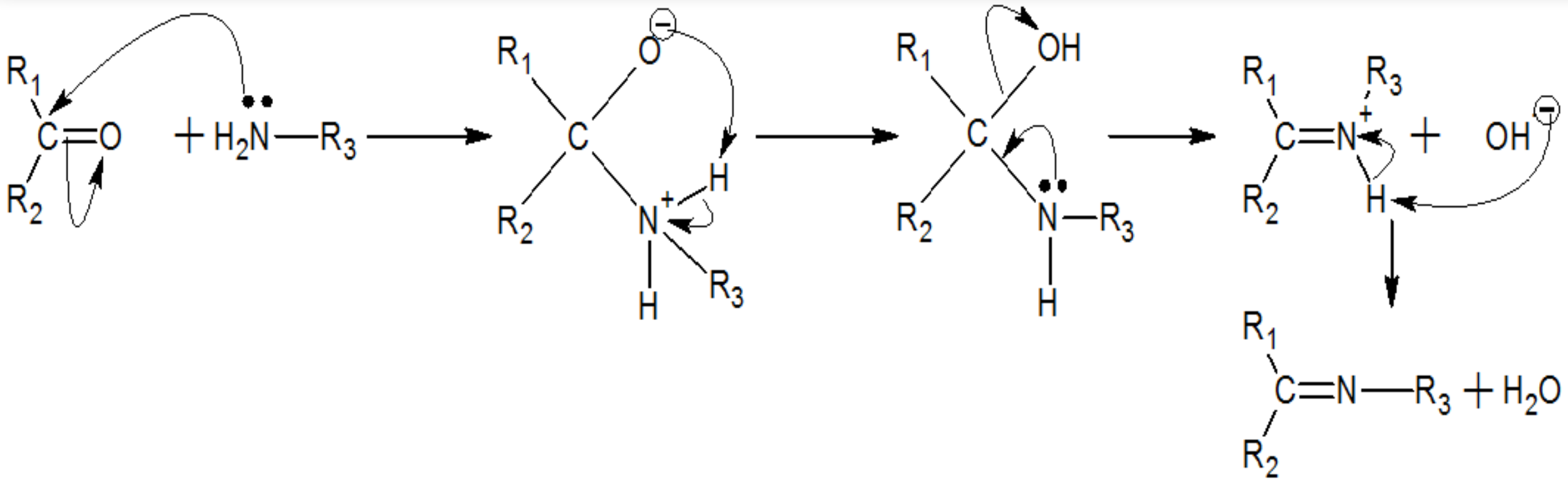
Condensation entre un aldéhyde ou une cétone et un dérivé azoté de type H_2N-R_3



I. LES ALDEHYDES ET LES CETONES

- Lorsque le groupe R_3 est fortement donneur d'électrons, on peut avoir besoin de la base ; sinon la réaction se fait simplement par chauffage.

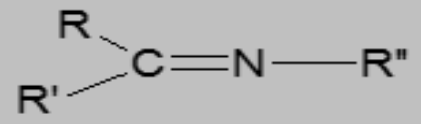
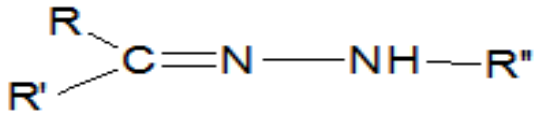
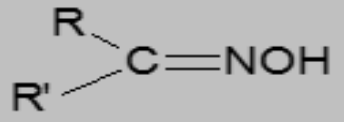
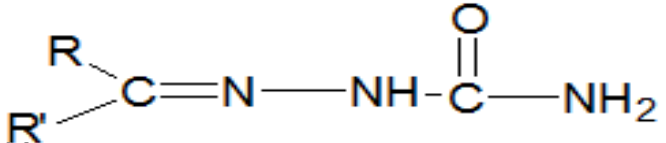
I. LES ALDEHYDES ET LES CETONES



Imine

base de schiff

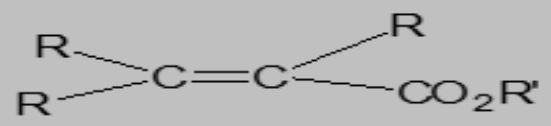
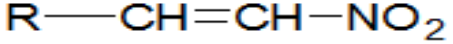
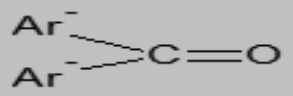
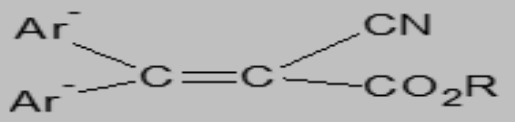
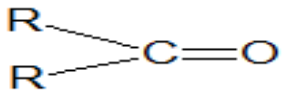
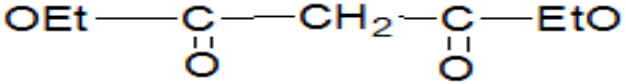
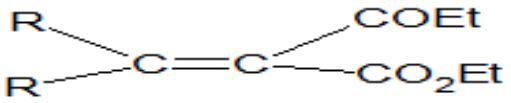
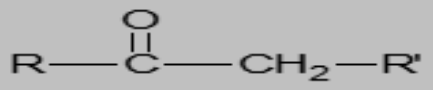
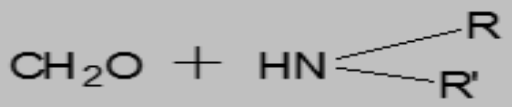
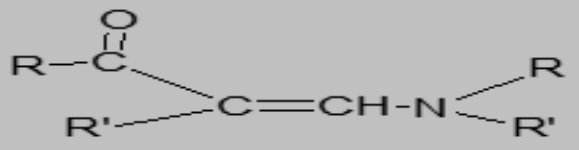
I. LES ALDEHYDES ET LES CETONES

Composé carbonylé		Produit de la réaction	Nom
Aldéhyde Ou cétone	$R-NH_2$		**Imine**
	$R-NH-NH_2$		**Hydrazone**
	$HO-NH_2$		**Oxine**
	$H_2N-C(=O)-NH-NH_2$		**Carbazone**

I. LES ALDEHYDES ET LES CETONES

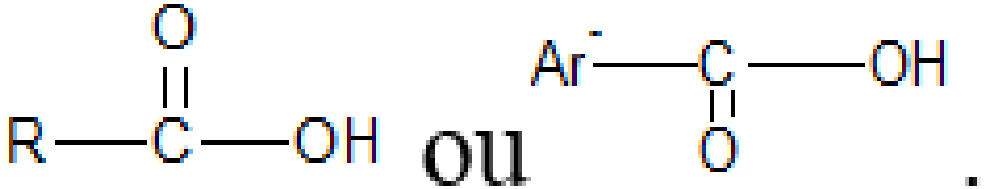
- **Autre type de condensation utilisant des composés à méthylène actif.**

I. LES ALDEHYDES ET LES CETONES

Substrat	Composé à méthylène actif	Base à utiliser	Produit de la réaction	Nom de la réaction
Acétal	$R\text{-}CH_2\text{-}CO_2\text{-}R'$	$R'O^-$		Claisen
R-CHO	$CH_3\text{-}NO_2$	OH^-		/
	$CN—CH_2—CO_2R$	RO^-		Knoevenagel
		EtO^-		Johnson
		OH^-		Mannich

II. ACIDES CARBOXYLIQUES ET DERIVES

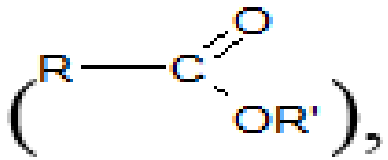
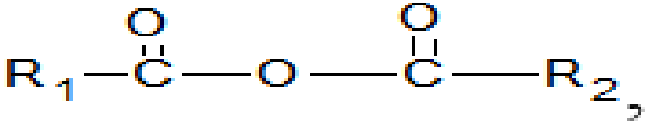
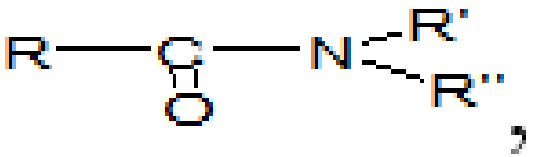
- Les acides carboxyliques ont pour formule générale



- Les autres composés carbonylés à l'exception des aldéhydes et des cétones sont considérés comme des dérivés d'acide.

II. ACIDES CARBOXYLIQUES ET DERIVES

Ce sont

- ✓les esters  ,
- ✓les anhydrides d'acide  ,
- ✓les halogénures d'acide  *(Cl, Br, I, F)*,
- ✓les amides  ,
- ✓les nitriles 

II. ACIDES CARBOXYLIQUES ET DERIVES

- Ces dérivés d'acide sont plus réactifs les uns des autres. On trouve d'abord les halogénures d'acide comme étant les plus réactifs. On trouve ensuite les esters puis viennent les anhydrides d'acide, les amides et les nitriles. D'une manière générale, ils réagissent tous dans les réactions d'hydrogénation catalytique, dans les réactions avec les hydrures, avec les organométalliques et avec quelques bases.

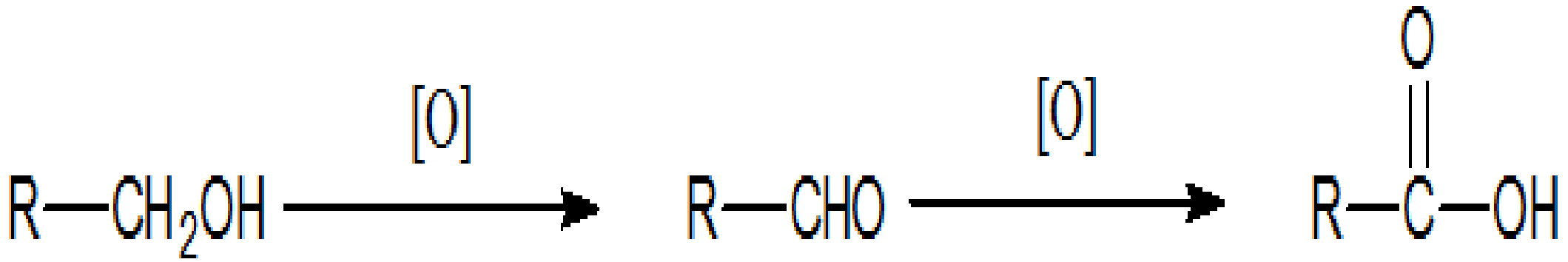
II. ACIDES CARBOXYLIQUES ET DERIVES

1.Préparation des acides carboxyliques

On obtient des acides carboxyliques à partir de plusieurs autres fonctions.

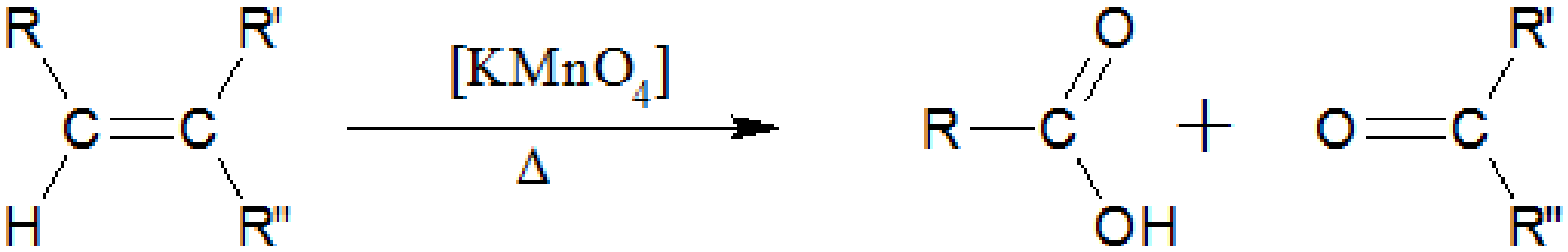
II. ACIDES CARBOXYLIQUES ET DERIVES

a.Par oxydation des alcools primaires



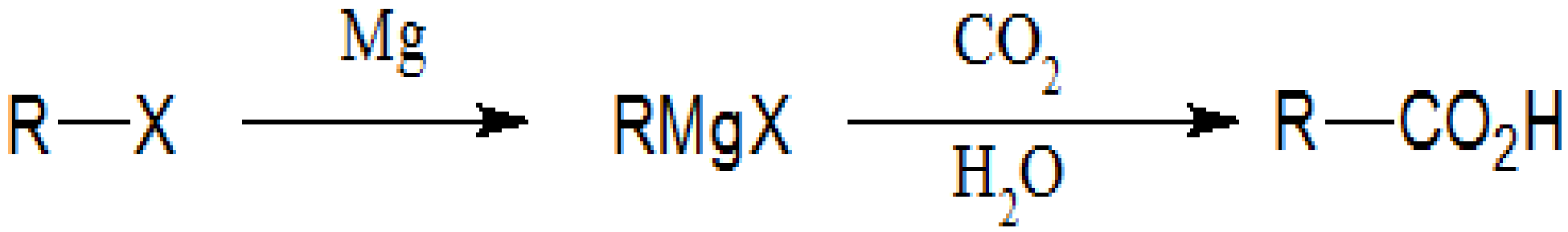
b. A partir des alcènes

Les alcènes possédant au moins un proton sur des carbones éthyliques peuvent être transformés en acide.



II. ACIDES CARBOXYLIQUES ET DERIVES

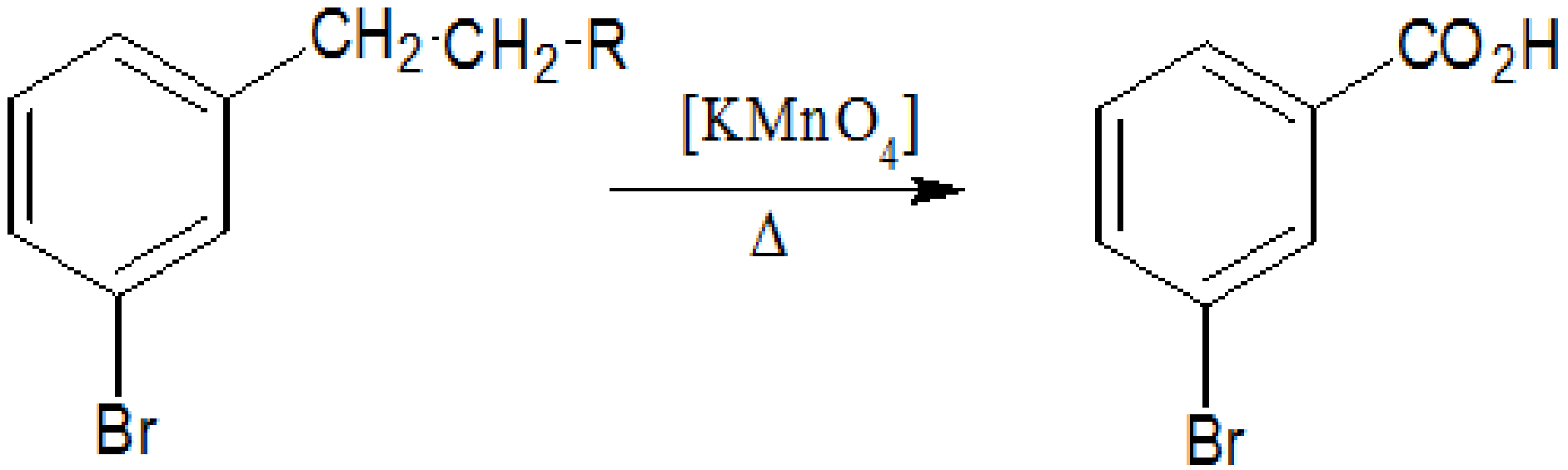
c. A partir des halogénures d'alkyles (R-X)



II. ACIDES CARBOXYLIQUES ET DERIVES

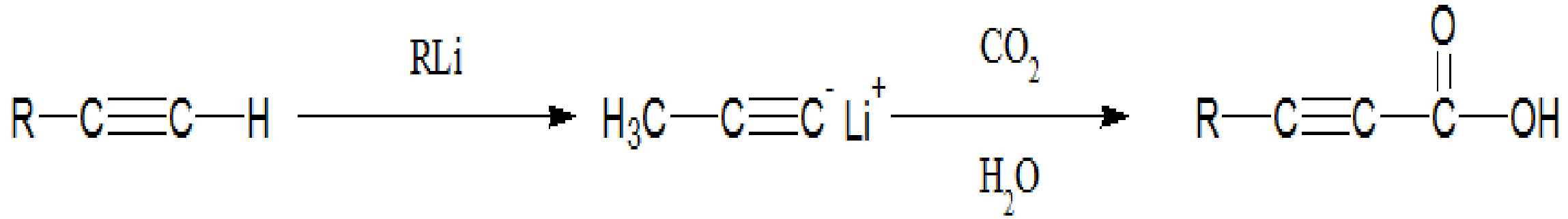
- Pour obtenir les acides benzoïques, il suffit de traiter un dérivé substitué de benzène dans lequel existe au moins un substituant hydrocarboné par un oxydant puissant pour obtenir l'acide benzoïque.

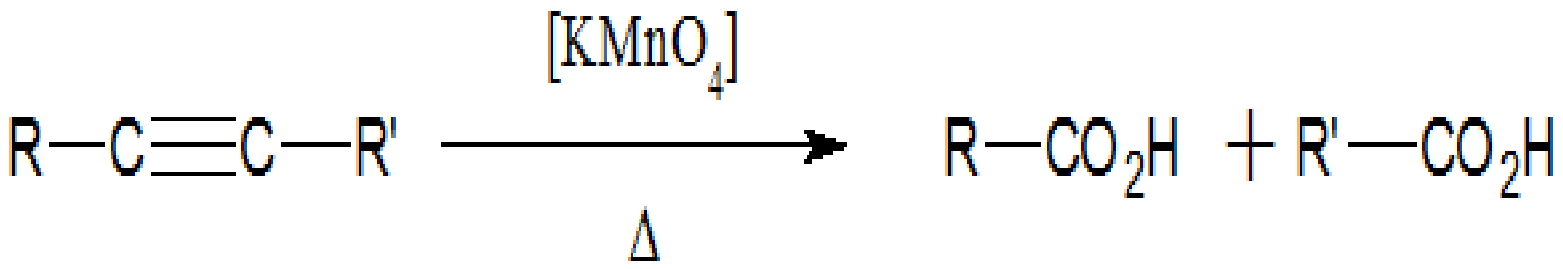
II. ACIDES CARBOXYLIQUES ET DERIVES



II. ACIDES CARBOXYLIQUES ET DERIVES

d. A partir des alcynes

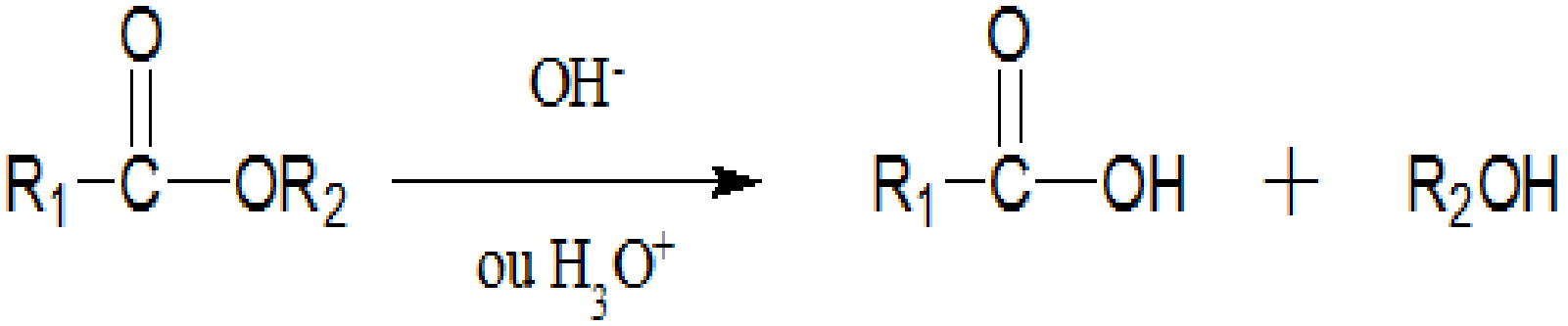




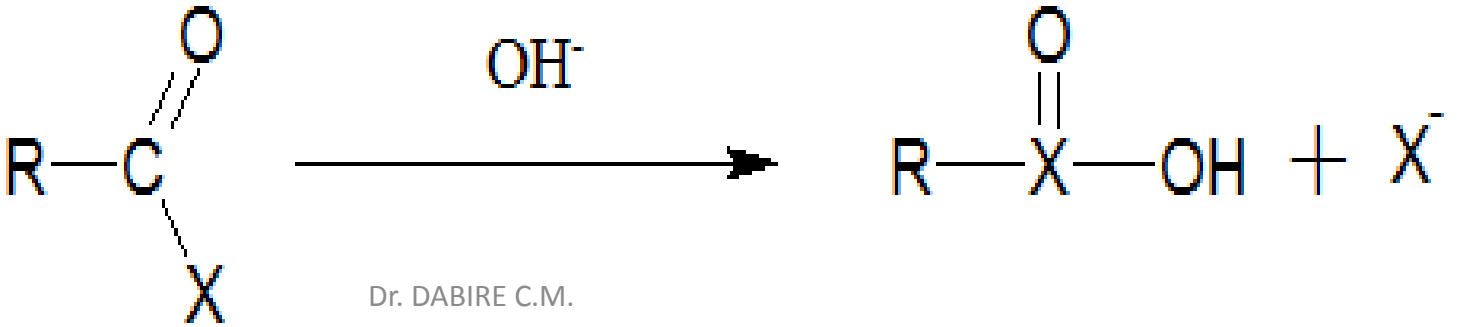
II. ACIDES CARBOXYLIQUES ET DERIVES

- Les dérivés d'acide sont tous transformables en acide carboxylique.

-Ester:

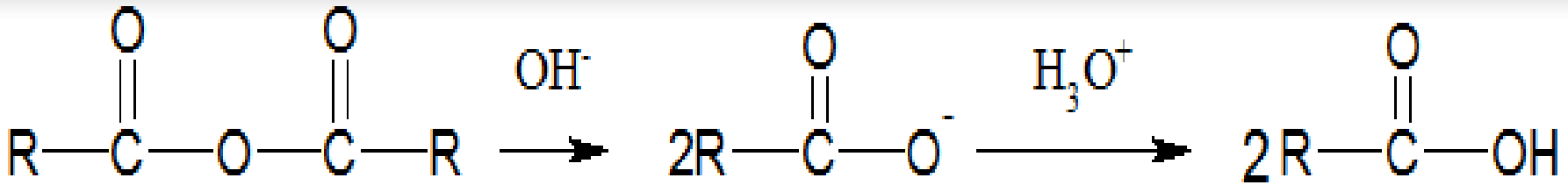


-Halogénure d'alkyle:

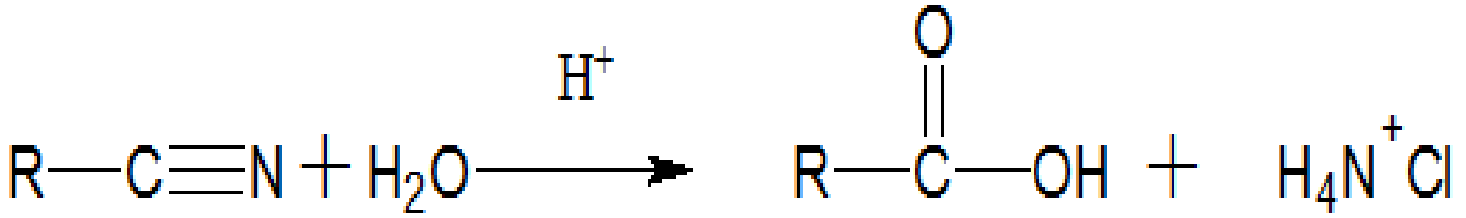


II. ACIDES CARBOXYLIQUES ET DERIVES

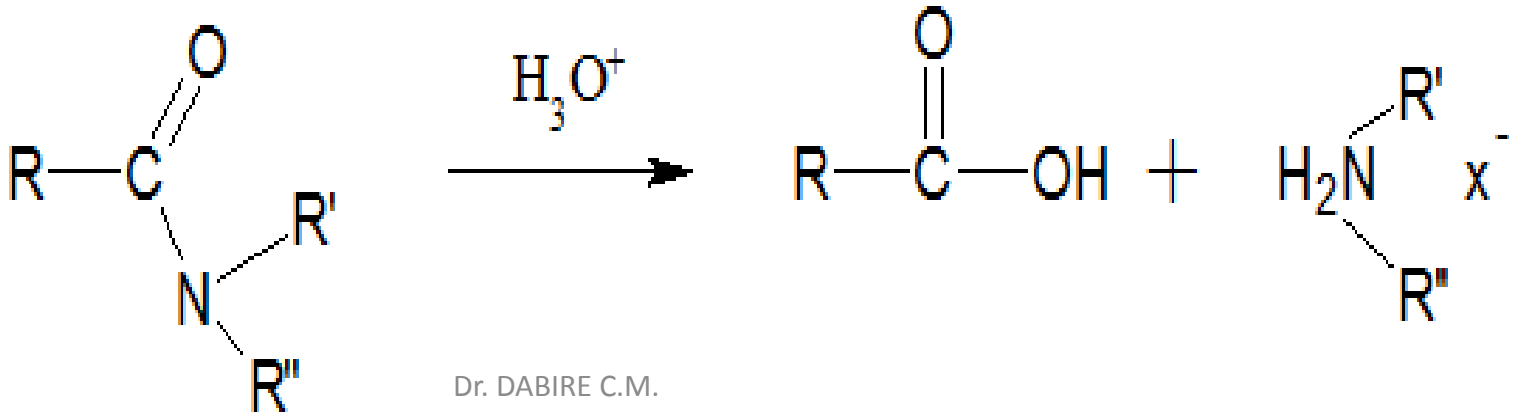
-Anhydride d'acyle:



-Nitrile:

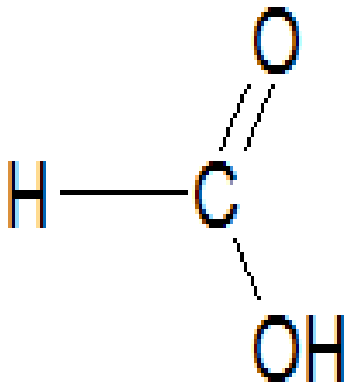


-Amide:

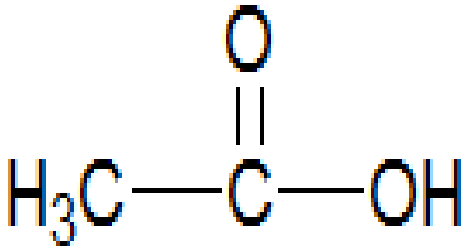


II. ACIDES CARBOXYLIQUES ET DERIVES

❖ *Nomenclature des acides carboxyliques*



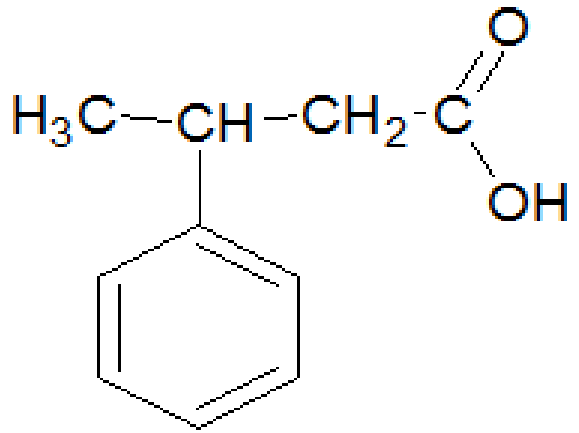
:acide formique ou acide méthanoïque



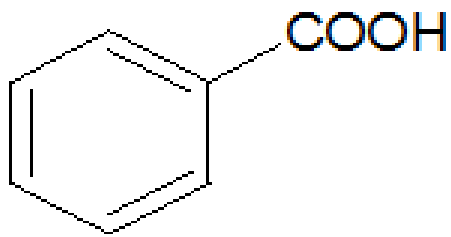
: acide éthanoïque (acétique)

II. ACIDES CARBOXYLIQUES ET DERIVES

- Du point de vue systématique, on utilise le nom de l'hydrocarbure correspondant précédé du mot acide et dont la terminaison "e" est remplacée par "oïque" ou "ique".



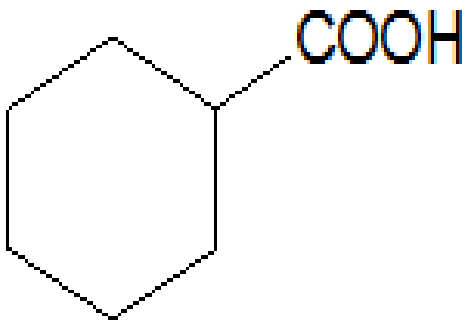
acide 3-phénylbutanoïque



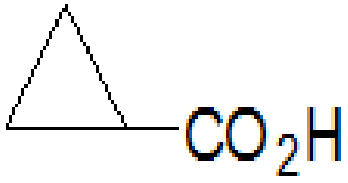
acide benzoïque

II. ACIDES CARBOXYLIQUES ET DERIVES

- Lorsque la fonction acide est directement liée à un cycle non aromatique, on obtient son nom en faisant suivre le mot acide par le nom du cycle et en terminant par le mot carboxylique.



acide cyclohexane carboxylique



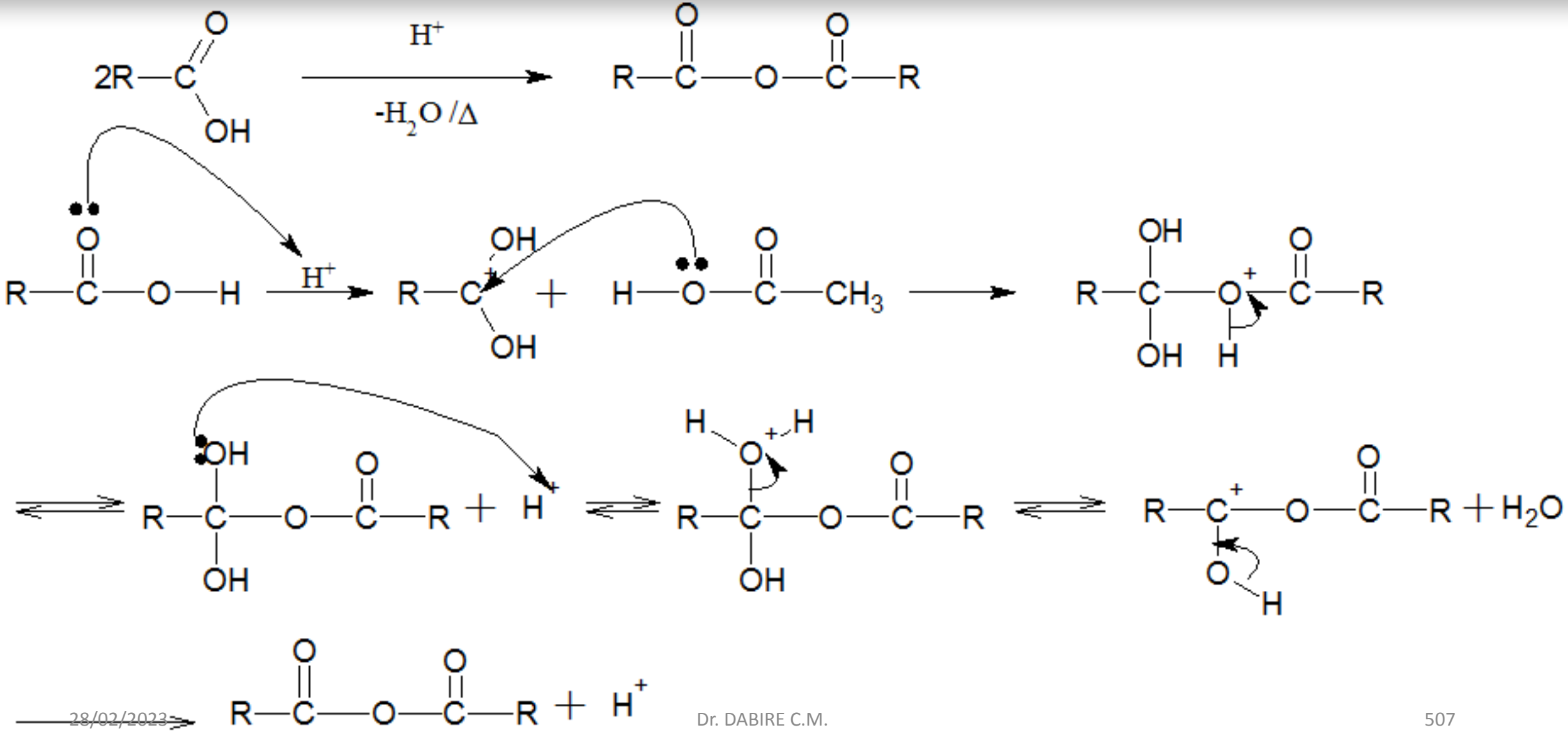
acide cyclopropane carboxylique

2. Préparation des dérivés d'acide

❖Anhydrides d'acide

Comme leur nom l'indique, les anhydrides d'acide sont obtenus par des déshydratations (intermoléculaires) des acides carboxyliques.

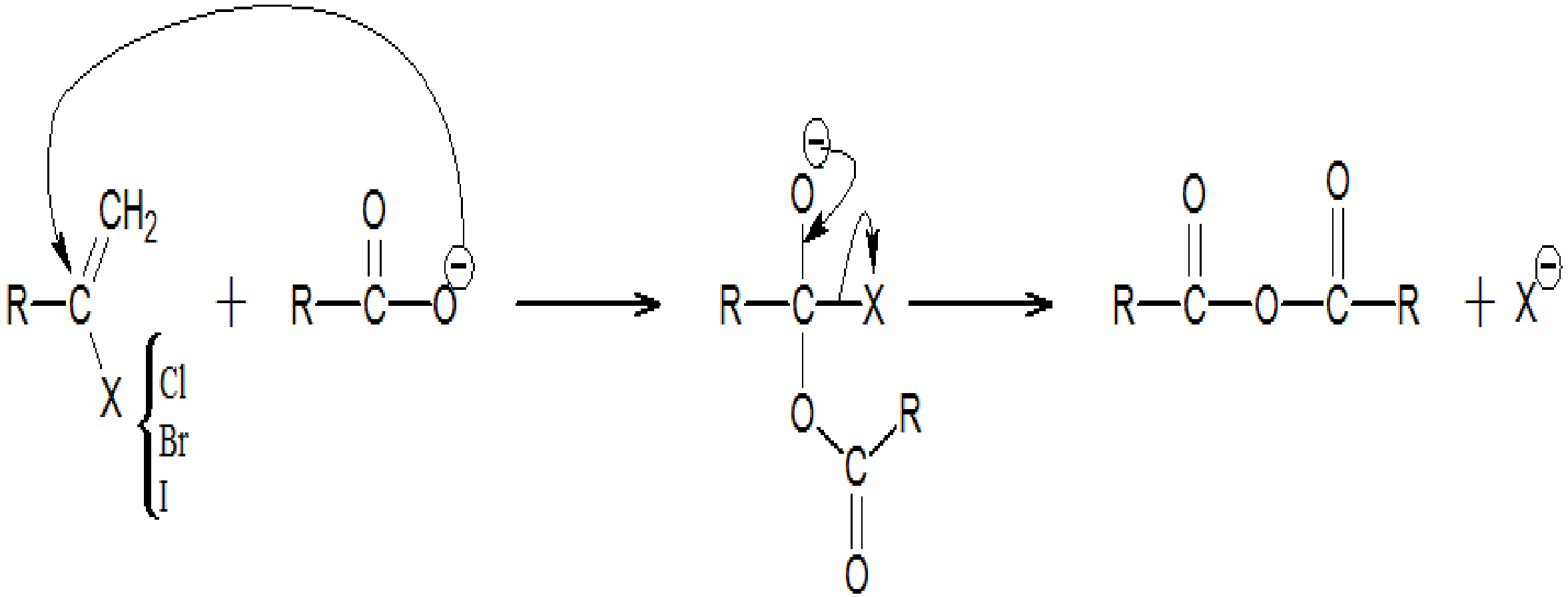
II. ACIDES CARBOXYLIQUES ET DERIVES



II. ACIDES CARBOXYLIQUES ET DERIVES

- Il existe plusieurs autres méthodes parmi lesquelles on a l'utilisation des halogénures d'acide. Cette méthode est plus simple, plus rapide et irréversible. On attaque l'halogénure par un sel d'acide.

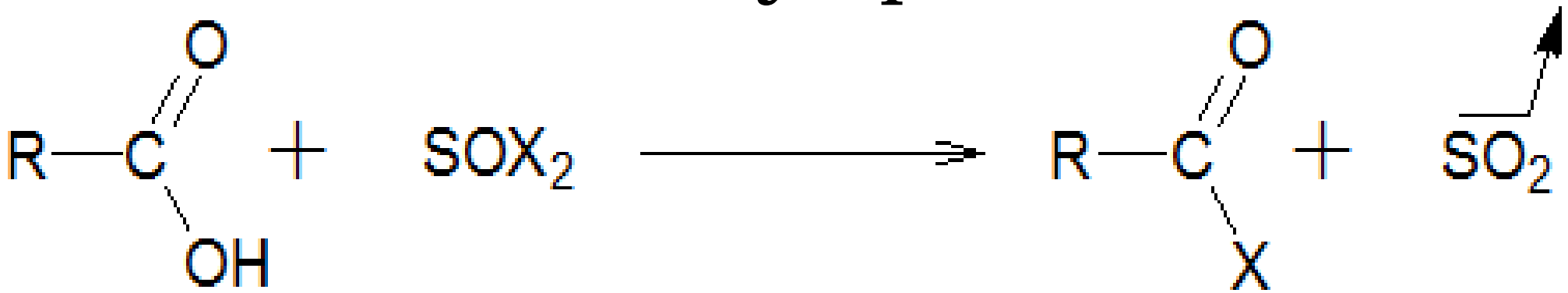
II. ACIDES CARBOXYLIQUES ET DERIVES



II. ACIDES CARBOXYLIQUES ET DERIVES

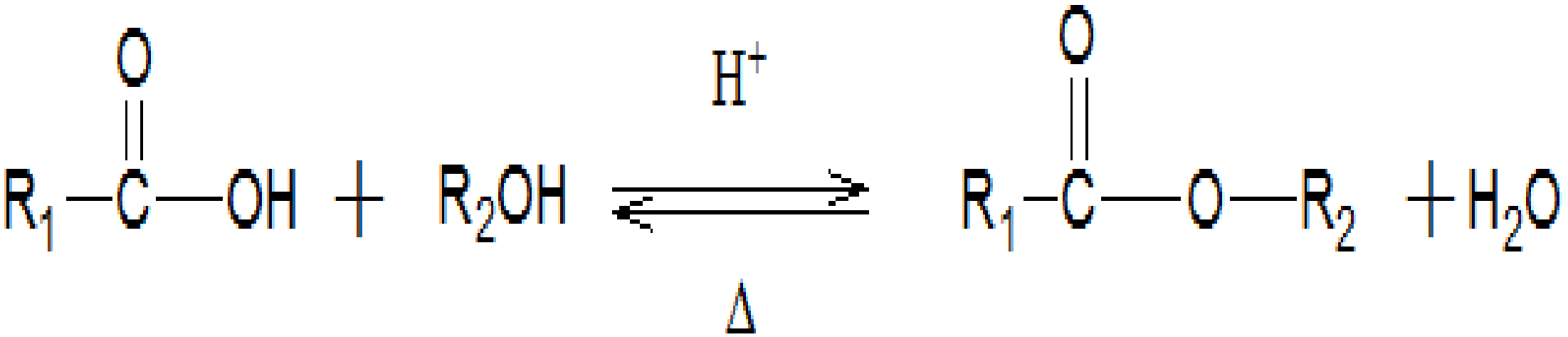
❖ *Halogénures d'acide*

Les halogénures d'acide sont obtenus par action d'halogénure de thionyle SOX_2 ou PX_3 sur les acides carboxyliques.



II. ACIDES CARBOXYLIQUES ET DERIVES

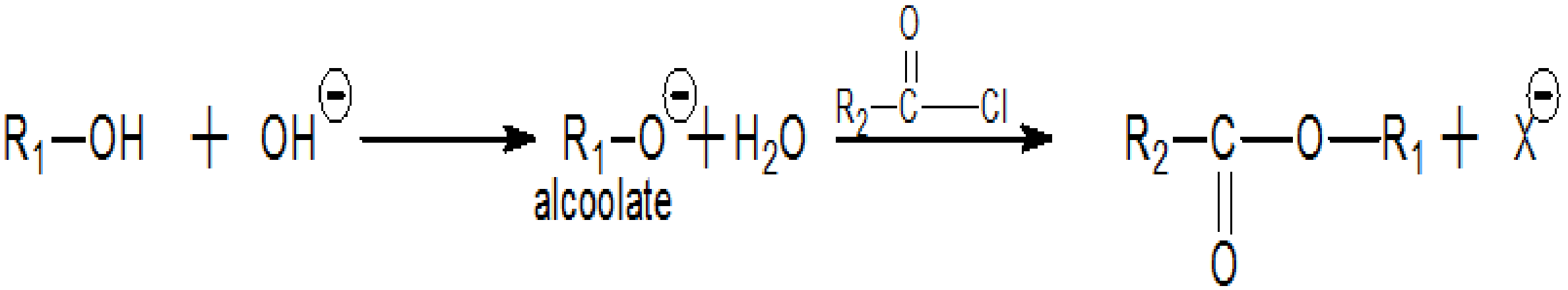
❖ *Esters*



II. ACIDES CARBOXYLIQUES ET DERIVES

- On peut également utiliser le chlorure d'acide à la place de l'acide carboxylique. Dans ce cas il est nécessaire de traiter d'abord l'alcool par une base pour obtenir l'alcoolate avant d'additionner le chlorure d'acide.

II. ACIDES CARBOXYLIQUES ET DERIVES

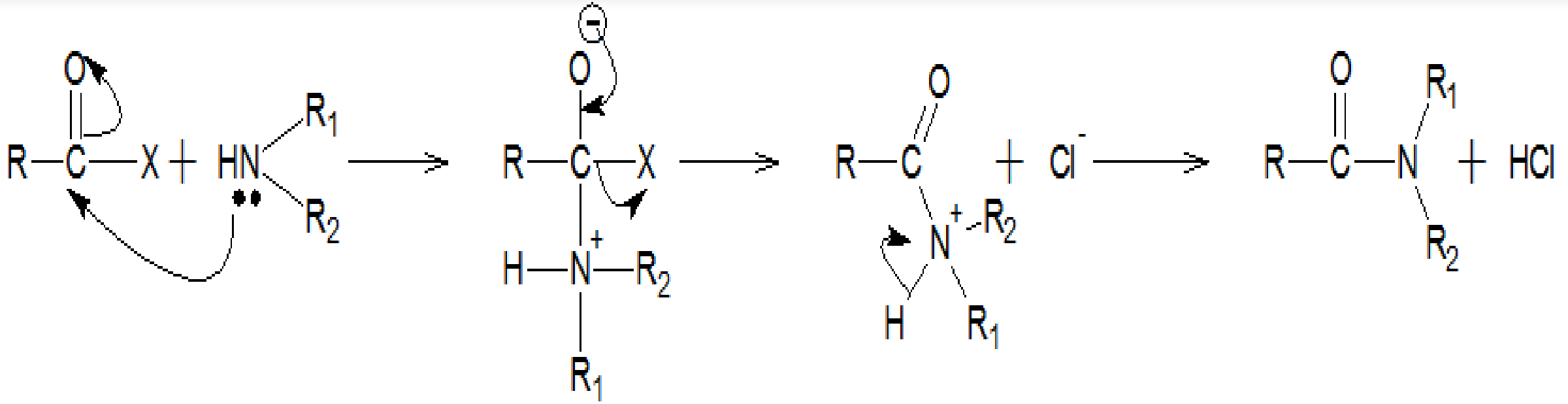


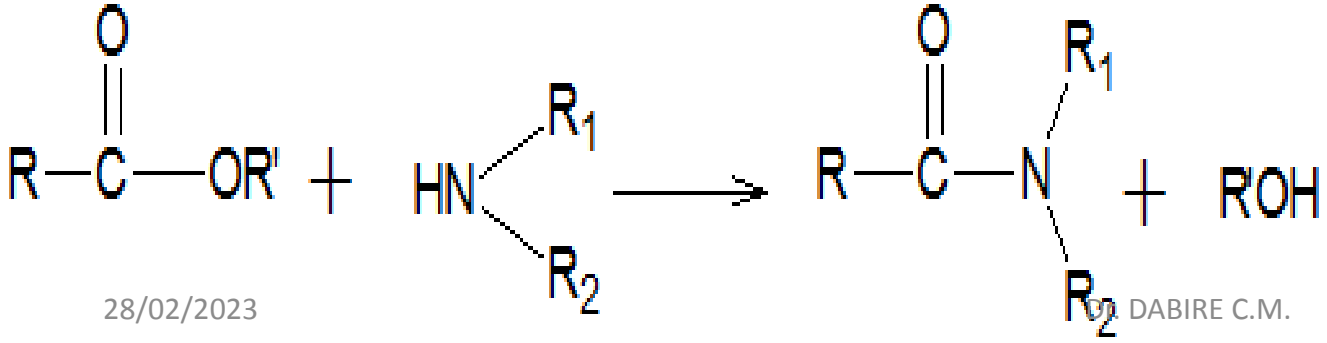
II. ACIDES CARBOXYLIQUES ET DERIVES

❖ *Amides*

Les amides sont obtenus non pas directement à partir des acides carboxyliques mas préférentiellement à partir des esters et des halogénures d'acide.

II. ACIDES CARBOXYLIQUES ET DERIVES

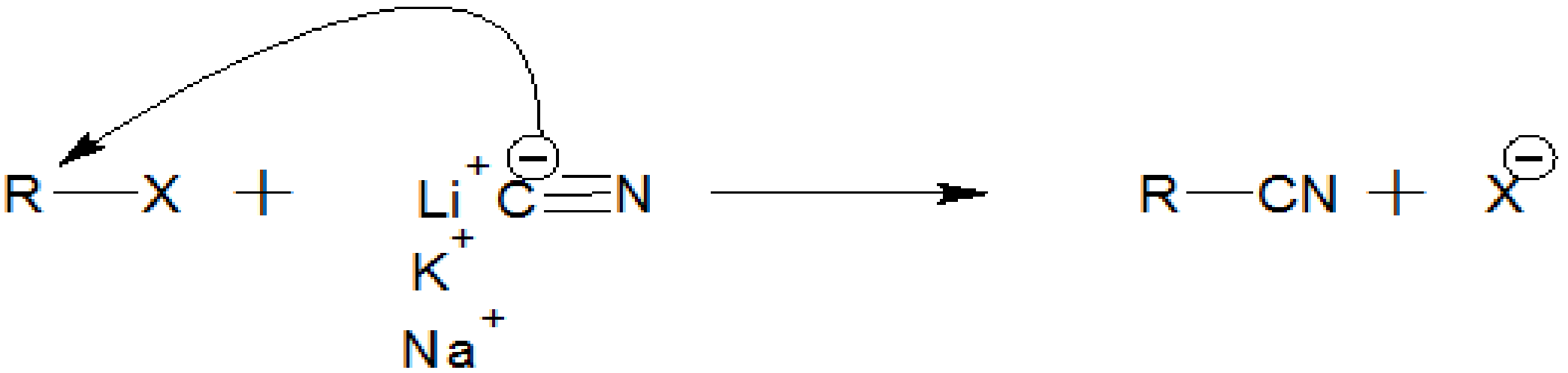




II. ACIDES CARBOXYLIQUES ET DERIVES

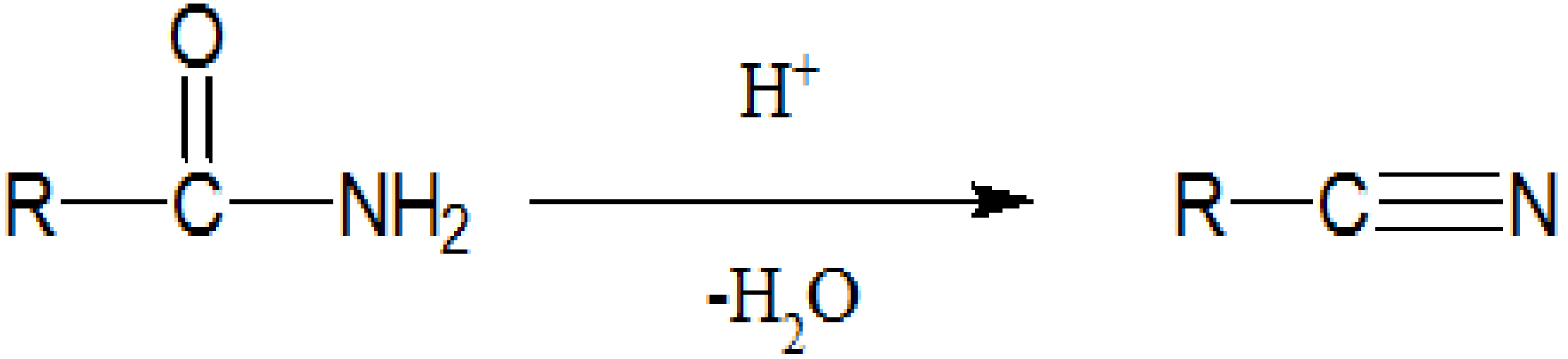
❖ *Nitriles*

Deux méthodes principales sont généralement utilisées pour obtenir les nitriles.



II. ACIDES CARBOXYLIQUES ET DERIVES

- La deuxième méthode consiste à déshydrater l'amine primaire.



3. Propriétés chimiques des acides et dérivés

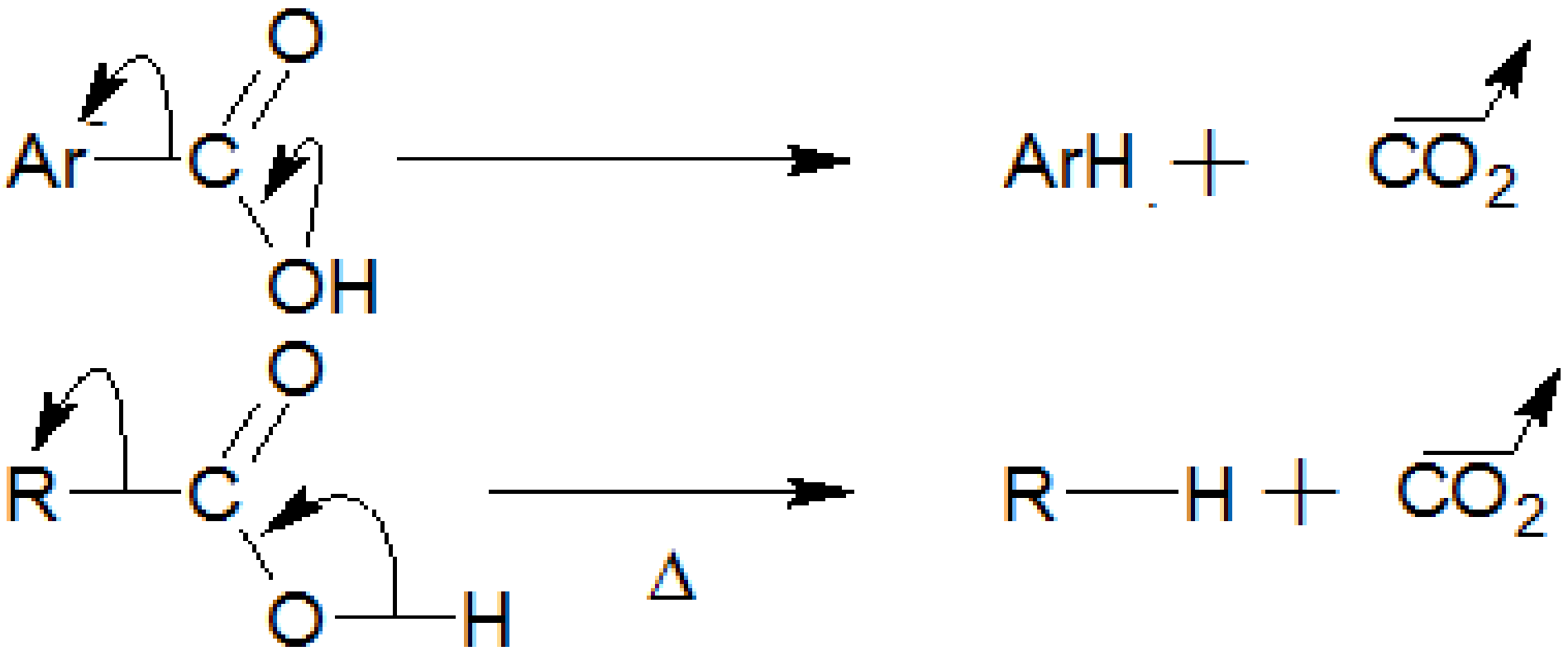
Les acides et dérivés sont en général des produits finis. Toutefois, on peut s'en servir pour atteindre d'autres fonctions.

II. ACIDES CARBOXYLIQUES ET DERIVES

a.Cas des acides carboxyliques

Les acides carboxyliques permettent d'obtenir des dérivés d'acide (halogénures) mais aussi et par carboxylation des hydrocarbures simples.

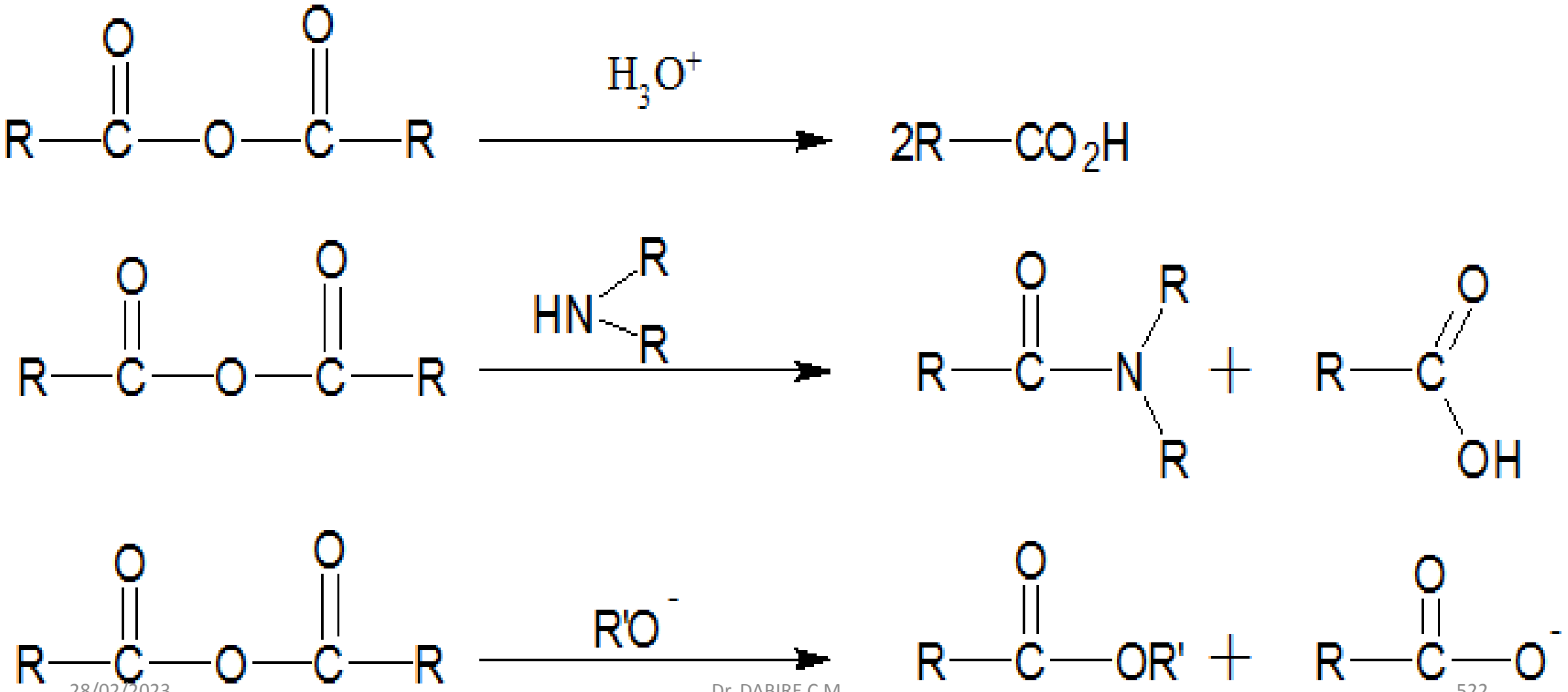
II. ACIDES CARBOXYLIQUES ET DERIVES



II. ACIDES CARBOXYLIQUES ET DERIVES

- Ainsi par hydrolyse, il se décarboxyle en hydrocarbure correspondant. Les anhydrides quant à eux sont sensibles aux bases et aux acides d'où leur utilisation pour la préparation des acides carboxyliques et les esters notamment. Ils peuvent être également des substrats à l'accès des amides.

II. ACIDES CARBOXYLIQUES ET DERIVES

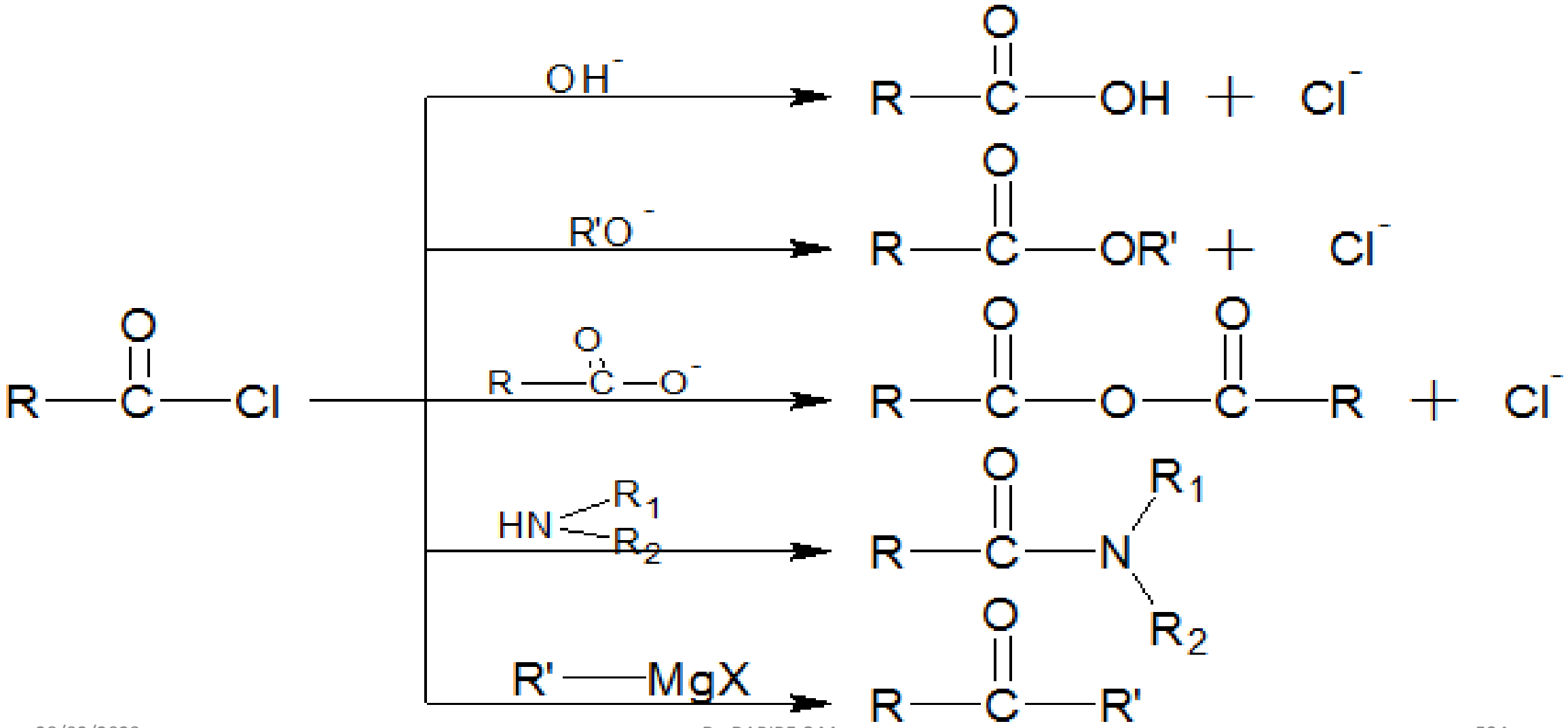


II. ACIDES CARBOXYLIQUES ET DERIVES

b. Cas des halogénures d'acide _

Les halogénures d'acide sont les plus réactifs de tous les dérivés d'acide.

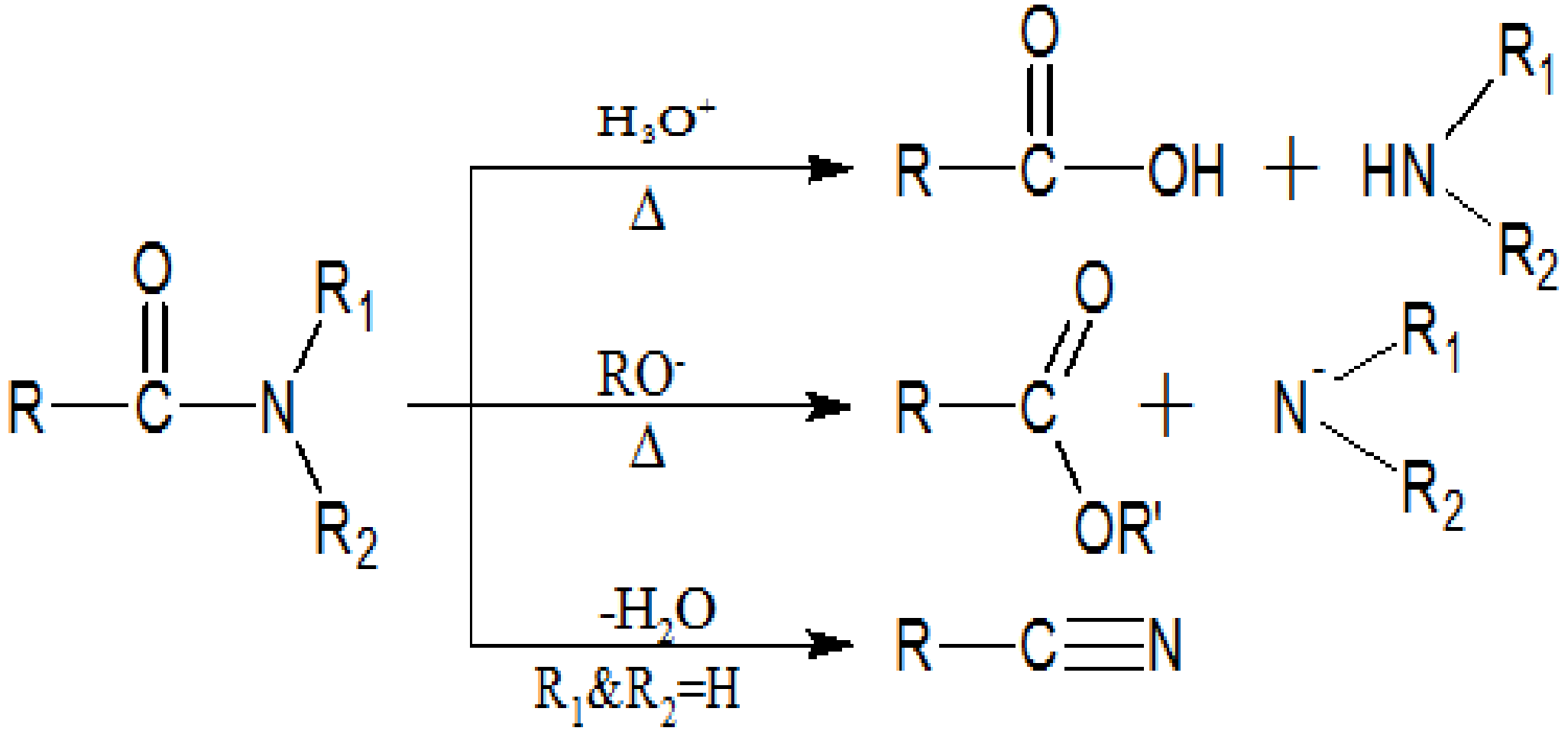
II. ACIDES CARBOXYLIQUES ET DERIVES



c. Cas des amides

Les amides sont les moins réactifs. Ils peuvent cependant par chauffage en milieu acide ou basique être transformés. Ainsi, ils peuvent conduire à des esters, des acides carboxyliques ou à des nitriles.

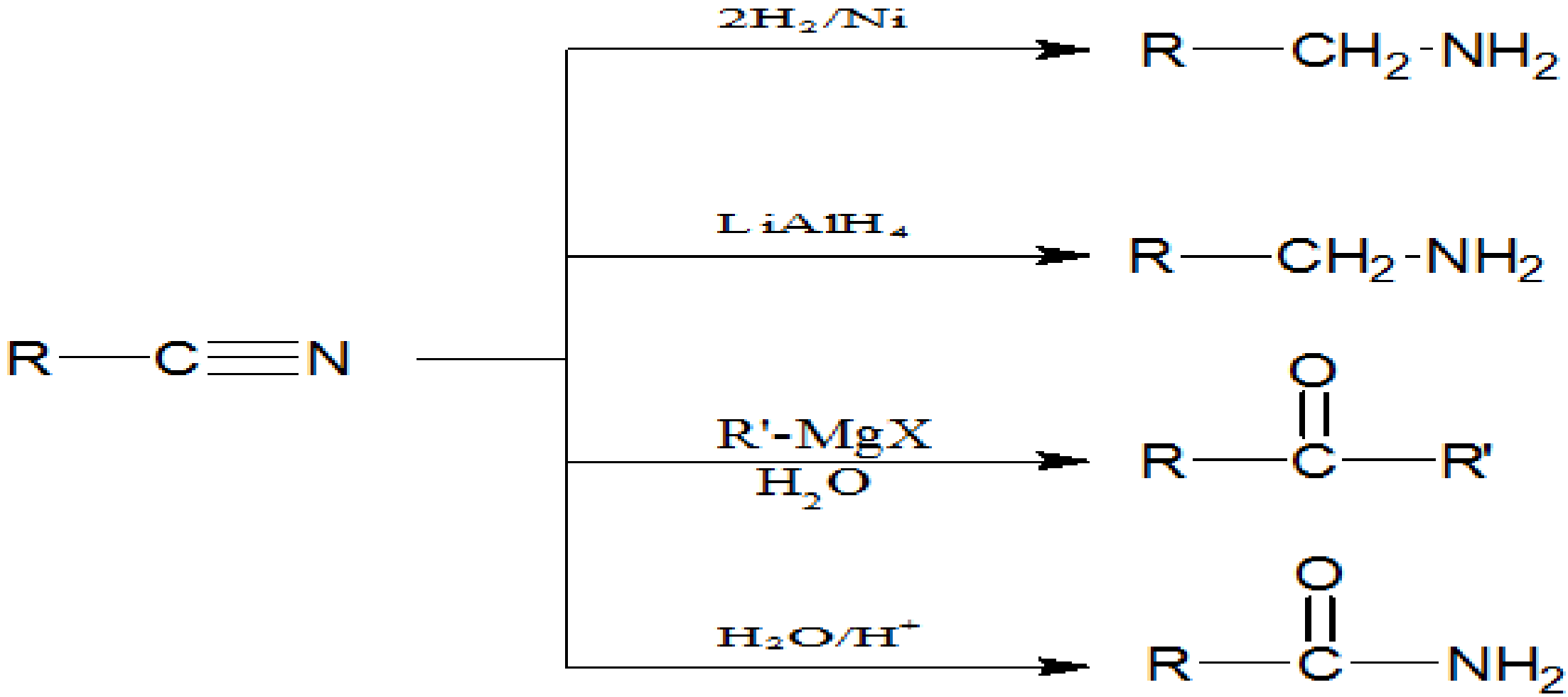
II. ACIDES CARBOXYLIQUES ET DERIVES



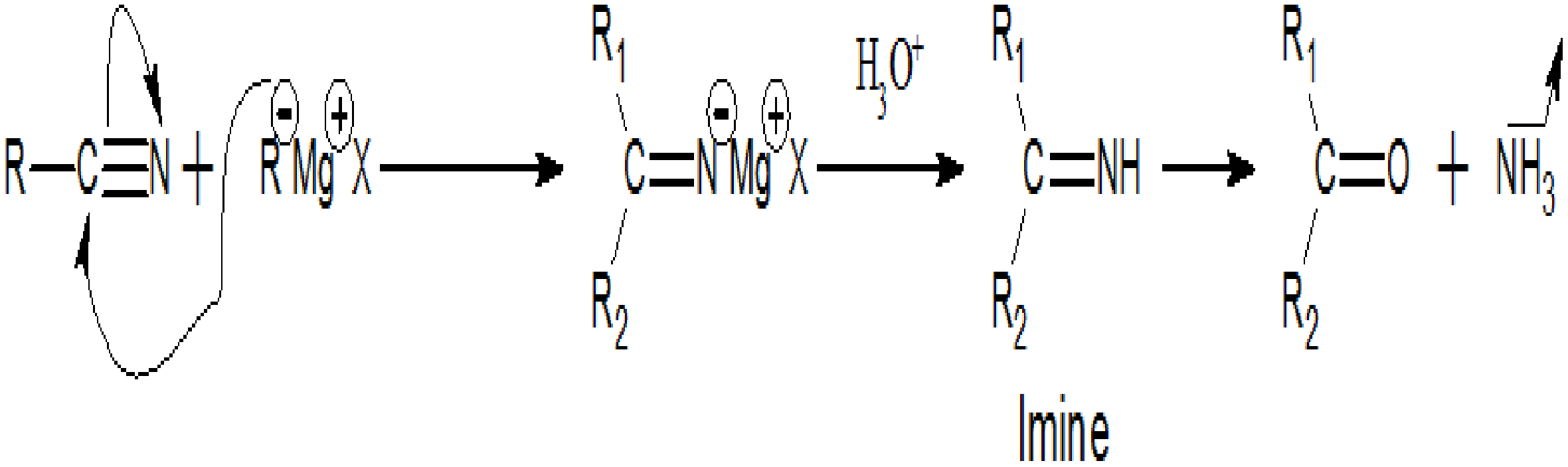
d. Cas des nitriles

Les nitriles peuvent être facilement transformés en cétone, en amine ; en amide…

II. ACIDES CARBOXYLIQUES ET DERIVES



II. ACIDES CARBOXYLIQUES ET DERIVES



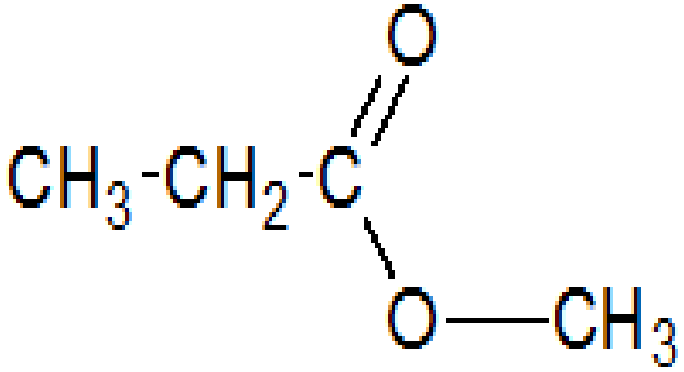
II. ACIDES CARBOXYLIQUES ET DERIVES

4. Nomenclature

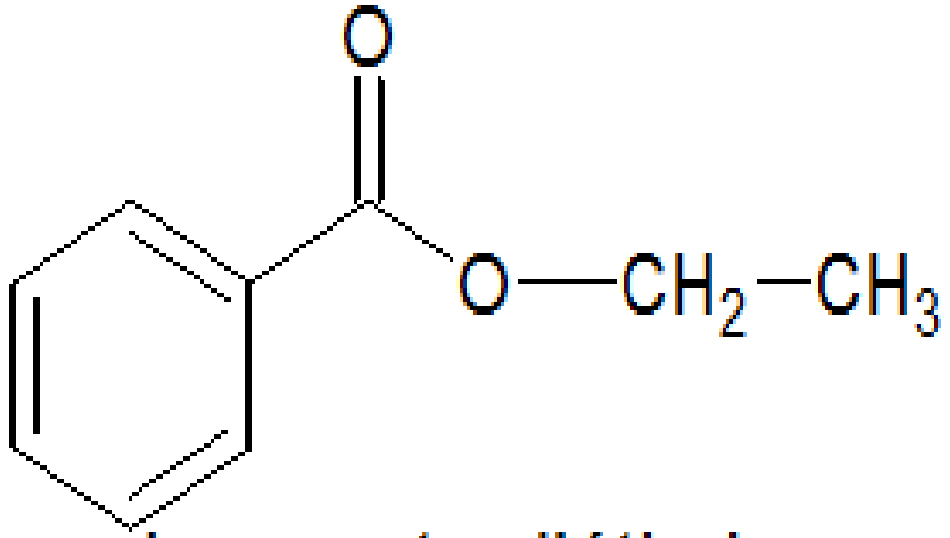
a.Nomenclature des esters

L'ester est composé d'une partie venant d'un acide carboxylique et d'une autre partie venant d'un alcool. C'est pourquoi son nom est obtenu à partir de celui de l'acide carboxylique correspondant ou la terminaison *"oïque"* est remplacée par *"oate"*. On fait suivre alors par le nom du radical de la fonction alcool.

II. ACIDES CARBOXYLIQUES ET DERIVES



propanoate de méthyle ou
propionate de méthyle

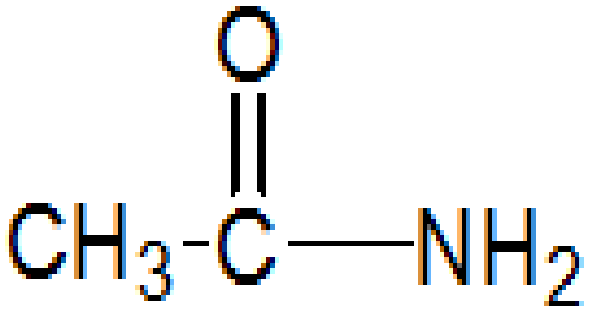


benzoate d'éthyle

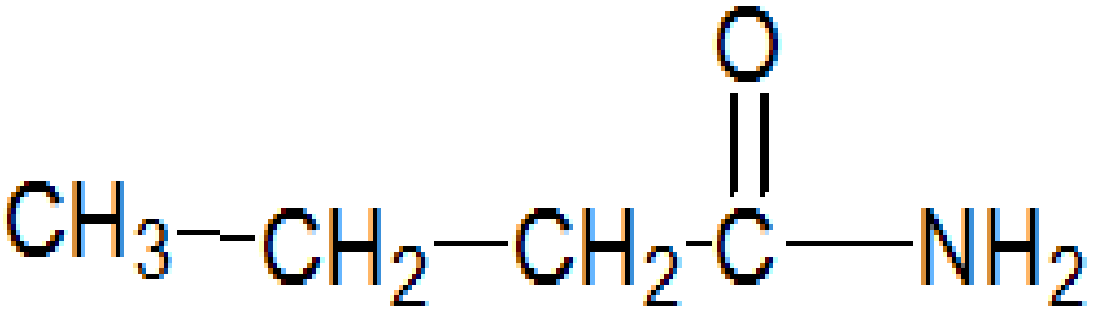
b. Nomenclature des amides

On obtient le nom d'un amide toujours à partir de celui de l'acide correspondant en remplaçant le suffixe *oïque* par *amide*.

II. ACIDES CARBOXYLIQUES ET DERIVES



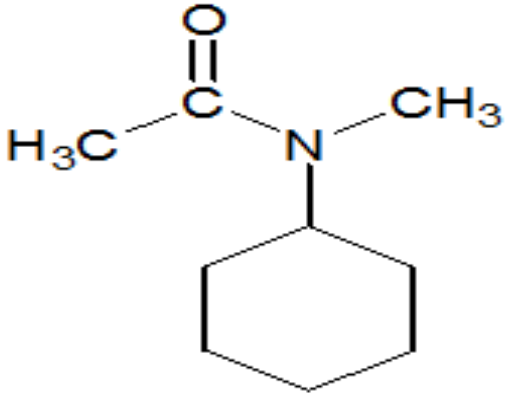
acetamide



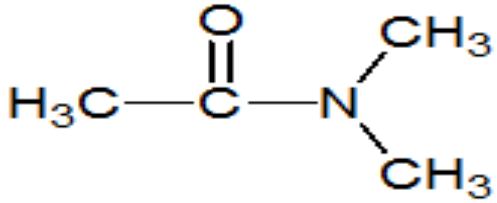
butanamide

II. ACIDES CARBOXYLIQUES ET DERIVES

- Lorsque l'azote porte d'autres substituants que l'hydrogène, ces substituants sont nommés chacun par la lettre N avant le nom de l'acide correspondant.



N-methyl *N*-cyclohexyl acétamide

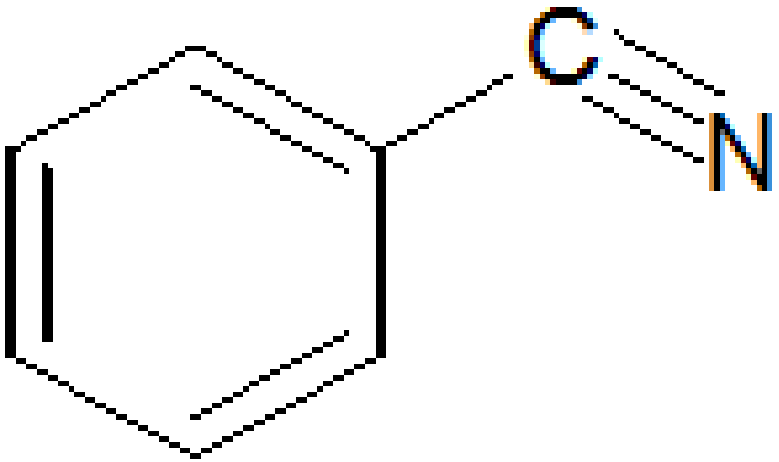


N,*N*-diméthylacétamide

c. *Nomenclature des nitriles*

Elle s'obtient en utilisant le nom de l'acide correspondant que l'on fait suivre par le mot nitrile. En général on peut coller le mot nitrile au nom de l'acide.

II. ACIDES CARBOXYLIQUES ET DERIVES

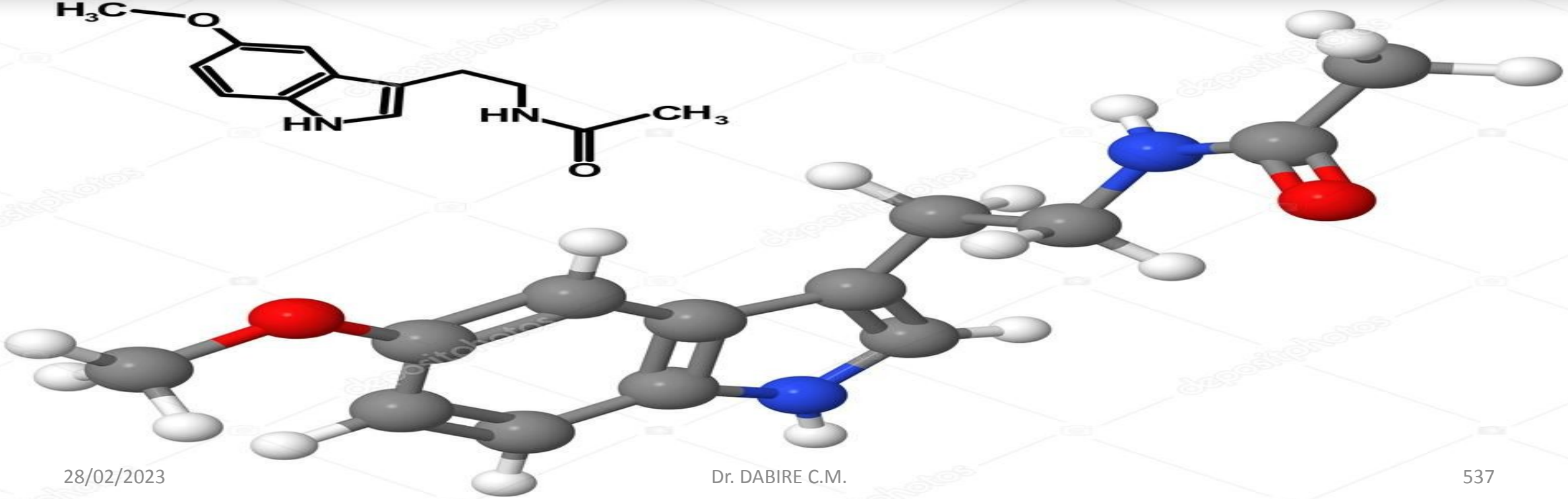


benzonitrile

$H_3C—CN$

acétonitrile

Chapitre VII : **les composés azotés**

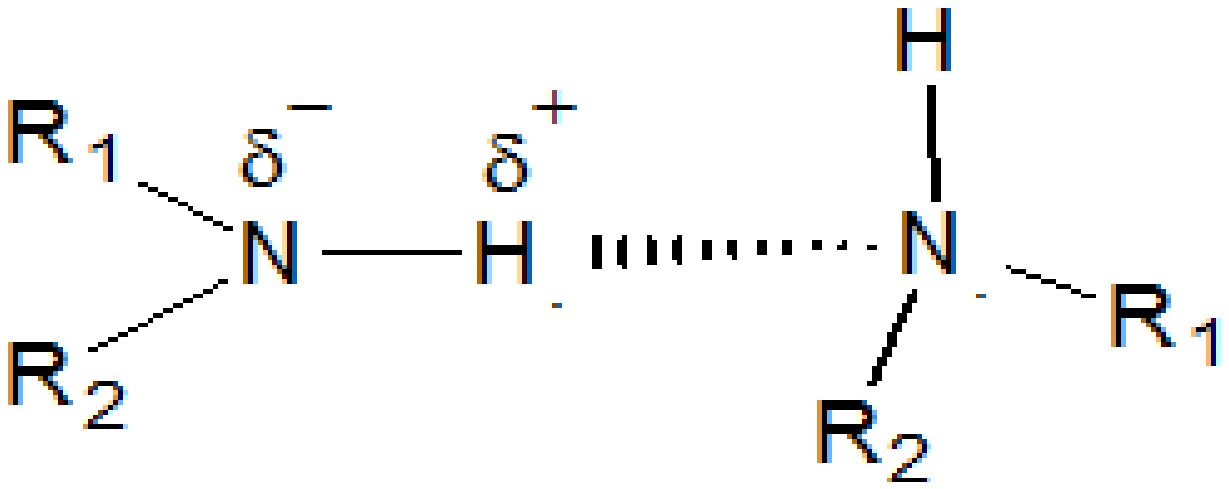


Introduction

- Les composés azotés sont très nombreux dans la nature. On les considère comme des dérivés hydrocarbonés de l'ammoniac (NH_3). En substituant 1,2 ou 3 hydrogènes par des groupements hydrocarbonés, on obtient des amines. Ces composés aminés sont très actifs sur le plan biologique. Ils peuvent être des excitants, des médicaments, des drogues… Les plus connus sont la nicotine, la morphine, la quinine.

I.PROPRITES PHYSIQUES

- Tout comme l'eau, les amines développent des ponts hydrogènes intermoléculaires lorsqu'ils portent des hydrogènes sur l'azote.



I.PROPRITES PHYSIQUES

- Ces ponts hydrogènes sont moins nombreux et plus fragiles que ceux de l'eau. Comparé au pont hydrogène des alcools, celui des amines est plus fragile. C'est pourquoi, il existe des amines gazeuses; c'est aussi pourquoi les constantes physiques des amines sont plus basses que celles des alcools.

I.PROPRITES PHYSIQUES

Composé	d	Eb	F (°C)
$CH_3—NH_2$			-38
$CH_3—OH$	0,79	65	-98
$CH_3—CH_2—NH_2$		16,6	-17
$CH_3—CH_2—OH$	0,80	78	-12

I.PROPRITES PHYSIQUES

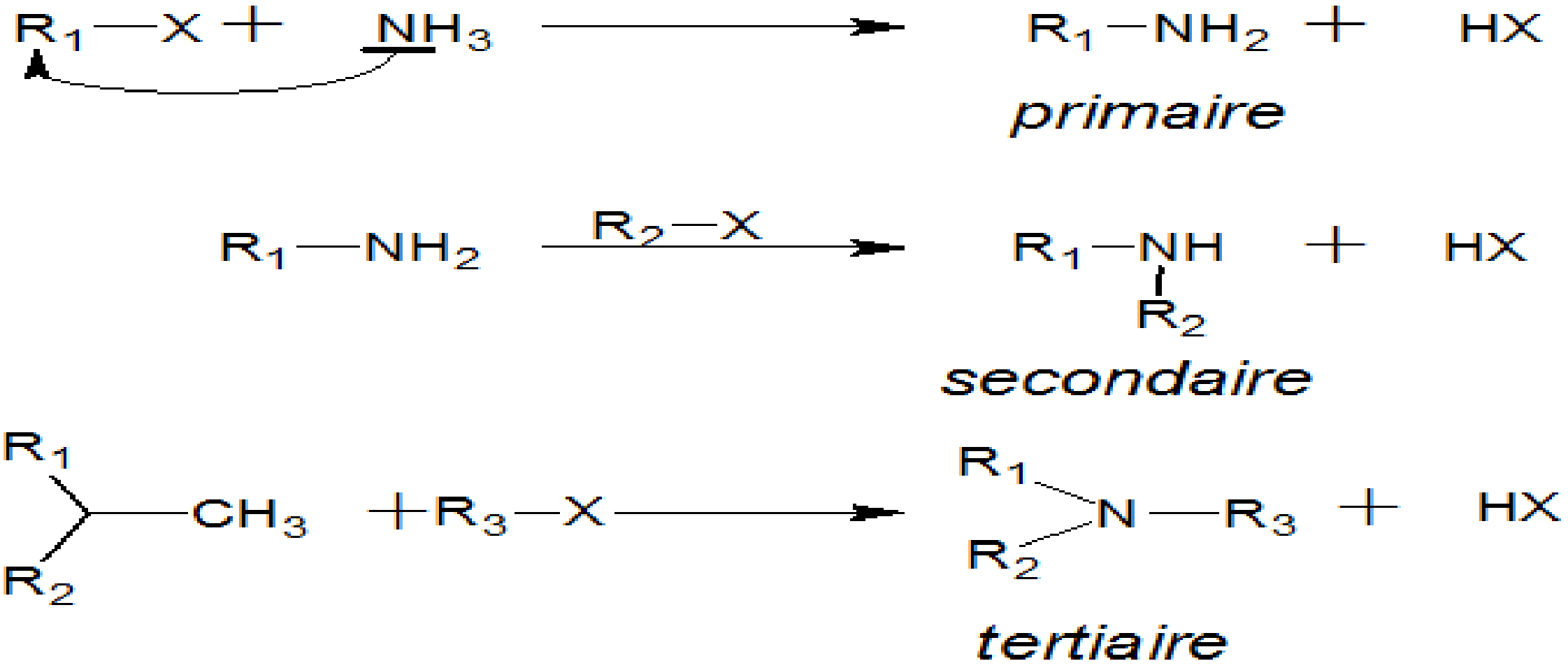
- Les amines sont en générales moins denses que l'eau et surnagent lorsqu'ils ne sont pas solubles.

II.PREPARATION DES AMINES

1.Préparation des amines

La méthode la plus simple consiste à faire réagir le NH3 sur des dérivés halogénés. On peut ainsi substituer successivement 1, 2, 3 hydrogènes et obtenir successivement des amines primaires, secondaires et tertiaires.

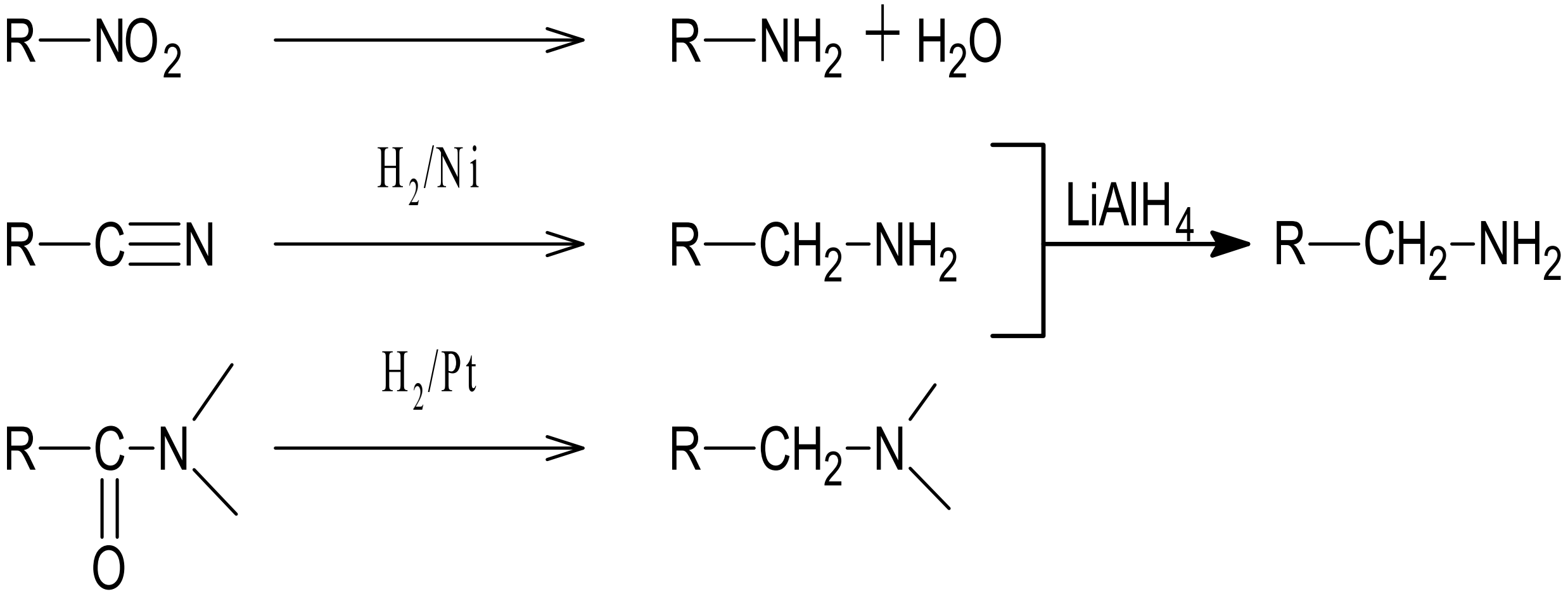
II.PREPARATION DES AMINES



II.PREPARATION DES AMINES

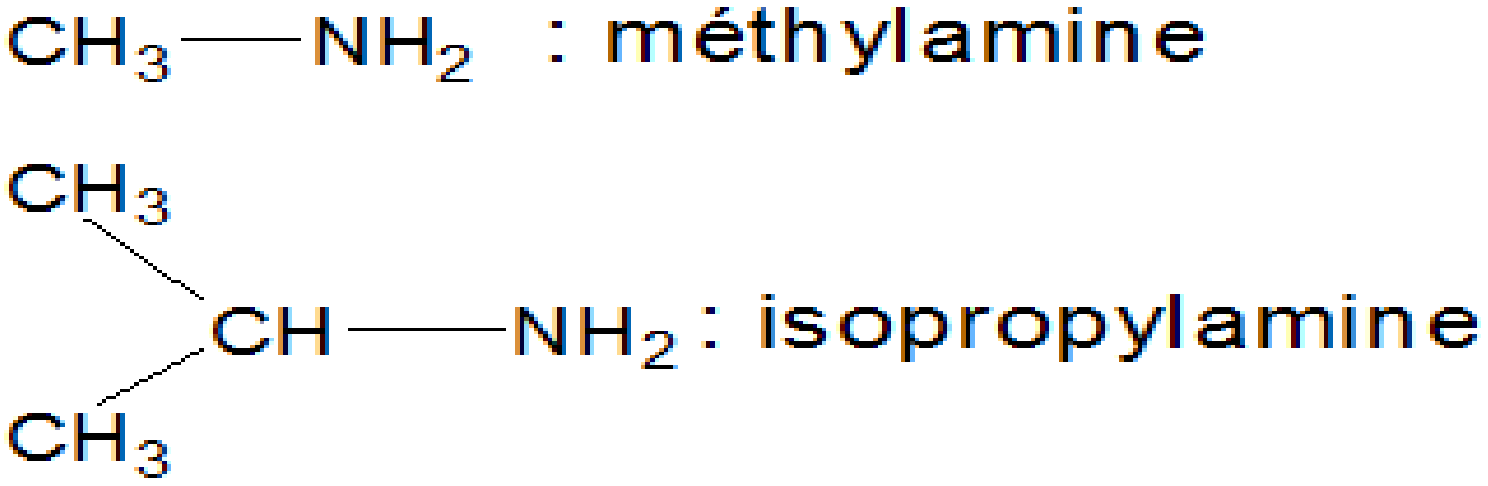
- On peut aussi obtenir les amines par réduction des dérivés nitrés ($R\text{-}NO_2$) ou des nitriles ou encore des amides.

II.PREPARATION DES AMINES

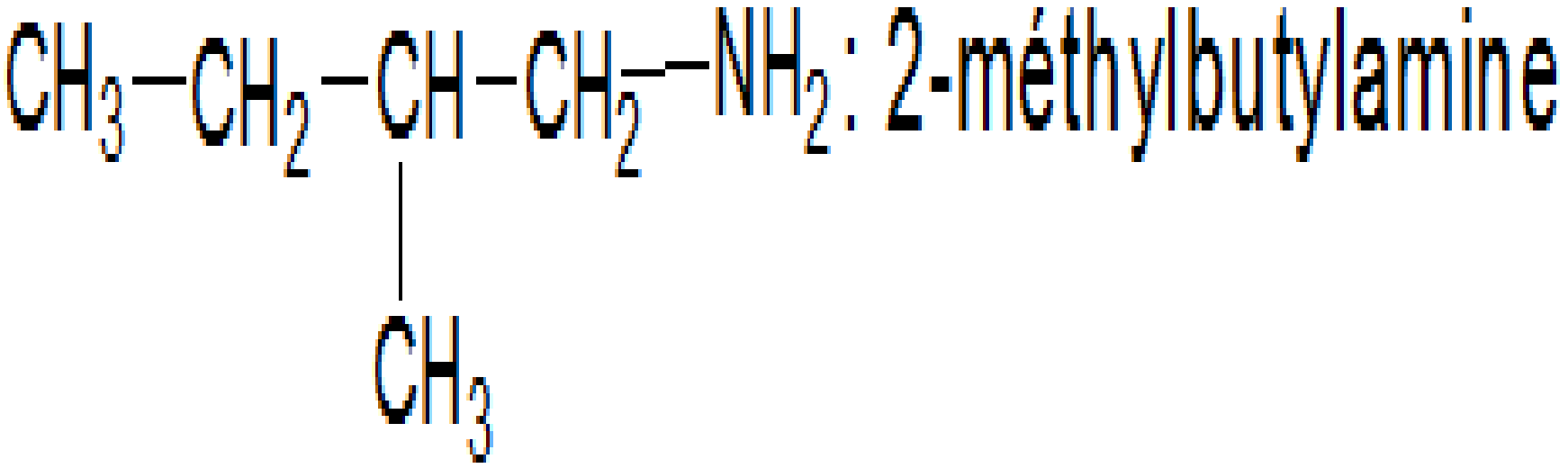


III. Nomenclatures des amines

Les amines se nomment en utilisant le nom du radical hydrocarboné auquel on fait succéder par le mot amine. Ex:



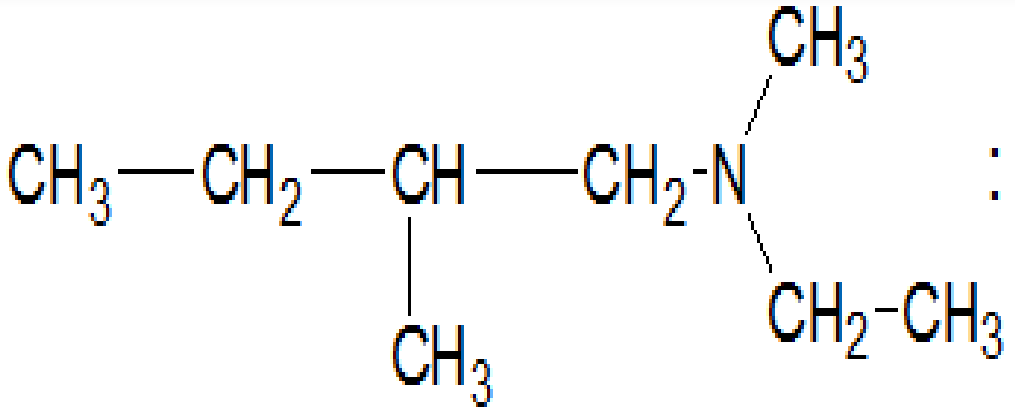
III.NOMENCLATURE DES AMINES



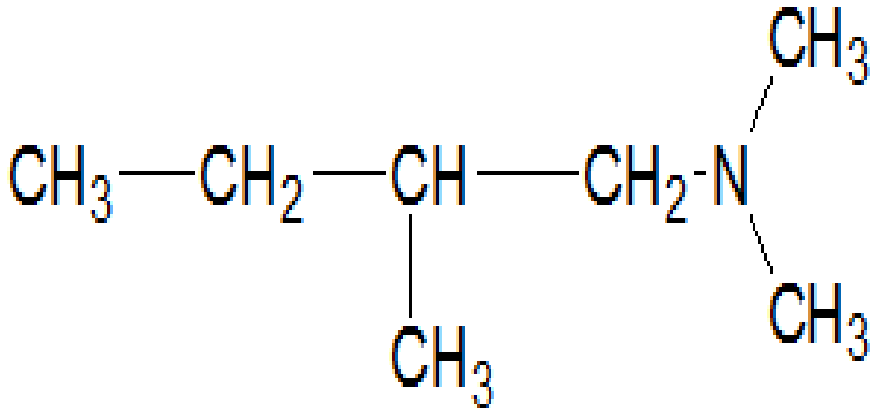
III.NOMENCLATURE DES AMINES

- Dans le cas où l'azote porte plusieurs substituants hydrocarbonés, le substituant le plus long sera la chaine principale. Les autres sont nommés et précédés chacun par la lettre N. le nom global est obtenu en alignant les petits substituants chacun précédé de la lettre N. puis on termine par le nom de la chaine principale et du mot amine.

III.PROPRITES PHYSIQUES



: N-éthyl N-méthyl 2-méthyl butylamine



: N,N diméthyl 3-méthylbutylamine

IV.PROPRIETES CHIMIQUES DES AMINES

- Les amines ont un double caractère acide et basique. En milieu basique, ils réagissent par les protons liés à l'azote et en milieu acide, ils réagissent par le doublet électronique de l'azote. Il est donc possible d'exploiter chacune de ces propriétés :

II. PROPRIETES CHIMIQUES DES AMINES

- *Alkylation des amines*

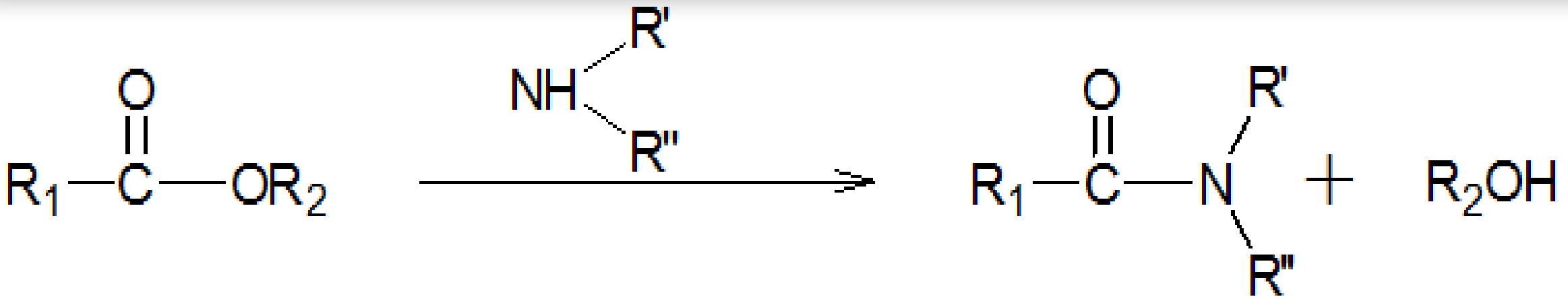
Les amines primaires notamment peuvent être alkylés en amines secondaires puis tertiaires. Il suffit de les faire réagir sur les halogénures d'alkyle.

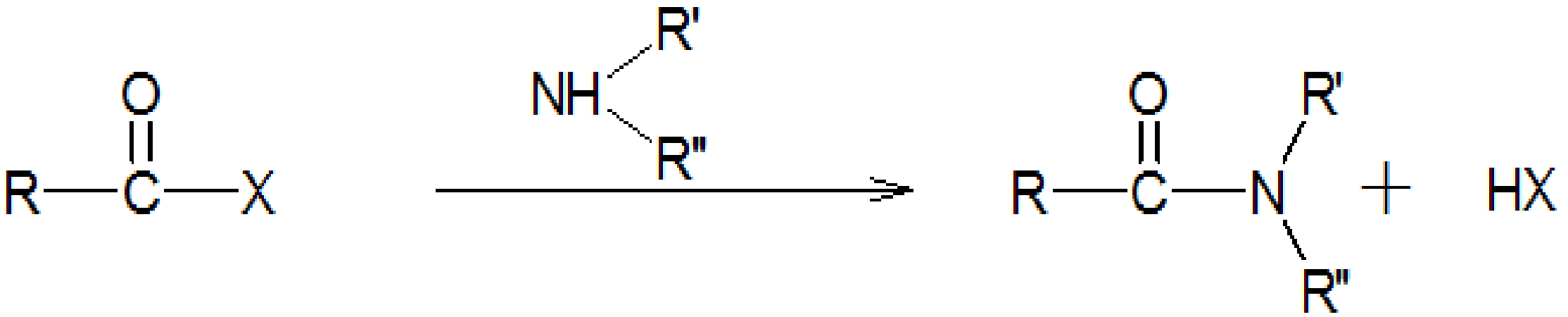
II. PROPRIETES CHIMIQUES DES AMINES

- *Action sur les esters et les halogénures d'acide.*

En faisant réagir une amine secondaire ou une amine tertiaire sur les esters ou les halogénures d'acide on obtient dans tous les cas des amides.

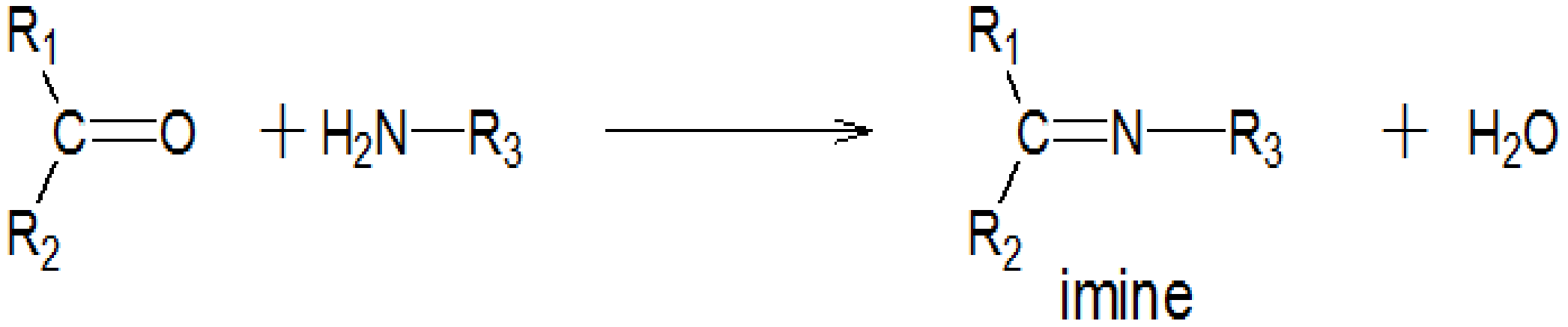
II. PROPRIETES CHIMIQUES DES AMINES





II. PROPRIETES CHIMIQUES DES AMINES

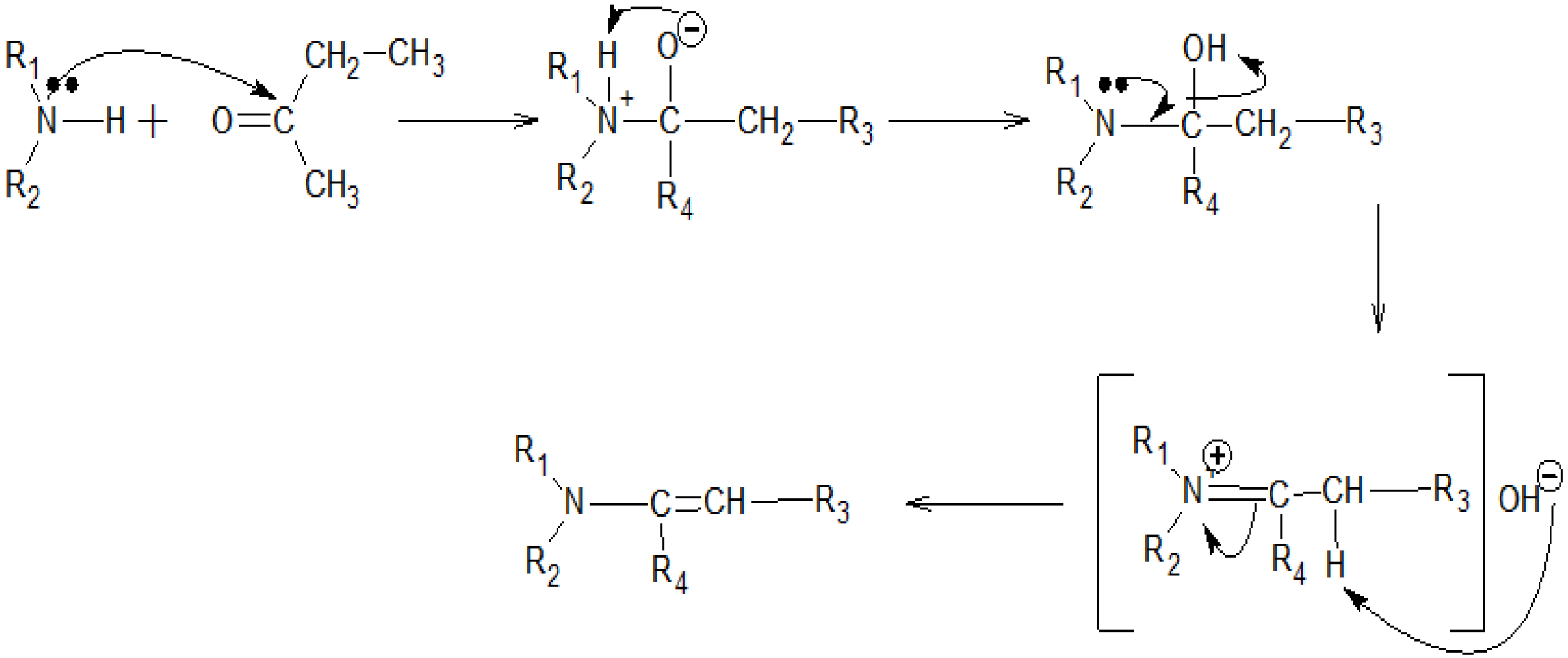
- Les amines primaires et secondaires se condensent sur les aldéhydes et les cétones. Lorsque l'amine est primaire on obtient une imine.



II. PROPRIETES CHIMIQUES DES AMINES

- Dans le cas où l'amine est secondaire et/ou l'aldéhyde ou la cétone porte un hydrogène en α-carbonylé, on obtient une autre fonction appelée **énamine**.

II. PROPRIETES CHIMIQUES DES AMINES



FIN