

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université M'Hamed BOUGARA Boumerdes



Faculté des Sciences
Département de Chimie

Domaine: Sciences Chimique
Filière: Chimie

Polycopié de Cours de Chimie Organique 2

Réalisé par:

Mme AKSIL Tounsia (MCA)

Ce polycopié est destiné aux étudiants inscrits en Licence
(L2) spécialité Chimie

2023/2024

Avant-propos

Le fascicule pédagogique que nous présentons s'adresse particulièrement aux étudiants de deuxième année Licence Science de la Matière (SM). Il sera également utile pour les étudiants d'autres spécialités, Science Biologique (SNV), Médicales et Pharmaceutiques, dont les programmes sont voisins.

Son contenu est conforme au nouveau programme après harmonisation (des Licence et Master). Il correspond au programme du module Chimie Organique 2 qui regroupe donc à la fois l'essentiel du cours de Chimie Organique généralement enseigné lors de cette année. Chaque chapitre est clôturé par une série d'exercice.

Cet ouvrage aborde les concepts fondamentaux qui vont permettre à l'étudiant de comprendre les différentes notions de bases de la chimie organique. Il traite aussi l'étude des fonctions organique (alcane, alcèneetc)

Notre souhait est que l'étudiant puisse surmonter les difficultés inhérente à cette discipline, et cet ouvrage lui donne envie d'aborder des études plus approfondies en chimie Organique.

SOMMAIRE

<i>Rappels de quelques notions de base</i>	1
Chapitre I: LES HYDROCARBURES ALIPHATIQUES ET	4
ALICYCLIQUES	
I- Les alcanes et cycloalcanes	4
I.1- Propriétés physiques des alcanes et cycloalcanes	5
I.2- Réactivité des alcanes et des cycloalcanes	6
Les alcanes	6
• Réaction d'halogénéation	6
• Réaction avec acide sulfurique (sulfonation)	7
• Réaction de combustion complète	8
• Réaction de combustion incomplète	8
Les cycloalcanes	8
• Halogénéation	8
• Oxydation	8
• Hydrogénation	9
I-3- Préparation des alcanes et cycloalcanes	9
Les alcanes	9
• Hydrogénation catalytique d'alcènes et d'alcynes	9
• Hydrogénation catalytique complète des alcynes	9
• Hydrogénation catalytique des composés aromatiques	9
• Déshalogénéation (couplage métallique avec le Zn)	9
• Réaction avec le réactif de Grignard	10
• Couplage de Wurtz des halogénoalcanes	10
• Réduction de Clemmensen	10
Les cycloalcanes	10
II. Les alcènes	11
II-1. Quelques propriétés physiques des alcènes:	11
II-2. Réactivité des alcènes	12
• Réactions d'additions électrophiles	12
- Addition d'halogénures d'hydrogènes (HX)	12
- Addition d'eau en milieu acide (Hydratation):	13
• Réactions d'additions radicalaires (anti-Markovnikov)	14

• Halogénéation (addition d'halogène X ₂)	16
• Hydrogénation catalytique (addition d'hydrogène)	17
• Combustion	17
• Oxydation douce avec le permanganate de potassium (KMnO ₄) dilué	18
• Oxydation forte avec KMnO ₄ ou K ₂ Cr ₂ O ₇ concentré	18
• Ozonolyse réductrice	19
• Epoxydation (formation des époxydes)	20
• Synthèse de diols vicinaux	20
II-3- Préparation des alcènes	21
• Réduction catalytique partielle des alcynes	21
• Réaction d'élimination d'ordre 2 ou d'ordre 1	21
• Déshalogénéation des dérivés dihalogénés vicinaux	21
III- Les alcynes	22
III.I- Propriétés physiques des alcynes	23
III.2- Réactivité des alcynes (réactivité de la triple liaison)	23
• Réaction d'addition (addition double)	23
- Addition double de X ₂ (Br ₂)	24
- Hydrogénation catalytique	24
- Hydratation	24
- Hydrogénation catalytique partielle des alcynes	24
- Réduction contrôlée des alcynes avec le sodium métallique	24
• Réactions d'oxydation par KMnO ₄	25
• Réactions d'oxydation par O ₃ (ozonolyse)	25
III.3- Préparation des alcynes:	26
• Déshydrohalogénéation double (élimination double)	26
• Synthèse inorganique	26
Exercices	27
Chapitre 2 : LES DERIVES HALOGENES	30
I- Propriétés physiques des dérivés halogénés	30
II- Préparation des dérivés halogénés	30
• Halogénéation radicalaire des alcanes	30
• Addition électrophile doubles sur un alcyne H-X ; X ₂	31
• Réactions de substitution nucléophile à partir des alcools	31
• Substitution électrophile des aromatiques, halogénéation	31
III- Réactivité des dérivés halogénés	32

• Substitution nucléophile (SN ₁ et SN ₂)	32
• Elimination E ₁ et E ₂	34
• Hydrogénation catalytique (substitution radicalaire)	34
• Réaction de Wurtz (substitution radicalaire)	35
• Formation des cycloalcane	35
• Formation d'organomagnésiens (réactifs de Grignard)	35
Exercices	36

Chapitre 3 : LES ORGANOMETALLIQUES

I. Préparation des composés organométalliques	38
• Formation d'organolithiens	
• Formation des organomagnésiens (réactifs de Grignard)	
II- Réactivité des composés organométalliques (réactif de Grignard)	39
• Réaction acido-basiques sur les composés ayant un proton acide	
• Réaction de substitution nucléophile sur des composés halogénés R-X	40
• Réaction d'addition sur les composés carbonylés, sur les nitriles	40
Exercices	42

Chapitre 4 : LES ALCOOLS

I- Propriétés physiques	
II- Préparation des alcools	45
• Réaction d'addition et d'oxydation sur les alcènes Hydratation des alcènes, Oxydation douce	45
• Substitution nucléophile sur un composé halogéné	45
• Addition nucléophile des composés organométalliques : les aldéhydes, les époxydes, les cétones, les dérivés d'acides carboxyliques	45
• Réduction des aldéhydes, cétones et d'esters	46
• Saponification (en milieu basique) des esters	47
III- Réactivité des alcools	47
• Formation des ions alcoolate	47
• Réaction acido-basiques avec un réactif grignard	47
• Réaction de déshydratation (réaction d'élimination)	47
• Réaction de substitution nucléophile	48
• Halogénéation d'alcools par un pentahalogénure de phosphore (PCl ₅)	48
• Halogénéation d'alcools par le chlorure de thionyle (SOCl ₂)	48
• Oxydation	49

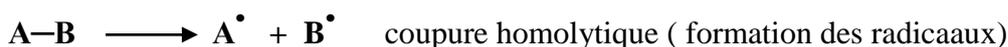
• Synthèse de Williamson	49
• Estérification	50
Exercice	51
	53
<i>Chapitre 5 : LES CARBONYLES, ALDEHYDES ET CETONES</i>	
I- Généralités	53
II- Préparation de composés carbonylés	53
III- Hydrogène α : tautomérie, acidité et réactions	54
IV- Addition nucléophile sur carbonyle (C=O)	54
V- Réduction des carbonyles	57
VI- Oxydation des carbonyles	58
Exercice	60
Référence	61

Rappels de quelques notions de base

En chimie, un mécanisme réactionnel est l'enchaînement d'étapes, de réactions élémentaires, par lequel un changement chimique a lieu. Il décrit en détail ce qui se passe exactement à chaque étape d'une transformation chimique (état de transition et intermédiaire réactionnel), quelles liaisons sont rompues, quelles liaisons sont reformées, ainsi que la vitesse relative de la réaction.

Ruptures des liaisons

Les atomes sont liés entre eux par des liaisons. La liaison entre deux atomes A et B (A—B) est la mise en commun d'une paire d'électrons (A•B). Les différents modes de coupure de cette liaison sont les suivants :



Formation des radicaux

Mouvement des électrons

Dans un mécanisme réactionnel les mouvements d'électrons responsables de la transformation sont indiqués par des flèches.

- Une flèche simple (\longrightarrow) indique le mouvement de deux électrons.
- Une demi-flèche (\rightarrow) indique le mouvement d'un seul électron.

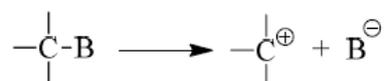
Flèches de transformation

Lorsqu'une ou plusieurs molécules se transforment en une autre molécule, la nature de la flèche indique le type de transformation.

- \leftrightarrow est une flèche de mésomérie. (délocalisation des électrons).
- \rightleftharpoons est une flèche représentant un équilibre entre les molécules à gauche et à droite de la flèche (processus irréversible)
- \longrightarrow représente une transformation chimique irréversible (contrairement à l'équilibre).

Carbocations

Les carbocations, sont des entités chimiques dans lesquelles l'atome de carbone porte une lacune électronique. Les carbocations sont chargés positivement. Ils sont issus de la rupture hétérolytique d'une liaison dans laquelle l'atome de carbone était lié à un atome ou groupe plus électronégatif.

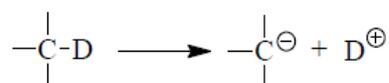


Les carbocations sont plus stables avec la présence de substituants à effet inductif +I (donneurs d'électrons) et avec la présence de groupement à effet mésomère +M. Le carbocation tertiaire est plus stable qu'un carbocation secondaire lui-même plus stable qu'un carbocation primaire



Carbanions

Les carbanions sont des intermédiaires qui possèdent une charge négative au niveau d'un atome de carbone. Ils peuvent se transformer par une rupture hétérolytique d'une liaison C-X dont le carbone est plus électronégatif.

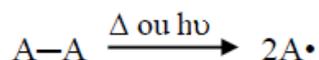


Les carbanions sont d'autant moins stables lorsqu'ils sont porteurs de substituants à effet inductif électrodonneur +I.

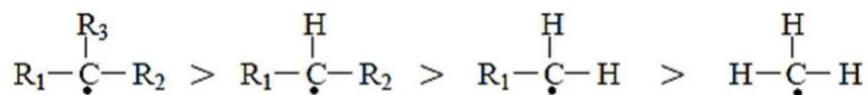


Radicaux

Les radicaux sont des intermédiaires qui ont un électron célibataire au niveau d'un atome de carbone. Ils sont issus d'une rupture homolytique d'une liaison peu polarisée par l'effet de la température ou d'une irradiation. La rupture se fait symétriquement et chaque atome emporte un électron.



La stabilité du radical est similaire à celle du carbocation



Solvant

Un solvant est un liquide non réactif, capable de dissoudre les réactifs et les produits formés, d'une part, d'autre part, il peut favoriser ou inhiber certaines réactions en solvantant réactifs ou produits. Il existe deux classes de solvants :

Les solvants non polaires (apolaires)

Ils présentent un moment dipolaire nul et solvatent pas les ions du milieu réactionnel.

Exemple : les alcanes, le benzène, CCl₄...

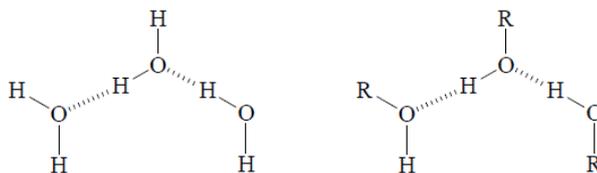
Solvants polaires :

Contrairement aux solvants apolaires, les solvants polaires possèdent un moment dipolaire et solvatent les ions du milieu réactionnel. Parmi ces solvants on distingue deux types :

- **Solvants polaires protiques :**

Ce sont des liquides associés par liaisons hydrogène intermoléculaire, comportent dans leurs structures une liaison –OH. Ces solvants solvatent aussi bien les cations que les anions.

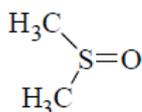
Exemples : H₂O et les alcools



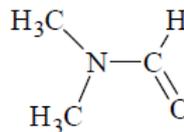
- **Solvants polaires aprotiques**

Ce sont des liquides non associés, ses molécules ne présentent pas d'hydrogène acide (absence de la liaison –OH) mais des atomes à doublets libres. Ces solvants solvatent les cations.

Exemples : DMSO et DMF.



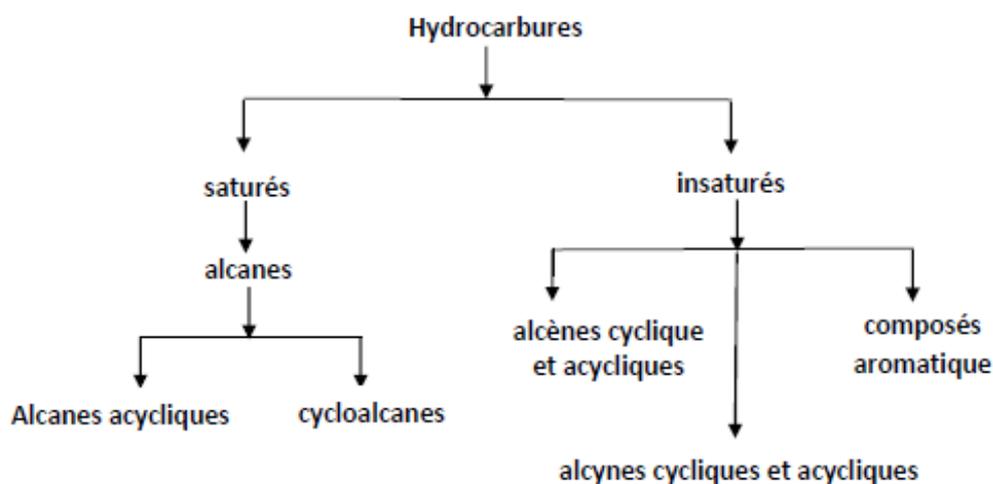
Diméthyl sulfoxyde (DMSO)



Diméthyl formamide (DMF)

Chapitre 1: LES HYDROCARBURES ALIPHATIQUES ET ALICYCLIQUES

Les hydrocarbures sont des molécules composées exclusivement de carbone et d'hydrogène, ils se subdivisent en deux catégories de composés, selon leur structure chimique ; saturé et insaturé comme montre la figure suivante.



I- Les alcanes et cycloalcanes

- **Les alcanes**

Les alcanes sont des hydrocarbures acycliques saturés (pas de liaisons multiples) de formule brute C_nH_{2n+2} . Ils sont formés des liaisons simples C-C et C-H. Ils peuvent être linéaires ou ramifiés.

- Le nom des alcanes linéaires (dits n-alcanes) est construit par la réunion d'un préfixe indiquant le nombre d'atomes de carbone de la chaîne et du suffixe « **ane** », précisant le groupe fonctionnel (alcane).

Nombre de C	Formule (C_nH_{2n+2})	Nom de l'alcanes
1	CH ₄	méthane
2	C ₂ H ₆ (CH ₃ -CH ₃)	éthane
3	C ₃ H ₈	propane
4	C ₄ H ₁₀	butane
5	C ₅ H ₁₂	pentane
6	C ₆ H ₁₄	hexane
7	C ₇ H ₁₆	heptane

Le nom des alcanes ramifiés est obtenu en considérant les ramifications comme substituants d'une chaîne carbonée principale. On indique alors, dans l'ordre alphabétique,

- La position de chaque substituant suivie d'un tiret son nom, obtenu en remplaçant le suffixe -ane par-yl précédé si nécessaire d'un préfixe de nombre : di, tri, tétra, ...
- Le nom de la chaîne principale.

Exemple



3,5-diéthyl-2,7-diméthyl-octane

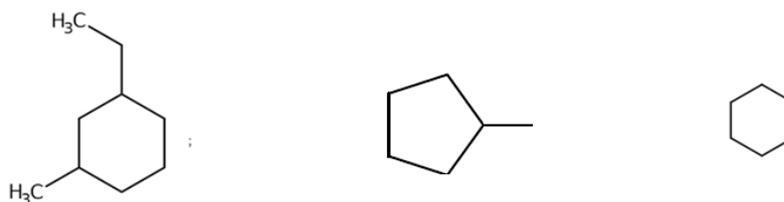
2,4-diméthyl-hexane

Tous les atomes de carbone sont hybridés sp^3 et les liaisons C-H et C-C sont peu polarisées.

- **Les cycloalcanes**

Les cycloalcanes sont des cycles, formés d'atomes de carbone liés entre eux par des liaisons simples de formule brute C_nH_{2n} .

- Le nom cycloalcanes (Cyclanes) : on utilise le préfixe "cyclo" suivi du nom de l'hydrocarbure acyclique comportant le même nombre de carbones. Les règles de nomenclature citées pour les hydrocarbures acycliques sont aussi valables pour les cycles



2-éthyl-1-méthylcyclohexane

méthycyclopentane

cyclohexane

I.1- Propriétés physiques des alcanes et cycloalcanes

- **Les alcanes**

- Les températures de fusion et d'ébullition des alcanes linéaires augmentent lorsque le nombre d'atomes de carbone croît.
 - Les températures de fusion et d'ébullition des alcanes linéaires sont moins élevées que ses isomères ramifiés
 - Les alcanes ont une densité faible ($d < 1$) et ne sont pas solubles dans les solvants aqueux.
- A température et pression ordinaires les alcanes se répartissent comme suit:

n	$1 \leq n \leq 4$	$5 \leq n \leq 17$	$n \geq 18$
Etat de C_nH_{2n+2}	gazeux	liquide	solide

- **Les cycloalcanes**

Les cycloalcanes ont des points d'ébullition plus élevés par rapport à leurs homologues à chaîne droite en raison de leur structure cyclique.

- Les cycloalcanes sont généralement insolubles dans l'eau mais soluble dans le benzène, le toluène et le chloroforme.
- Ils ont des densités et des points de fusion plus élevés que leurs homologues à chaîne non cyclique.

I.2- Réactivité des alcanes et des cycloalcanes

Les alcanes

- Les alcanes sont peu réactifs, d'où leur nom ancien de paraffine. La faible réactivité chimique s'explique par le caractère covalent des liaisons C-C et C-H (300-500 kJ/mol).
- Ils sont souvent utilisés comme solvants pour solubiliser, cristalliser ou pour l'extraction des produits, et cela grâce à son inertie.
- Les alcanes réagissent avec l'oxygène (combustion) ou avec certains halogènes (réactions radicalaires).

- **Réaction d'halogénéation**

Il s'agit d'une réaction de substitution radicalaire, initiée par voie photochimique (lumière, $h\nu$), par voie thermique (chaleur) ou encore en utilisant un initiateur de radicaux (les peroxydes R-O-O-R'). Substitué l'atome d'hydrogène par un halogène X pour former une nouvelle liaison C-X.

L'ordre de réactivité des dihalogènes est comme suit : $F_2 \gg Cl_2 > Br_2 > I_2$

F₂ : réaction très brutale et très exothermique, elle provoque une explosion

Br₂ : substitution moins aisée, s'effectue seulement avec (R)₃CH (structure tertiaire).

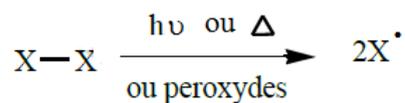
I₂ : ne réagit généralement pas (endothermique, et énergétiquement défavorable).

Cl₂ : substitution aisée; produits obtenus CH₃Cl, CH₂Cl₂, CHCl₃, CCl₄.

Mécanisme de la réaction

La réaction est une réaction en chaîne, elle se déroule en trois étapes

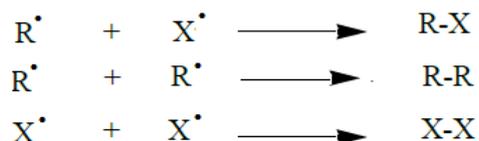
- Etape d'initiation : formation des premiers radicaux libres qui vont amorcer la réaction



- Etape de propagation



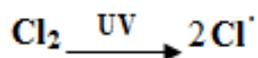
Etape de terminaison



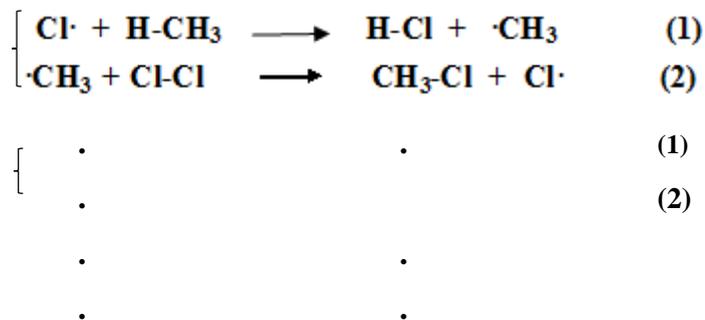
Remarque: Dans l'étape de propagation lorsqu'on a le choix entre plusieurs H à substituer, c'est le radical ($\dot{\text{R}}$) le plus stable qui se forme majoritairement. $\dot{\text{R}}$ (tertiaire) > $\dot{\text{R}}$ (secondaire) > $\dot{\text{R}}$ (primaire)

Exemple : chloration du méthane

- Initiation (amorçage):



- Propagation:

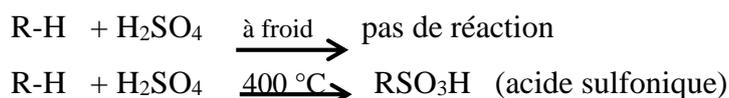


Les réactions (1) et (2) forment un cycle qui se répète un grand nombre de fois dans le milieu réactionnel jusqu'à épuisement totale du substrat ou du réactif.

- Terminaison: la chaîne des réactions est rompue par rencontre des radicaux formant une liaison covalente et la création de sous-produits.



- **Réaction avec acide sulfurique (sulfonation)**



Les dérivés sulfonés sont des acides forts sous forme R-SO_3^- dans l'eau. Ils ont donc une tête $-\text{SO}_3^-$ polaire (chargée) et une queue $-\text{R}$ hydrophobe. Ils peuvent être utilisés comme surfactants (détergents). De plus, ils sont assez bien biodégradables

- **Réaction de combustion complète** comme tous les composés organiques, les alcanes sont combustibles, ils brûlent en présence de dioxygène selon la réaction

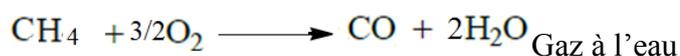


Cette réaction est une source d'énergie fondamentale (réaction exothermique): production d'électricité, chauffage, transports, cuisine....

- **Réaction de combustion incomplète** : lorsque le dioxygène est en quantité insuffisante, dans ce cas il se forme, en plus de l'eau et du dioxyde de carbone, d'autres produits, comme du monoxyde de carbone (CO , gaz très toxique)....

Exemple :

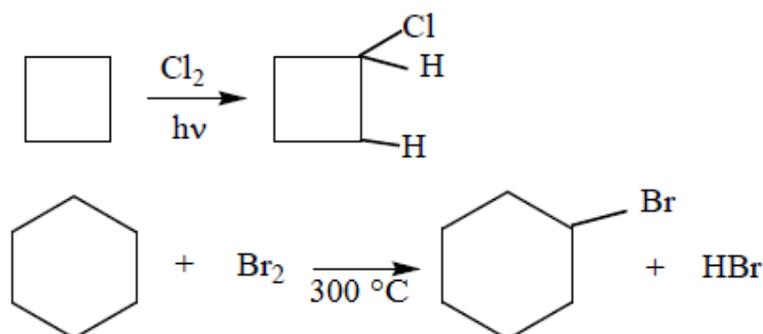
- Oxydation du méthane



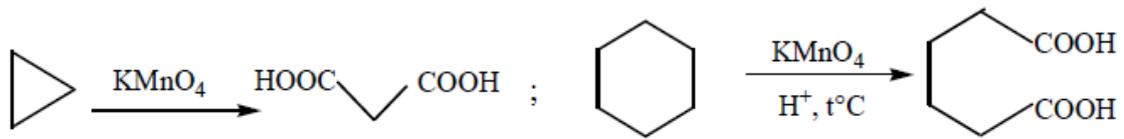
Les cycloalcanes : ces hydrocarbures tout comme les alcanes les réactions chimiques sont donc analogues.

- **Halogénéation**

Les réactions de substitutions radicalaires sont déclenchées par des radiations lumineuses ou par un apport d'énergie thermique:

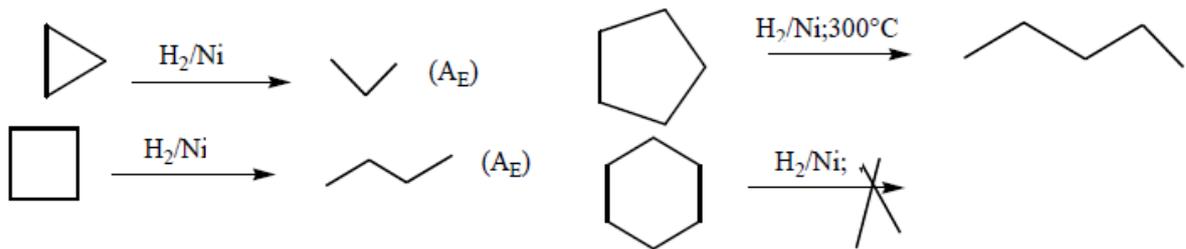


- **Oxydation**



- **Hydrogénation**

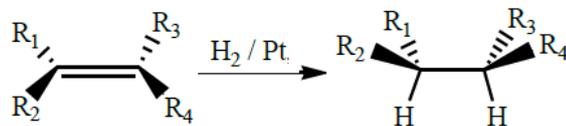
Les petits cycles, sièges de tensions interne sont facilement ouverts par des réactions d'additions



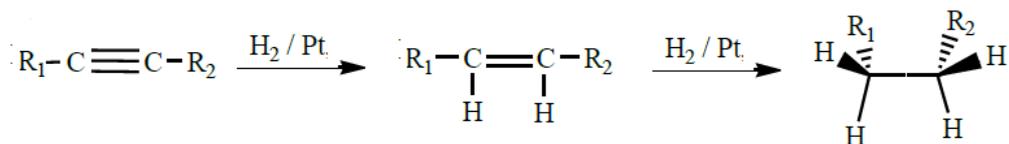
I-3- Préparation des alcanes et cycloalcanes

Les alcanes

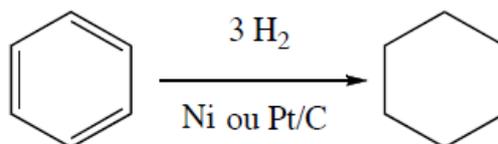
- **Hydrogénation catalytique d'alcènes et d'alcynes**



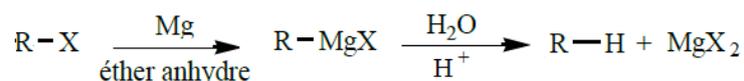
- **Hydrogénation catalytique complète des alcynes**



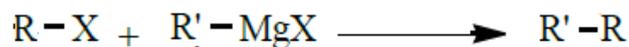
Hydrogénation catalytique des composés aromatiques



- **Réaction avec le réactif de Grignard**



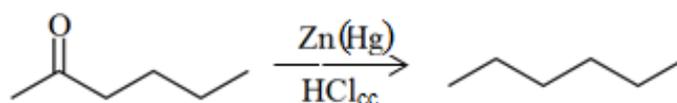
Où pour synthétiser des alcanes asymétriques



- **Couplage de Wurtz des halogénoalcanes** : pour synthétiser les alcanes symétriques purs

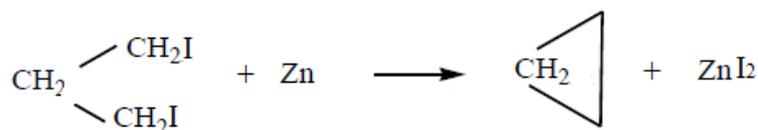


- **Réduction de Clemmensen**

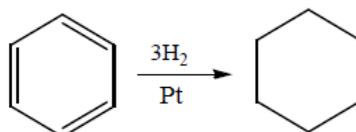


Les cycloalcanes: nous nous limiterons aux exemple suivantes:

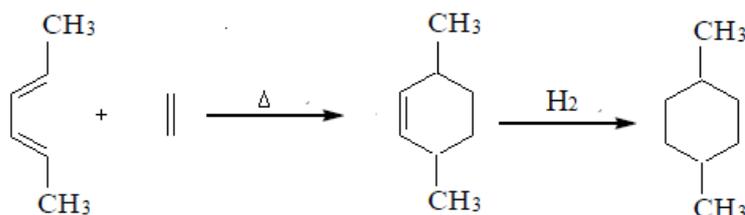
- **Préparation de cyclopropane**



- **Hydrogénation catalytique du benzène**

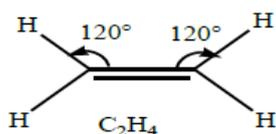


- **Préparation de cyclohexane**: condensation d'une molécule d'un diène conjugué et d'un alcène (addition de Diels-Alder)



II- Les alcènes

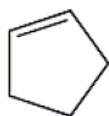
Les alcènes sont des hydrocarbures acycliques insaturés de formule brute C_nH_{2n} (quand ils présentent une seule insaturation). Ils possèdent une double liaison C=C. La plupart des alcènes sont produits à partir des alcanes, et sont à la base de l'industrie des polymères. Le plus simple hydrocarbure de ce type, éthylène C_2H_4 , a donné à ces composés un autre nom : hydrocarbures éthyléniques



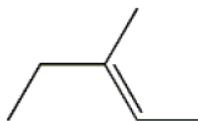
Nomenclature

On prend le préfixe qui correspond au nombre de carbone suivi de « ène ». On indique la position de la double liaison entre deux traits d'union. On les sépare d'une virgule s'il y en a plusieurs.

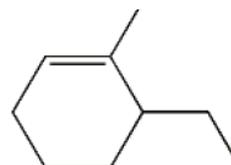
Exemple :



cyclopentène



3-méthylpent-2-ène

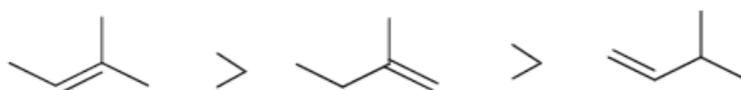


3-éthyl-2-méthylcyclohexène

II-1- Quelques propriétés physiques des alcènes: contrairement aux alcanes, les alcènes sont peu répandues dans la nature

- Les alcènes non ramifiés sont obtenus par craquage du pétrole;
- Les alcènes ramifiés, cycliques et polyènes sont bio synthétisés et très présents dans le règne végétal (produits par les plantes) :
- Les premiers alcènes C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 sont gazeux dans les conditions ordinaires, Les suivants de C_5H_{10} à $C_{17}H_{34}$ sont liquides et les plus lourds ($C_{18}H_{36}, \dots$) sont solides.
- Leur point d'ébullition augmente avec la masse moléculaire des alcène.
- Ils sont insolubles dans l'eau (et solvant polaire), mais solubles dans les solvants organiques
- La stabilité des alcènes augmente avec le nombre de groupement alkyles porté par la double liaison

Exemple : Méthylbutène



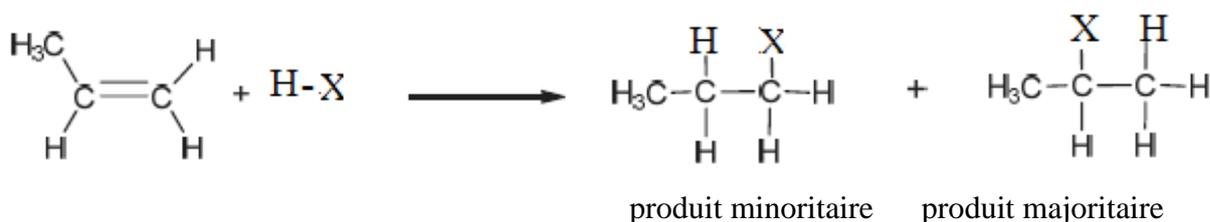
II-2- Réactivité des alcènes : Les propriétés de la double liaison sont dues aux électrons π non hybridés donc la réactivité est beaucoup plus grande que celle des électrons σ . Les alcènes donnent lieu à deux grandes classes de réaction : addition et oxydation.

- **Réactions d'additions électrophiles**

- Addition d'halogénures d'hydrogènes (HX) :

L'électrophile H^+ (HX (X=Br,I,Cl)) réagit sur les électrons π pour conduire à un carbocation intermédiaire plus stable suivant une étape lente (1^{ère} étape puis l'anion (X^-) agit à titre de nucléophile, il attaque le carbocation ce qui mène au produit final suivant une étape rapide (2^{ème} étape).

Réaction globale de l'addition :



Mécanisme de la réaction passe par 2 étapes

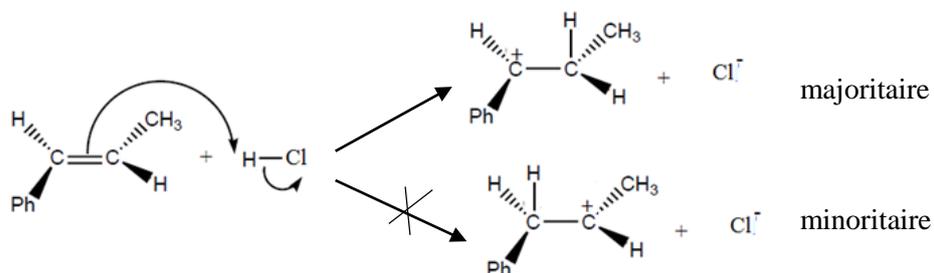
1^{ère} étape (étape lente) : formation d'un carbocation par action de la double liaison π de

l'alcène sur le site électrophile du réactif (H^+)

2^{ème} étape (étape rapide) : attaque du réactif nucléophile (X^-) le carbocation dérivé de l'alcène

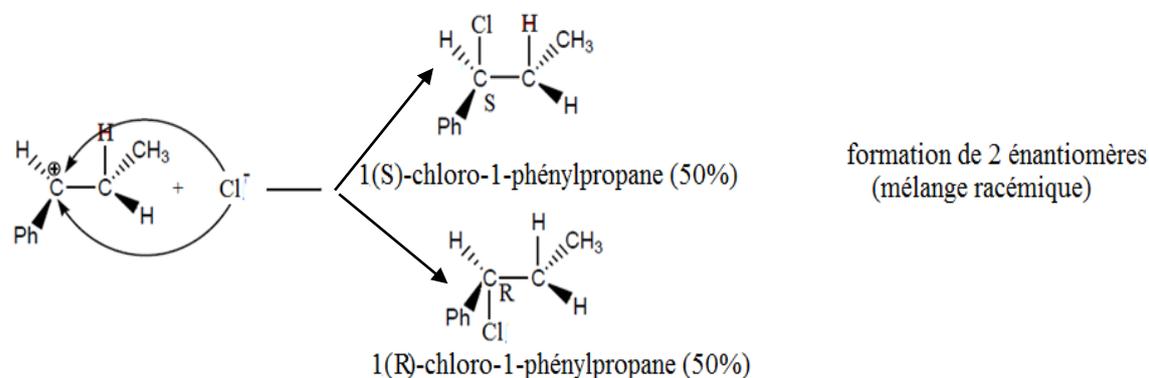
Exemple : l'addition de HCl sur le 1-phenylpropène

- **1^{ère} étape (étape lente) :**



Le carbocation majoritaire est stabilisé par effet + M du phényl,

- 2^{ème} étape (étape rapide):

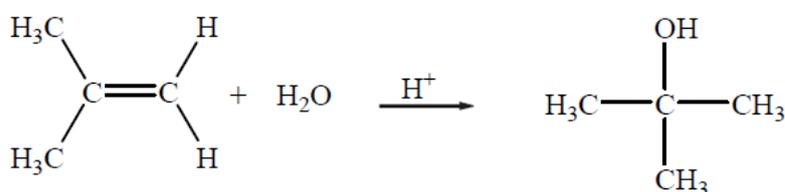


Remarque

- Il faut faire très attention à la configuration relative de l'alcène de départ (Z ou E) et la stéréochimie des produits finaux.
- le carbocation formé pendant l'étape lente présentant une libre rotation autour de la liaison σ (C⁺—C), l'attaque par le nucléophile d'un côté ou de l'autre du plan de l'ion peut éventuellement conduire à deux stéréoisomère. L'addition n'est pas stéréospécifique.
- La réaction d'addition obéit à la règle de **Markovnikov** qui conduit, lors de l'étape lente, à la formation du carbocation le plus stable.

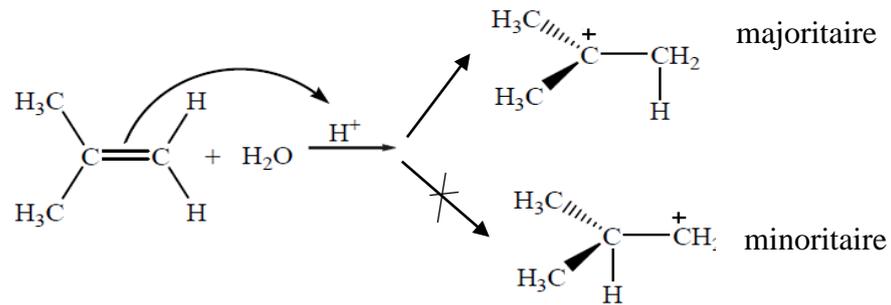
La règle de Markovnikov : Dans la réaction d'addition de H—X sur un alcène se fait d'une manière régiosélective, H⁺ (le proton) se fixe préférentiellement sur le carbone le moins substitué (plus hydrogéné) de la liaison double. En d'autres termes, qui mène à la formation d'un carbocation plus stable (ou le plus substitué) et qui donne par la suite le produit majoritaire

- Addition d'eau en milieu acide (Hydratation):



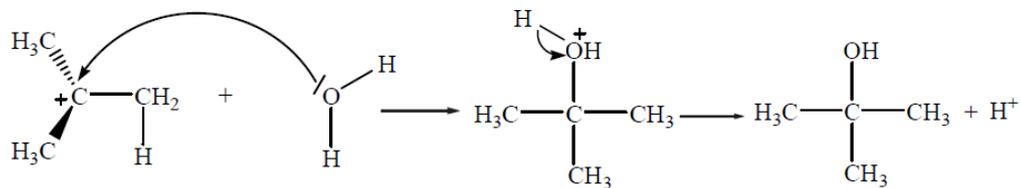
Mécanisme de la réaction

1^{ère} étape (étape lente) :



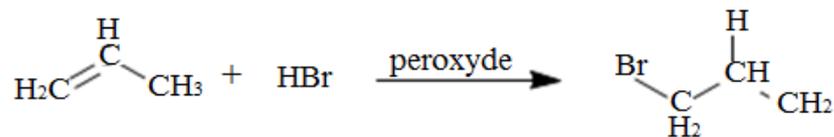
Le carbocation tertiaire (C_{III}^+) est plus stable que primaire (C_I^+)

- 2^{ème} étape (étape rapide):



- Réactions d'additions radicalaires (Karash)

cette addition s'obtient par voie photochimique ($h\nu$) ou en présence d'un initiateur de radicaux (peroxyde). La faible énergie de la liaison π permet sa rupture homolytique (symétrique). L'effet **Karash** permet une hydrogénation de façon anti-Markovnikov (H^+ (le proton) se fixe préférentiellement sur le carbone le moins substitué).

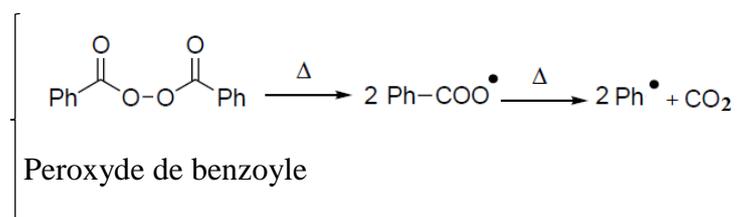


Le peroxyde joue le rôle d'initiateur de radicaux; l'halogène se fixe alors sur le carbone le moins substitué (effet Karash ou bien anti-Markovnikov)

- Mécanisme de la réaction : La réaction s'effectue en trois étapes : initiation, propagation et terminaison.

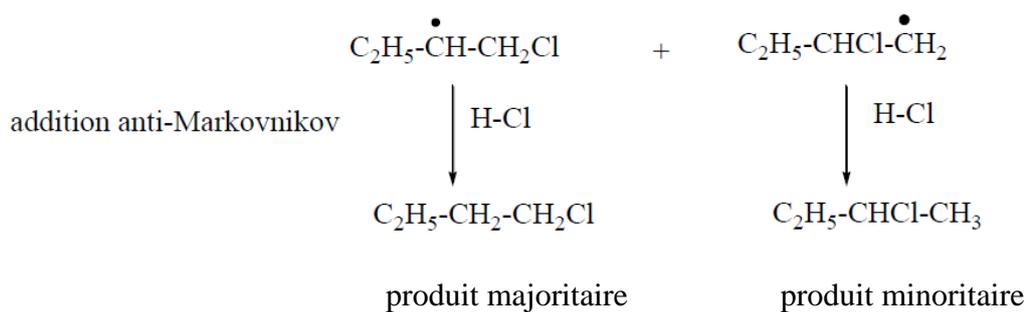
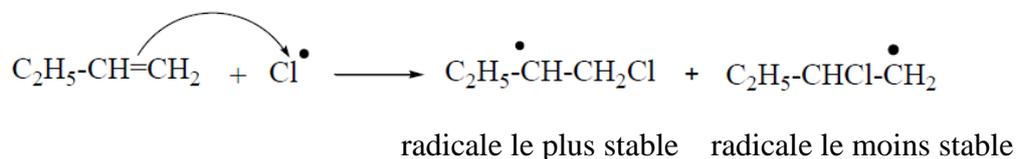
Exemple 1: addition du HCl sur le butène en présence du peroxyde

- Initiation: formation de radicaux





- Propagation: Cette étape débute par l'attaque du radical Cl^\bullet sur la double liaison qui suit la règle anti-Markovnikov. De sorte que l'attaque de Cl^\bullet s'effectue préférentiellement sur le carbone le moins substitué



Puisque la réaction se propage, le nouveau radical formé réagit sur une autre molécule de substrat d'où la phase de propagation.

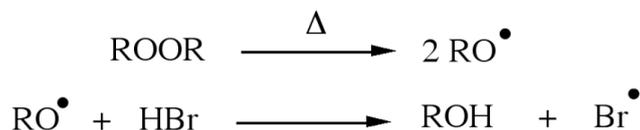
- Terminaison: La réaction se termine par épuisement du substrat ou des radicaux dans le milieu réactionnel et la réaction s'arrête (réaction en chaîne) dont la combinaison des radicaux restants.



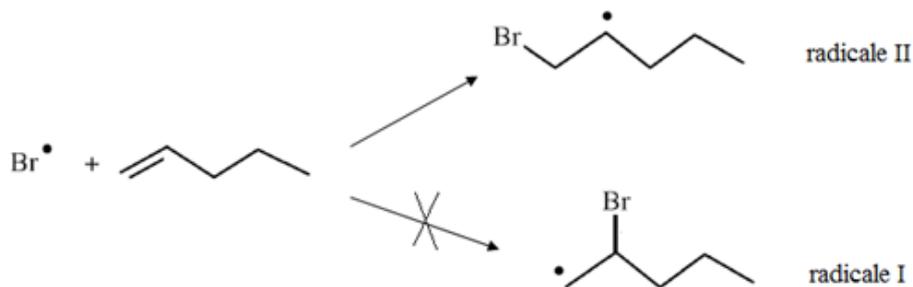
Remarque : Cette réaction se fait bien avec HBr, mais pas du tout avec HCl ni HI.

Exemple 2: addition du HBr sur le pentène en présence du peroxyde

1- Initiation:



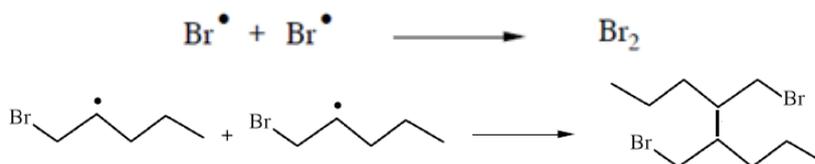
2- Propagation des radicaux :



L'hydrogène se fixe sur le carbone central (radicale II) pour former le produit majoritaire

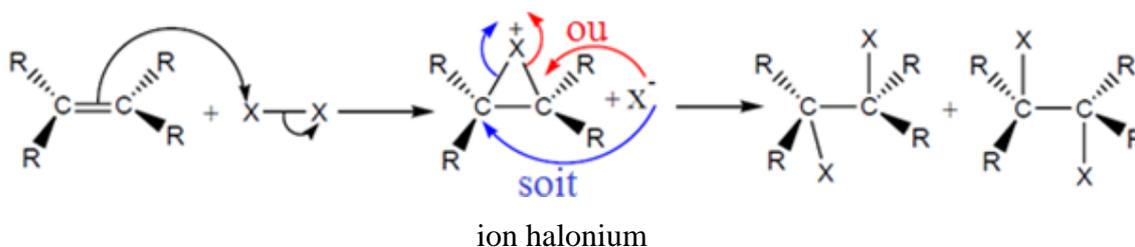


3- Terminaison:



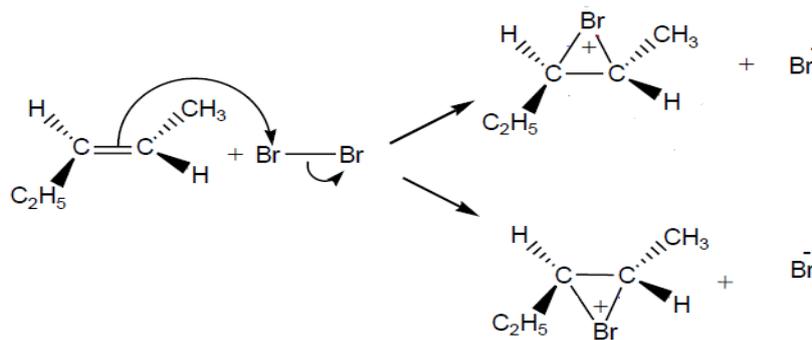
- **Halogénéation (addition d'halogène)**

L'électrophile E^+ est un ion halogène X^+ , celui-ci provient de la rupture hétérolytique de la liaison covalente $X-X$. Dans le champ des électrons π l'ion X^+ forme un ion ponté ou ion halonium (pont halonium) avec le doublet π .

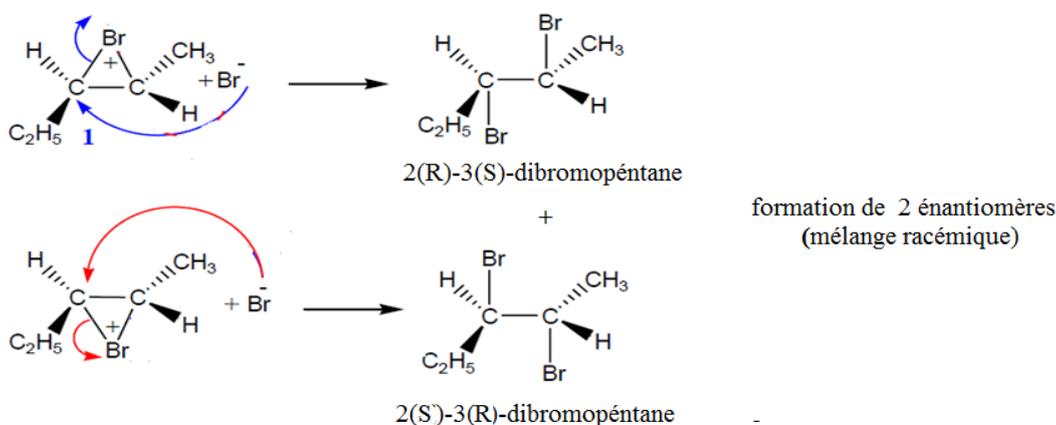


Exemple : l'addition de Br_2 sur le but-2-ène

1^{ère} étape : formation de l'ion halonium (ion bromonium)



2^{ème} étape : à cause de l'encombrement stérique, l'ion Br^- s'additionne en trans (anti) du premier. La réaction est stéréospécifique.

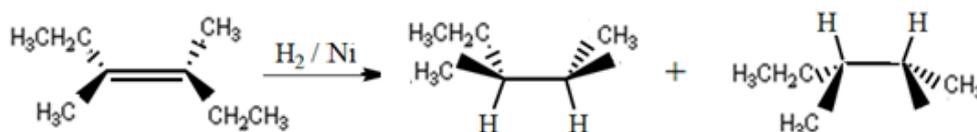


Remarque: En effet, l'attaque de l'halogénure se faisant en anti, on forme un couple d'énantiomères (si les deux carbones sont asymétriques). De plus, si l'on part de l'isomère configurationnel Z et que l'on obtient le couple RR/SS, alors on obtient le couple RS/SR avec l'isomère E, et vice-versa. Le terme de diastéréosélectivité est conservé si le couple RS/SR est un composé méso.

- **Hydrogénation catalytique (addition d'hydrogène)**

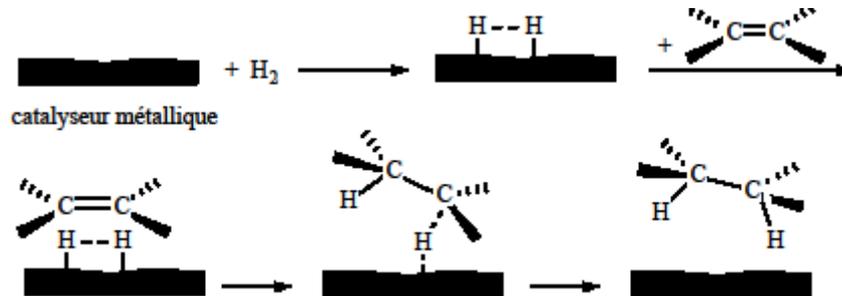
D'un point de vue thermodynamique, la réaction est *fortement exothermique*. Elle est donc favorisée par une température pas trop élevée. Elle est quasi-totale dans les conditions normales de température et de pression. Le rendement est de l'ordre de 90 %.

Exemple

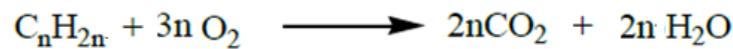


Mécanisme d'addition

Les deux atomes d'hydrogène sont additionnés du même côté de la liaison carbone-carbone

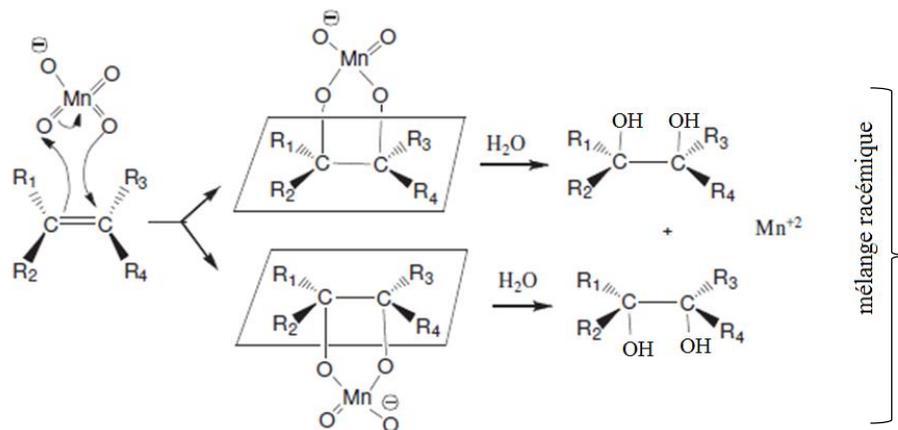


- **Combustion**



- **Oxydation douce avec le permanganate de potassium ($KMnO_4$) dilué**

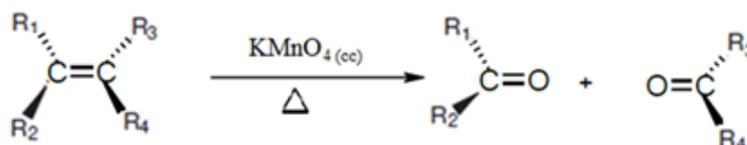
En présence de $KMnO_4$ dilué dans des conditions douces, la rupture de la liaison π les alcènes s'oxydent en α -diols (glycols). C'est une cis-addition stéréospécifique.



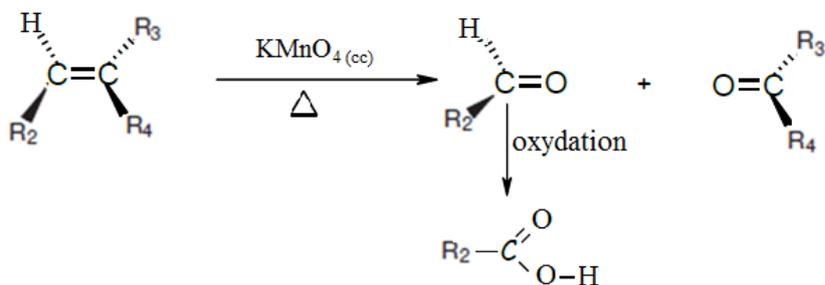
- **Oxydation forte avec $KMnO_4$ ou $K_2Cr_2O_7$ concentré**

Lorsque l'on utilise $KMnO_4$ ($K_2Cr_2O_7$) comme oxydant, il est nécessaire de faire attention aux conditions opératoires. L'utilisation de $KMnO_4$ concentré à chaud conduit à la rupture de la liaison σ et la liaison π carbone-carbone, selon le mécanisme suivant

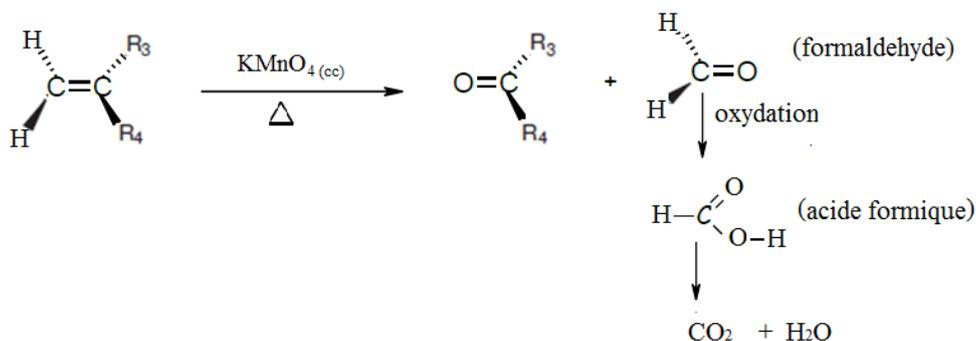
Si $R_i \neq H$



Si $R_1=H$, dans ces conditions les aldéhydes ne peuvent pas être isolés, car ils sont très oxydables, ils peuvent être transformés en acides carboxyliques correspondants, contrairement aux cétones.



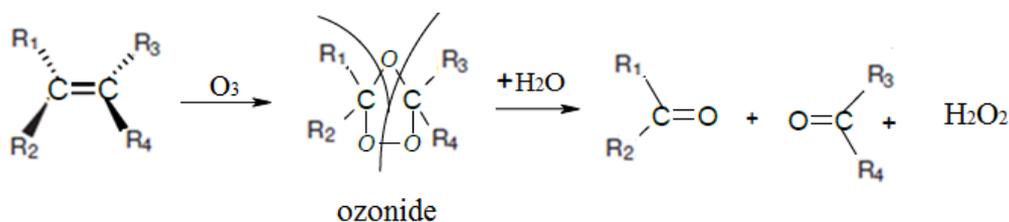
Si $R_1 = R_2 = H$, dans ces conditions les formaldéhydes ne peuvent pas être isolés, car ils sont très oxydables, ils peuvent être transformés en acides formique puis en gaz carbonique et eau.



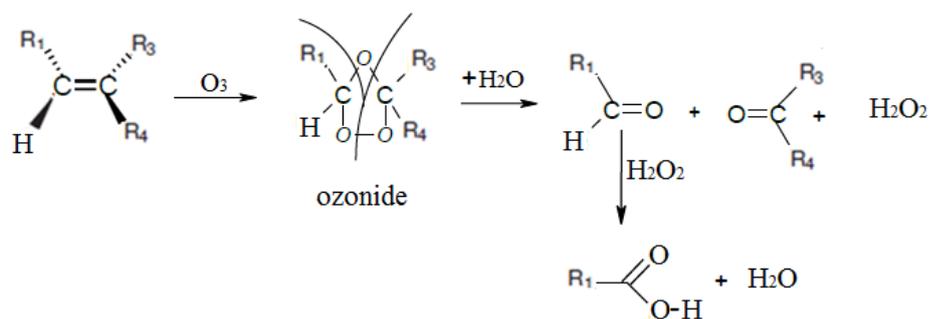
- **Ozonolyse réductrice**

Cette technique permet de faire une coupure oxydante de la double liaison en cétone ou aldéhyde, mais l'aldéhyde étant en milieu oxydant (car il y a formation d'eau oxygénée) il se transforme en acide carboxylique. Pour éviter cette réaction, on rajoute dans le milieu un réducteur tel du Zinc en poudre ou du diméthyle sulfure $(\text{CH}_3)_2\text{S}$.

Si $R_i \neq H$



Si $R_1=H$

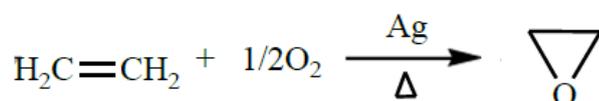


Remarque : Si on refait la même réaction en présence de Zn en poudre, on s'arrête au stade aldéhydique, car Zn (poudre) détruit H_2O_2 au moment de sa formation selon la réaction suivante.

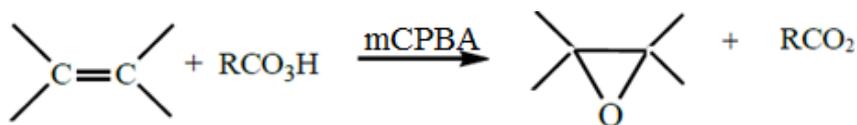


- **Epoxydation (formation des époxydes)**

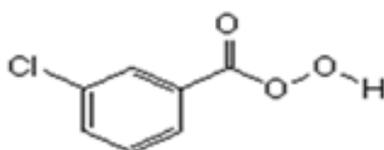
- Industriellement, l'oxirane (ou oxyde d'éthylène) est synthétisé par oxydation en présence d'argent



- Au laboratoire, on utilise les peracides (3oxygènes) en particulier l'acide méta chloroperbenzoïque (mCPBA). On peut ensuite procéder à l'ouverture d'un tel cycle (voir dihydroxylation).



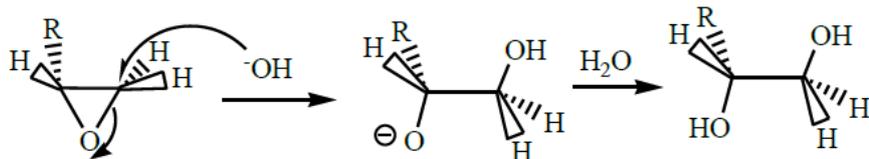
formule de **mCPBA** :



- **Synthèse de diols vicinaux :**

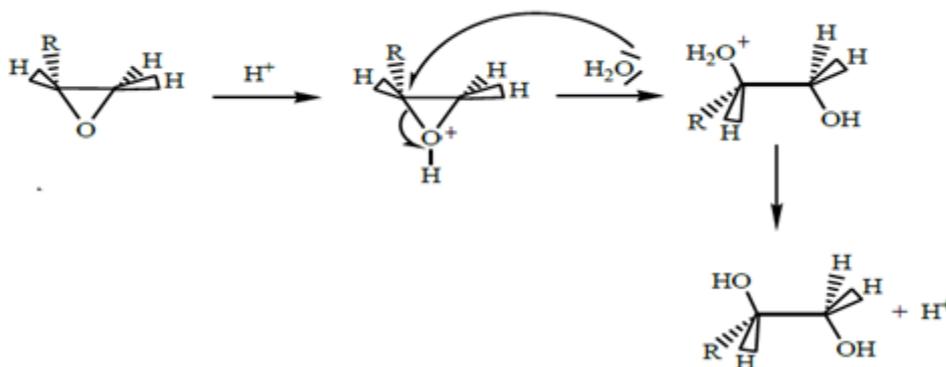
L'hydrolyse des époxydes en milieu acide ou basique conduit aux diols (addition trans).

a) Mécanisme en milieu basique



OH⁻ attaque préférentiellement du côté le moins encombré de l'époxyde. L'oxygène capte un proton de l'eau, ainsi HO⁻ est régénéré et on obtient un diol.

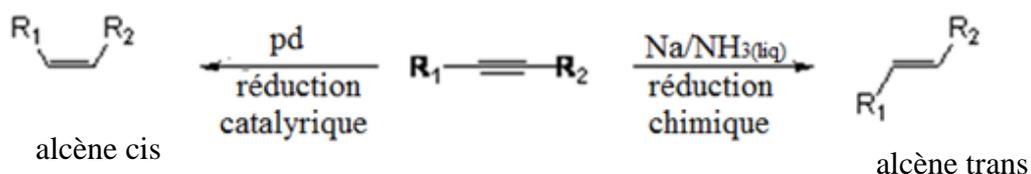
b) Mécanisme en milieu acide



II-3- Préparation des alcènes

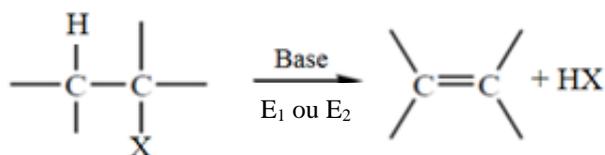
- Réduction catalytique partielle des alcynes :

Par réduction catalytique contrôlée en présence de Pd des alcynes on obtient l'alcène cis et par réduction chimique en présence du sodium métallique on obtient l'alcène trans.



- Réaction d'élimination d'ordre 2 ou d'ordre 1

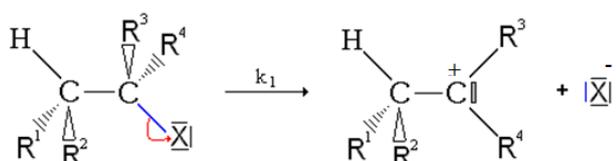
Une élimination est une réaction organique qui transforme un alcane substitué (halogénoalcane, alcool...) en dérivé éthylénique en présence d'une base, schématisé



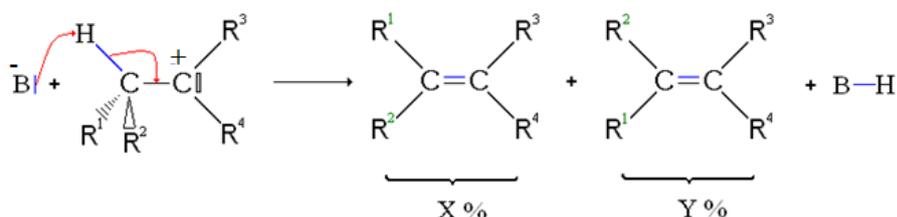
- Si Y est un halogène (Cl, Br et I) : c'est une réaction de déshalogénéation en présence d'une base forte (KOH ou NaNH₂).
- Si Y est un hydroxyde (OH) : c'est une réaction de déshydratation en présence d'un acide fort (H₂SO₄ conc.)

Mécanisme E₁: est une réaction monomoléculaire se fait en deux étapes.

- 1^{ère} étape (étape lente): fait intervenir la molécule du dérivé halogéné (départ de X⁻ et formation d'un carbocation stable). Impose sa vitesse à l'ensemble de la réaction.

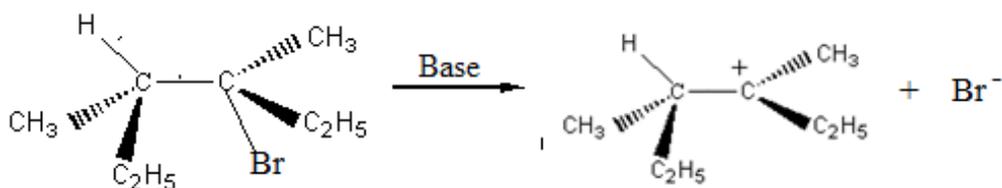


- 2^{ème} étape (étape rapide): La base arrache le proton H⁺ avec formation de la double liaison carbone-carbone (C=C). Il peut se former deux stéréoisomères (selon les substituants de la double liaison formée).

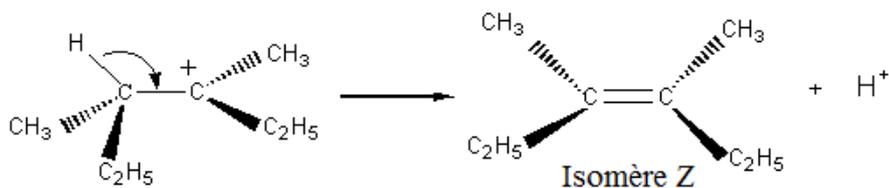


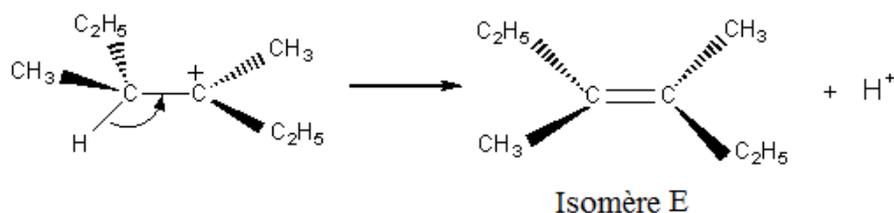
Exemple: si la molécule de départ le permet le mécanisme E₁ conduit à un mélange de stéréo-isomères Z et E

- Etape lente:



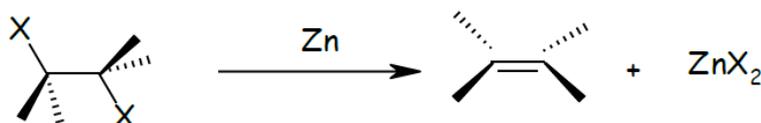
- Etape rapide:





- **Déshalogénéation des dérivés dihalogénés vicinaux**

C'est une réaction stéréospécifique qui permet la formation d'un seul alcène par élimination trans.



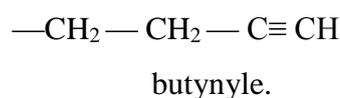
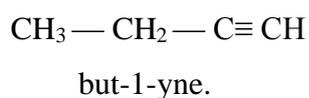
III- Les alcynes

Les alcynes sont des hydrocarbures possédant au moins une triple liaison, de formule brute C_nH_{2n-2} . On trouve quelques molécules dans la nature, en revanche, les pilules contraceptives ont en général au moins une triple liaison. La triple liaison est formée d'une liaison σ et deux liaisons π .

On distingue : - Les alcynes vrais $R-C\equiv C-H$
 - Les alcynes disubstitués $R-C\equiv C-R'$

Un monoalcyne est dénommé en remplaçant le suffixe ane de l'alcane correspondant par yne et le radical C_nH_{2n-3} par le suffixe **yle**

Exemple



III.I- Propriétés physiques des alcynes

- Dans les alcynes, les forces de Van der Waals sont importantes et les températures de changement d'état plus élevées que celles des alcanes et alcènes homologues.
- Les alcynes sont peu polaire, insoluble dans l'eau et avec les corps très polaire, mais soluble dans les composés organiques peu polaires (hydrocarbures).
- Le propyne et le but-1-yne sont gazeux à la température ordinaire. Les autres termes sont liquides puis solides, à mesure que le nombre de carbones augmente

III.2- Réactivité des alcynes (réactivité de la triple liaison)

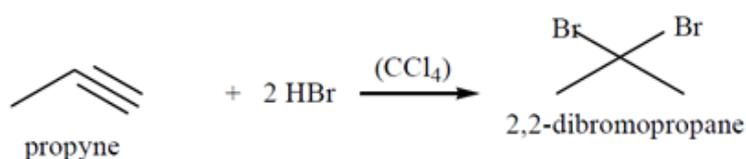
- **Réaction d'addition (addition double)**

Généralement les règles d'orientation et de stéréochimie appliquées aux alcènes s'appliquent également aux alcynes.

- Addition double de HX (addition électrophile d'hydracide HX)

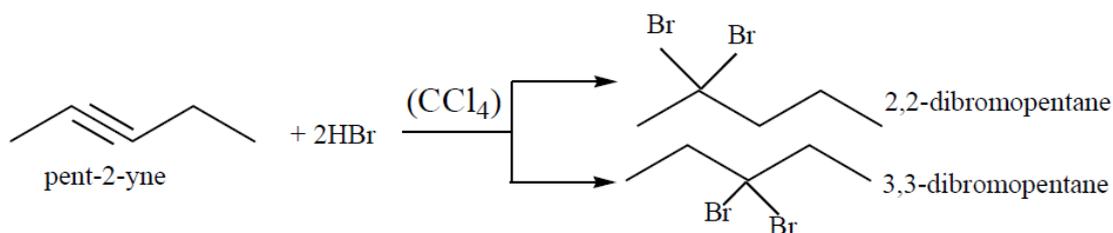
Cas des alcynes vrais : addition de 2 équivalents de HX selon la règle de Markovnikov (la réaction est régiosélective)

Exemple :

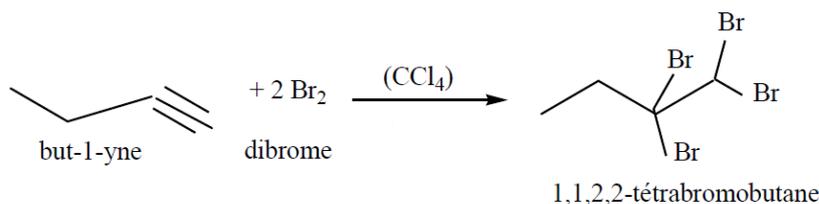


Cas des alcynes : la réaction est non régiosélective on obtient deux stéréoisomères

Exemple :

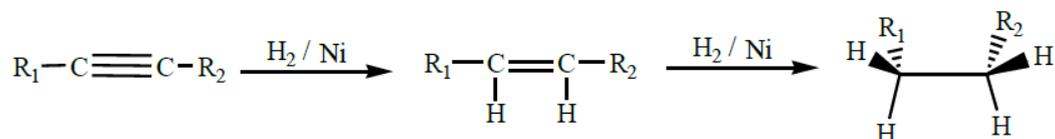


- Addition double de X₂ (Br₂)

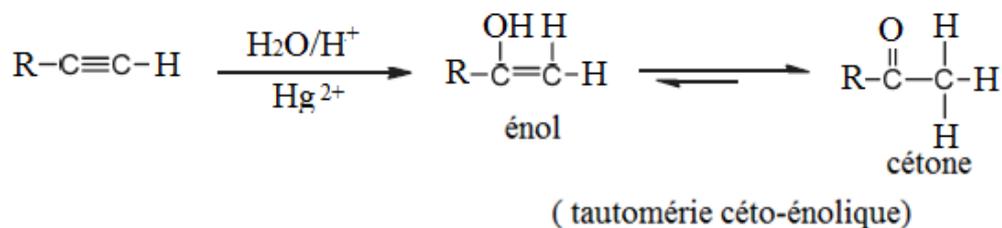


- Hydrogénation catalytique

Les alcynes peuvent transformer en alcènes puis en alcanes par l'addition d'hydrogènes (addition cis) en présence d'un catalyseur soit du Nickel, du platine ou du palladium sur charbon.

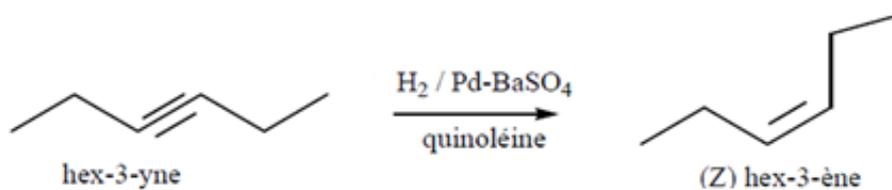


-Hydratation : L'addition d'eau et d'acide acétique, acides trop faibles, nécessite un catalyseur : $\text{Hg}^{2+} + \text{H}_2\text{SO}_4$

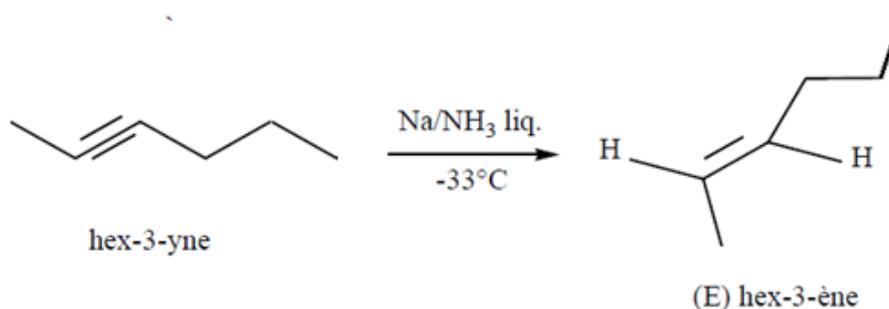


- Hydrogénation catalytique partielle des alcynes

Les catalyseurs désactivés à base de Pd par exemple le réactif de Lindlar (Pd/BaSO_4 dans quinoléine), permettent l'hydrogénation stéréospécifique (cis addition) des alcynes en alcènes



- Réduction contrôlée des alcynes avec le sodium métallique



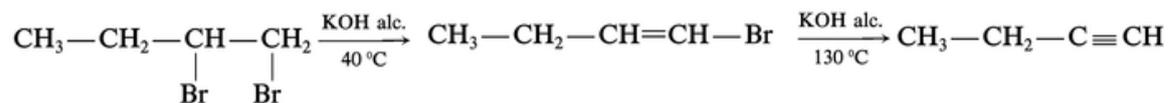
• Réactions d'oxydation par KMnO_4

- L'oxydation brutale de la triple liaison par $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (conc) ou KMnO_4 (conc) à chaud et en milieu acide donne des acides carboxyliques

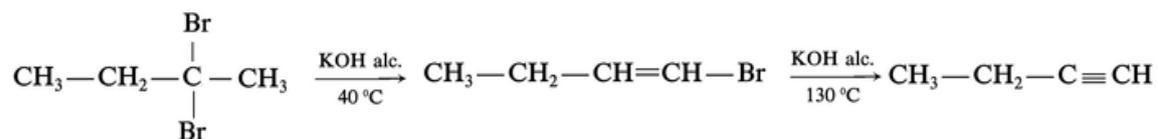
III.3- Préparation des alcynes:

- **Déshydrohalogénéation double (élimination double)**

A partir des dérivés dihalogénés vicinaux ou géminés (élimination double) (vic-) est réalisée en présence de base forte comme

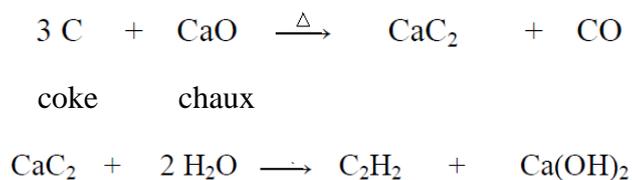


Où



- **Synthèse inorganique**

Procédé industriel chauffage de coke et de la chaux suivi d'hydrolyse



Exercices

Exercice 1 :

La réaction d'halogénéation d'alcane consiste en l'action d'un halogène sur un alcane en vue de la préparation des halogénoalcanes. Elle est réalisée soit en présence de la chaleur ou en présence de la lumière UV.

Soit la réaction suivante :



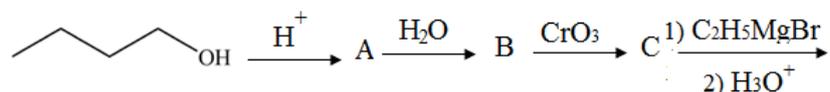
1. Quel est le rôle de la chaleur ou la lumière UV.
2. Donner un mécanisme détaillé pour cette réaction

Exercice 2:

Le propène est hydraté en présence d' H_2SO_4 . Le composé **A** ainsi formé est déshydrogéné sur Cu vers $300\text{ }^\circ\text{C}$ en un dérivé **B**. Celui-ci est condensé avec le magnésium du bromure d'éthyle (BrMgEt); après hydrolyse on obtient **C** qui est ensuite déshydraté en un hydrocarbure **D** de formule C_5H_{10} . Ecrire la suite des réactions. A partir de quel ester pourrait-on obtenir **C** par synthèse magnésienne ?

Exercice 3 :

Ecrire la suite des opérations suivantes



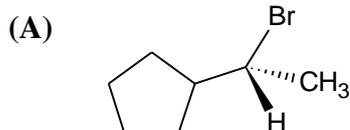
Exercice 4 :

Le 2(R) -iodo-2-phénylbutane subit une hydrolyse acide.

1. Quel est le mécanisme réactionnel le plus probable ?
2. Préciser la structure géométrique de l'intermédiaire réactionnel. Conclure. Représenter le(s) produit(s) obtenus (en Cram) et déterminer leur configuration absolue.

Exercice 5 :

Soit le composé (A) suivant :



- Déterminer la configuration absolue du carbone asymétrique du stéréoisomère (A).

Le cyanure de potassium réagit sur A (dans un solvant polaire protique) selon une réaction stéréospécifique, pour conduire au composé **B**.

- Développer le mécanisme réactionnel de l'étape de formation de **B**.

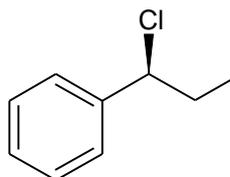
L'action d'une base forte comme l'éthylate de sodium (EtONa) dans l'éthanol sur le dérivé **A'**, inverse optique de **A**, a permis l'obtention des isomères de position **C** (majoritaire) et **C'**.

- Détailler le mécanisme réactionnel de l'étape de formation de **C** et de **C'**.

Exercice 6 :

Le composé **A** est traité :

(A)

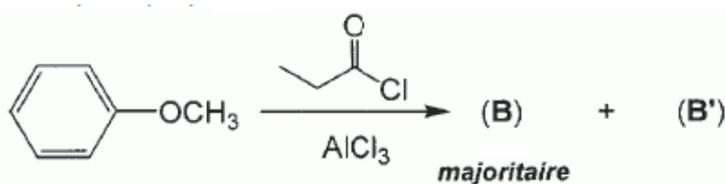


1. Par une solution aqueuse diluée d'hydroxyde de sodium (NaOH). Donner le mécanisme, la structure et la configuration du (ou des) produit(s) obtenu(s).

2. Par une solution alcoolique concentrée d'hydroxyde de potassium (KOH) à chaud. Donner le mécanisme, la structure et la configuration du (ou des) produit(s) obtenu(s).

Exercice 7:

Le méthoxybenzène (ou anisole) est placé en présence du réactif de formule $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COCl}$ et de Chlorure d'aluminium (AlCl_3), selon le schéma réactionnel donné ci-dessous. On observe la formation de deux composés isomères **B** (majoritaire) et **B'**.

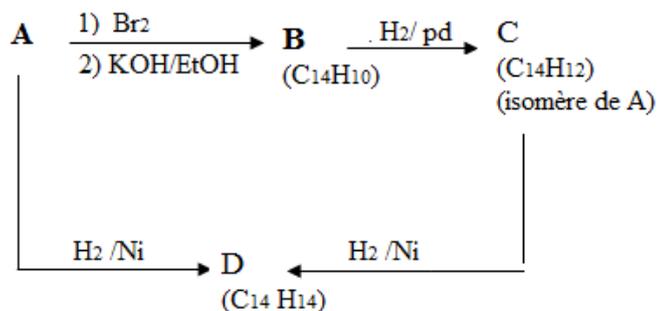


1. Nommer le réactif : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COCl}$, en utilisant les règles de la nomenclature officielle.
2. Donner le nom de cette réaction.
3. Donner les formules semi-développées du produit majoritaire **B** et du produit minoritaire **B'**, obtenus lors de cette réaction.
4. Expliquer la régiosélectivité de la réaction.
5. Ecrire l'équation de la réaction conduisant du méthoxybenzène (anisole) au produit majoritaire **B**.
6. Indiquer le rôle du chlorure d'aluminium (AlCl_3) dans cette réaction.

Exercice 8:

1- Un composé **A** ($C_{14}H_{12}$) décolore rapidement une solution de Br_2 dans CCl_4 . Il n'absorbe par hydrogénation catalytique qu'une seule molécule de H_2 . Son oxydation brutale par $KMnO_4$ en solution concentrée est chaude donne comme seul produit; de l'acide benzoïque. Donner la formule de **A**.

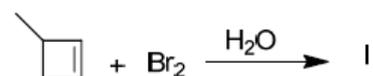
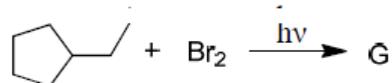
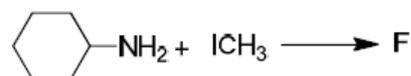
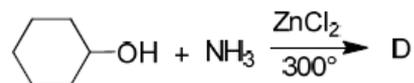
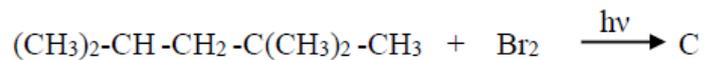
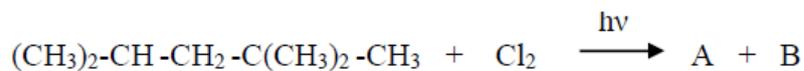
2- En plus **A** est soumet aux réactions suivantes :



Donner la structure de **A**

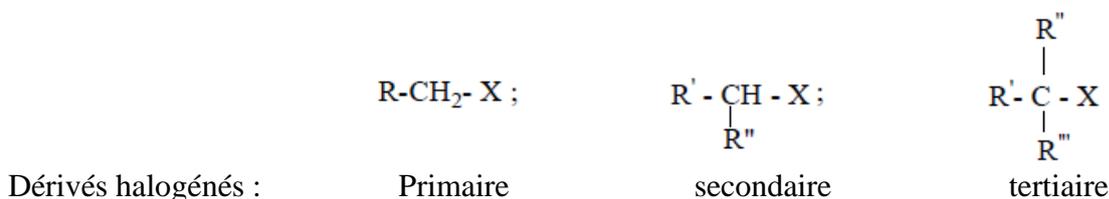
Exercice 9:

Donner les produits formés par les réactions ci-dessous :



Chapitre 2 : LES DERIVES HALOGENES

Les dérivés halogénés des alcanes ou halogénures d'alkyles sont des composés qui dérivent formellement des hydrocarbures par remplacement d'un atome d'hydrogène par un atome d'halogène de formule générale R-X avec X = F, Cl, Br, I. Ils sont regroupés en trois catégories selon le nombre d'atome d'hydrogène lié au carbone portant l'atome d'halogène.

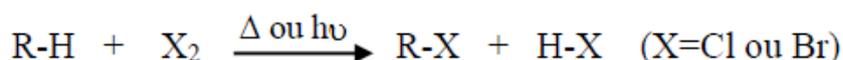


I- Propriétés physiques des dérivés halogénés

- La température d'ébullition augmente avec la taille de l'halogène, car les interactions attractives de Van der Waals sont plus importantes avec des halogènes volumineux.
- Ils sont insolubles dans l'eau, mais sont miscibles avec les solvants organiques, tels que: l'alcool, l'éther, le benzène..... etc.
- La force de la liaison diminue de C-F à C-I, et la longueur de liaison et la réactivité augmentent.

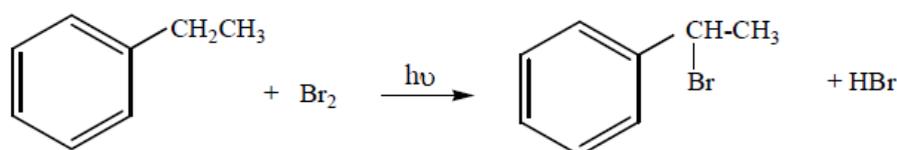
II- Préparation des dérivés halogénés

- **Halogénéation radicalaire des alcanes**

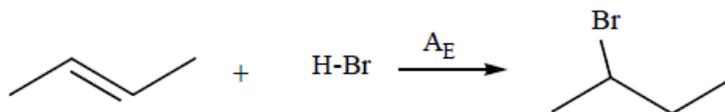


Mécanisme voir chapitre I « alcane »

Exemple :



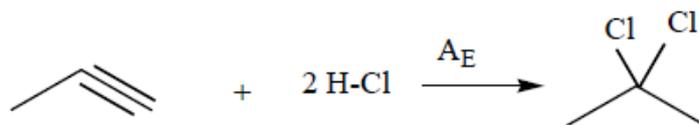
- **Addition électrophile sur un alcène H-X ; X₂**



Mécanisme voir chapitre I « alcène »

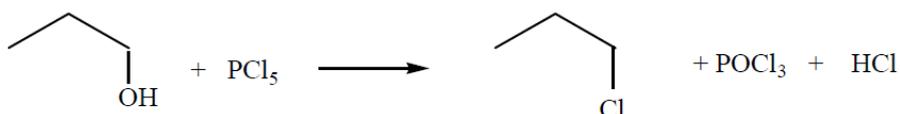
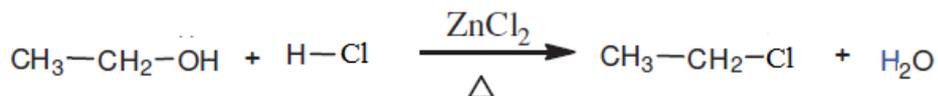
- **Addition électrophile doubles sur un alcyne**

Exemple addition de H-X

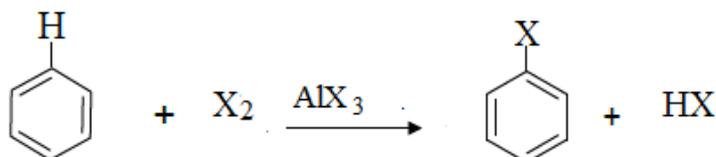


Mécanisme voir chapitre I « alcyne »

- **Réactions de substitution nucléophile à partir des alcools**



- **Substitution électrophile des aromatiques, halogénéation**

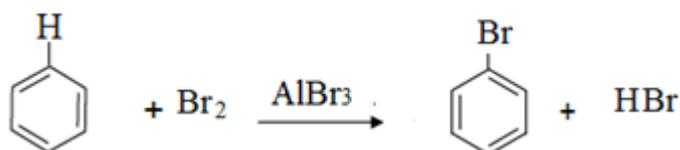


Mécanisme

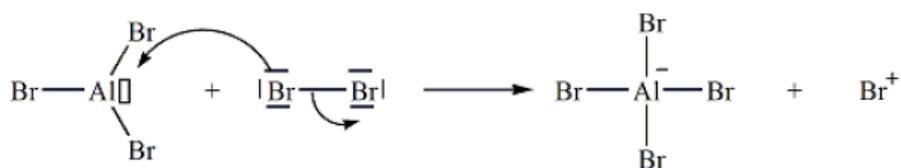
La réaction de substitution électrophile sur le benzène, toutes les positions sont identiques car tous les atomes de carbone sont liés à un hydrogène. La réaction se déroule en 3 étapes :

- **1^{ère} étape** : formation du réactif électrophile en présence d'un catalyseur.
- **2^{ème} étape** : fixation de E^+ au noyau benzénique avec formation du carbocation
- **3^{ème} étape** : élimination du proton H^+ .
- **4^{ème} étape** : Régénération du catalyseur

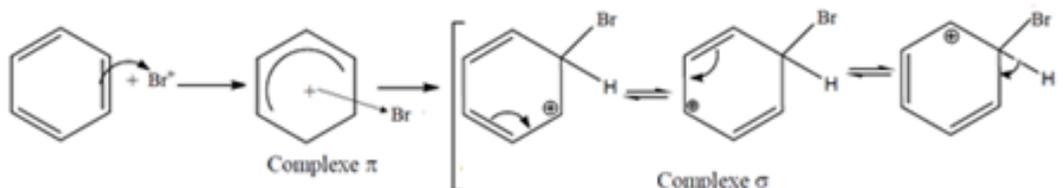
Exemple : bromation du benzène



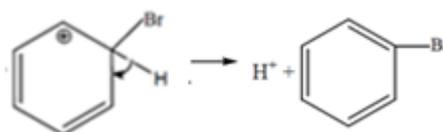
1) Formation de l'électrophile (Br^+)



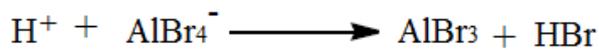
2) Fixation de E^+ au noyau benzénique avec formation du carbocation



3) Elimination du proton H^+



4) Régénération du catalyseur



III- Réactivité des dérivés halogénés

- **Substitution nucléophile (SN_1 et SN_2)**

Dans la majorité des cas, les dérivés halogénés s forment le substrat l'ouverture des liaisons suit un processus hétérolytique ou ionique schématisé ainsi :



Nu^- : réactif nucléophile attaquant

R-X : substrat

X^- : groupe nucléofuge ou groupe partant

La substitution de X par Nu^- comporte la rupture de la liaison R-X et formation de la liaison R-Nu .

Principaux réactifs nucléophiles (Nu^-):

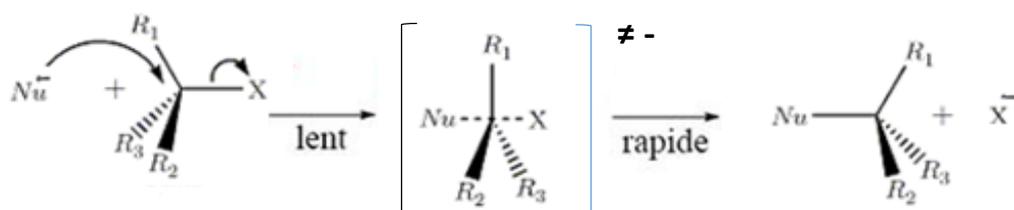
- Molécules neutre comportant un doublet non liant sur l'un des atomes.: H_2O , NH_3 , R-NH_2 ,...
- Anions: $-\text{OH}^-$, RO^- , $\text{C}\equiv\text{N}^-$, NO_2^- ,

L'étude cinétique et stéréochimique permet d'envisager deux processus différents représentés par deux mécanismes l'un dit SN_1 et l'autre SN_2 .

RSN₁: Réaction de substitution nucléophile d'ordre 1. L'ordre globale de la réaction est égale à 1 (monomoléculaire).

RSN₂: Réaction de substitution nucléophile d'ordre 2. L'ordre globale de la réaction est égale à 2 (bimoléculaire).

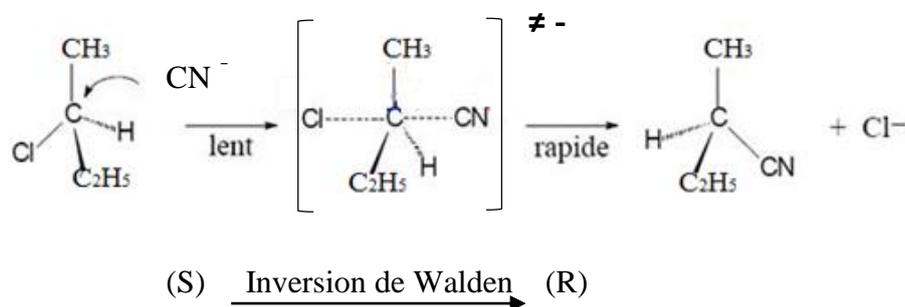
- **Mécanisme RSN₂**: La réaction ou le choc du substrat et du réactif est ici nécessaire pour que la réaction ait lieu ; la réaction est dite **concertée**. Le passage par un seul complexe intermédiaire est dû à la formation de la liaison Nu-C et début de rupture de la liaison C-X dont la fixation du nucléophile Nu^- et le départ de l'halogène sont simultanés



Etat de transition ou
complexe active

Remarque : la réaction s'effectue en 1 seul étape, l'attaque par le nucléophile Nu^- à lieu du côté opposé à X à cause de l'encombrement stérique. On passe du substrat au produit substitué par une inversion de configuration « **INVERSION DE WALDEN** ». Si l'atome de carbone est asymétrique, on obtient un seul énantiomère.

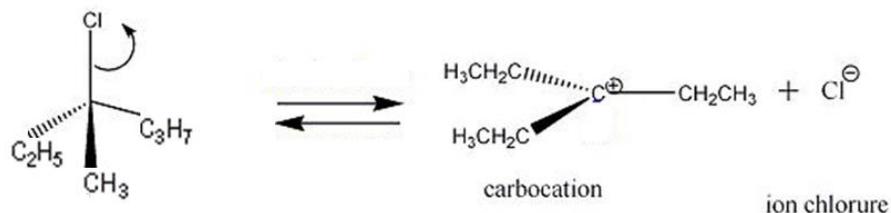
Exemple:



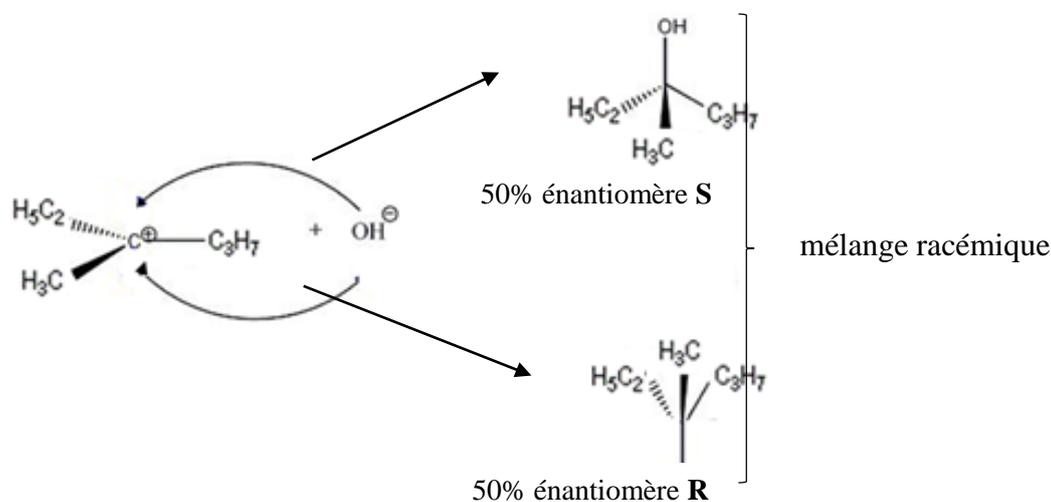
- **Mécanisme RSN₁**:

La réaction met en jeu 1 seule molécule (réaction monomoléculaire, d'ordre 1). Son mécanisme réactionnel est composé de deux étapes ; étape lente et étape rapide.

- **1^{ère} étape (étape lente)** : Sous l'effet d'un solvant ionisant le substrat s'ionise et donne un carbocation

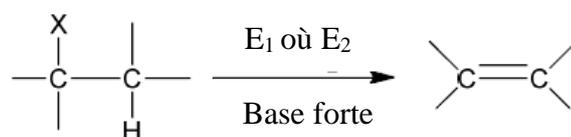


- **2^{ème} étape (étape rapide)** : Le carbocation ainsi formé est rapidement attaqué par Nu⁻ en dessous ou au-dessus du plan pour donner le produit substitué.



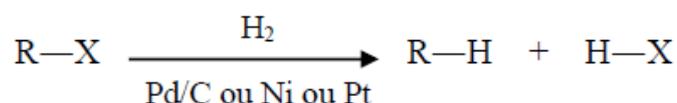
Remarque : une réaction d'ordre global égal à 1 d'où son nom SN₁ (monomoléculaire)

- **Élimination E₁ et E₂**



Mécanisme réactionnel voir le chapitre 2 « alcène »

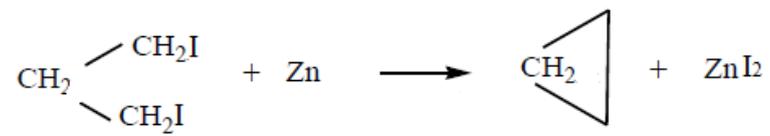
- **Hydrogénation catalytique (substitution radicalaire)**



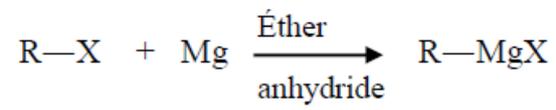
- **Réaction de Wurtz (substitution radicalaire)**



- **Formation des cycloalcane**

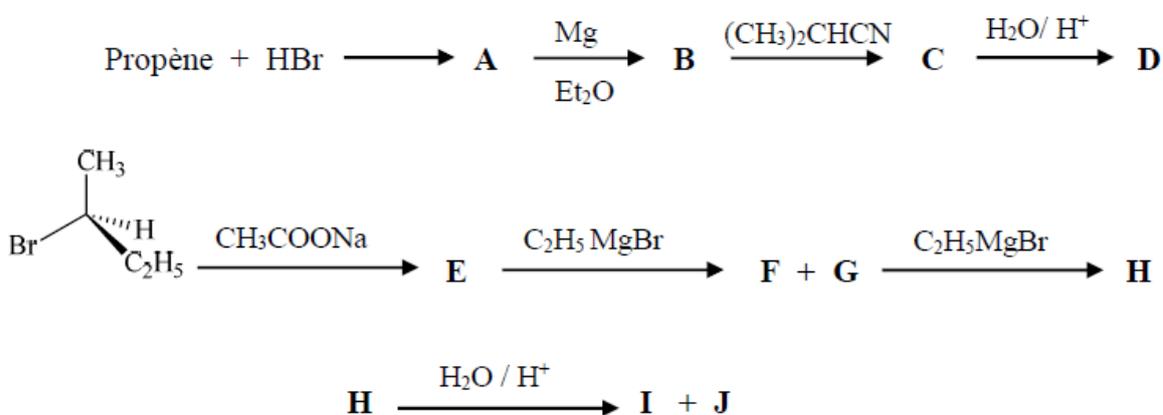


- **Formation d'organomagnésiens (réactifs de Grignard)**



Exercice 4 :

Compléter les réactions ci-dessous



Exercice 5 :

Le (2S, 3S)-2-chloro-3-phénylbutane est traité par de la soude molaire dans le méthanol.

L'étude cinétique montre que l'ordre global est égal à 2. Une chromatographie en phase gazeuse permet de séparer deux produits de formules brutes $\text{C}_{18}\text{H}_{22}$ et $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$.

1. Identifier ces deux produits.
2. Indiquer le mécanisme des deux réactions qui ont eu lieu.
3. Représenter dans l'espace les dérivés halogénés ainsi que les deux produits formés

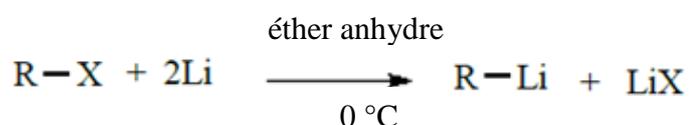
Chapitre 3 : LES ORGANOMETALLIQUES

I- Préparation des composés organométalliques

Les organométalliques sont des composés organiques qui comportent au moins une liaison métal-carbone (C-Me). La liaison R-M est polarisée de la façon suivante $R^{\delta-}-M^{\delta+}$. Les organométalliques les plus classiques: les organomagnésiens (RMgX) et les organolithiens (R-Li).A

- **Formation d'organolithiens**

Les organolithiens peuvent être obtenus par réaction entre le Lithium (Li) et un dérivé halogéné. Il est indispensable d'utiliser des solvants tels que les éthers anhydres.



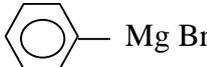
- **Formation des organomagnésiens (réactifs de Grignard)**

Les organomagnésiens sont les premiers organométalliques synthétisés, Victor Grignard découvrit que les dérivés halogénés R-X (R c'est un alkyl) dans un solvant aprotique, réagissaient sur un métal, en l'occurrence du magnésium, on obtient un réactif R-Mg-X, dont il est appelé réactif de Grignard

La structure commune : **R—Mg—X**

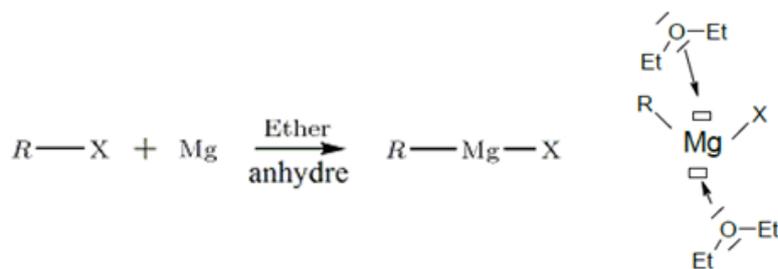
Le nom commun : Halogénure d'alkylmagnésium

Où R :la chaîne carbonée, Mg : l'atome de magnésium, et X : un atome halogène principalement Cl, Br ou I, plus rarement F de par la faible polarisabilité du difluor F₂. Il ne s'agit pas d'une liaison de covalence pure mais d'une liaison partiellement ionique

Exemple :  Mg Br bromure de phénylmagnésium

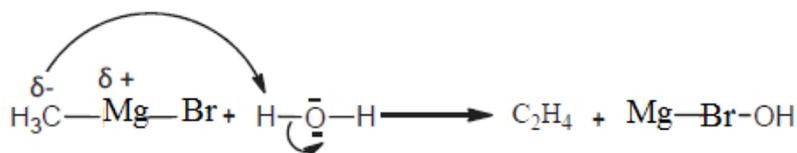
CH₃-CH₂-MgBr chlorure d'éthylmagnésium

Les organomagnésiens n'existent pas à l'état naturel. Le bilan global de la synthèse est le suivant



Remarque

- L'éther joue ici un rôle double, il solvate l'organomagnésien formé et le stabilise, les doublés non liants de l'oxygène vont permettre de stabiliser le centre réactif du magnésium. on utilise l'éther diéthylique, ou THF (tétrahydrofurane).
- On doit utiliser un solvant anhydre aprotique dans les réactions organomagnésiennes pour éviter la réaction parasite qui détruit le réactif de Grignard comme montré ci-dessous :



II- Réactivité des composés organométalliques (réactif de Grignard)

RMgX équivalent à : $R^- \delta$ on peut le considérer comme :

- Base très forte cas des réactions acido-basiques et
- Réactif nucléophile très fort dans le cas des réactions de substitution nucléophile et des réactions d'addition

- **Réaction acido-basique sur les composés ayant un proton acide**

Les $R^- \delta$ peuvent réagir avec les composés à hydrogène mobile de type A - H (l'eau, les acides, les alcools, ...).



Exemples

- Réaction avec les alcools primaires



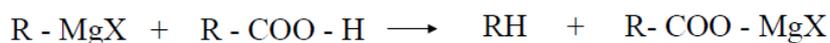
- Réaction avec les alcynes vrais



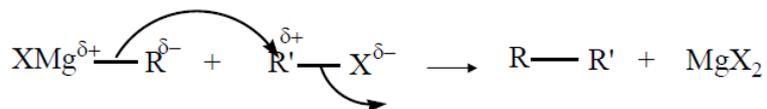
- Réaction avec l'eau



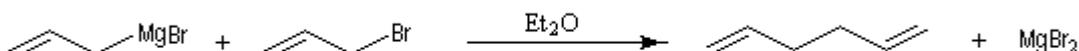
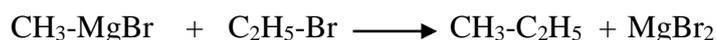
4- Réaction avec les acides organiques



- **Réaction de substitution nucléophile sur des composés halogénés R-X**



Exemples:

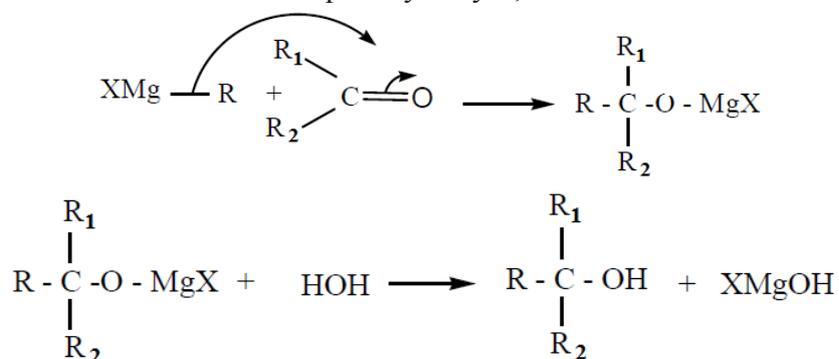


- **Réaction d'addition sur les composés carbonylés**

En général les liaisons $C=C$ et $-C\equiv C-$ ne réagissent pas avec $RMgX$ car elles sont peu polarisées. Seules les liaisons multiples fortement polarisées du type $\overset{\delta-}{C}=\overset{\delta+}{O}$ ou $-C\equiv N$ sont réactives.

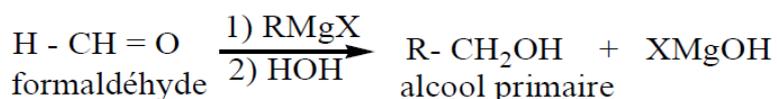
- Sur les aldehyde et cétone

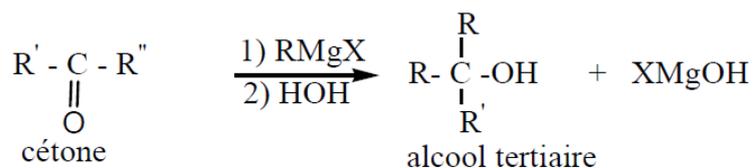
Ces réactions mènent à des alcools. Après hydrolyse, on obtient l'alcool correspondant



- Si $R_1 = R_2 = H$ (méthanal); on obtient après hydrolyse un alcool primaire $R-CH_2OH$
- Si $R_1 = H$ (aldéhyde); on obtient après hydrolyse un alcool secondaire $R-CHOH-R_1$
- Avec une cétone R_1-CO-R_2 on obtient après hydrolyse un alcool tertiaire

Exemple



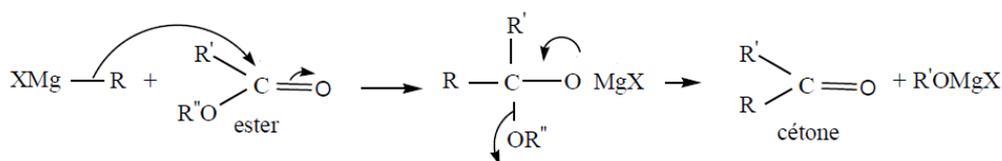


- Sur les ester et chlorures d'acyle

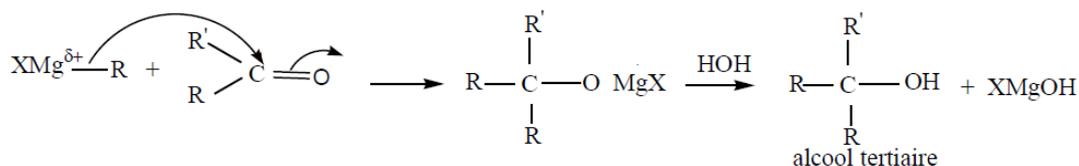


La cétone formée peut à nouveau réagir avec RMgX pour conduire à l'alcool tertiaire. On a un résultat analogue avec les anhydrides d'acides et les esters

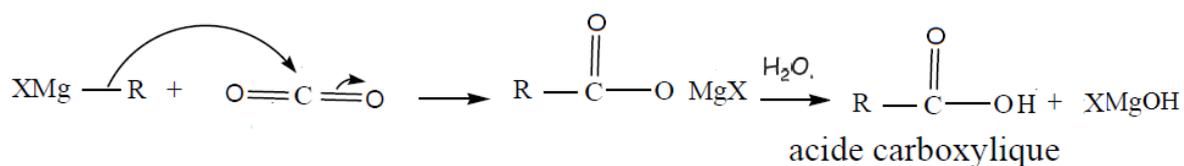
Exemple



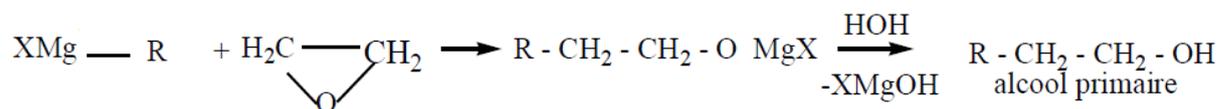
Puis



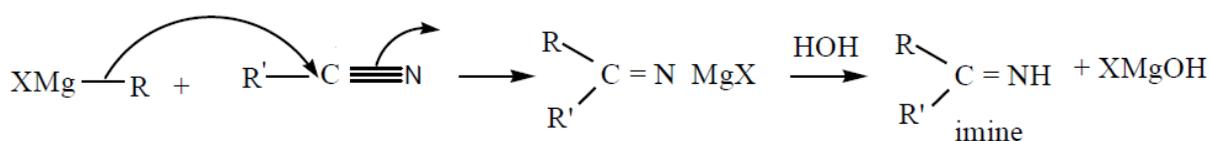
- Sur dioxyde de carbone



- Sur les époxydes



- Sur les nitriles



Exercices

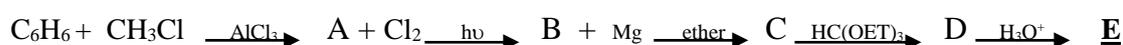
Exercice 1 :

Indiquer comment il est possible de préparer à partir du benzène en une ou plusieurs seul étapes les composés suivants :

1. Acide benzoïque
2. Phénylacétylène
3. 1-bromo-1-Phényléthane

Exercice 2:

On prépare un composé E (C₈H₈O) par la série de transformations suivantes.



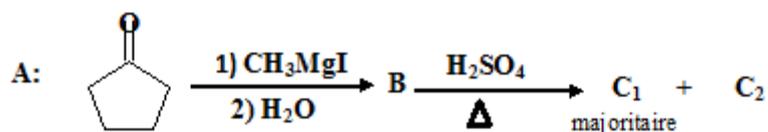
Un composé E' isomère de E est obtenu selon les deux procédés.



Donner la structure de E et E'.

Exercice 3 :

On effectue sur la cyclopentanone A, la suite de réactions ci-dessous:



1. Détailler le mécanisme de formation du composé B.
2. Ecrire la structure de C₁ et C₂. Pourquoi C₁ est le produit majoritaire ? Enoncer la règle utilisée.
3. L'ozonolyse du composé majoritaire C₁ conduit, après hydrolyse en milieu réducteur, à un seul composé D de formule C₆H₁₀O₂.

Donner la structure du composé D.

Exercice 4 :

- A partir de l'isobutanol, on passe à un composé A (C₄H₈) par action d'acide sulfurique. On fait réagir de l'acide bromhydrique HBr sur A en présence de peroxyde, ce qui conduit à B. Sur celui-ci, on insère du magnésium pour obtenir C.

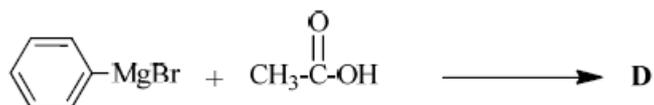
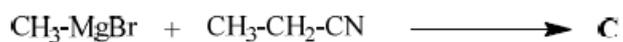
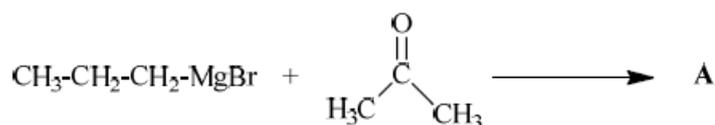
- Un composé D est obtenu par action de l'acide bromhydrique HBr sur A.
- On fait ensuite réagir C avec le composé D. Il se forme deux composés E et F (réactions compétitives).

1. Identifier par leurs formules semi développées A, B, C, D, E et F, sans écrire les mécanismes.

2. Donner le nom des mécanismes des deux réactions impliquant HBr.

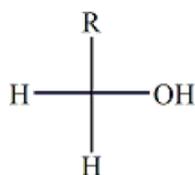
Exercice 5 :

Identifier les composés représentés par des lettres issus de la réaction de composés organomagnésiens, ainsi que le produit de leur hydrolyse

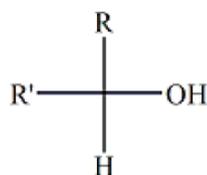


Chapitre 4 : LES ALCOOLS

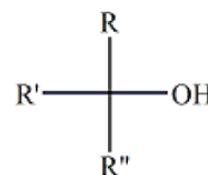
On appelle alcool un composé dans lequel un groupe caractéristique hydroxyle -OH est lié à un atome de carbone saturé. On distingue trois classes d'alcools.



alcool primaire



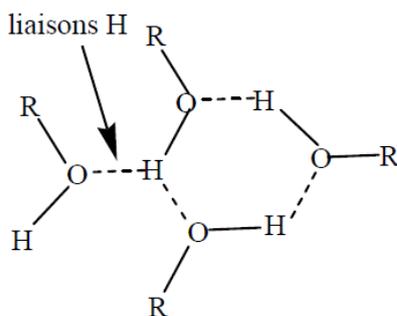
alcool secondaire



alcool tertiaire

I- Propriétés physiques

- Les alcools ont des T_{eb} plus élevées que les alcanes correspondants, due à la présence de liaison hydrogène intermoléculaire.



- Des alcools sont solubles dans l'eau, grâce à l'établissement de liaisons H mixtes, entre les groupes OH de molécules d'alcool et de H de l'eau. Mais cette solubilité baisse à mesure que la masse moléculaire augmente.

- Caractère acide:



L'acidité des alcools diminue lorsque la classe augmente; cependant les alcools primaires sont les plus acides. Ils sont moins acides que l'eau ($\text{pK}_a > 14$).

- Caractère basiques :

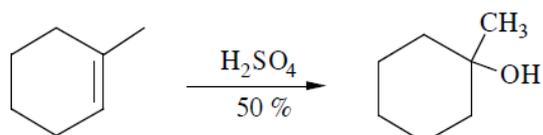
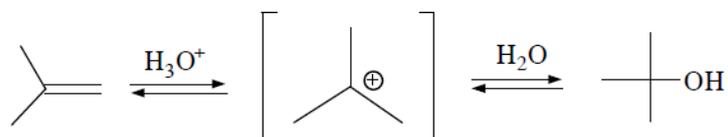


La basicité des alcools diminue lorsque la classe augmente cependant les alcools tertiaires sont les plus basique. Ils sont des bases plus faibles que l'eau ($\text{pK}_a < 0$).

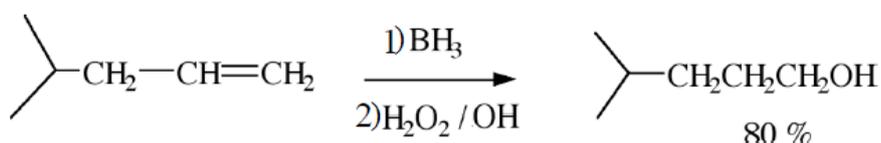
II- Préparation des alcools

- Réaction d'addition et d'oxydation sur les alcènes

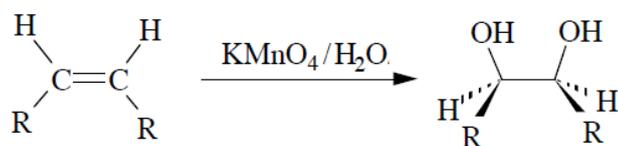
- Hydratation des alcènes



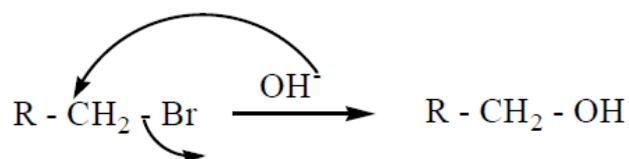
- Hydroboration des alcènes (addition anti-markovnikov)



- Oxydation douce : oxydation des alcènes par KMnO_4 dilué ou OsO_4 dans H_2O_2

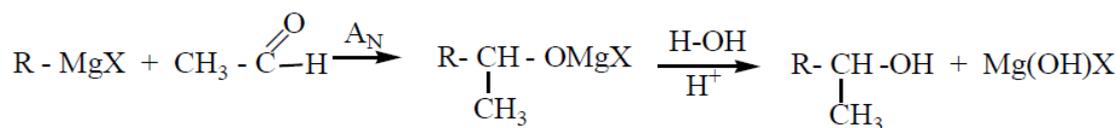


- Substitution nucléophile sur un composé halogéné

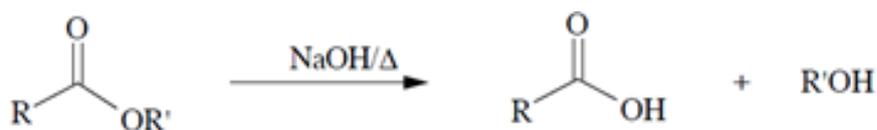


- Addition nucléophile des composés organométalliques sur :

- Les aldéhydes

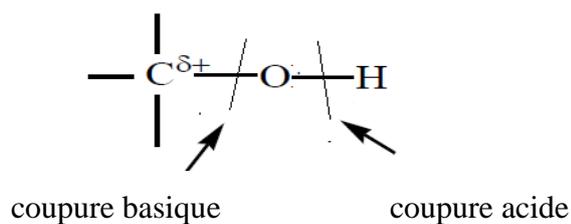


- **Saponification (en milieu basique) des esters**



III. Réactivité des alcools

Les liaisons C-O et O-H, grâce à leur polarité (et aux doublets libres de O) seront très réactives.



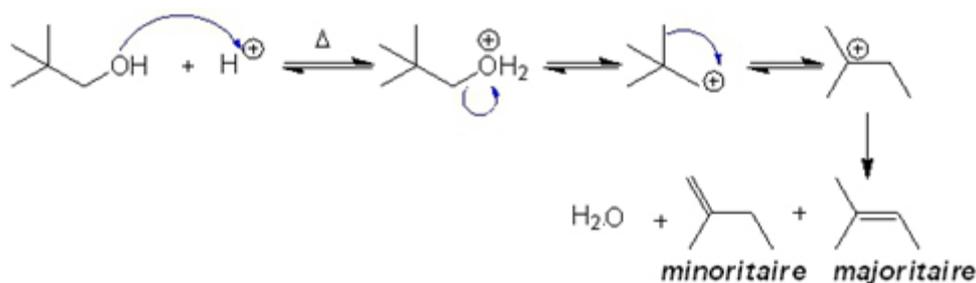
- en milieu basique, les alcools peuvent être déprotonés par rupture de la liaison O-H (coupure acide) ;
- en milieu acide les alcools peuvent être protonés sur le doublet électronique libre de O et puis subir la rupture de liaison C-O (coupure basique) ;
- **Formation des ions alcoolate** : les alcoolats peuvent être obtenus par action d'un métal (Na, K) sur un alcool



- **Réaction acido-basiques avec un réactif Grignard**



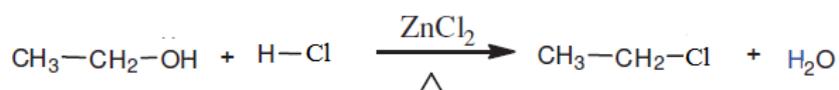
- **Réaction de déshydratation (réaction d'élimination)**



Remarque : Le mécanisme est une élimination qui peut être E₁ ou E₂. Le mécanisme E₁ concernera les alcools secondaires et tertiaires tandis que le mécanisme E₂ concernera les alcools primaires

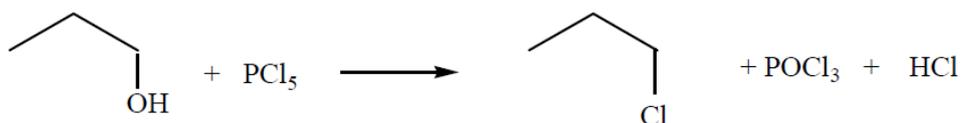
- **Réaction de substitution nucléophile :** formation de composés halogénés

Par action d'un hydracide halogéné (HCl, HBr, HI) les alcools subissent une substitution (remplacement) de leur groupe hydroxyle —OH par un atome d'halogène. Les composés halogénés obtenus ont une densité plus élevée que celle de l'eau (revoir le mécanisme chapitre substitution).



Remarque : Avec HBr et HI, on peut synthétiser des dérivés halogénés à partir des alcools primaires. On peut aussi utiliser KI et KBr en milieu H₂SO₄ concentré. Cela revient moins cher que d'utiliser des acides halohydriques. Un alcool tertiaire est transformé en chlorure par simple agitation avec l'acide chlorhydrique concentré à froid. Les alcools secondaires ont une réactivité intermédiaire entre celle des alcools primaires et celle des alcools tertiaires. Ils sont assez plus rapidement transformés en halogénure à chaud par HI, HBr ou le mélange HCl, ZnCl₂ que les primaires.

- **Halogénéation d'alcools par un pentahalogénure de phosphore (PCl₅)**



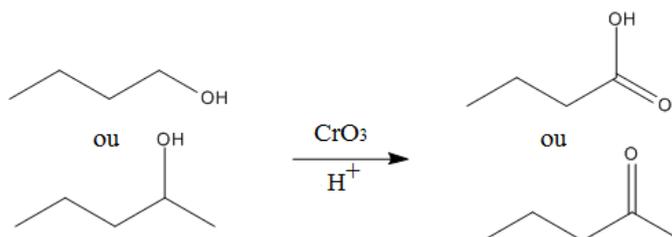
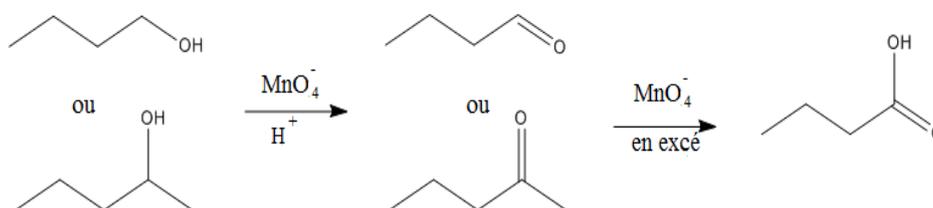
- **Halogénéation d'alcools par le chlorure de thionyle (SOCl₂)**



- **Oxydation**

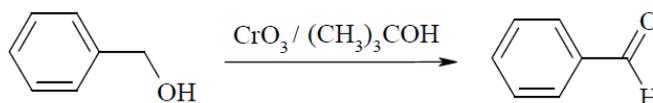
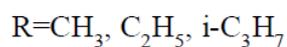
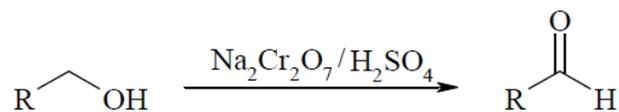
- Les alcools primaires et secondaires : les alcools primaires peuvent s'oxyder tout d'abord en aldéhydes en utilisant d'oxydants faibles, et en acides carboxyliques en utilisant d'oxydants forts, tel que le réactifs de Jones (CrO_3 dissous dans une solution aqueuse d'acide sulfurique) ou le KMnO_4 concentré à chaud ou des sels de chrome ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ou NaCr_2O_7) dans une solution aqueuse d'acide sulfurique.

- **Oxydation des alcools primaires et secondaires par KMnO_4 en acide**



- **Oxydation des alcools primaires en aldéhyde**

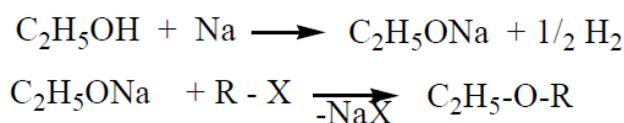
L'oxydation des alcools primaires en aldéhydes avec du dichromate de sodium et d'acide sulfurique ou CrO_3 en présence de tert-butanol,



Remarque: Les alcools tertiaires ne s'oxydent pas car le carbone porteur de la fonction OH ne possède pas un hydrogène

- **Synthèse de Williamson** : formation d'éthers asymétriques avec le méthanol

Cette synthèse permet de préparer des éthers oxydes par des réactions de SN : c'est une O-alkylation. En général, le mécanisme de cette réaction est une SN2. L'agent de déprotonation de l'alcool peut être un métal alcalin (Na) ou une base forte.



- **Estérification**

Les alcools réagissent avec les acides carboxyliques R-COOH pour donner un ester :



Remarque : Les rendements en formation d'ester sont respectivement de l'ordre de 70 %, 60 % et 5 % selon que l'alcool de départ est primaire, secondaire ou tertiaire.

Exercices

Exercice 1:

On réalise l'hydratation, en présence d'acide sulfurique dilué dans l'eau, des alcènes suivants :

(a) 2-méthylbut-1-ène

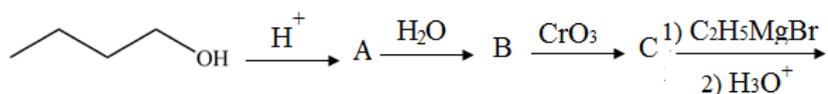
(b) 3-méthylhex-2-ène

- Donner la structure des alcools majoritairement obtenus dans chaque cas sachant que, dans chacun des cas, le régioisomère majoritairement obtenu est un alcool tertiaire.

Justifier votre réponse. Quelle est la stéréochimie de ces alcools ? Sont-ils optiquement actifs ?

Exercice 2 :

Ecrire la suite des opérations suivantes



Exercice 3:

Le propène est hydraté en présence d' H_2SO_4 . Le composé **A** ainsi formé est déshydrogéné sur Cu vers $300\text{ }^\circ\text{C}$ en un dérivé **B**. Celui-ci est condensé avec le magnésium du bromure d'éthyle (BrMgEt); après hydrolyse on obtient **C** qui est ensuite déshydraté en un hydrocarbure **D** de formule C_5H_{10} . Ecrire la suite des réactions. A partir de quel ester pourrait-on obtenir **C** par synthèse magnésienne ?

Exercice 4 :

Le propène est hydraté en présence d' H_2SO_4 . Le composé **A** ainsi formé est déshydrogéné sur Cu vers $300\text{ }^\circ\text{C}$ en dérivé **B**. Celui-ci est condensé avec le magnésium du bromure d'éthyle ; après hydrolyse on obtient **C** qui est ensuite déshydraté en un hydrocarbure **D** de formule C_5H_{10} .

1. Ecrire la suite des réactions

2. A partir de quel ester pourrait-on obtenir **C** par synthèse magnésienne ?

Exercice 5 :

Donner une méthode de préparation du propanol à partir du méthanol et de composé minéraux

Exercice 6 :

On réalise l'hydratation, en présence d'acide sulfurique dilué dans l'eau, des alcènes suivants :

(a) 2-méthylbut-1-ène (b) 3-méthylhex-2-ène

1. Donner la structure des alcools majoritairement obtenus dans chaque cas sachant que, dans chacun des cas, le régioisomère majoritairement obtenu est un alcool tertiaire.

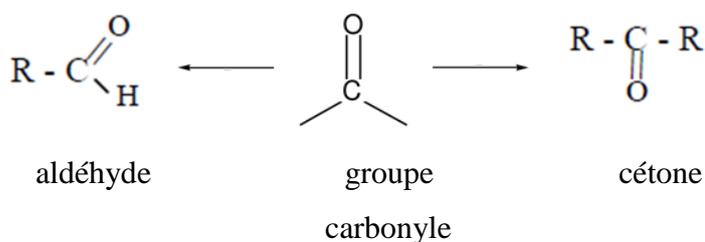
Justifier votre réponse.

2. Quelle est la stéréochimie de ces alcools ? Sont-ils optiquement actifs ?

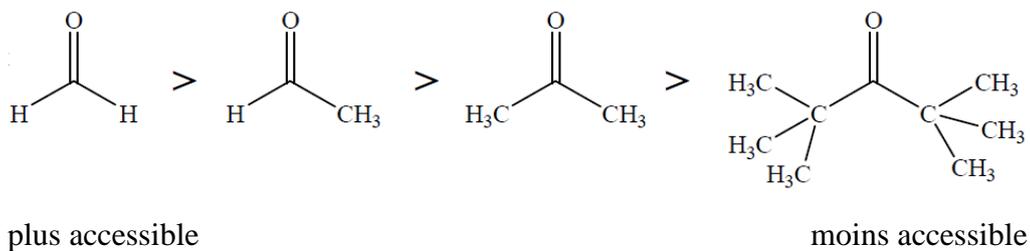
Chapitre 5 : LES CARBONYLES, ALDEHYDES ET CETONES

I. Généralités

Les dérivés carbonyles regroupent les aldéhydes et les cétones qui ont le même groupe fonctionnel $-C=O$, appelé groupe carbonyle ou oxo. Ils subissent donc les mêmes réactions telles que les réactions d'addition nucléophile, l'oxydation, la réduction, l'halogénéation, etc.

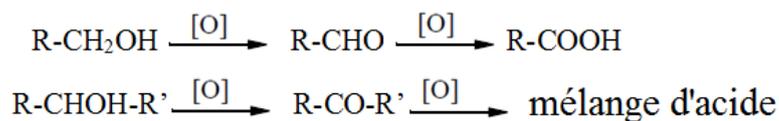


Les aldéhydes sont plus réactifs que les cétones. L'ordre de réactivité est comme suit :

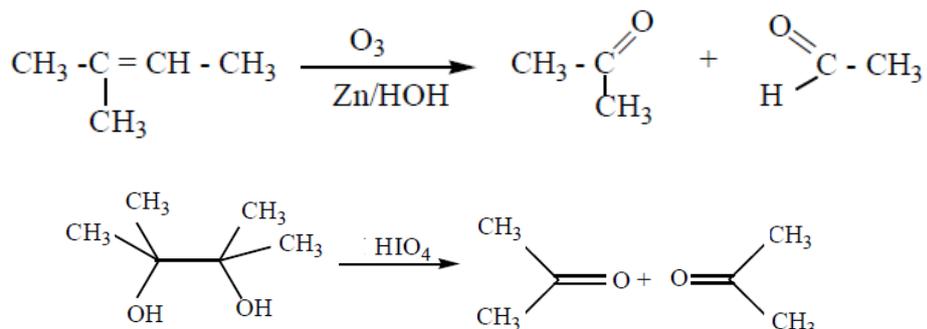


II. Préparation de composés carbonyles

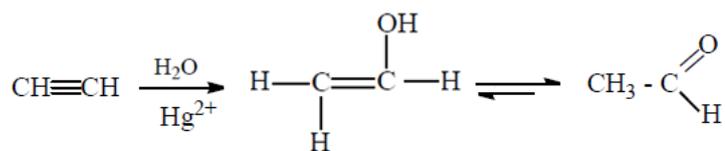
- **Oxydation des alcools**



- **Coupure oxydante des alcènes et des α diols**



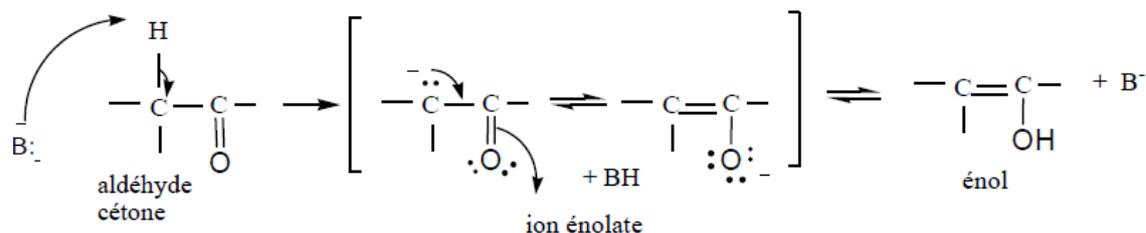
Hydratation des alcynes



III- Hydrogène α : tautomérie, acidité et réactions

- Tautomérie et acidité

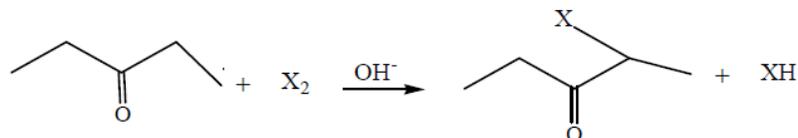
Les aldéhydes et les cétones qui possèdent au moins un hydrogène (H) en α labile peut être arracher par une base OH^- et donnent lieu à l'équilibre céto-énolique entre deux formes tautomères.



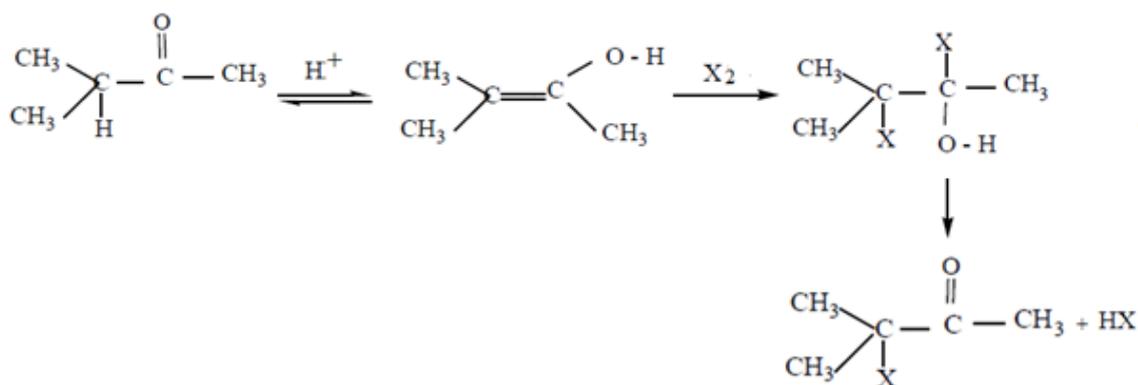
- Réactions dues à la labilité de H en α de la fonction (C=O)

- Halogénéation

En milieu basique

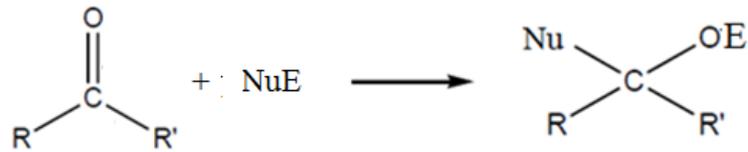


En milieu acide



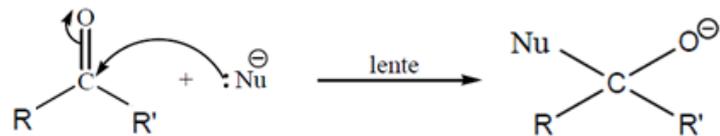
IV- Addition nucléophile sur le carbonyle (C=O)

Grâce à sa structure bien polarisée, le groupement carbonyle peut subir des additions nucléophiles, car il possède un site de faible densité électronique, généralement c'est un carbone électrophile.

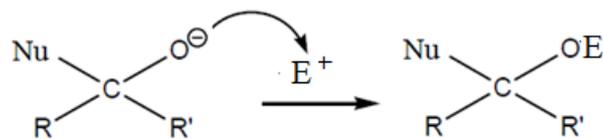


Le mécanisme de cette réaction s'effectue en deux étapes

1^{ère} étape (étape lente): correspond à l'attaque du nucléophile sur le carbone du groupement carbonyle de l'aldéhyde ou cétone

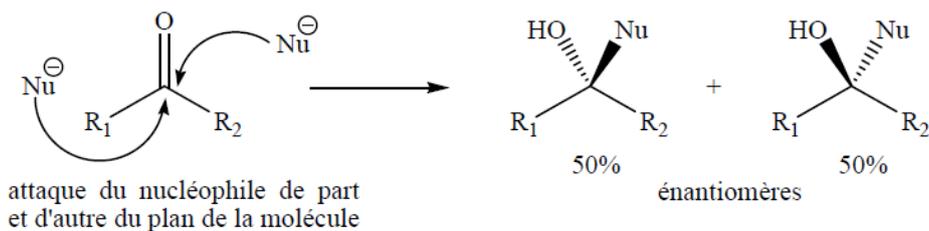


2^{ème} étape (étape rapide) : l'alcoolate formé subit l'addition d'un électrophile E⁺ sur l'oxygène chargé négativement.



Stéréochimie d'addition

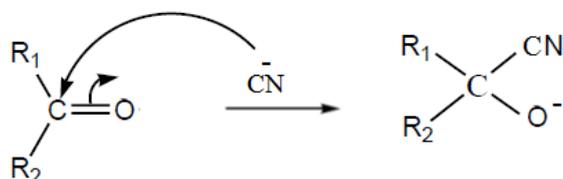
Puisque le carbone du carbonyle est sp² l'addition du nucléophile sur le carbone du carbonyle aura lieu dans deux sens par rapport au plan de la molécule et si la molécule possède un centre chiral, le produit final sera un mélange de deux énantiomères (R et S).



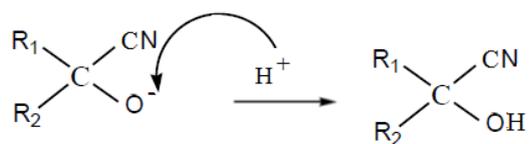
Exemple :

- Addition de H-CN sur la fonction carbonyle

Étape lente

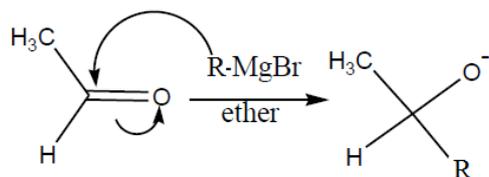


Étape rapide

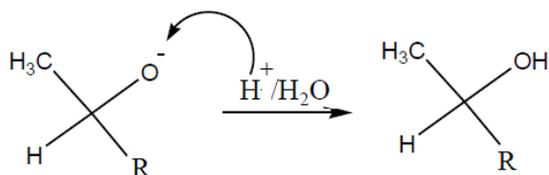


- Addition des réactifs de Grignard

Étape lente

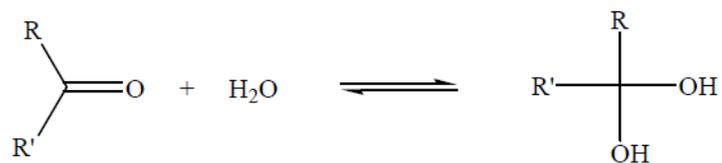


Étape rapide



- Addition d'eau (Hydratation)

L'eau s'additionne aux aldéhydes et cétones pour former des diols suivant le schéma réactionnel suivant :

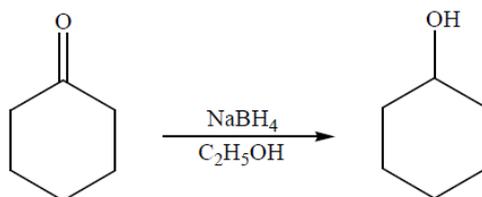


V. Réduction des carbonyles

- **Réduction par les hydrures**

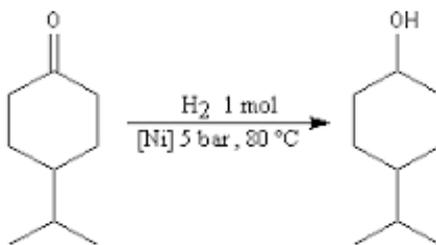
La réduction des aldéhydes en alcool primaire et les cétones en alcool secondaire par les donneurs d'hydrures (LiAlH_4 ou NaBH_4).

Exemple :



- **Addition de dihydrogène H_2**

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

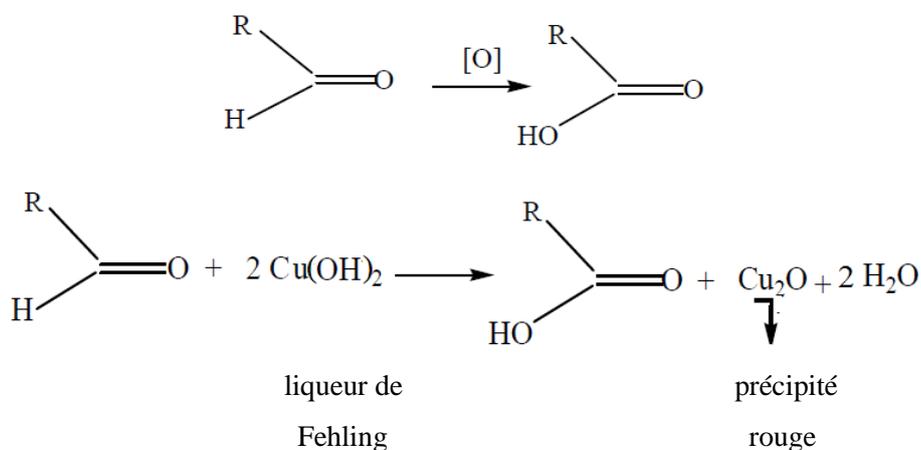


VI. Oxydation des carbonyles

Beaucoup plus aisées avec les aldéhydes qu'avec les cétones

- **Les aldéhydes**

Les aldéhydes s'oxydent facilement en acide carboxyliques en présence des oxydants tels que KMnO_4 dans l'acide sulfurique, CrO_3 et liqueur de Fehling.



Exercices

Exercice 1 :

1. Ecrire les formule développées de tous les composés ayant pour formule brute $C_5H_{10}O$ et renferment une double carbonyle ($C=O$).

2. Parmi ces composés indiquer :

- ceux qui peuvent présenter une isomérisation optique.
- ceux qui ne réagissent pas avec le chlore, ni en milieu acide, ni en milieu basique
- ceux qui réagissent avec l'iode en milieu basique en donnant CHI_3 et un autre composé que l'on précisera.

3. On fait réagir les composés définies en 1). Avec HCN en présence d'ions CN^-

- Quelles sont les produits qui peuvent présenter l'isomérisation optique ?
- Définir à quel type de réactif appartient l'ion CN^- ?

Si l'on déshydrate ceux de ces produits qui peuvent présenter l'isomérisation optique indiqués parmi ces nouveaux produits ceux qui peuvent présenter l'isomérisation géométrique.

Exercice 2 :

Soit un dérivé aliphatique **A** de formule $C_6H_{10}O$. **A** ne réduit pas la liqueur de Fehling. **A** est hydrogéné en **B** ($C_6H_{10}O$). **B** est transformé par HCl en **C** ($C_6H_{11}Cl$). Par action du Mg au sein d'un solvant convenable suivie d'hydrolyse **C** conduit à **D** (C_6H_{12})

Par action de l'ozone suivie d'hydrolyse **D** donne 2 molécules **E** et **F** toutes deux de formule (C_3H_6O). **E** conduit la liqueur de Fehling tandis que **F** ne le fait pas.

1. Quelle est la formule de **A** ?

2. Ecrire la suite des réactions

3. Montre que **A** peut être préparé à partir de l'acétone, en 2 étapes.

Exercice 3 :

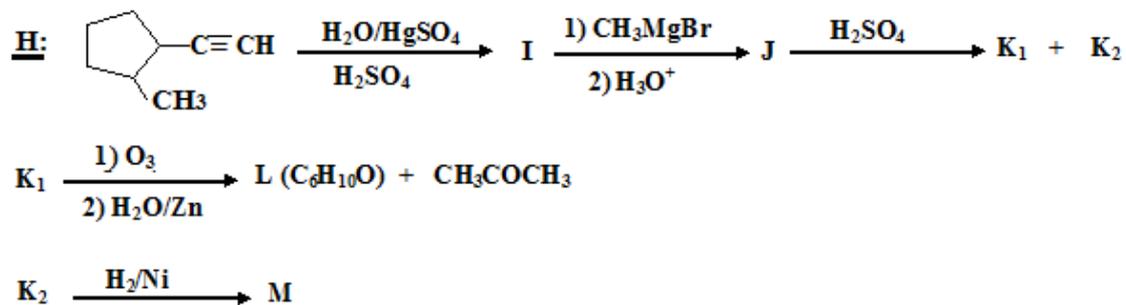
On prépare l'acide lactique $CH_3-CH(OH)-COOH$ à partir de l'acétaldéhyde CH_3CHO par addition de l'acide cyanhydrique (HCN), suivi de l'hydrolyse en milieu acide chlorhydrique de la fonction nitrile en fonction d'acide carboxylique.

1. Ecrire l'équation stoechiométrique de chacun de ces réactions et préciser leur mécanisme.

2. L'acide lactique ainsi préparé est un mélange racémique, expliquer pourquoi

Exercice 4 :

On se propose d'effectuer à partir de l'alcyne **H**, la suite réactionnelle ci-dessous:

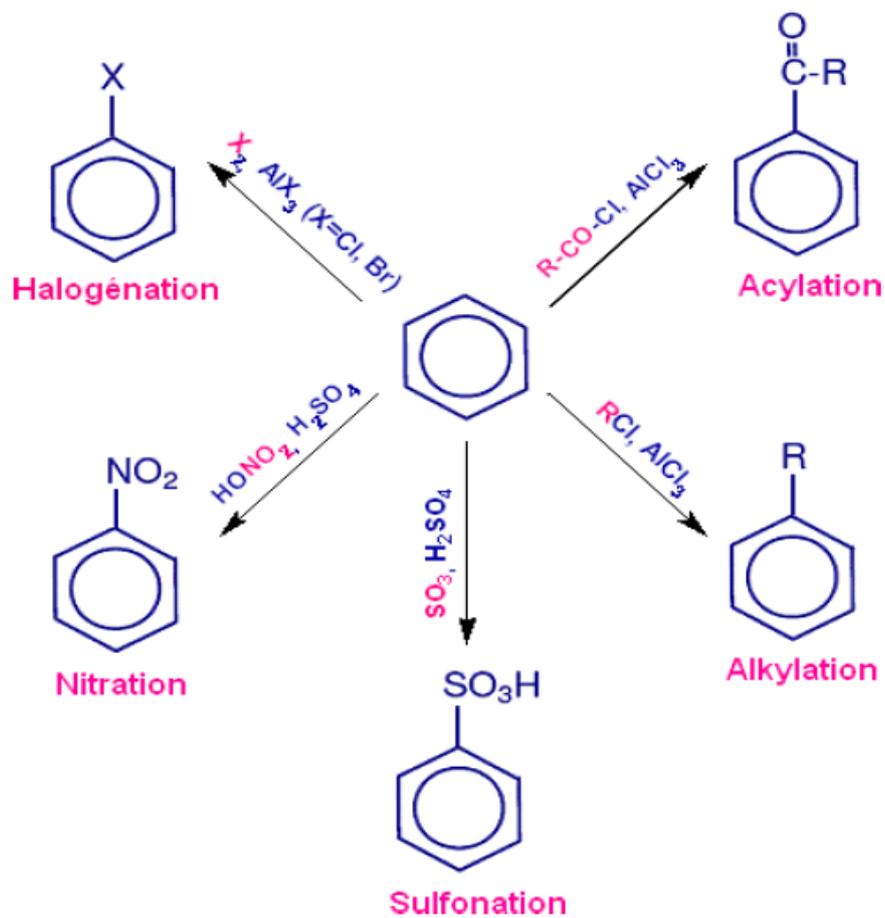


Sans tenir compte de l'aspect stéréochimie

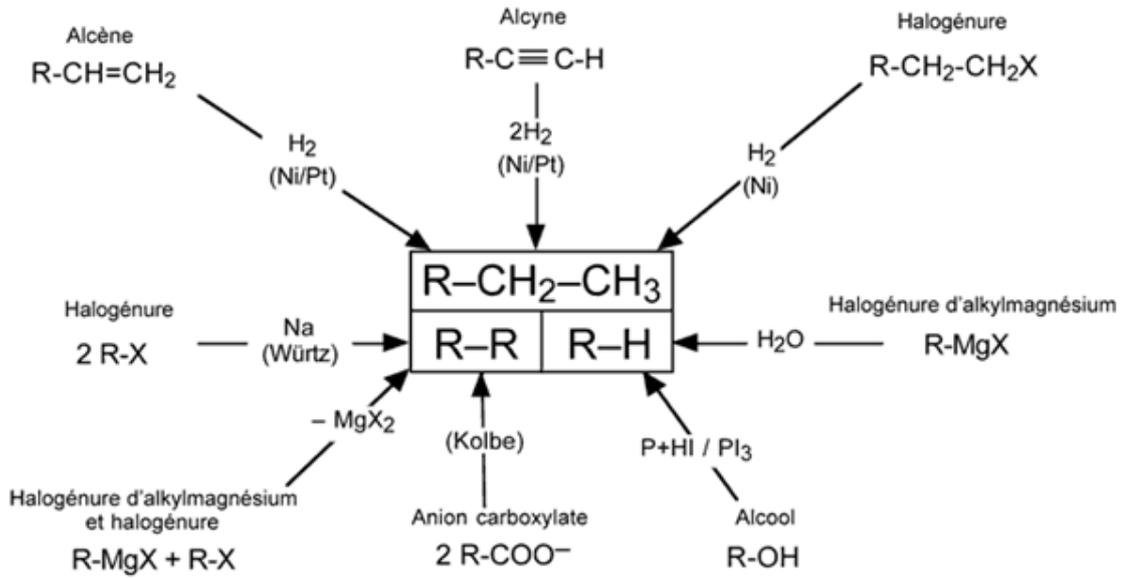
1. Reconstituer la suite réactionnelle ci-dessus en identifiant la formule des composés **I**, **J**, **K₁**, **K₂**, **L** et **M**.
2. Donner le mécanisme réactionnel de l'étape **J** donne **K₁ + K₂**.

Résumé des grandes réactions

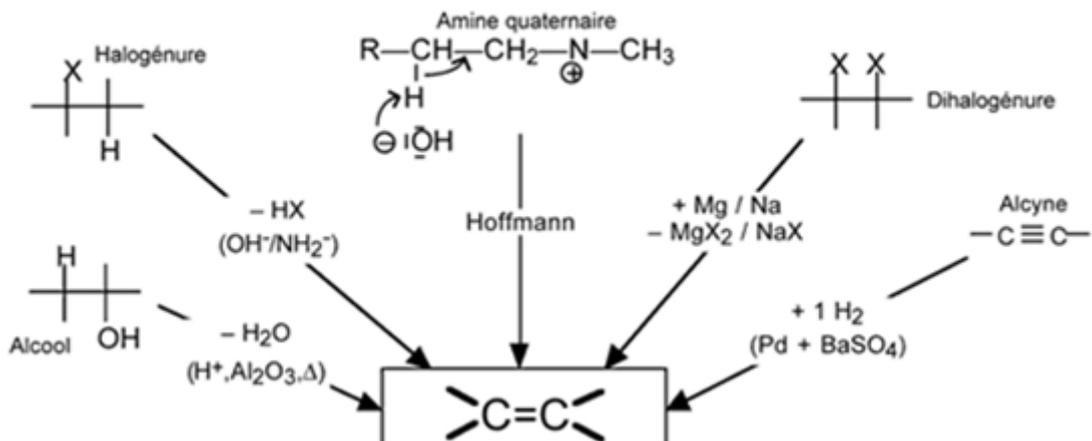
Les principales substitutions électrophiles aromatiques



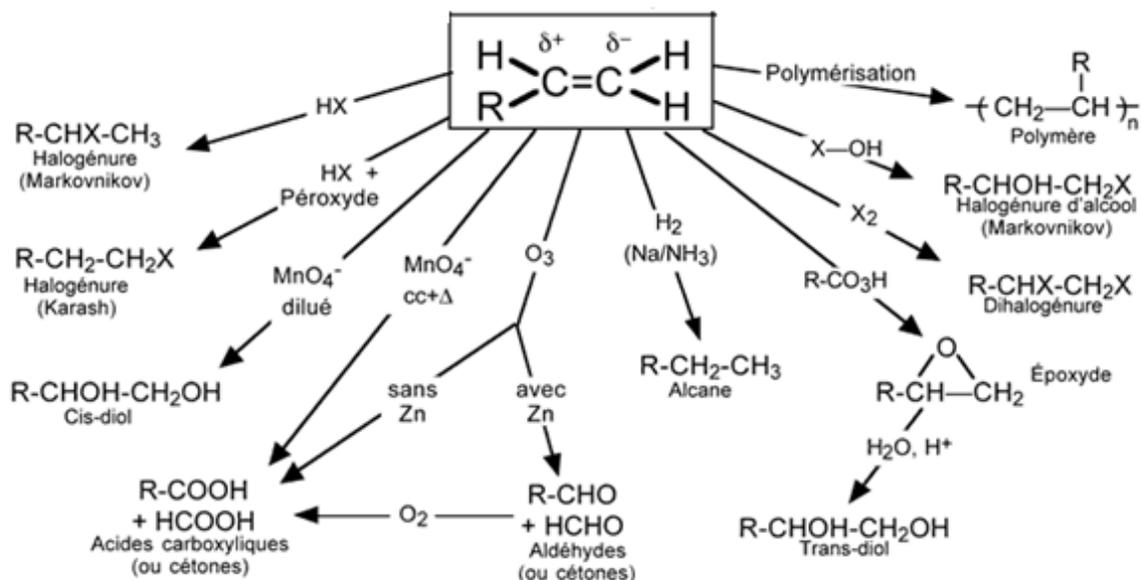
Synthèses des alcanes



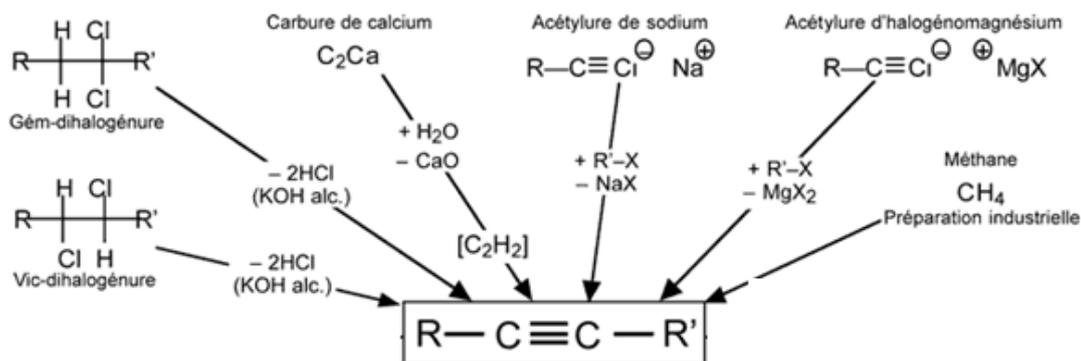
Synthèses des alcènes



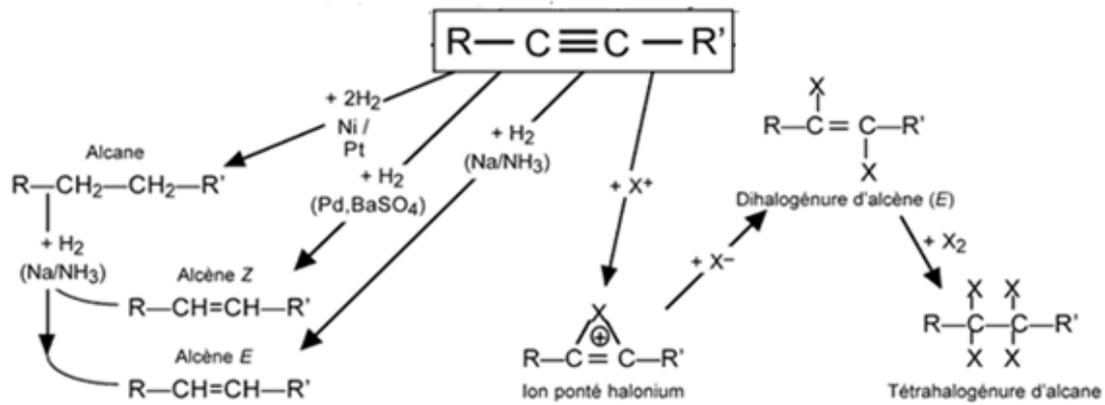
Réactions des alcènes



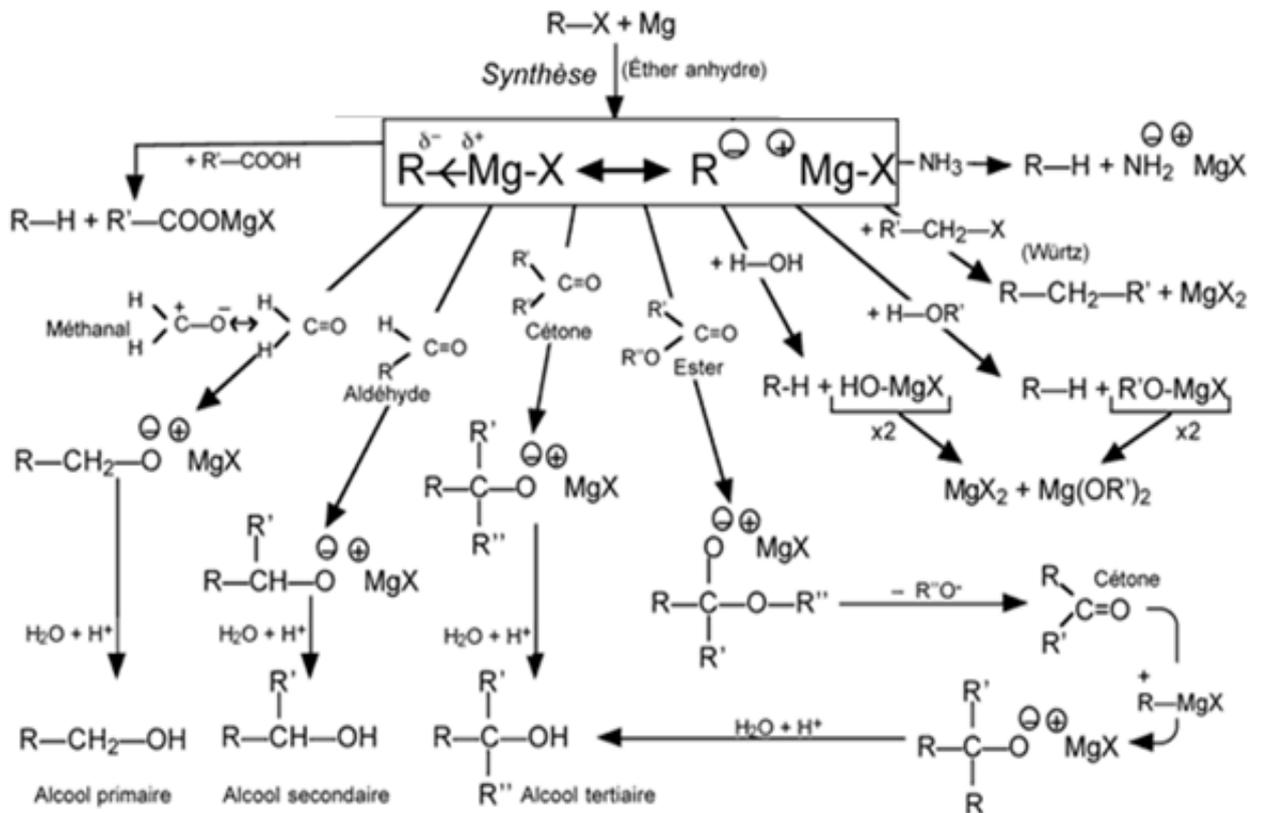
Synthèses des alcynes



Réactions des alcynes



Réactions des organo-magnésiens



Références bibliographiques

- Chimie Organique, Rappel de cours et exercice corrigés. C. ATLANY et M. CLAEYS.
Cours : Chimie Organique. P. ARNAUD 18^{ème} édition, Dunod (2009).
- Exercice de Chimie Organique. P. ARNAUD. 4^{ème} édition, Dunod (2010).
- Cours de Chimie Organique. A. BOURGEGEIS (2009).
- Toute la Chimie, 2^{ème} Période / Cours et exercices Corrigés
- Spécialement conçu pour PCSI. Daniël Balou, Eric Fabritius et André Gilles, Agrégés de l'université/ professeurs en Classes préparatoires. Nouveau programme, Ed Ellipses
- Chimie organique. Rappels de cours et exercices Corrigés P.C.E.M DEUG A et B Marie GRUIA et Michèle POLLISAT / Faculté de Pharmacie. Ed. Ellipses
- Collection PCEM de CHIMIE. Chimie générale et Chimie Organique. Rappels de Cours, Exercices corrigés et Annales. Michèle POLLISAT, Laurent SALLES. Ed. Ellipses
- Structure, Réactivité et synthèse en Chimie Organique. Prépas Scientifiques PC- PC* . Freddy SZYMCZAK. Ed. Ellipses
- MAXI FICHES de CHIMIE ORGANIQUE. Evelyne Chelain- Nadège Lubin- Germain, Jacques UZIEL. Ed. DUNO
- Collection PCEM- La chimie organique. Jean R. GONTIER