

Les dérivés monosubstitués

Les dérivés monosubstitués

C lié à un seul hétéroatome

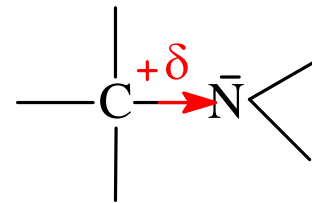
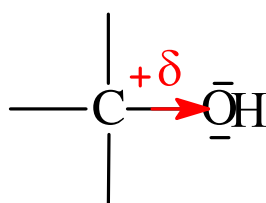
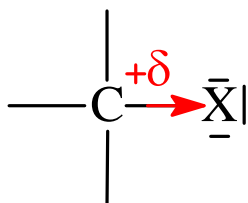
- Composés halogénés $R-X$ ($X = Cl, Br, I$)
- Composés oxygénés ou soufrés
 - Alcools $R-OH$
 - Phénols $Ar-OH$
 - Thiols $R-SH$
 - Éthers $R-O-R'$
- Composés azotés
 - Amines $R-NR_1, R_2$
 - Sels d'ammonium $R, R_1, R_2, R_3N^+X^-$
 - Sels de diazonium $R-N_2^+X^-$

Les dérivés monosubstitués

Analogie structurale

C : - hybridation sp^3

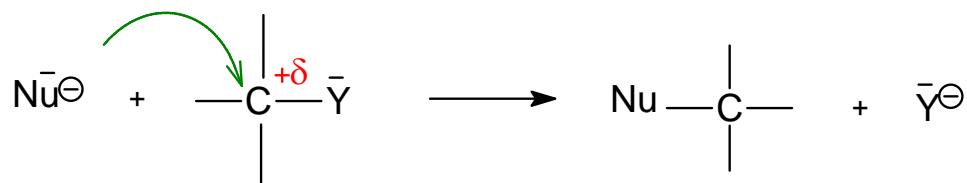
- hétéroatome plus électronégatif que C \Rightarrow C porteur de $+\delta$
- lié à un hétéroatome porteur d '1 ou plusieurs doublets



Les dérivés monosubstitués

Réactivité

☞ Si on considère le C

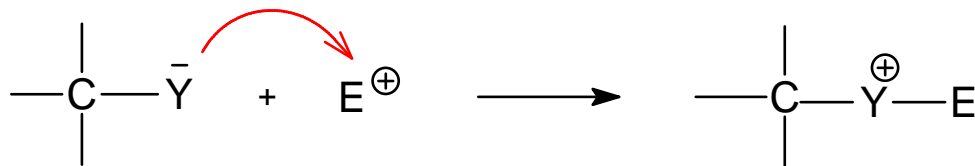


- très faciles avec dérivés halogénés
- plus difficiles avec dérivés oxygénés
- impossibles avec dérivés azotés

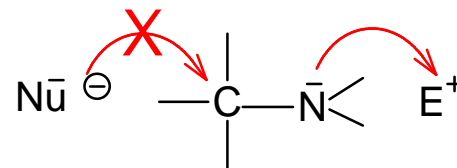
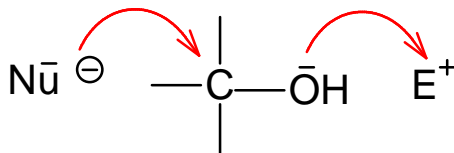
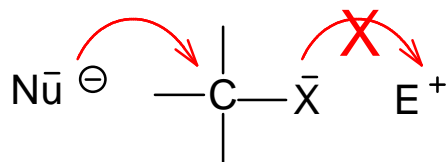
Les dérivés monosubstitués

Réactivité

☞ Si on considère l'hétéroatome



- les amines réagissent très facilement
- les dérivés oxygénés réagissent plus difficilement
- dérivés halogénés pas de réaction



Les dérivés halogénés

I - Généralités

II - Substitutions nucléophiles

III - Réactions d'élimination

IV - Préparation des halogénoalcanes

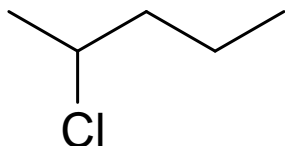
V - Composés organo-magnésiens

I - Généralités

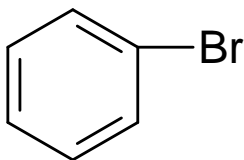
R-X ou Ar-X avec X = Cl, Br, (rarement I ou F)

Nomenclature :

- Halogéno + nom de l'hydrocarbure
- Halogénure de + nom du radical de l'hydrocarbure



2-chloropentane ou chlorure de 2-pentyle



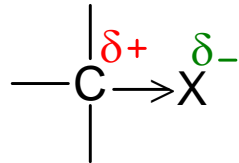
bromobenzène

I - Généralités

Structure :

C : - hybridation sp^3

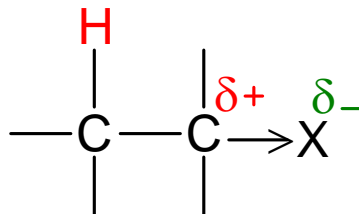
- halogène plus électronégatif que C \Rightarrow liaison polarisée



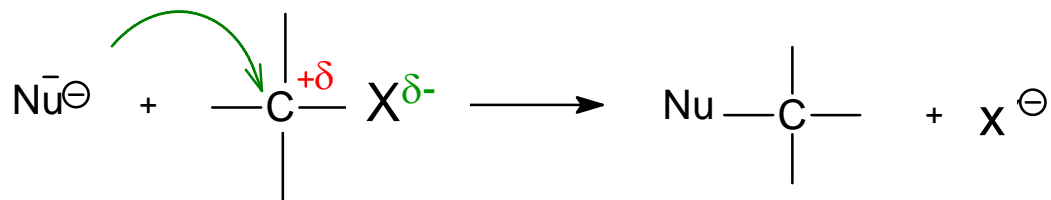
- température d'ébullition + élevée que celle de l'hydrocarbure correspondant

I - Généralités

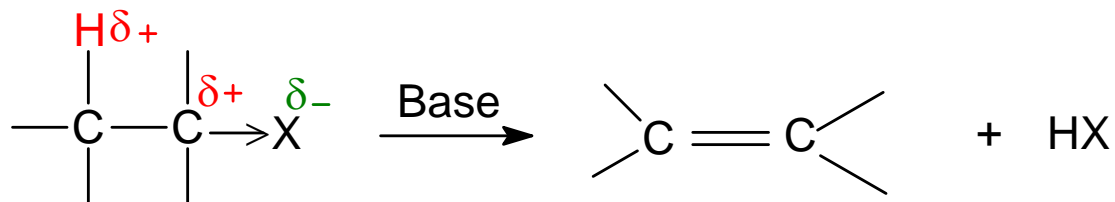
Réactivité :



- Substitutions nucléophiles sur le C électrophile

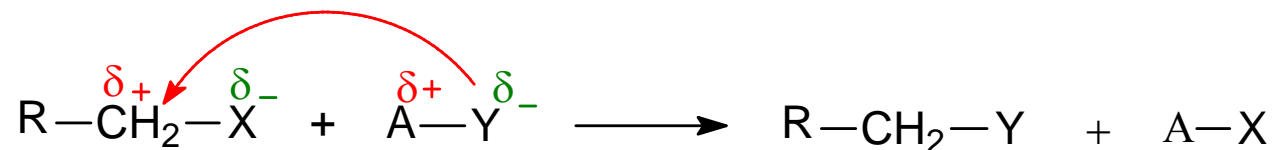


- Réaction d'élimination avec l'H en position β



Compétition substitution / élimination

II - Substitutions nucléophiles



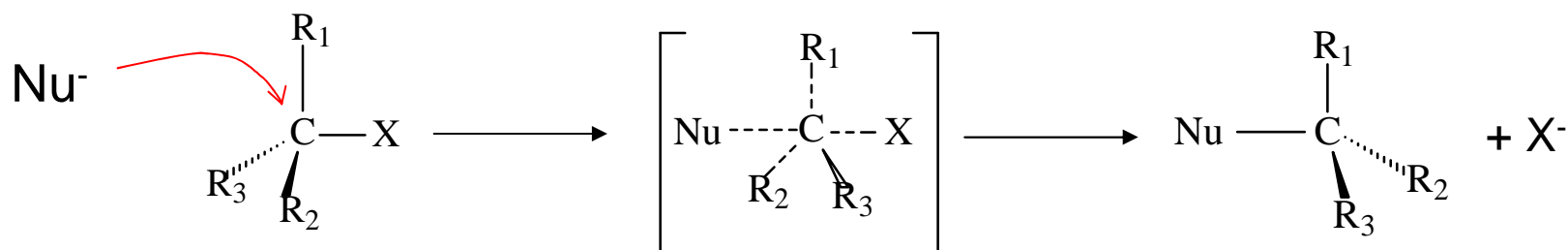
- $\text{Y}^{\delta-}$ plus nucléophile que $\text{X}^{\delta-}$
- e^- de $\text{Y}^{\delta-}$ plus disponibles que ceux de $\text{X}^{\delta-}$
- $\text{Y}^{\delta-}$ base plus forte que $\text{X}^{\delta-}$
- HY acide plus faible que HX

2 mécanismes différents : SN_1 et SN_2

Réaction favorisée en présence de composés réagissant avec X^-
(Précipitation ou complexation de X^- : Ag^+ ,)

II - Substitutions nucléophiles

Substitution nucléophile S_N2



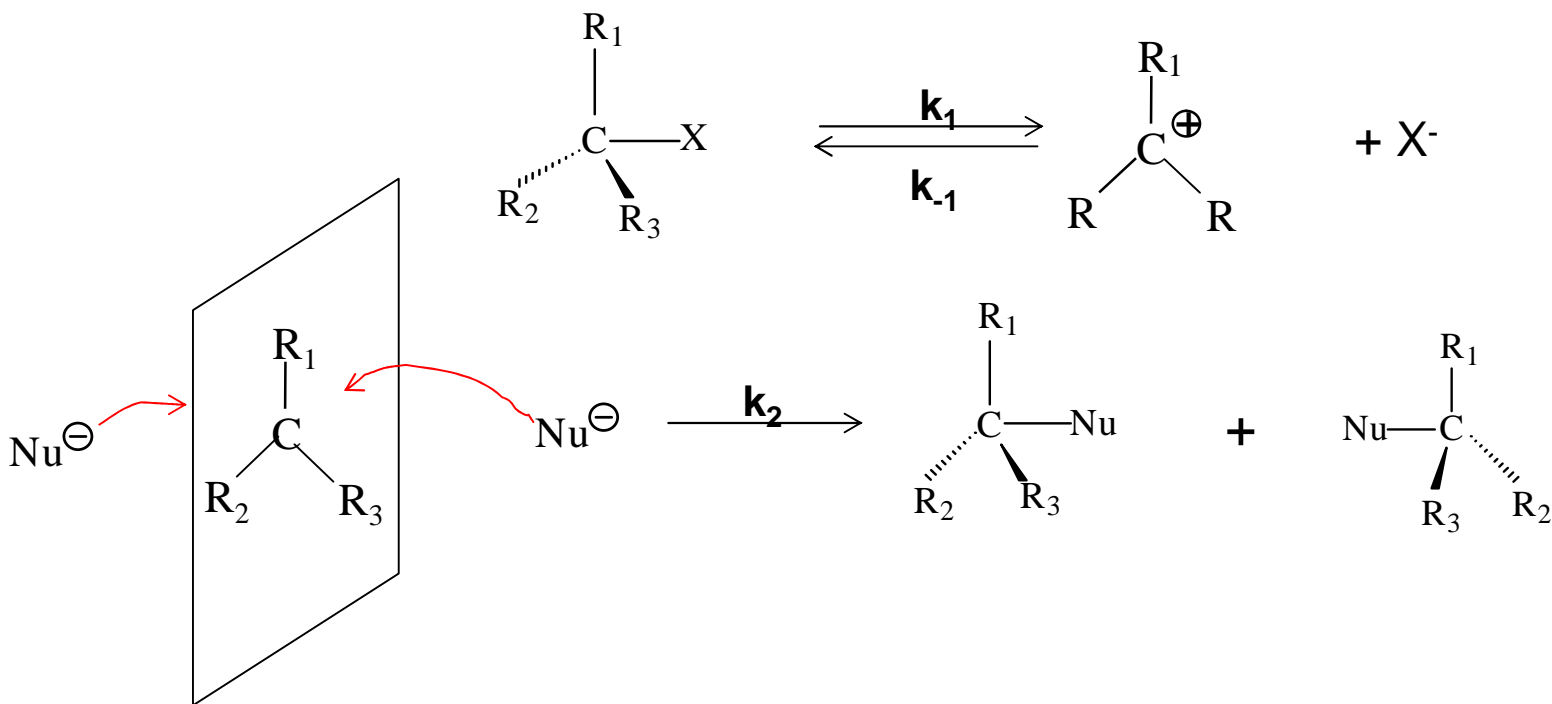
☞ Inversion de configuration

☞ Réaction bimoléculaire

$$V = k[R_1R_2R_3CX][Nu^-]$$

II - Substitutions nucléophiles

Substitution nucléophile S_N1

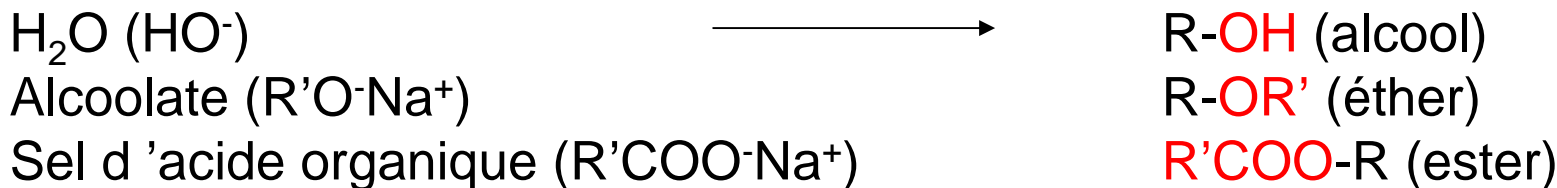


☞ Si substrat actif optiquement \Rightarrow perte de l'activité optique (mélange racémique)

☞ Réaction monomoléculaire $V = k[R_1R_2R_3CX]$

II - Substitutions nucléophiles

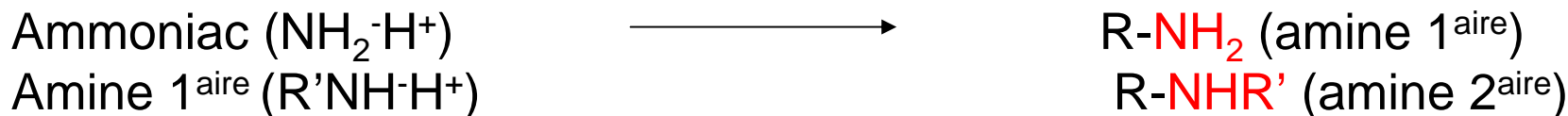
Dérivés oxygénés



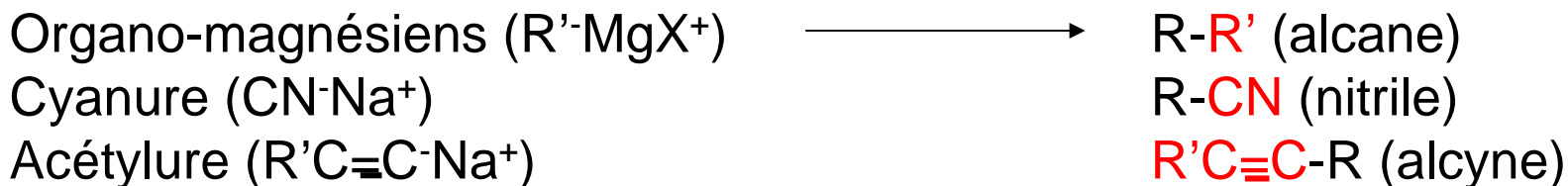
Dérivés soufrés



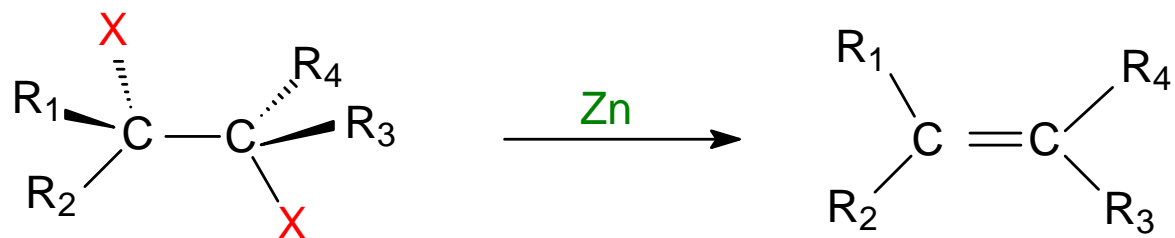
Dérivés azotés



Dérivés carbonés

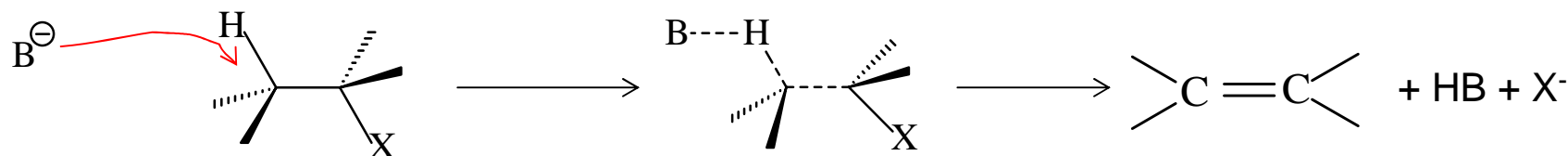


III - Réactions d'élimination



III - Réactions d'élimination

Elimination E₂

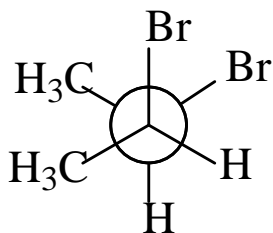


👉 Réaction stéréospécifique

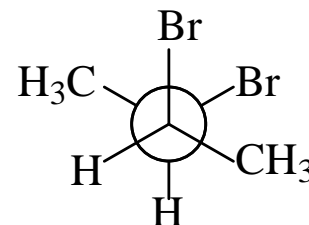
👉 Réaction bimoléculaire

$$V = k[B^-][RX]$$

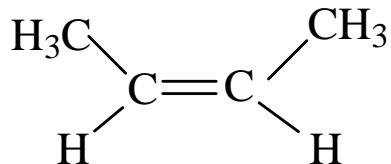
S-R



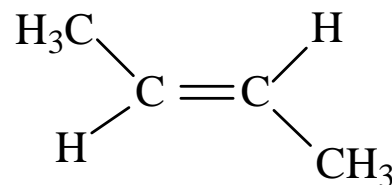
R-R



Z

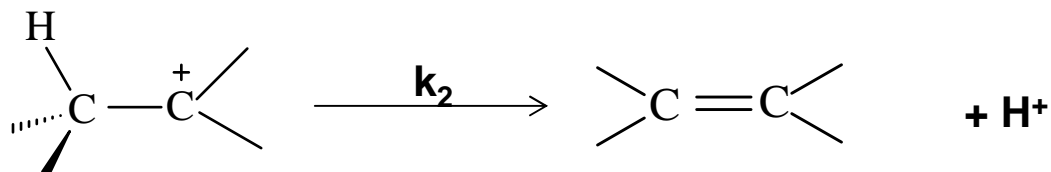
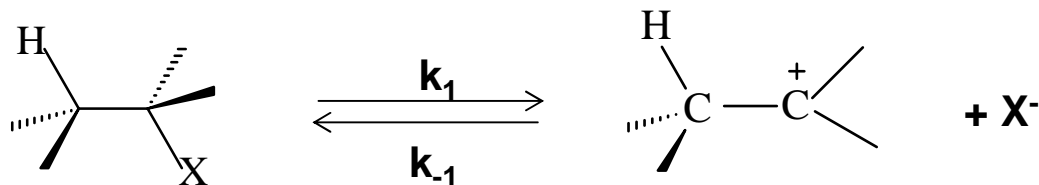


E



III - Réactions d'élimination

Elimination E_1



☞ Réaction monomoléculaire

$$V = k[RX]$$

☞ Mélange de 2 alcènes E et Z

Compétition substitution / élimination

Élimination favorisée par:

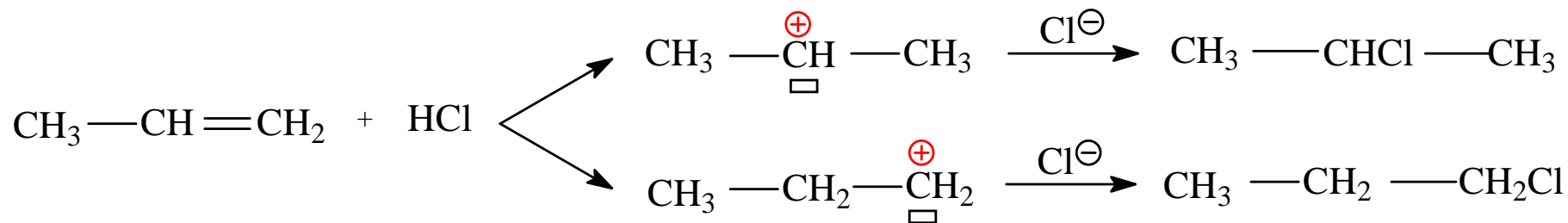
- élévation de la température
- encombrement stérique
- la basicité

IV- Voies de préparation

➤ Halogénéation des alcanes

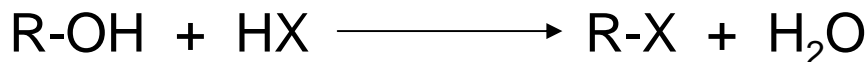
- Mécanisme radicalaire
- Mélange de composés

➤ Addition d 'acides halogénés sur les alcènes

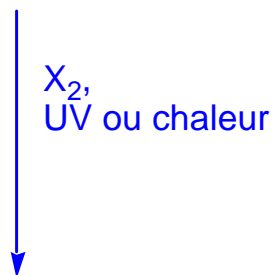


- Réaction régiosélective (règle de Markonikov)
- Mélange de composés difficilement séparables

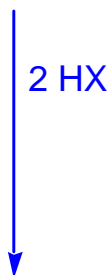
➤ Substitution sur un alcool



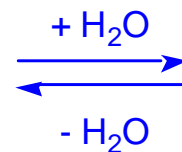
Alcane



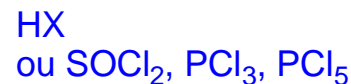
Alcyne



Alcène



Alcool



DERIVES HALOGENES (RX , RX_2 et ArX)

\downarrow
Substitutions nucléophiles

$\text{R}-\text{Y}$ ou $\text{Ar}-\text{Y}$

Alcool, éther, ester, nitrile,
alcane, dérivé nitré, amine primaire,
amine secondaire, arène halogéné

\downarrow
 Mg

Organomagnésien

\downarrow
 OH^-
ou NH_2^-

Alcène

\downarrow
 Zn

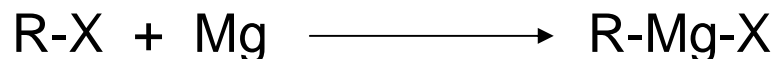
\downarrow
Chaleur et
 OH^- ou NH_2^-

Alcyne

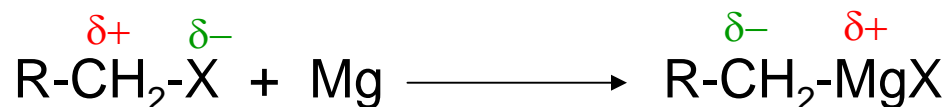
V - Composés organo-magnésiens

Obtention

Action des métaux (Li et Mg) sur dérivés halogénés
Insertion de Mg sur la liaison C-X



Intérêt : transformer un site électrophile en un site nucléophile



Nomenclature

R-Mg-X halogénure de radical-magnésium

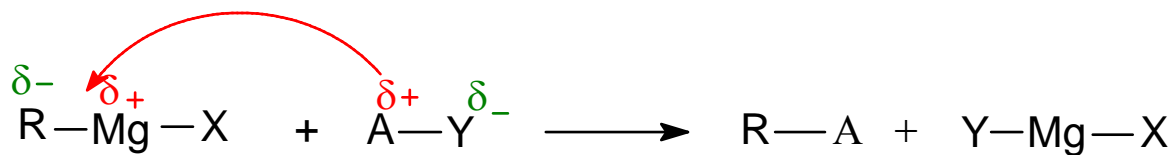
C₂H₅MgCl = chlorure d'éthyle-magnésium

V - Composés organo-magnésiens

Réactivité

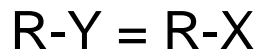
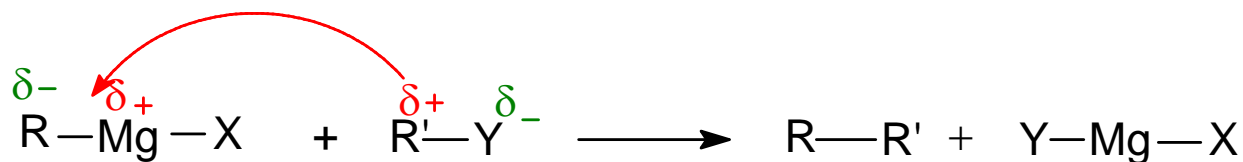
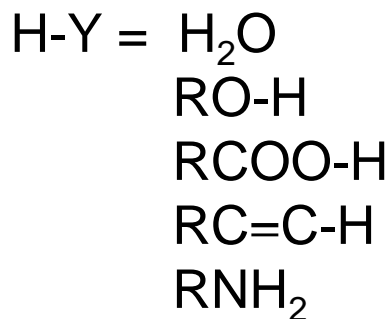
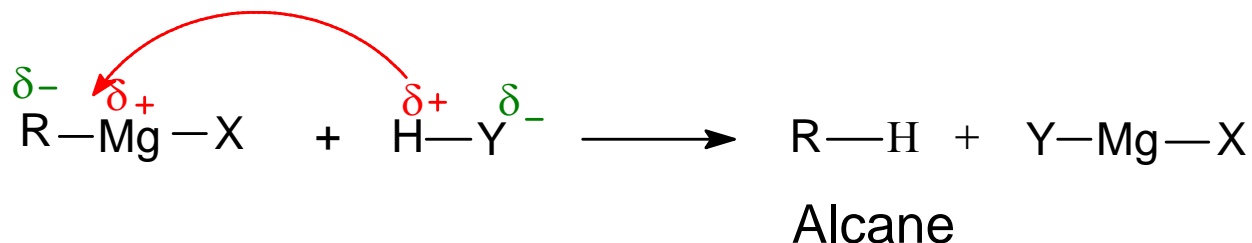
substrats nucléophiles \Rightarrow réactions avec réactifs électrophiles,
- réactions de substitution
- réactions d'addition sur C électrophile insaturé (C=O)

☞ Substitution électrophile



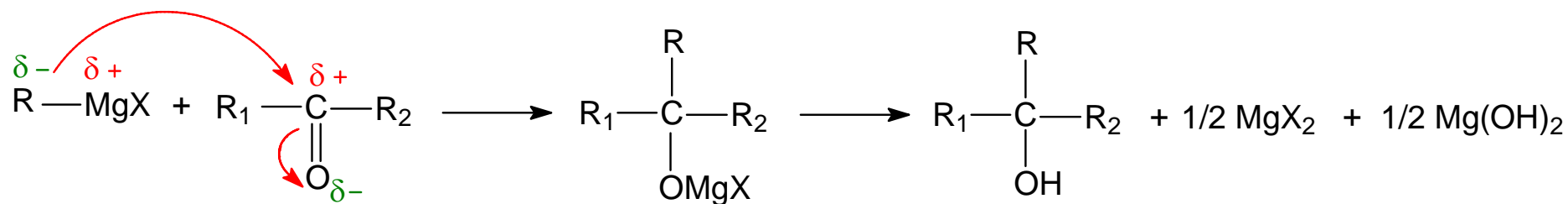
V - Composés organo-magnésiens

👉 Substitution électrophile



V - Composés organo-magnésiens

👉 Réaction d'addition



$R_1 = R_2 = H$ (aldéhyde formique H_2CHO) \longrightarrow alcool 1^{aire}

$R_1 = H$ (aldéhyde, R_2CHO) \longrightarrow alcool 2^{aire}

R_1, R_2 (cétone, R_1COR_2) \longrightarrow alcool 3^{aire}

$R_1 + R_2 = O$ ($O=C=O$) \longrightarrow acide

Halogénure d'alkyle ou d'aryle

Mg

ORGANOMAGNESIENS (R - MgX ou Ar - MgX)

Subst. électrophiles

Additions

HA

R'X

H₂CO

Epoxyde
d'éthylène
! + 2C

RCHO

Cétone

Ester
ou amide
ou Chl. d'acide

CO₂

Nitrile

Alcane

Alcool
primaire

Alcool
secondaire

Alcool
tertiaire

Cétone

Acide
carboxylique

Cétone

Composés oxygénés et soufrés

Alcools - Phénols - Thiols

I - Généralités

II - Réactivité

- Caractère nucléophile
- Caractère électrophile
- Réactions d'oxydo-réduction

III - Préparation des alcools

IV - Phénols

V - Thiols

I - Généralités

R-OH Ar-OH

R-SH Ar-SH

Dérivés de H-OH

3 classes d'alcool :

primaire R-CH₂-OH

secondaire R-CH-OH
 |
 R'

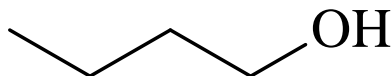
tertiaire R''
 |
 R-C-OH
 |
 R'

I - Généralités

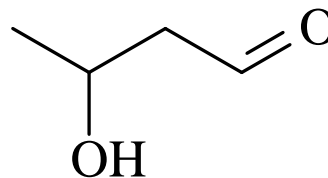
Nomenclature :

Suffixe **-ol** au nom de l'hydrocarbure

Préfixe **hydroxy** si non prioritaire

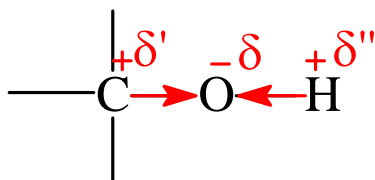


Butan-1-ol



3-hydroxy-butanal

Structure :



I - Généralités

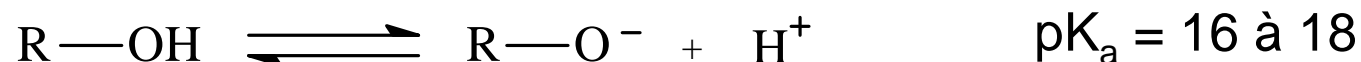
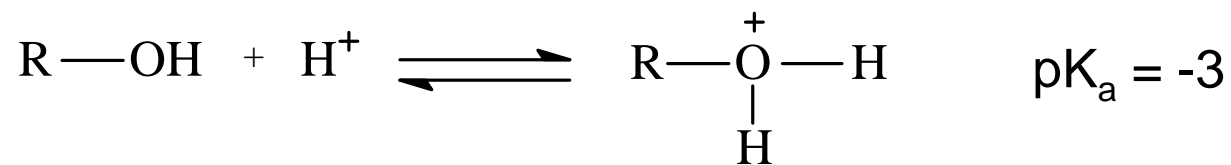
Liaison hydrogène :

- température d'ébullition plus élevée que les hydrocarbures de même masse molaire (liquides à température ambiante \longrightarrow C₁₂)
- Viscosité plus élevée
- Solubilité totale dans l'eau des 1^{ers} termes

I - Généralités

Propriétés acido-basiques :

Composés amphotères



Ne réagiront qu'avec des acides et des bases fortes

II - Réactivité

Rupture de la liaison RO-H : caractère nucléophile des alcools

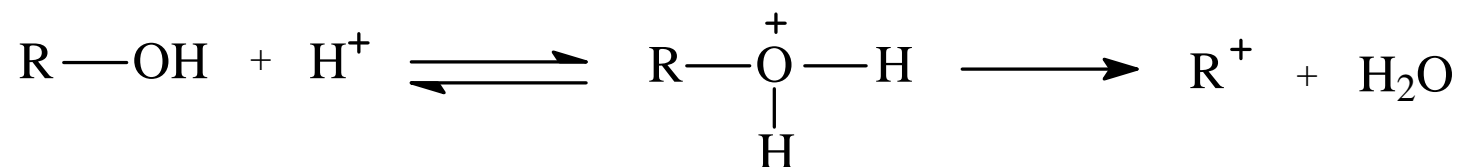


Tous les substrats électrophiles peuvent réagir avec les alcools

Dérivés halogénés (R'X)	—————→	R'-OR (éther)
Acide organique (R'COOH)	—————→	R'CO-OR (ester)
Chlorure d'acide (R'COCl)	—————→	R'COOR
Dérivés carbonylés (R'CHO)	—————→	R'-CH(OH)OR (éther-alcool)

II - Réactivité

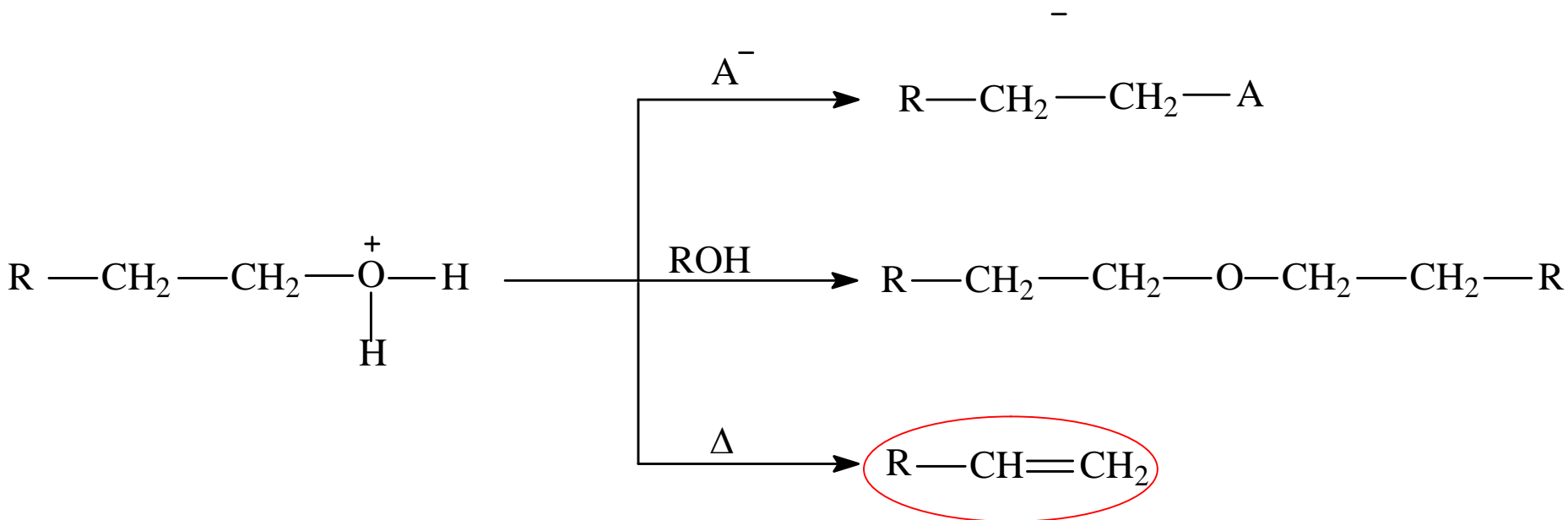
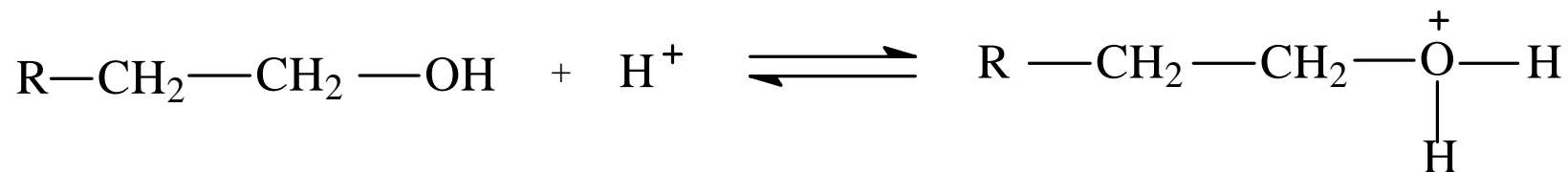
Rupture de la liaison R-O-H : caractère électrophile



Acides halogénés (HX)	—————>	dérivés halogénés (R-X)
Alcools (ROH)		éthers (R-O-R)

II - Réactivité

Déshydratation des alcools

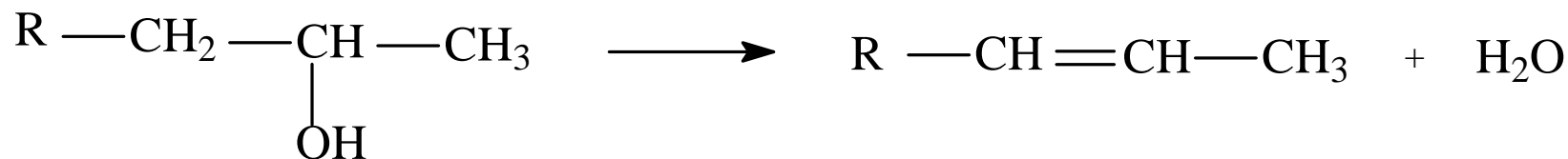


II - Réactivité

Déshydratation des alcools

Réaction régiosélective : formation de l'alcène le plus substitué

Règle de Saytzev : l'élimination d'une molécule d'eau se fait avec un H fourni par le C le plus substitué



II - Réactivité

Réactions d'oxydo-réduction

- ❖ Réduction des alcools pratiquement impossible

❖ Oxydation des alcools :

Alcools 1^{aires} (RCH_2OH) :

aldéhydes (RCHO)

Alcools 2^{aires} (RR'CHOH):

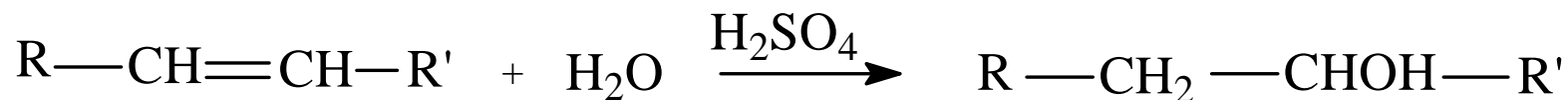
cétones (RR'CO)

Alcools 3^{aires} :

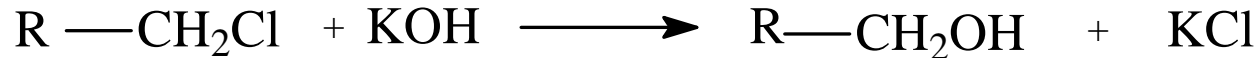
produits de dégradation

III - Préparation des alcools

Hydratation d'un alcène (addition électrophile)



Substitution nucléophile sur dérivés halogénés



Réduction de dérivés carbonylés

Aldéhydes \longrightarrow alcools 1^{aires}

Cétones \longrightarrow alcools 2^{aires}

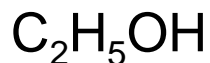
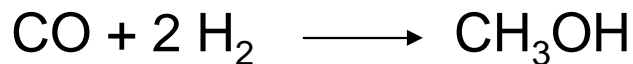
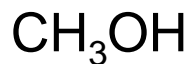
III - Préparation des alcools

Addition d'un organo-magnésien sur un composé carbonyle

Aldéhyde \longrightarrow alcool 2^{aire}

cétone \longrightarrow alcool 3^{aire}

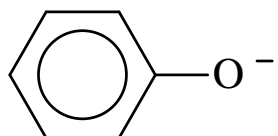
Au niveau industriel



fermentation des sucres



IV - Phénols



Stabilisation de l'ion phénolate par effet mésomère

⇒ Caractère acide plus marqué : réagissent avec NaOH

Réactions avec substrats électrophiles

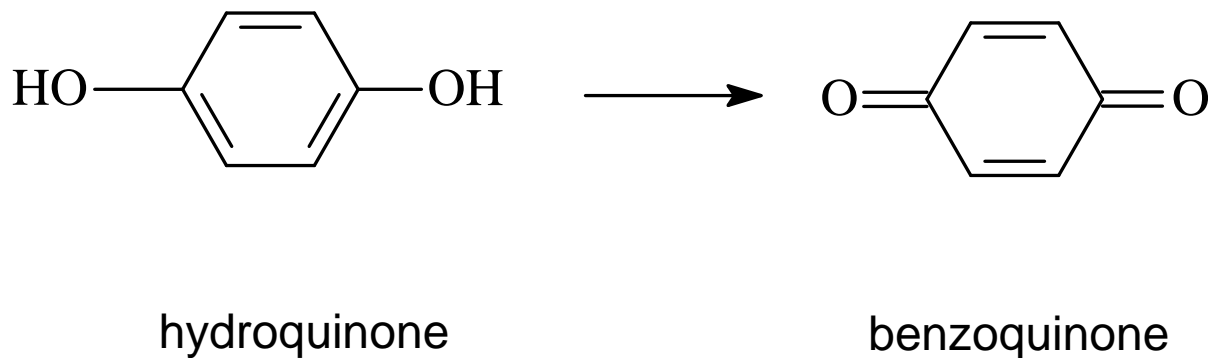
Dérivés halogénés (R'X)	→	R'-OC ₆ H ₅ (éther)
Acide organique (R'COOH)	→	R'CO-OC ₆ H ₅ (ester)
Chlorure d'acide (R'COCl)	→	R'CO-OC ₆ H ₅
Dérivés carbonylés (R'CHO)	→	R'-CH(OH)-OC ₆ H ₅ (éther-alcool)

IV - Phénols

Pas de réaction faisant intervenir la coupure C-O :

pas de caractère électrophile pour les phénols

Pas d'oxydation simple



V - Thiols

Polarisation plus faible des liaisons

S plus volumineux que O \Rightarrow H plus mobile, thiols plus acides

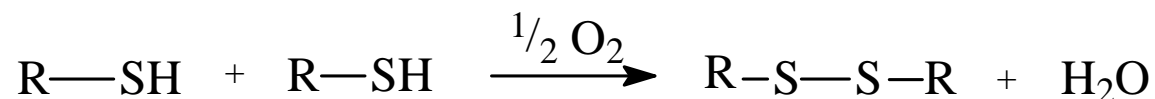
Thiols plus acides ($pK_a = 10 - 12$)

réagissent avec NaOH

Caractère nucléophile plus marqué

mêmes réactions qu'avec les alcools - réactions plus rapides

Différence avec les alcools : oxydation en disulfures

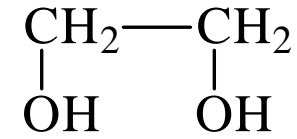


V - Polyols

Polyalcools

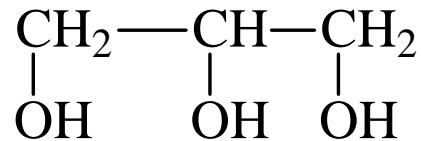
Ethylène glycol (1,2-éthanediol)

anti-gel



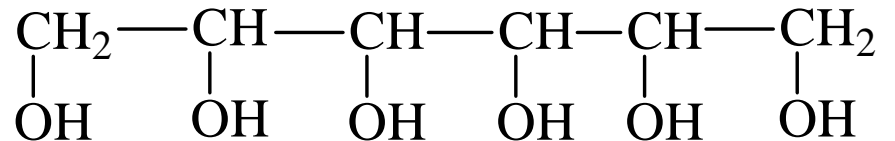
Glycérol

employé en pharmacie



Sorbitol

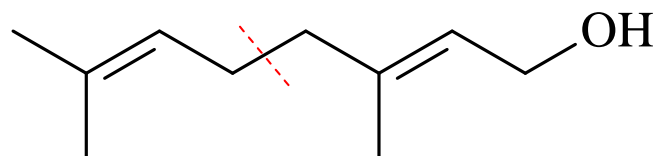
édulcorant



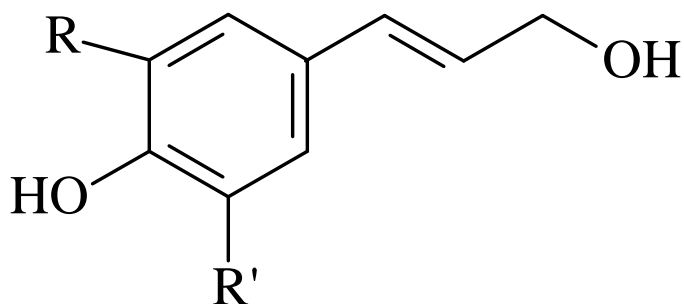
V - Polyols

Alcools et phénols d'importance biologique

Géraniol



Phénols



Alcool coniférylique

$R = \text{OCH}_3$
 $R' = \text{H}$

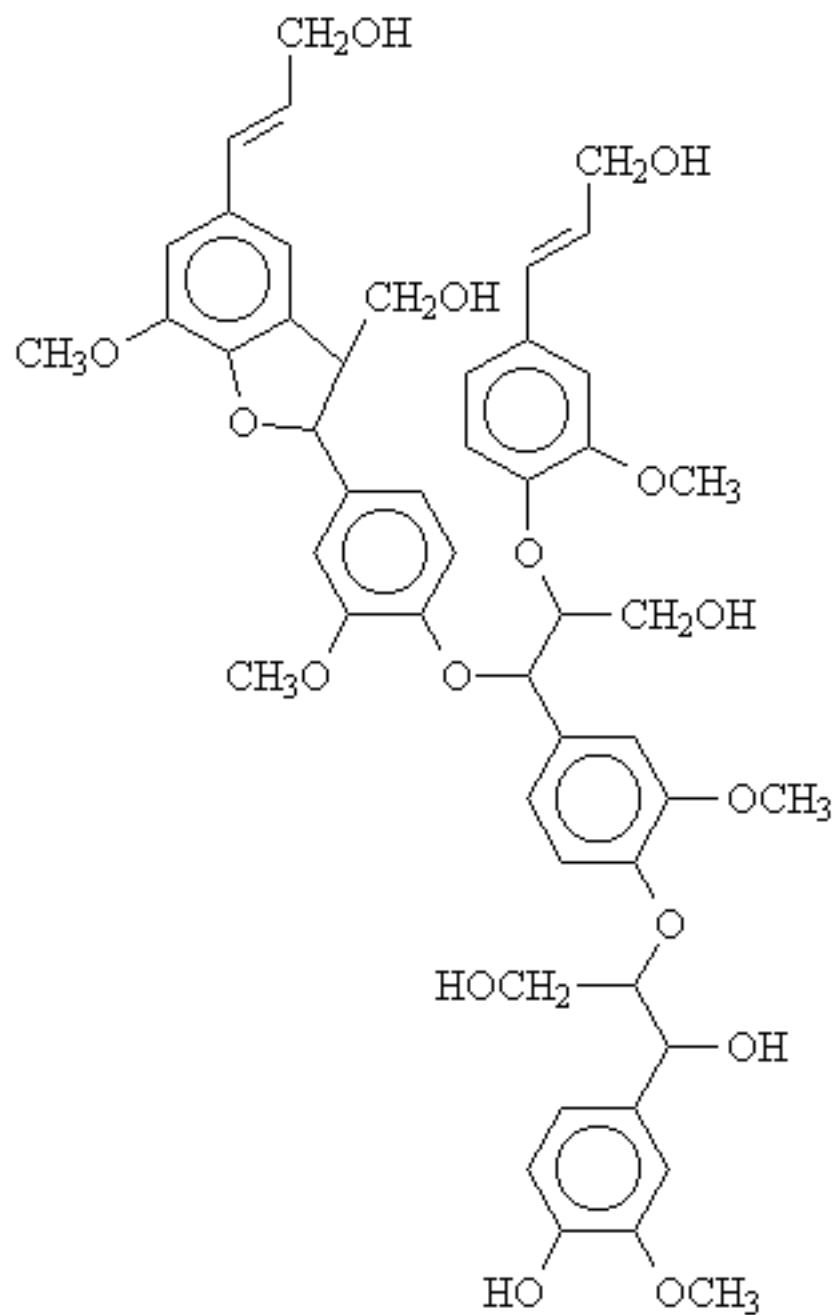
Alcool sinapylique

$R = R' = \text{OCH}_3$

Alcool p-coumarylique

$R = R' = \text{H}$

Lignine



Composés azotés

I - Généralités

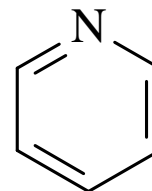
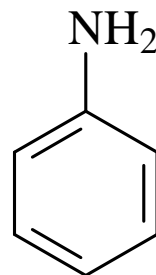
3 classes d'amines : dérivés de NH_3

Amines 1^{ères} : R-NH_2

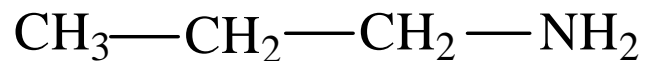
Amines 2^{èmes} : $\text{RR}'\text{-NH}$

Amines 3^{èmes} : $\text{RR}'\text{R}''\text{-N}$

Amines aromatiques



Nomenclature : Radical + amine

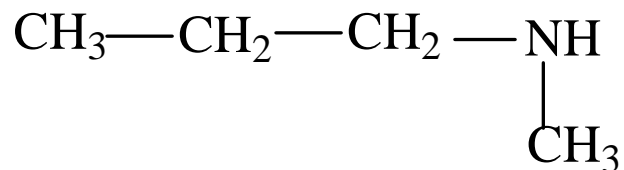


propylamine

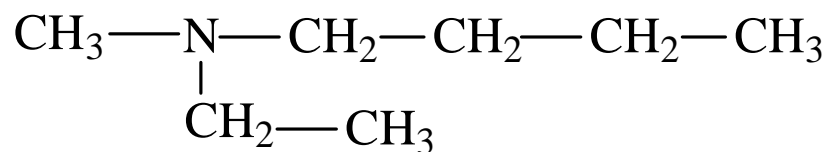


diéthylamine

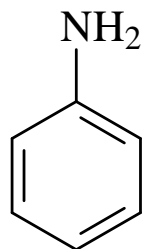
I - Généralités



N-méthyl-propylamine



N-éthyl-N-méthyl-butylamine



phénylamine

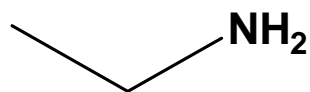
I - Généralités

Propriétés physiques :

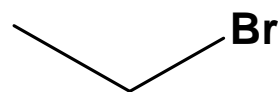
Liquides à température ambiante



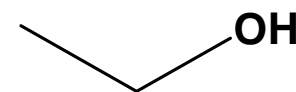
éthane
 $t_{\text{éb}} : - 88\text{ }^{\circ}\text{C}$



éthylamine
 $t_{\text{éb}} : 16,6\text{ }^{\circ}\text{C}$



bromoéthane
 $t_{\text{éb}} : 38\text{ }^{\circ}\text{C}$



éthanol
 $t_{\text{éb}} : 78\text{ }^{\circ}\text{C}$

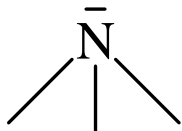
Température d'ébullition diminue des amines primaires aux tertiaires

$t_{\text{éb}} \text{ I} > \text{II} > \text{III}$

$\text{C}_3\text{H}_7\text{-NH}_2$	$48\text{ }^{\circ}\text{C}$
$(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5\text{-NH}$	$36,5\text{ }^{\circ}\text{C}$
$(\text{CH}_3)_3\text{-N}$	$2,9\text{ }^{\circ}\text{C}$

I - Généralités

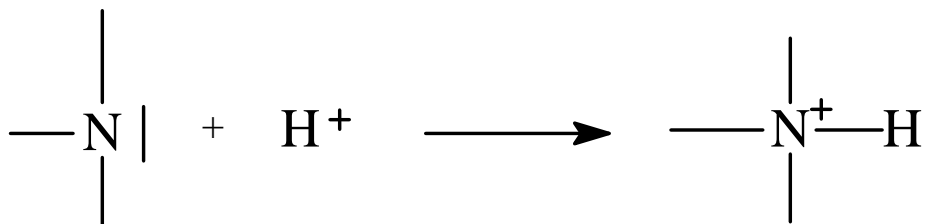
Structure :



Liaisons C-N et C-H peu polarisées

Doublet d'électrons n \Rightarrow caractère basique et nucléophile

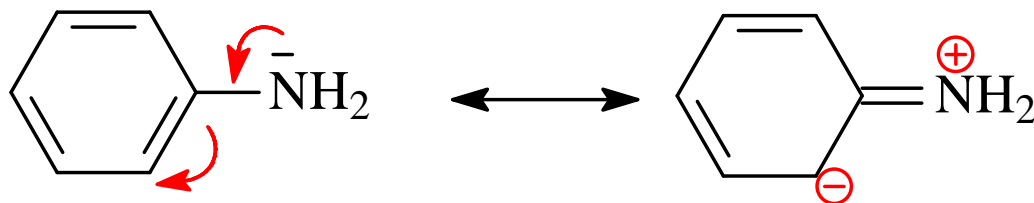
Caractère basique :



I - Généralités

Amines aliphatiques plus basiques que NH_3 (effet donneur des chaînes carbonées)

Amines aromatiques moins basiques (délocalisation du doublet d' e^-)



I - Généralités

Caractère nucléophile :

Disponibilité du doublet d 'e⁻

Réactions avec substrats électrophiles :

Dérivés halogénés R-X

Dérivés carbonylés
$$\begin{array}{c} \text{R} - \text{C} - \text{R}' \\ || \\ \text{O} \end{array}$$

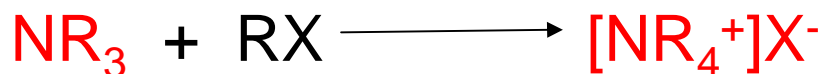
Chlorures d 'acide
$$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{R} - \text{C} \\ \backslash \\ \text{Cl} \end{array}$$

Chlorures de sulfonyle R-SO₂-Cl

II - Propriétés nucléophiles

Dérivés halogénés : alkylation de l'amine

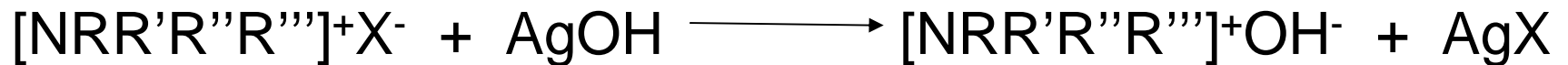
Réaction d'Hoffman



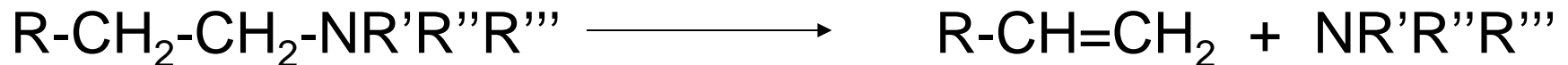
Intérêts de ces sels :

- passage d'une amine 1^{aire} à une amine 3^{aire}
- obtention de bases fortes

II - Propriétés nucléophiles



Base forte décomposée par la chaleur

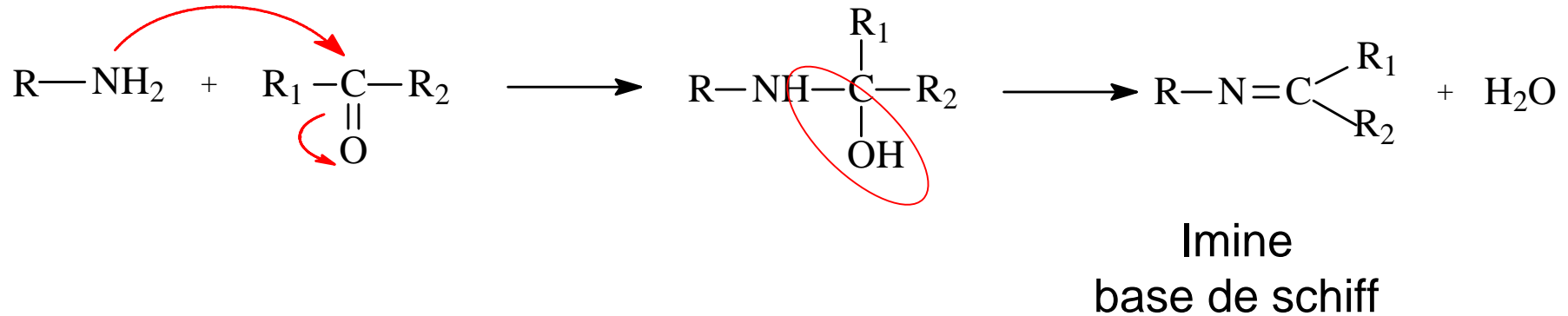


- Amine conserve les 3 substituants les plus petits
- Obtention de l'alcène le plus substitué

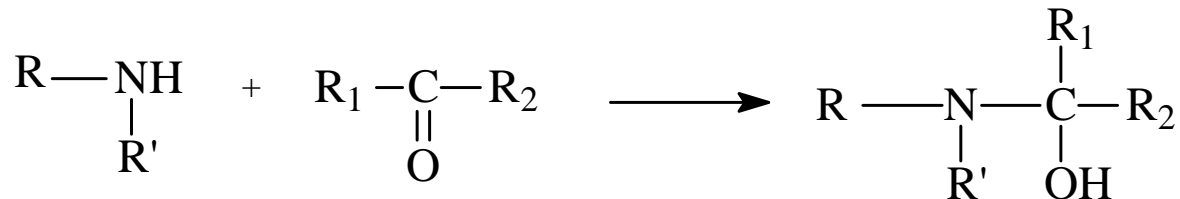
II - Propriétés nucléophiles

Dérivés carbonylés :

Amine primaire

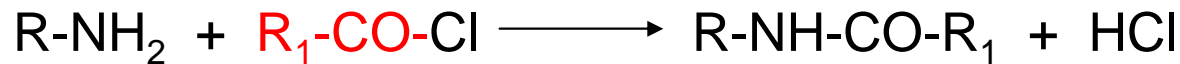


Amine secondaire

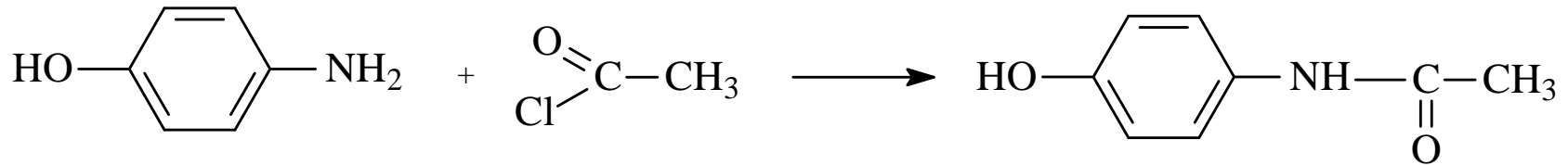


II - Propriétés nucléophiles

Chlorures d'acide : acylation des amines



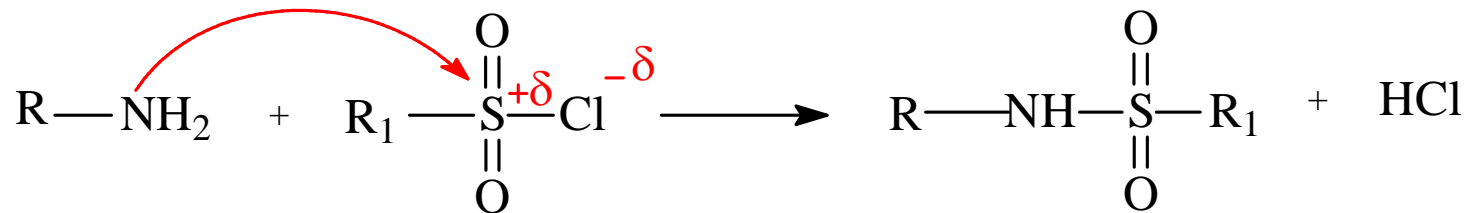
Importance biologique (peptides) et industrielle (polyamide)



Paracétamol

II - Propriétés nucléophiles

Chlorures de sulfonyle : SO_2Cl

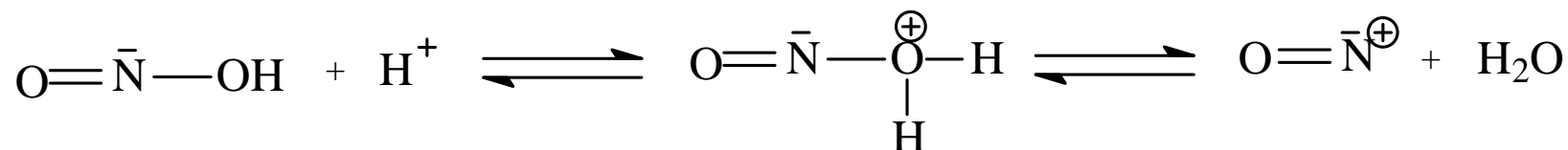
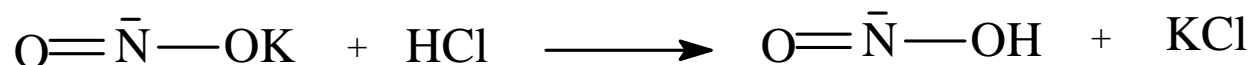


Sulfamide

Intérêt pharmaceutique avec amine aromatique

III - Diazotation

HNO_2 instable \Rightarrow préparé in situ

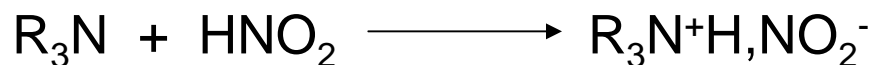


Ion nitrosonium

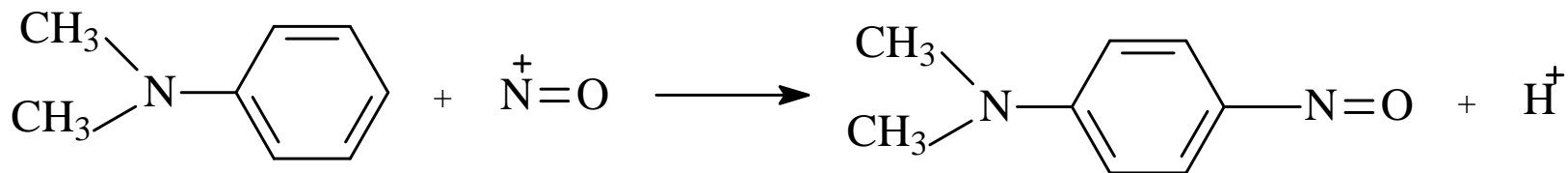
Réaction différente selon la classe de l'amine

III - Diazotation

Amines 3^{aires} aliphatiques : sels d 'ammonium quaternaire

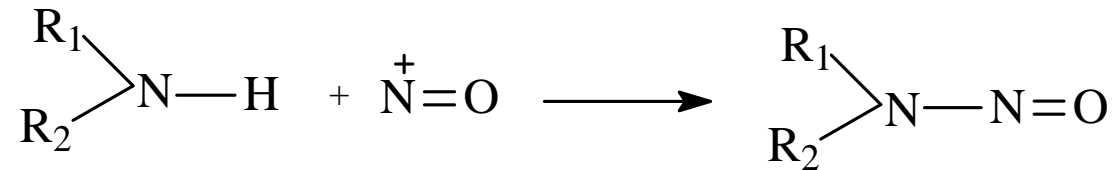


Amines 3^{aires} aromatiques : substitution électrophile sur le noyau



III - Diazotation

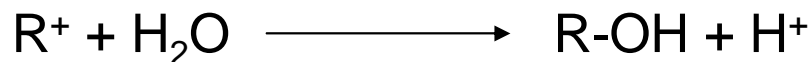
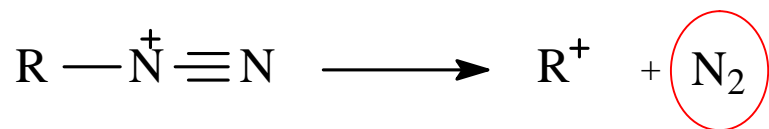
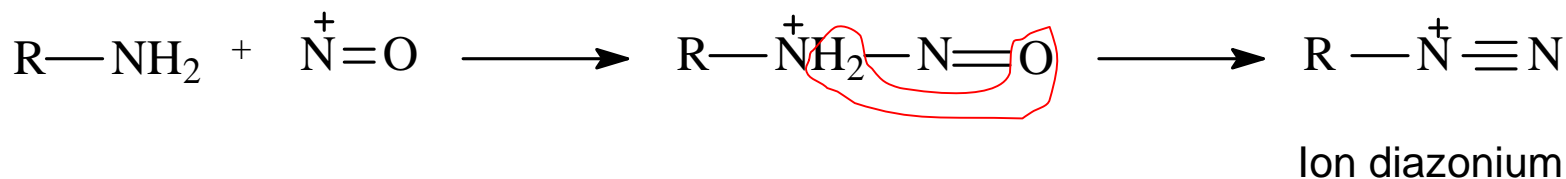
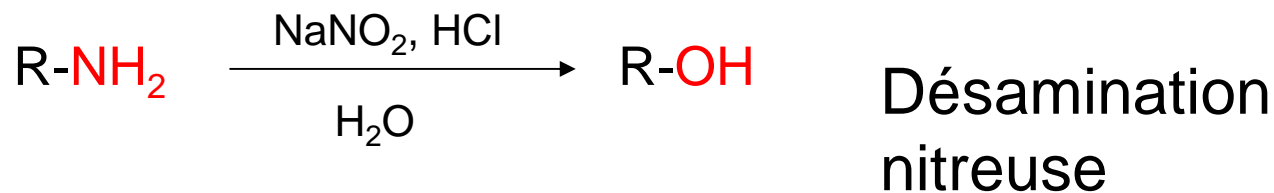
Amines 2^{aires} : nitrosamine



$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{N}=\text{O}$ inhalée par un rat \longrightarrow cancer du foie

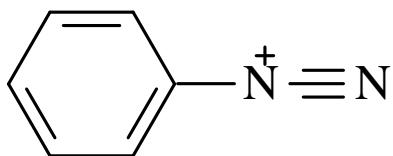
III - Diazotation

Amines 1^{ères} aliphatiques : formation d'un alcool

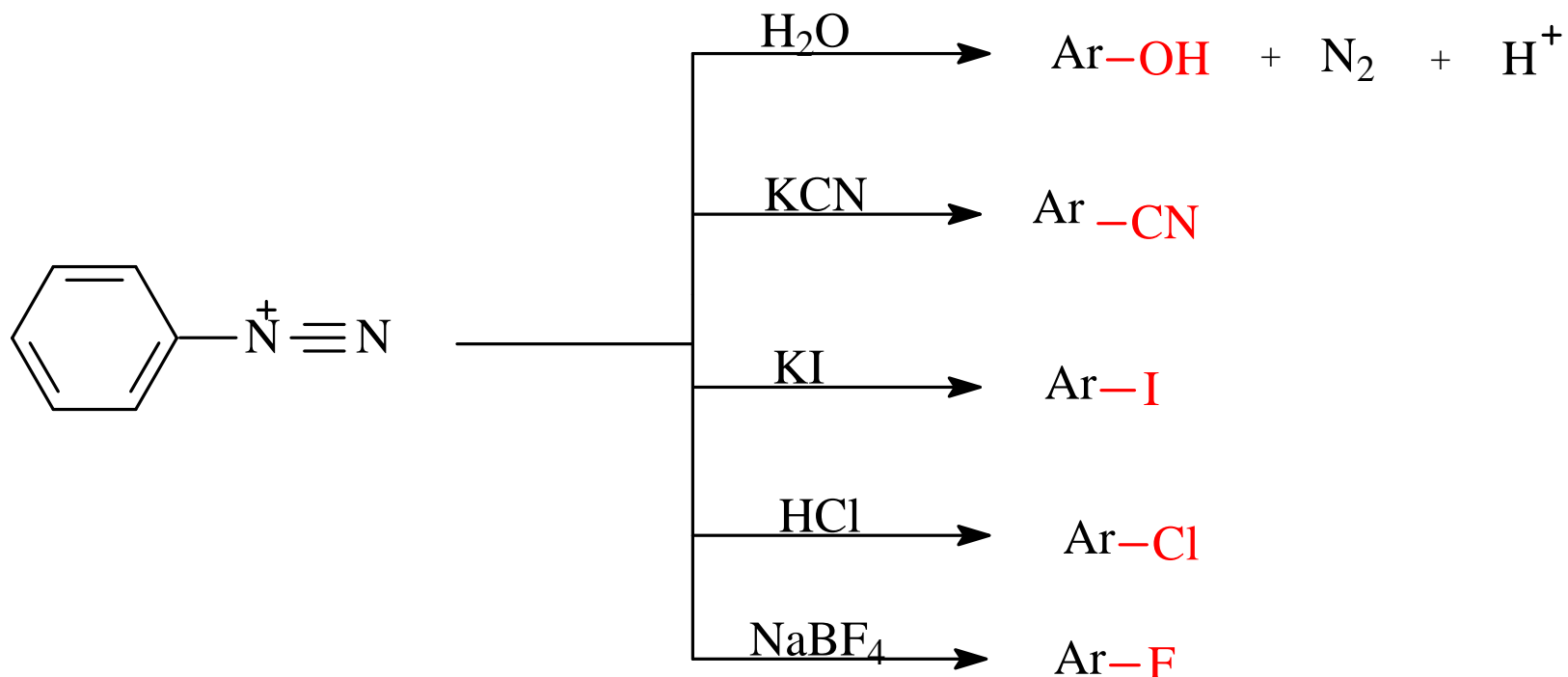


III - Diazotation

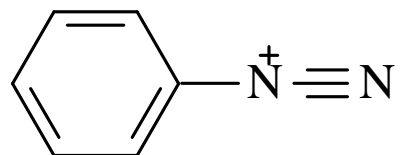
Amines 1^{ères} aromatiques :



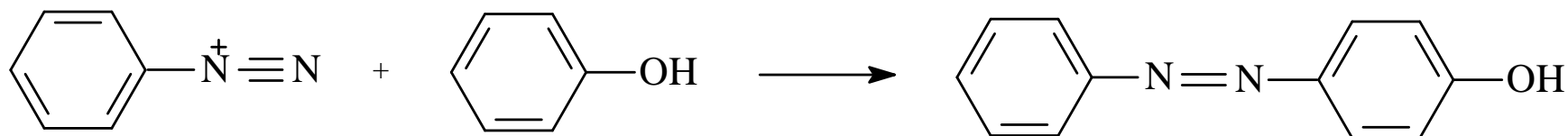
Stabilisation par résonance



III - Diazotation

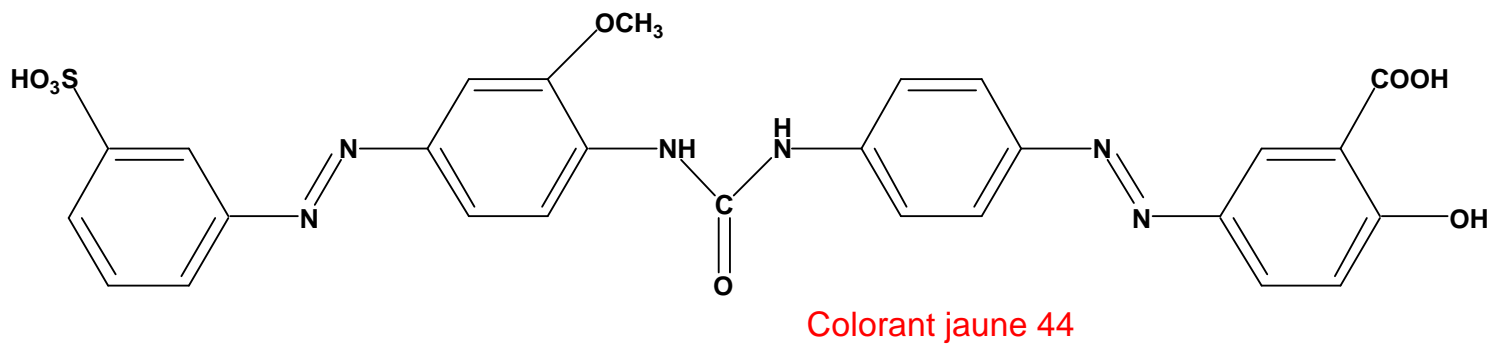
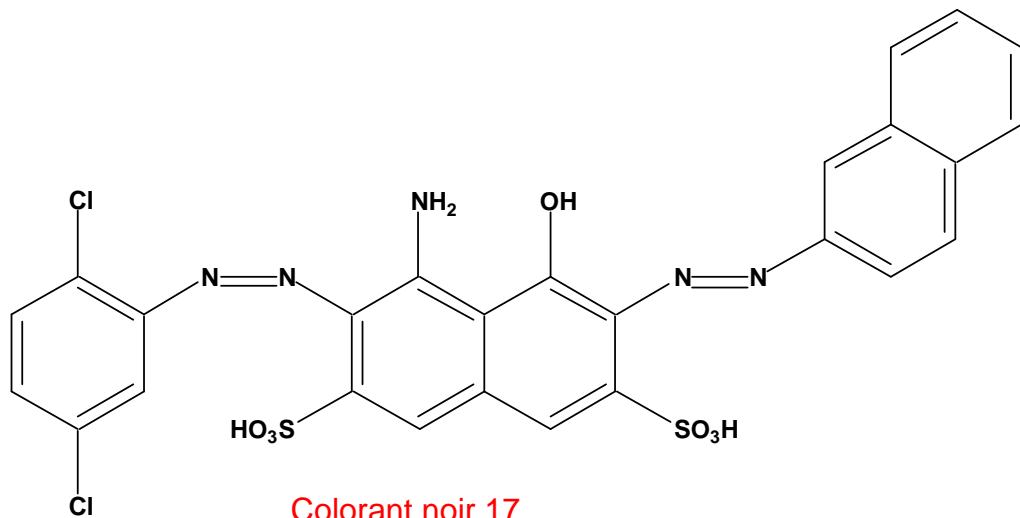


Peuvent réagir avec un noyau benzénique activé



azoïque

III - Diazotation



IV - Préparations

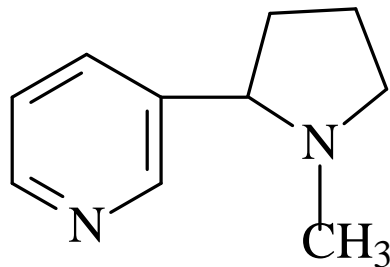
À l'état naturel :

Formation par décomposition des organismes morts

Cadavérine 1,5-diaminopentane

Putrescine 1,4-diaminopentane

Nicotine



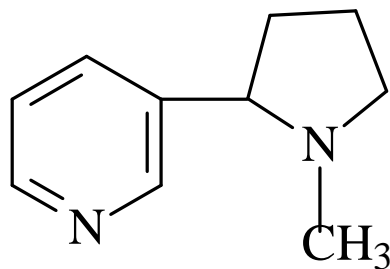
IV - Préparations

À l'état naturel :

Formation par décomposition des organismes morts

Cadavérine 1,5-diaminopentane

Putrescine 1,4-diaminopentane



IV - Préparations

Alkylation de NH_3 ou des amines :

NH_3 amine 1^{aire}

R-NH_2 amine 2^{aire}

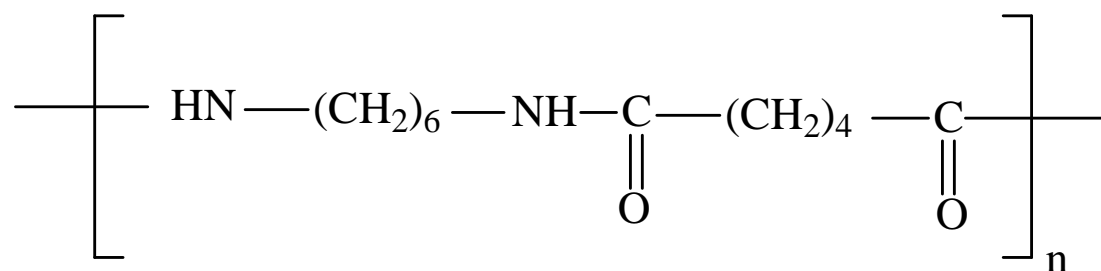
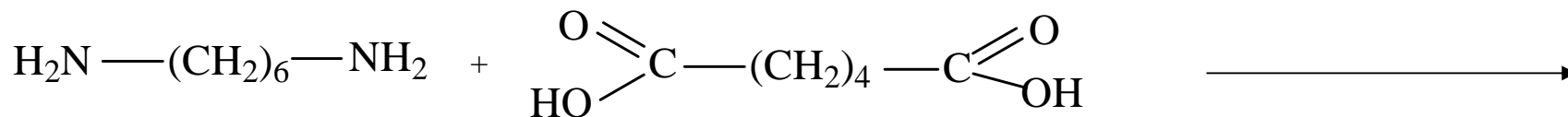
$\text{RR}'\text{-NH}$ amine 3^{aire}

Réduction de fonctions azotées :

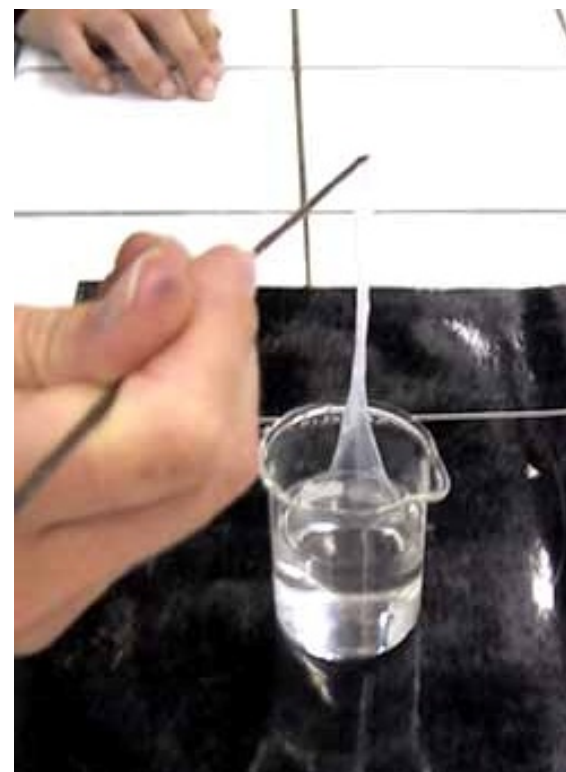
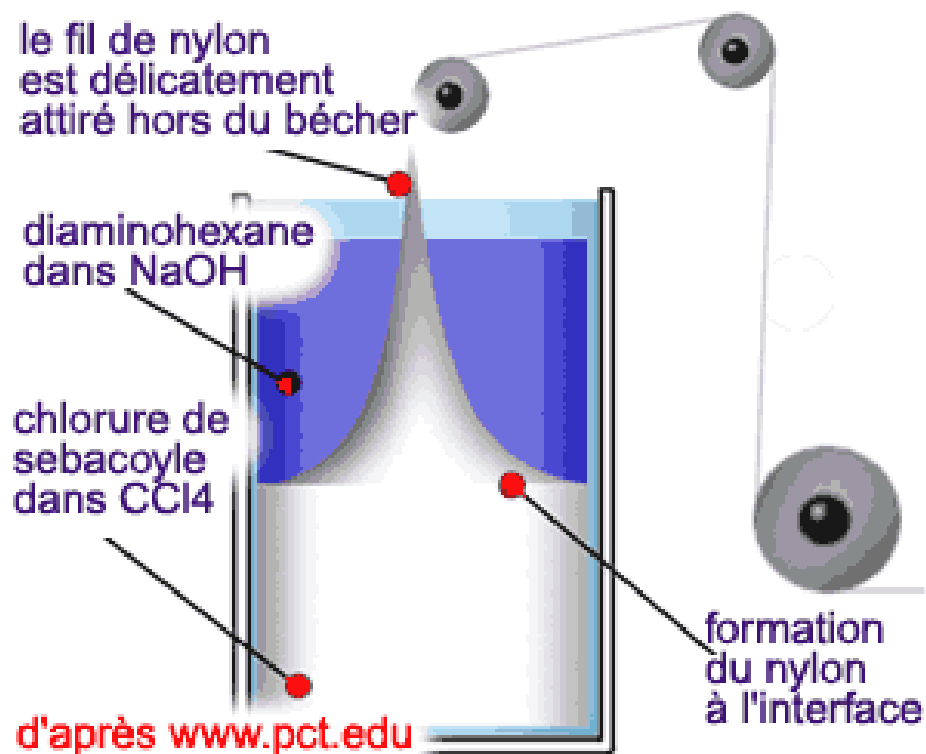
R-NO_2

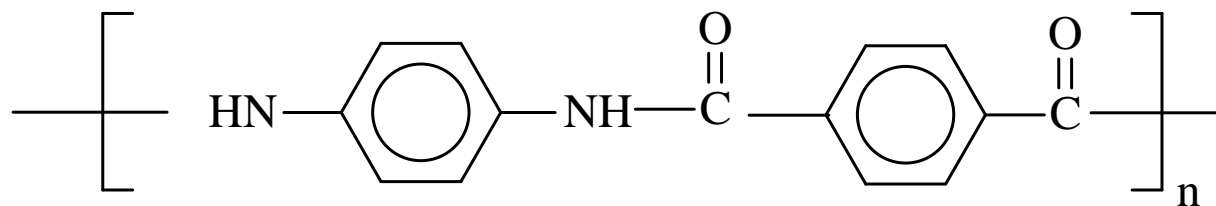
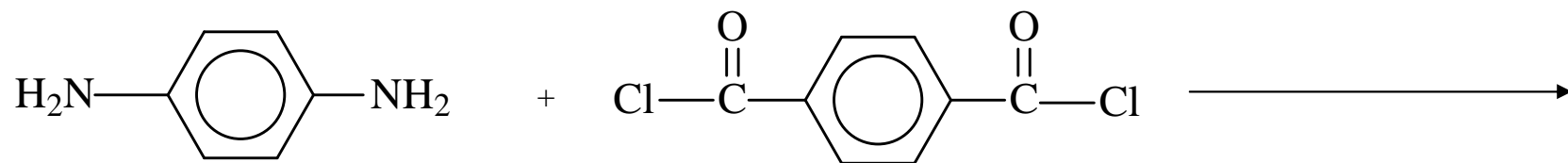
R-C=N

R-CO-NH_2

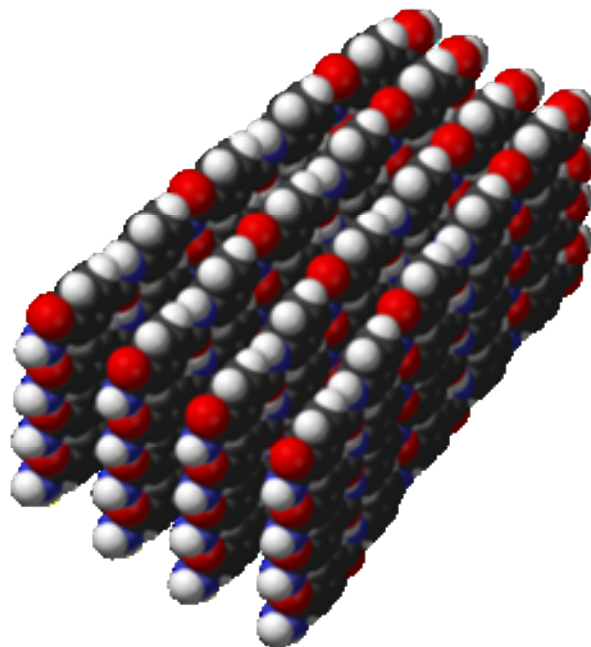


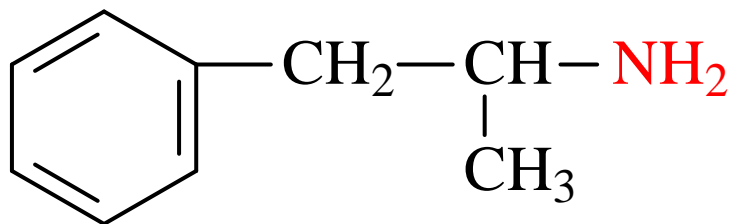
Nylon 6-6



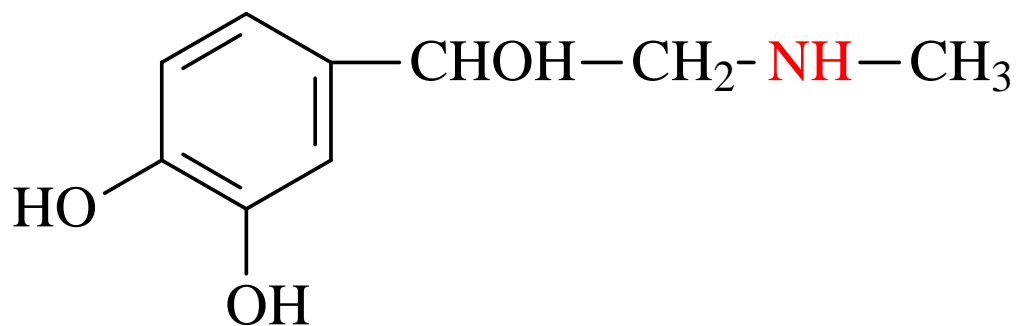


Kevlar





Amphétamine



Adrénaline