

CHM 12101: RÉACTIVITÉS EN CHIMIE ORGANIQUE

Cours de Mme Bakai
Année universitaire 2021 – 2022

Contact: m.bakai@univkara.net

Objectif de cours

- Représenter correctement les mécanismes réactionnels ;
- Dessiner convenablement les flèches courbes ;
- Identifier les composés nucléophiles et électrophiles ;
- Représenter les formes limites des mésomères ;
- Détailler correctement les grandes réactions en chimie organique ;
- Appliquer comme il faut les règles de Zaitsev et de Markovnikov;
- Détailler correctement les mécanismes réactionnels dans lesquels sont impliqués les grandes fonctions en chimie organique

Plan du cours

Éléments de stéréochimie

Les effets électroniques dans la molécule

Les mécanismes réactionnels

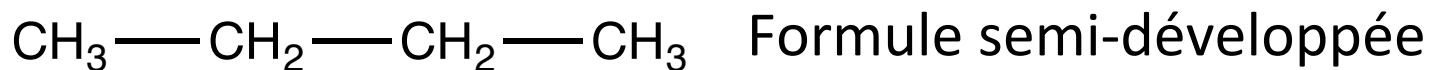
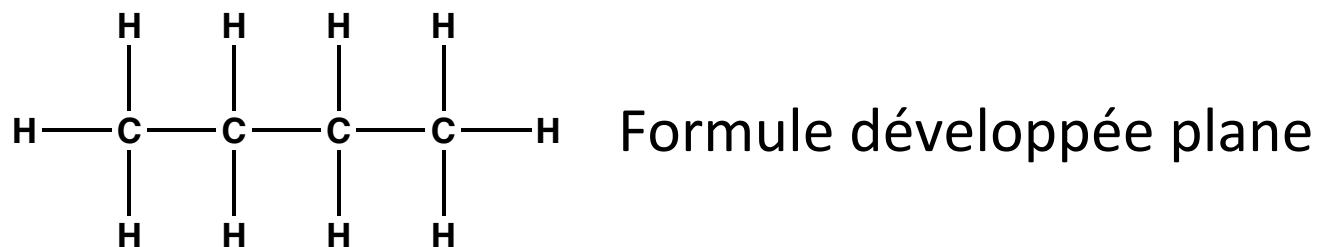
Les principales réactions en chimie organique

Chapitre 1

Éléments de stéréochimie

Introduction

C_4H_{10} : formule brute



- Les molécules sont-elles planes?
- Notion de stéréochimie

I- Le carbone tétraédrique

- C: atome central en chimie organique

Atome de carbone dans son état excité

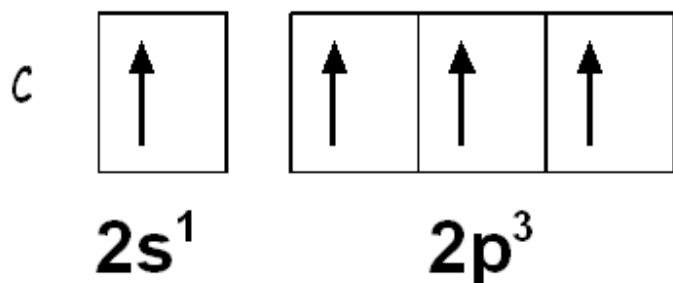


Schéma de Lewis « cases quantiques »

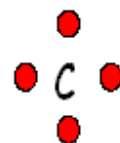
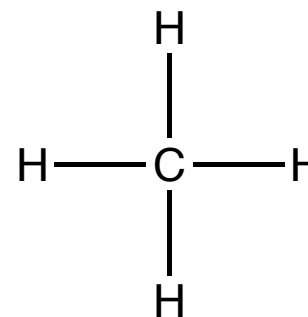
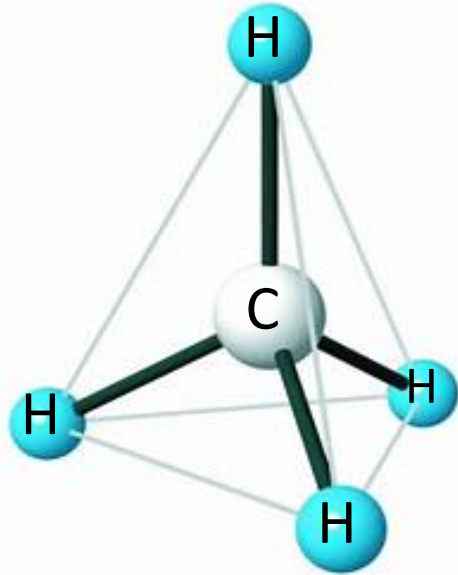


Schéma de Lewis simplifié



- Dans la réalité, les molécules ne sont pas planes mais ont un agencement spatial

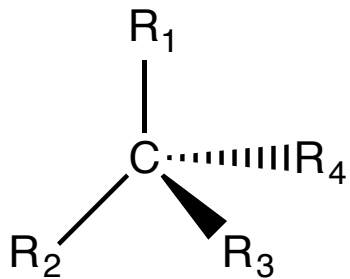


Liaison C-H = 108,7 pm
Angle H-C-H = $109^{\circ}28$

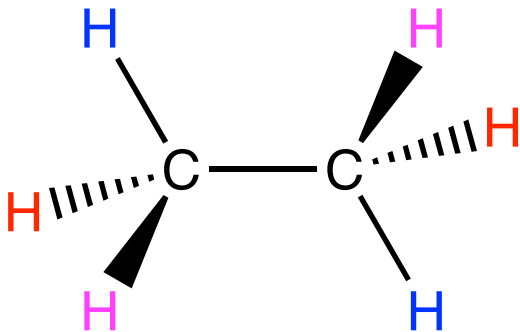
Les molécules ont donc un agencement dans l'espace. Il est indispensable d'adopter un nouveau modèle permettant de représenter les molécules en tenant compte de la géométrie spatiale

1- Représentation de Cram

- Décrit la distribution des atomes autour d'un C sp_3 ou sp_2

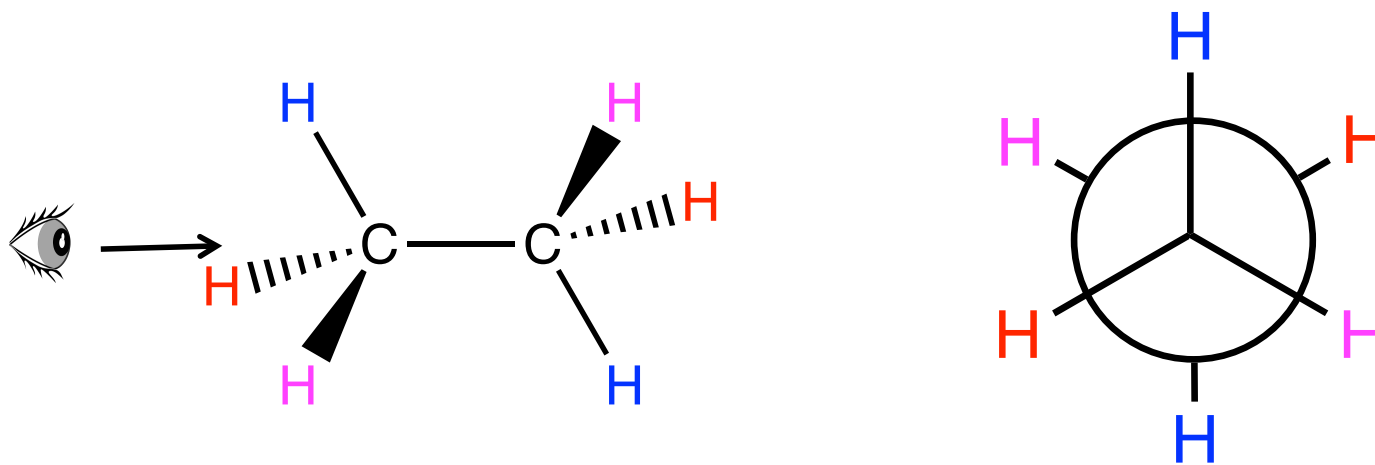


- Liaison située dans le plan (de la feuille)
- ▴ Liaison située en avant du plan (de la feuille)
- ▬ Liaison située en arrière du plan (de la feuille)



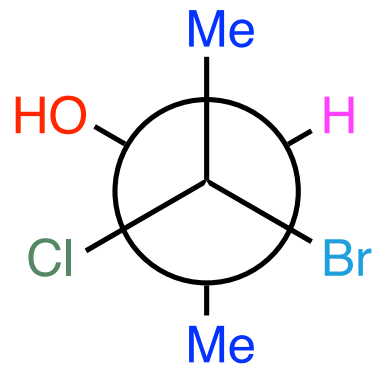
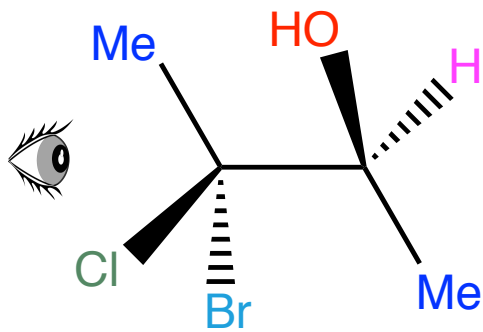
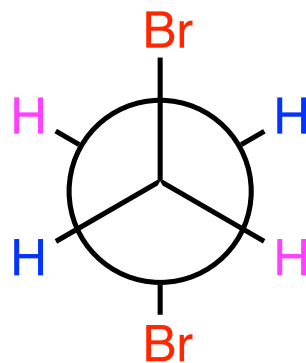
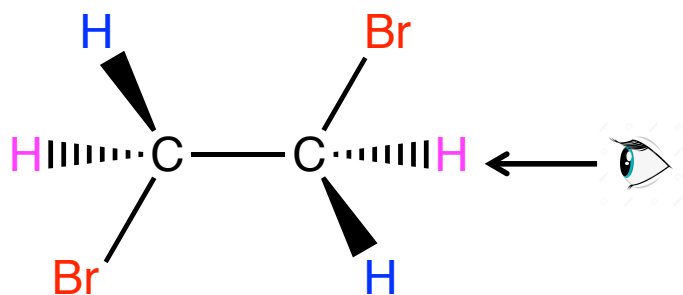
2- Projection de Newman

- Montre la disposition relative des liaisons formées par deux atomes adjacents.
- On précise l'axe selon lequel on observe la molécule:
 - Le C de devant est représenté par un point avec ses liaisons
 - Le C de derrière est représenté par un cercle où l'on voit pointer les liaisons
 - Les liaisons forment par projection des angles de 120°

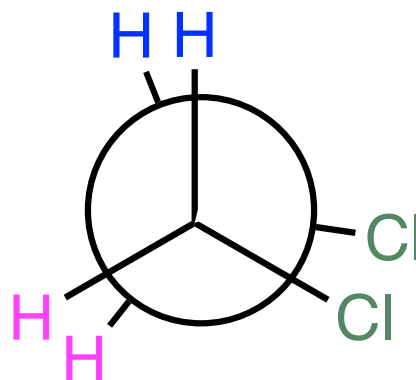
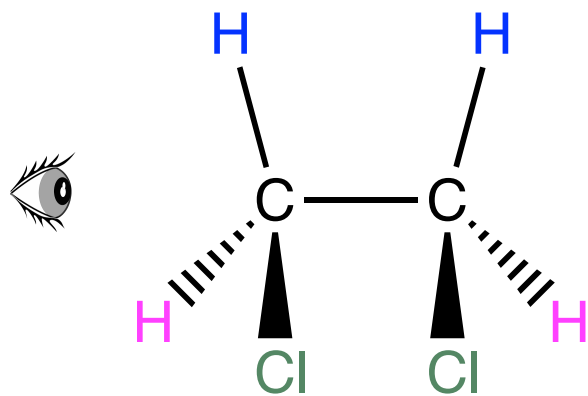


2- Projection de Newman

- Exemples



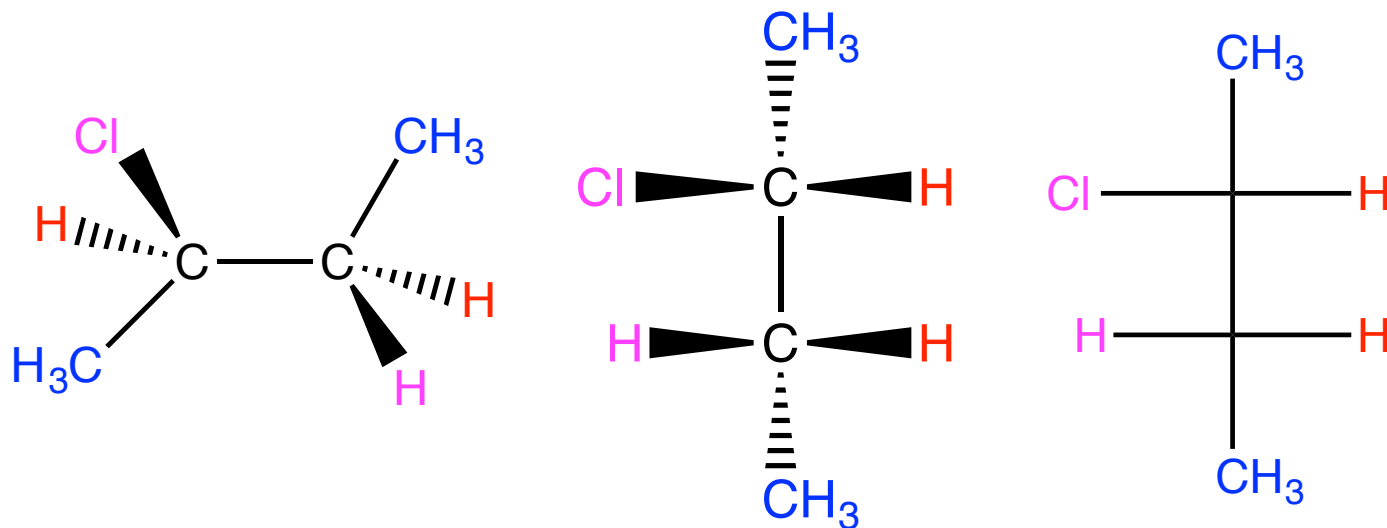
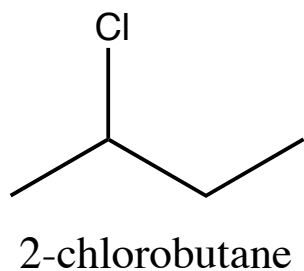
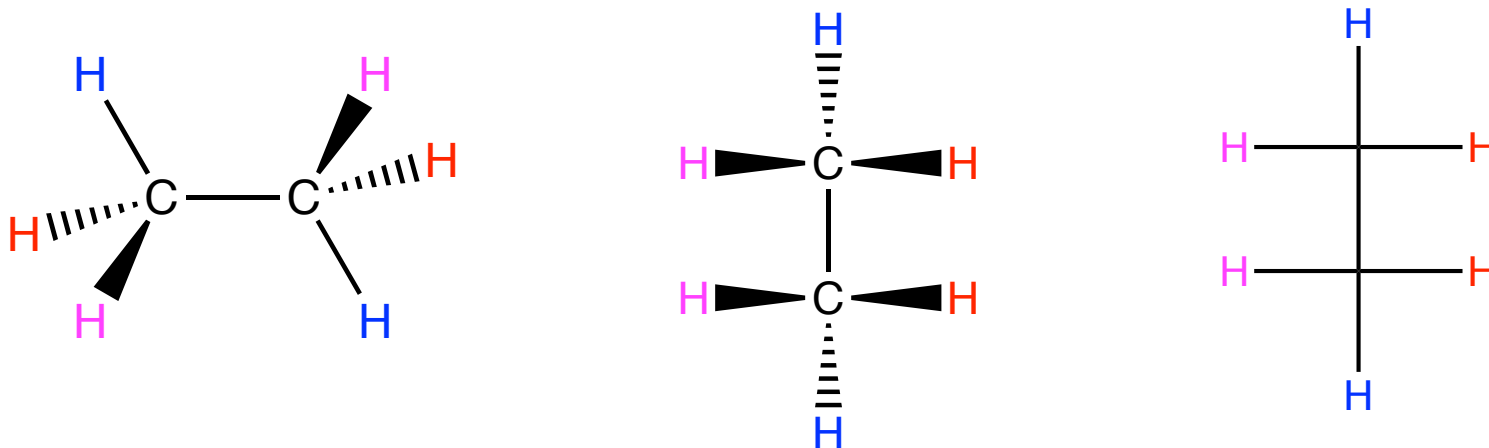
- Examples



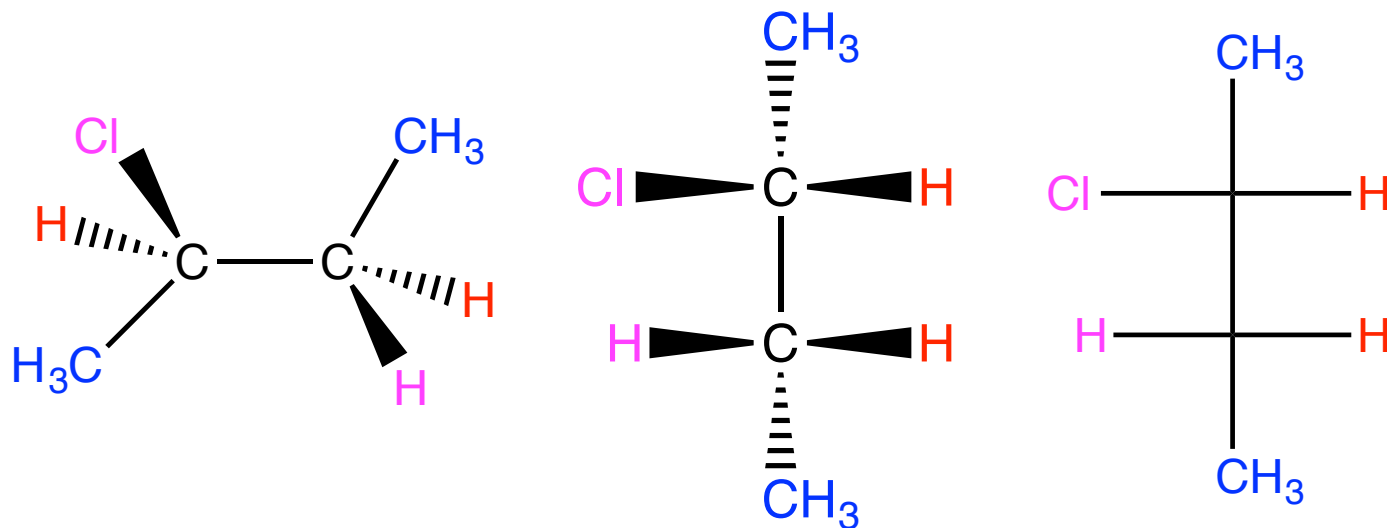
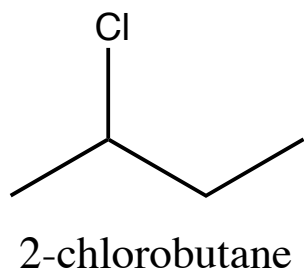
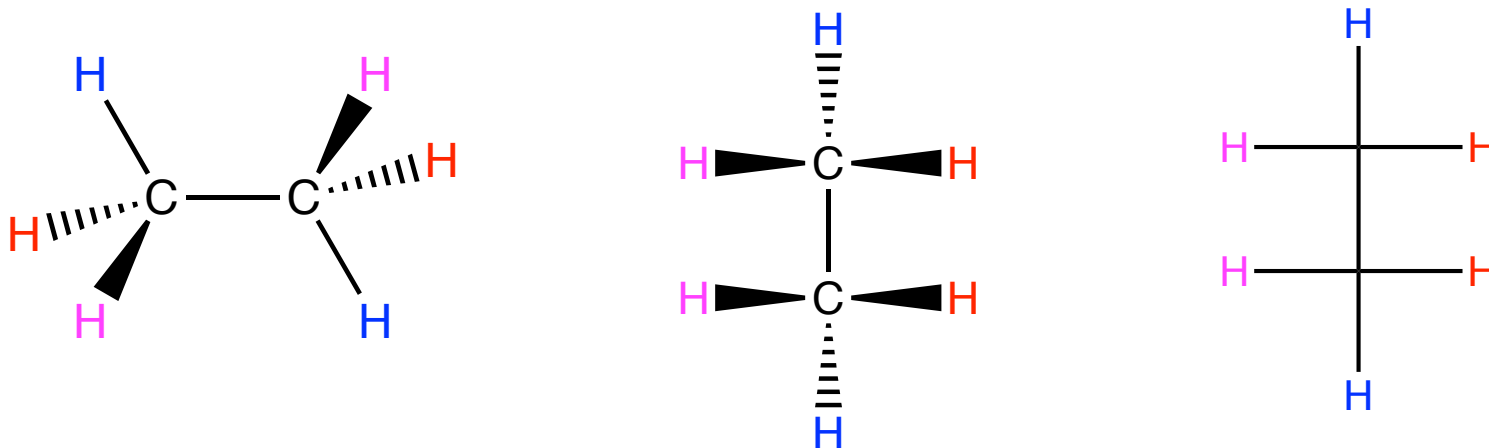
3- Représentation de Fischer

- Représentation plane d'une molécule organique avec toutes les liaisons qui sont représentées comme des lignes verticales ou horizontale
- La chaîne principale est représentée verticalement avec le substituant le plus oxydé en haut
- Les lignes horizontales sont considérées comme en avant du plan

3- Représentation de Fischer



3- Représentation de Fischer



ISOMÈRES

Même formule brute mais
structures différentes

ISOMÈRES DE CONSTITUTION

Ordre d'enchaînement
des atomes différents

STÉRÉO-ISOMÈRES

Les atomes sont
connectés dans le même
ordre mais l'orientation
spatiale est différente

STÉRÉO-ISOMÈRES

Orientation spatiale des atomes
différente

OPTIQUE

Énantiomères

Diastéréo-
isomères

GÉOMÉTRIQUE

Z / E

cis / trans

CONFORMATION

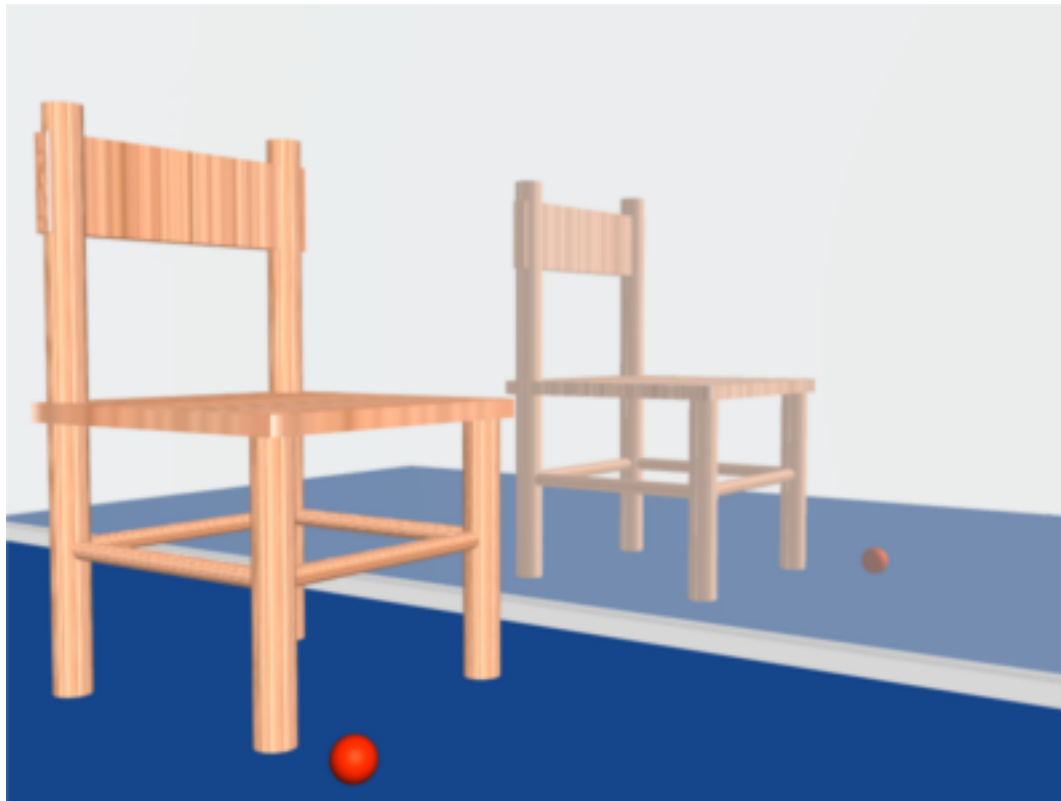
Éclipsée /
décalée

Chaise /
bateau

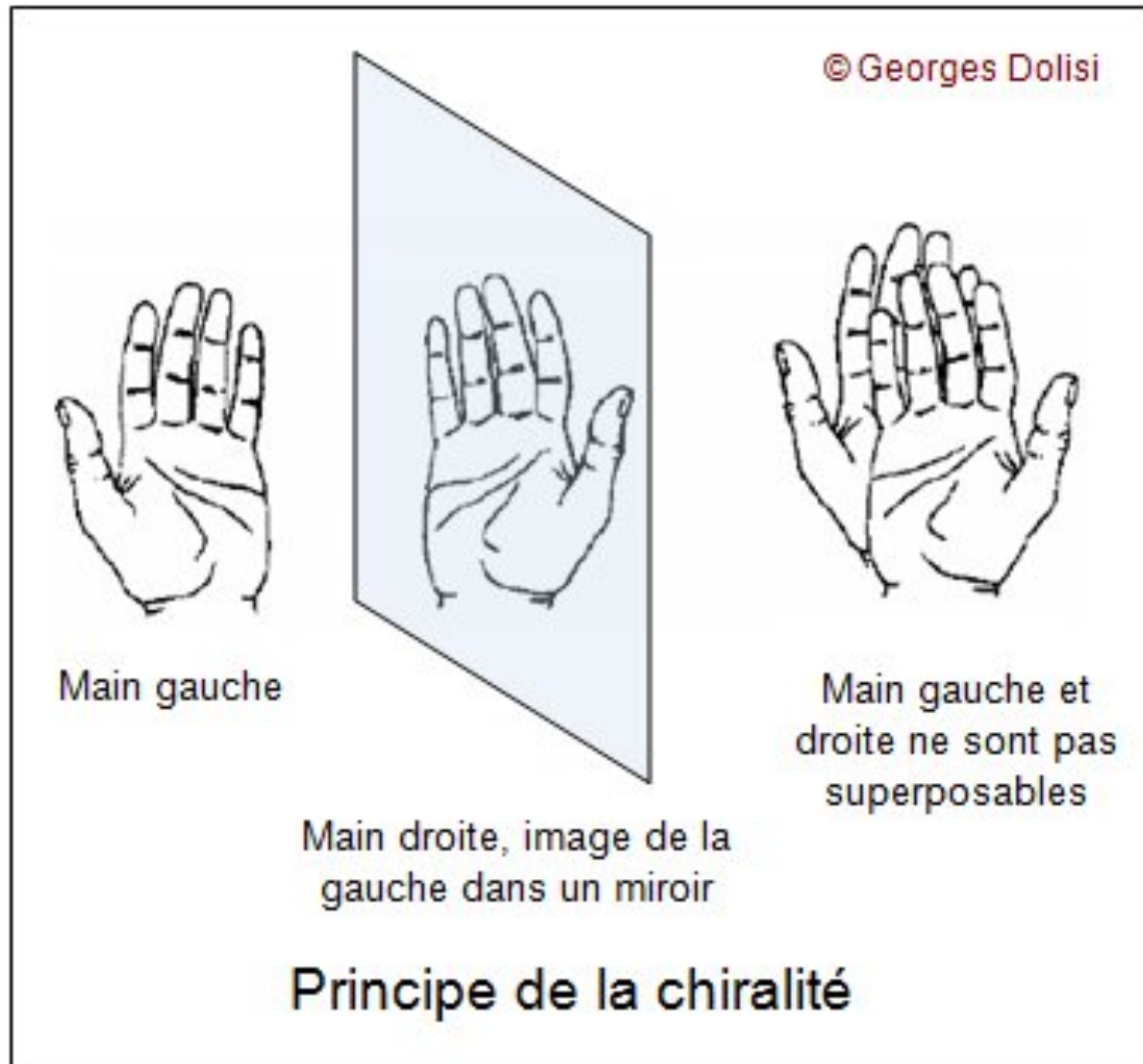
I- Stéréo-isométrie optique

1- Notion de chiralité

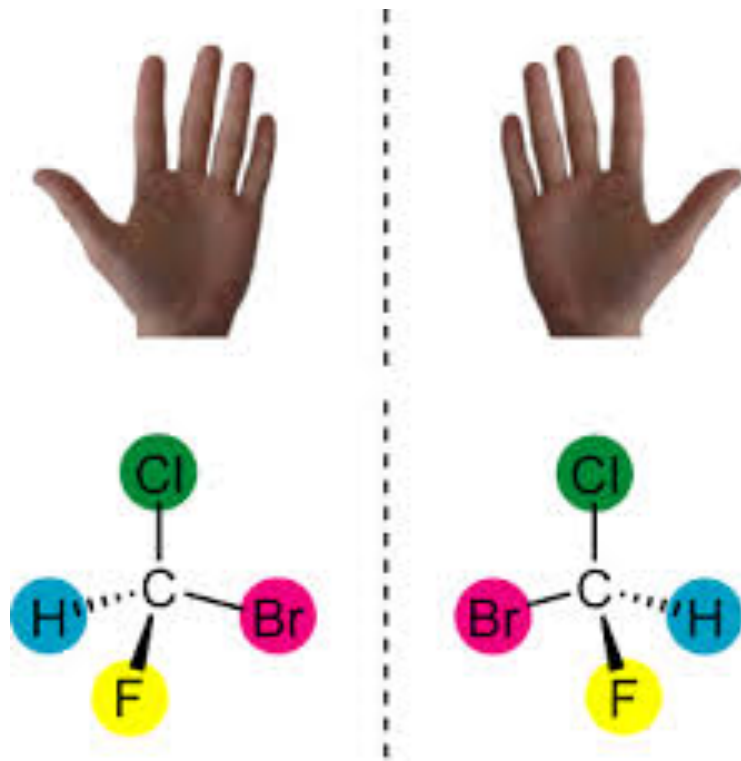
- Objet identique à son image dans un miroir, superposable: on dit qu'il est **achiral**



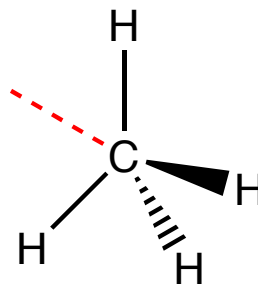
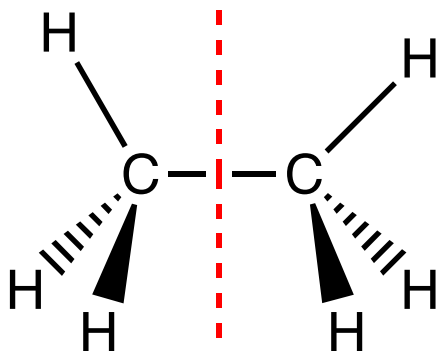
- Objet non superposable à son image dans un miroir: on dit qu'il est **chiral**



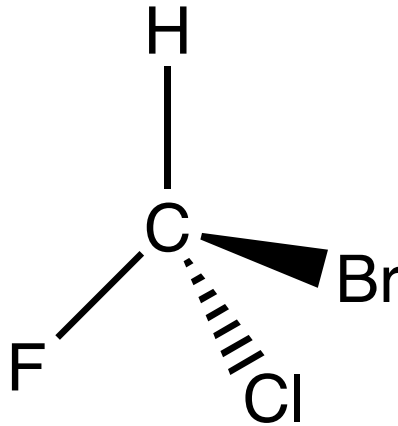
- Les deux images non superposables constituent un couple **d'énantiomères**



- **Comment savoir si une molécule est chirale ou achirale? Quelles sont les conditions de chiralité?**
- On va rechercher un plan ou un centre de symétrie au sein de la molécule:
- **Une molécule contenant un plan ou un centre de symétrie est achirale**



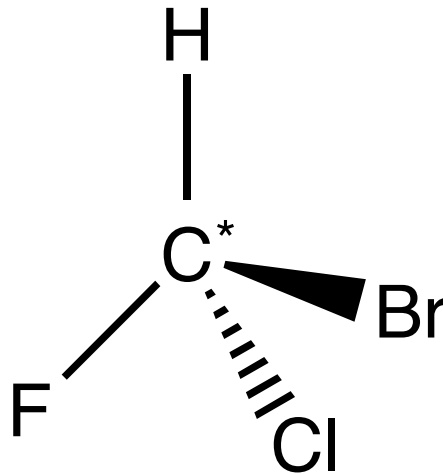
- Si une molécule ne contient pas de plan de symétrie alors elle est **chiral**



- Ce n'est pas toujours évident de savoir si une molécule est chirale ou pas. On recherche donc la présence de **carbone asymétrique**.

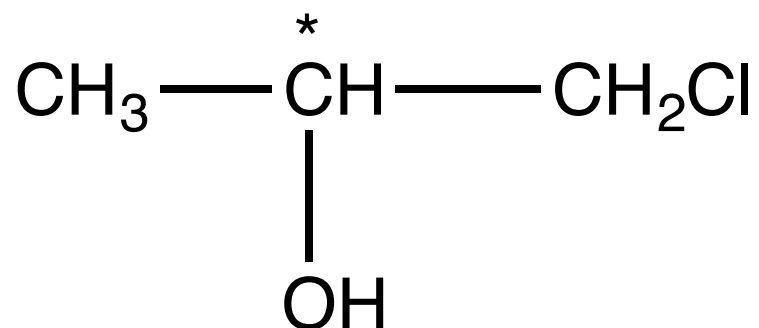
2- Carbone asymétrique

- Un atome de carbone lié tétraédriquement à 4 atomes ou groupes d'atomes tous différents ne peut pas avoir de plan de symétrie



- Un tel atome est dit carbone asymétrique noté C***
- Objet non superposable à son image dans un miroir: on dit qu'il est **chiral**

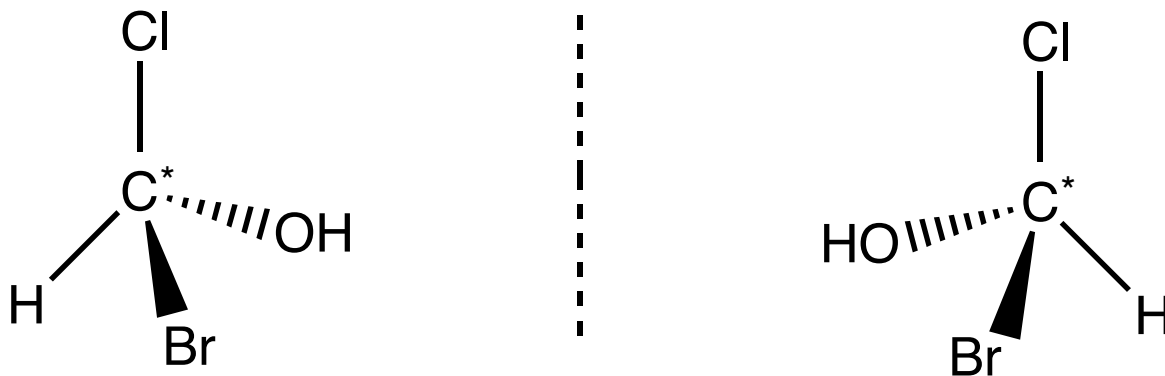
- Une molécule contenant un carbone asymétrique est forcément chirale.



- La présence **d'un seul atome de carbone asymétrique** est une **condition suffisante**, mais non nécessaire de **chiralité**: il existe des structures chirales sans atomes C* (non abordé dans ce cours)
- En revanche, une molécule contenant deux ou trois carbones asymétriques n'est pas forcément chirale

3- L'énantiomérisme

- Une molécule non superposable à son image est chirale. Les deux « images » constituent un couple d'**énantiomères**

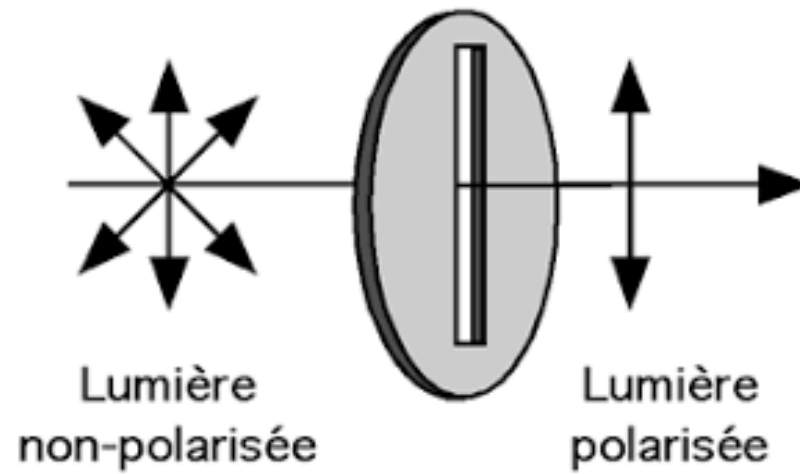


- Deux énantiomères ont quasiment les mêmes propriétés physiques: point d'ébullition, masse volumique, etc...
- En revanche, ils ne réagissent pas de la même manière vis-à-vis de la lumière polarisée.

4- Activité optique

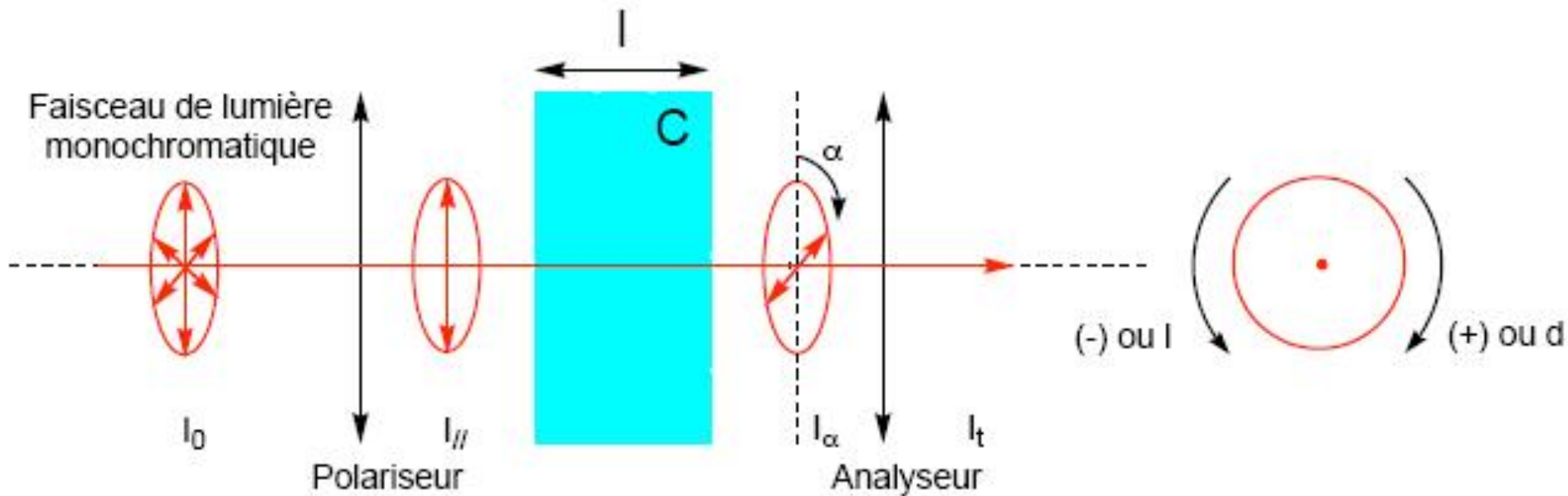
α - Lumière naturelle et lumière polarisée

- La lumière naturelle est un faisceau d'ondes électromagnétiques qui vibrent, oscillent dans toutes les directions.
- Lorsqu'elle traverse un polariseur, le faisceau qui en résulte vibre toujours dans un même plan perpendiculaire au trajet lumineux: la lumière est dite polarisée.



b- Activité optique

- Lorsqu'une molécule chirale est traversée par un faisceau de lumière polarisée, elle provoque une rotation d'un angle α du plan de polarisation.



- La substance chirale ayant provoqué cette rotation est dite **optiquement active**.

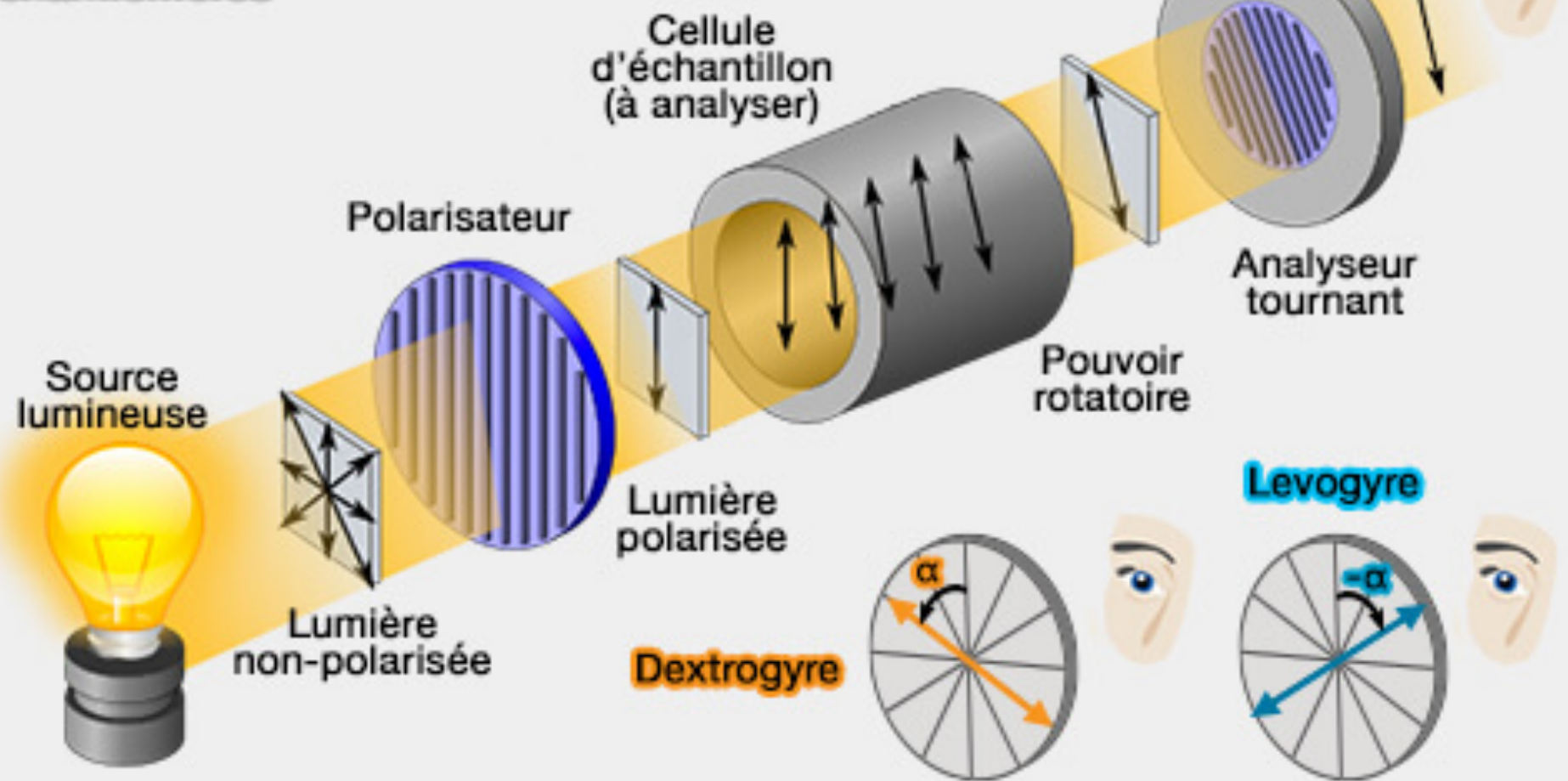
- Le pouvoir rotatoire est défini par la relation suivante:

$$[\alpha] = \alpha / (l \cdot c)$$

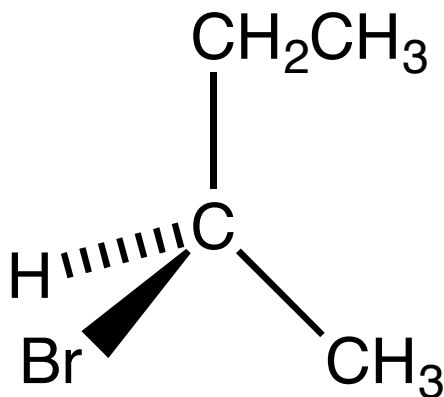
- $[\alpha]$ = *pouvoir rotatoire spécifique*
- α = angle de rotation observée
- l = longueur du trajet de la lumière polarisée (en dm)
- c = concentration en substance active (en g/mL)

- Deux énantiomères ont des pouvoir rotatoire identique en terme de valeur absolue mais avec des signes différents.
- Lorsque α est positif, le composé fait tourner le plan de polarisation dans le sens des aiguilles d'une montre: il est dit **DEXTROGYRE**
- Lorsque α est négatif, le composé fait tourner le plan de polarisation dans le sens inverse des aiguilles d'une montre: il est dit **LÉVOGYRE**

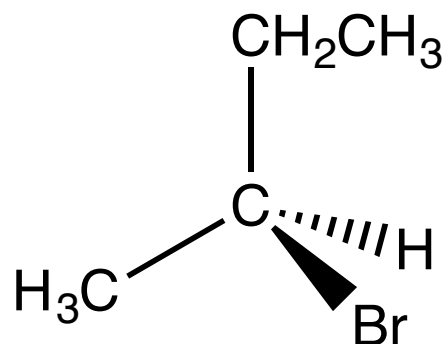
Polarimètre et énantiomères



- Pour signifier de quel énantiomère il s'agit, on fait précédé le nom selon IUPAC du **signe + ou -**, **+** pour le composé **dextrogyre**, **-** pour le composé **lévogyre**.



(-)-2-Bromobutane
 $[\alpha] = -23,1^\circ$

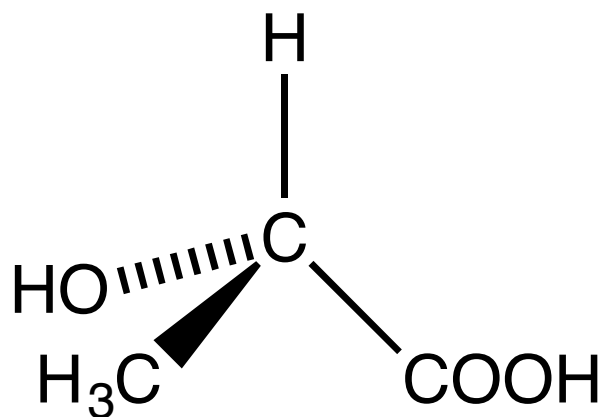


(+)-2-Bromobutane
 $[\alpha] = +23,1^\circ$

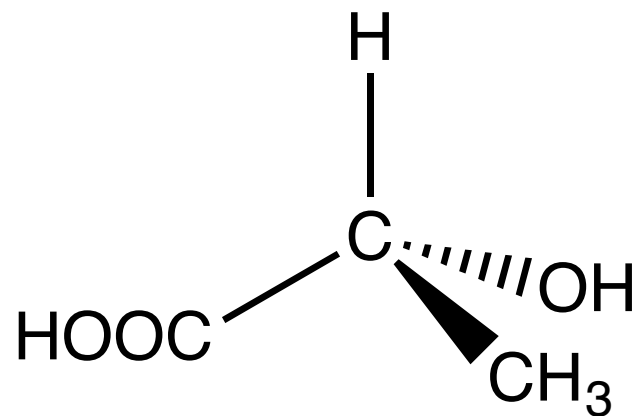
c- Mélange racémique

- En réalité, les composés chiraux se présentent le plus souvent sous la forme d'un mélange équimolaire des deux énantiomères, encore appelé **mélange racémique**
- Ce mélange est optiquement inactif car les pouvoirs rotatoires des deux énantiomères se compensent et s'annulent.
- Certaines synthèses organiques conduisent préférentiellement à un des deux énantiomères qui se trouve majoritaire par rapport à l'autre: dans ce cas le mélange présente une activité optique

Synthèse organique



Acide (+)-2-hydroxypropanoïque
Acide (+)-lactique



Acide (-)-2-hydroxypropanoïque
Acide (-)-lactique

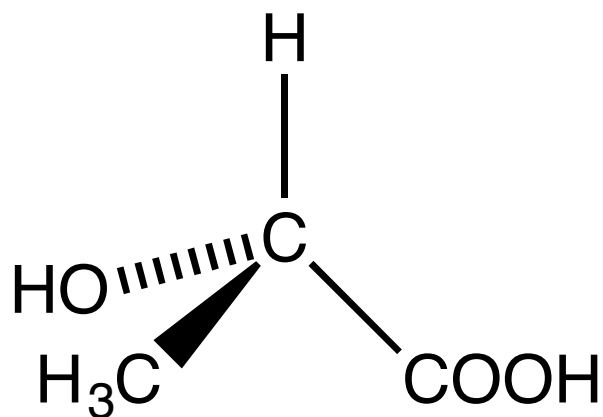
50 %

50 %

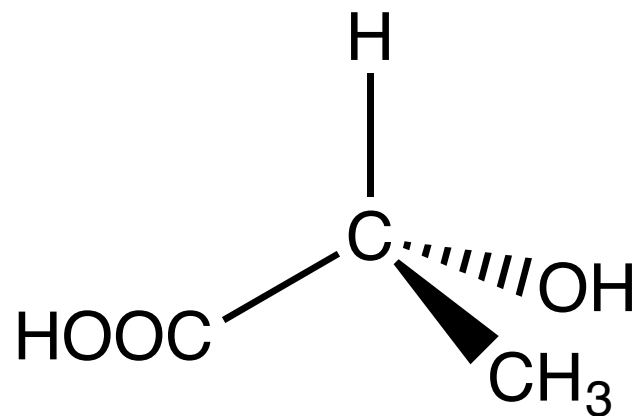


Mélange racémique

Synthèse organique



Acide (+)-2-hydroxypropanoïque
Acide (+)-lactique



Acide (-)-2-hydroxypropanoïque
Acide (-)-lactique

80 %

20 %



Mélange optiquement actif

5- Configuration absolue

Configuration

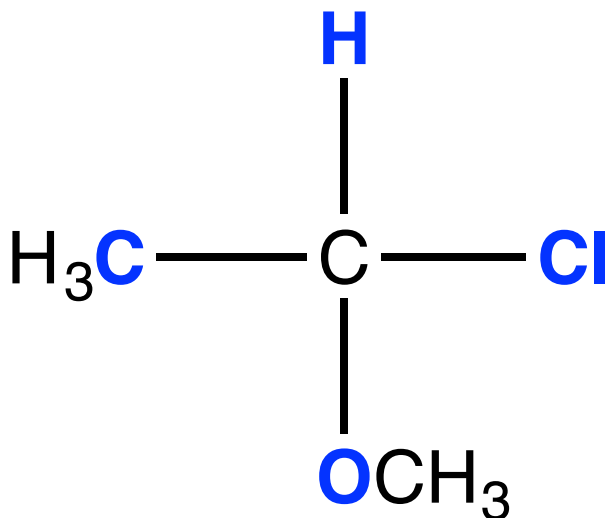
Distribution réelle dans l'espace d'une molécule donnée

La configuration absolue permet de caractériser un carbone asymétrique.

- **Attention: il n'y a pas de corrélation entre configuration absolue et pouvoir rotatoire. La détermination de la configuration absolue d'une molécule ne permet pas de dire si elle est lévogyre ou dextrogyre.**

α - Règles de nomenclature

- Règles séquentielles de Cahn, Ingold et Prélog
- Étape 1: les substituants liés à l'atome central asymétrique sont classés par **priorité décroissante**
 - La priorité des atomes diminuent quand le numéro atomique Z diminue
 - Le classement par priorité décroissante s'applique d'abord aux atomes directement liés au carbone asymétrique: ces atomes sont dit de rang 1.



Les atomes de rang 1 sont H, C, Cl, O car ce sont eux qui sont directement liés au carbone asymétrique

^1H , ^6C , ^8O , ^{17}Cl : on va classer les atomes de rang 1 par ordre de priorité décroissante

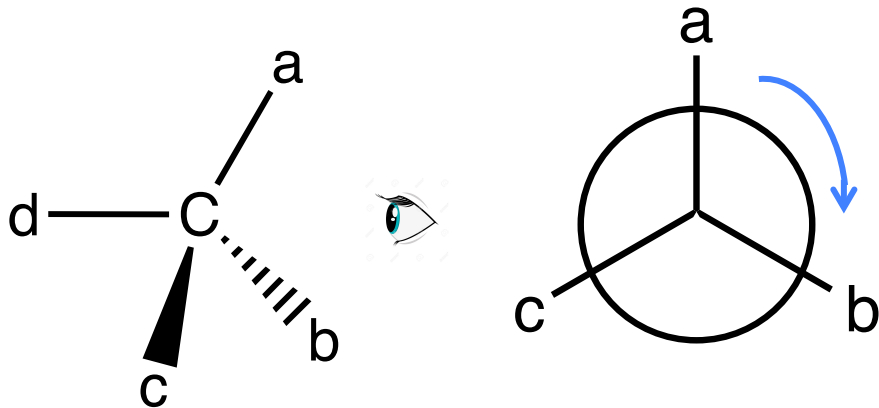


On applique le classement aux substituants correspondants

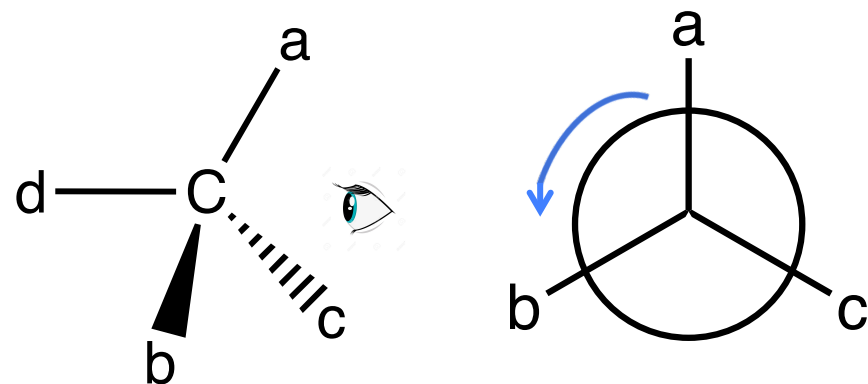


- Étape 2: on examine la molécule selon un angle déterminé

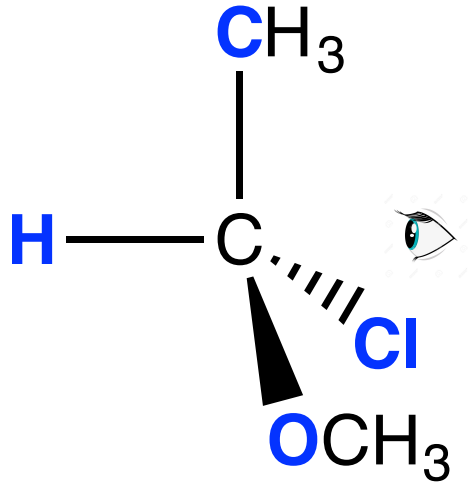
- Si l'ordre de priorité décroissant est $a > b > c > d$, l'observateur regarde dans l'axe C*-d



Si le sens des priorités décroissantes tourne dans **le sens des aiguilles d'une montre** la configuration est **R (rectus)**



Si le sens des priorités décroissantes tourne dans **le sens inverse des aiguilles d'une montre** la configuration est **S (sinister)**

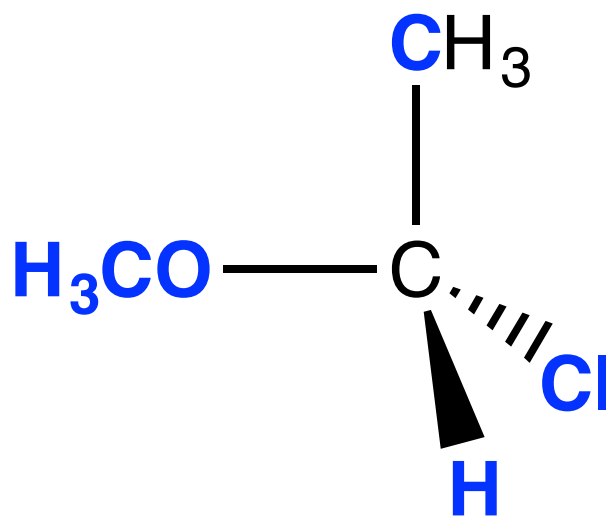


Configuration R car l'ordre de priorité décroissant tourne dans le sens des aiguilles d'une montre

(R)-1-chloro-1-méthoxyéthane

Si le sens des priorités décroissantes tourne dans **le sens des aiguilles d'une montre la configuration est R**

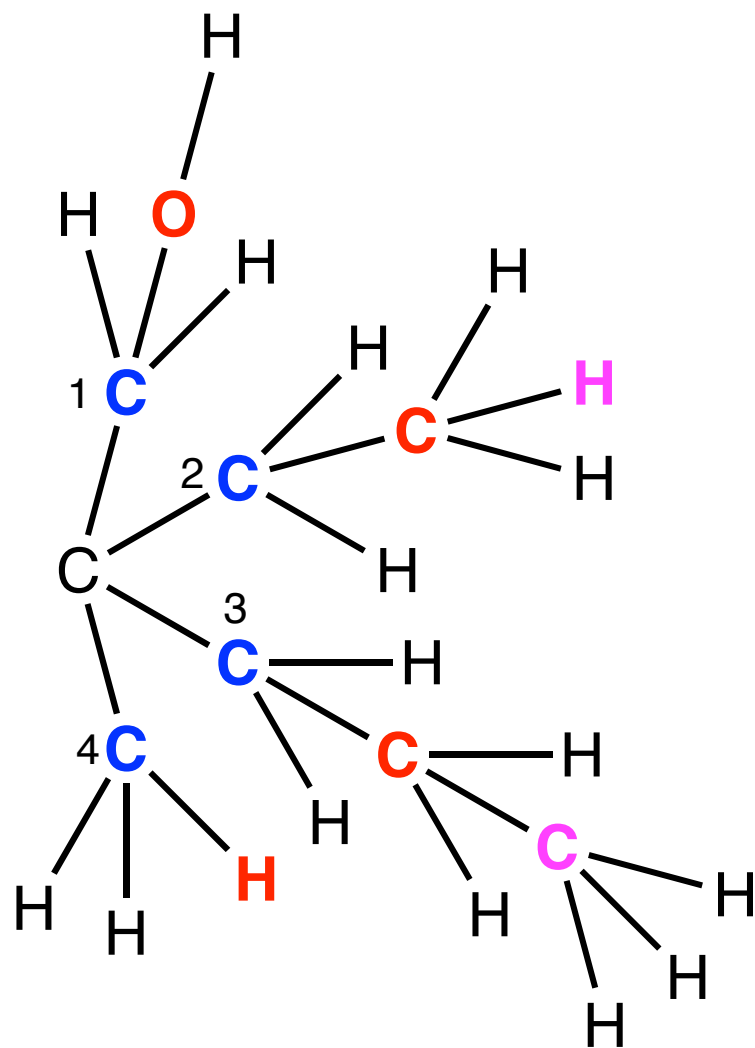
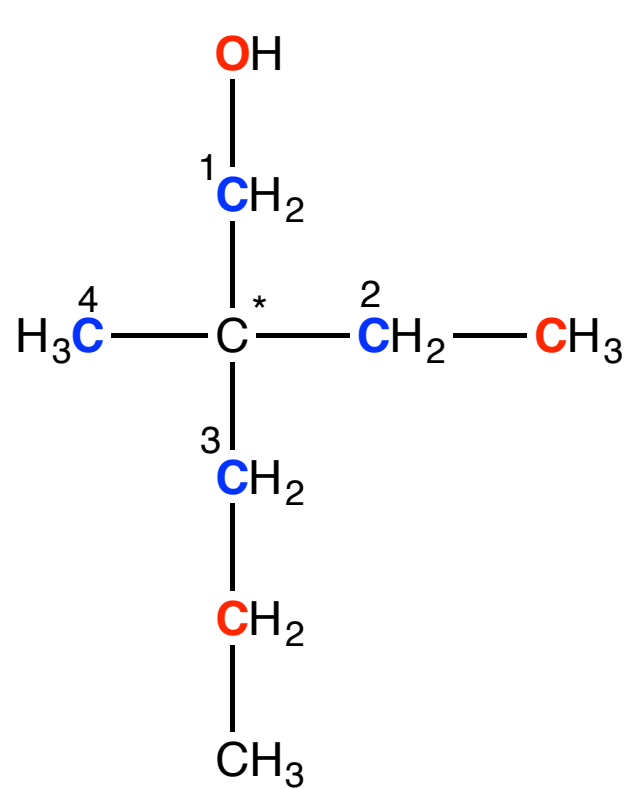
Si l'atome de plus petite priorité est situé en avant du plan, on peut établir la configuration en conservant l'atome de plus petite priorité devant et en déterminant une configuration apparente qui est l'inverse de la configuration réelle.

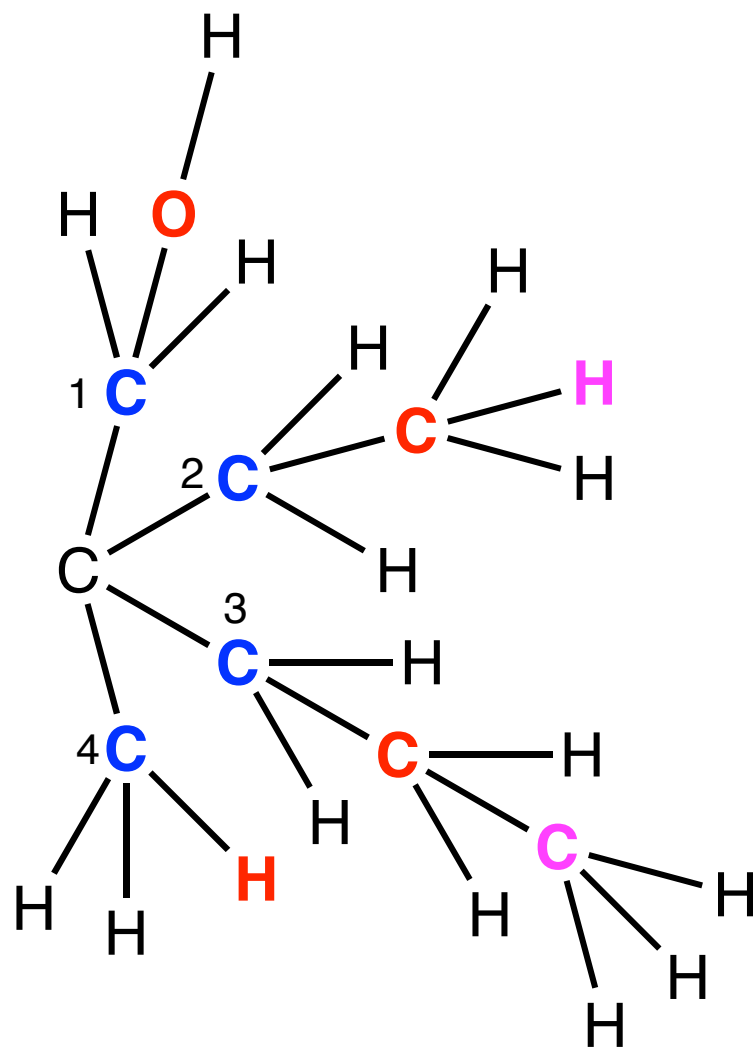
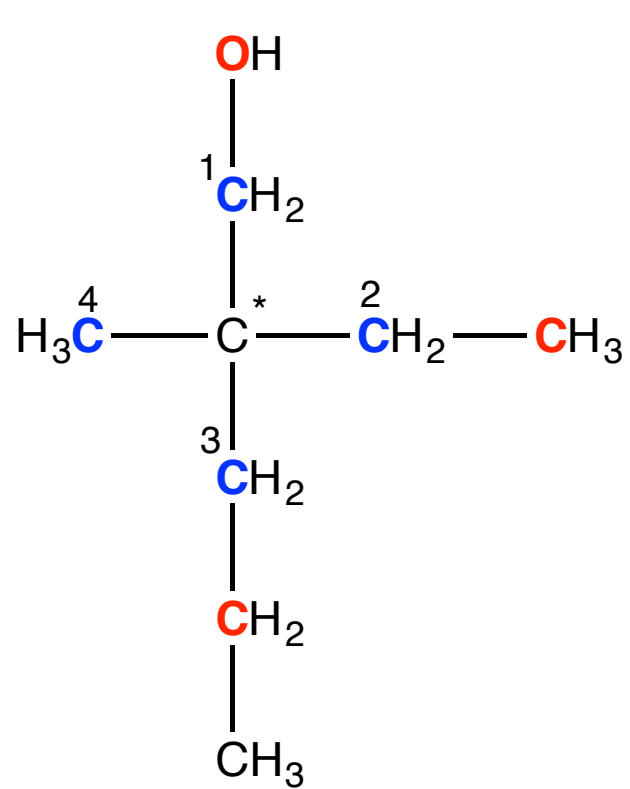


Configuration **R apparente** car l'ordre de priorité décroissant tourne dans le sens des aiguilles d'une montre. Mais comme **H est en avant**, la **configuration réelle est S**

(S)–1-chloro-1-méthoxyéthane

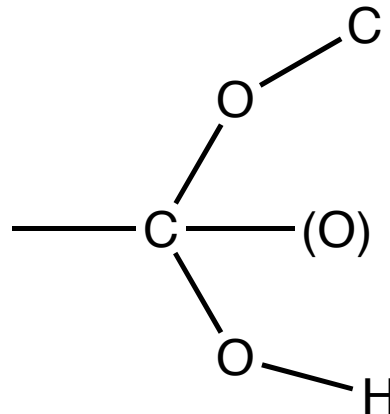
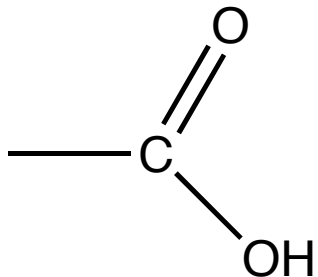
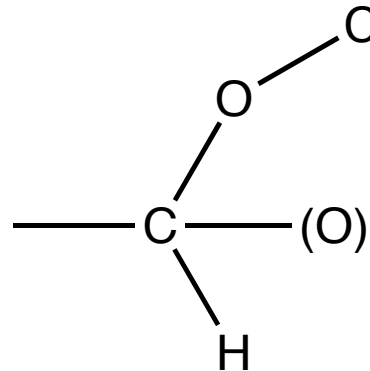
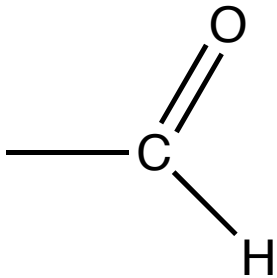
- Cas de deux ou plusieurs atome de rang 1 identique
- Étape 1: les substituants liés à l'atome central asymétrique sont classés par **priorité décroissante**
- Si certains atomes de rang 1 sont identiques, on considère alors les atomes suivant qui sont dits de rang 2 (puis suivant s'il y a encore des atomes identiques etc...)

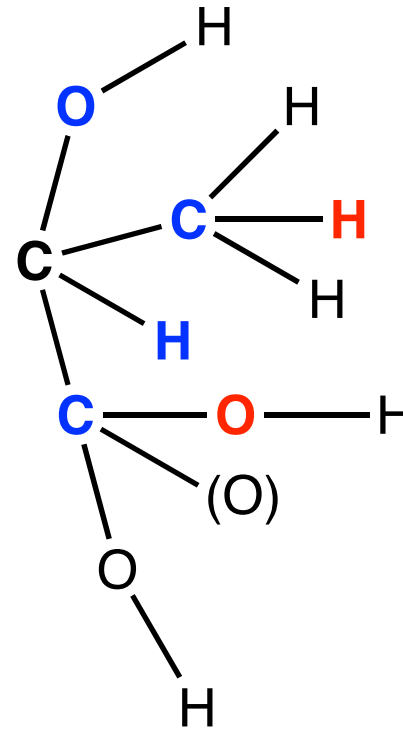
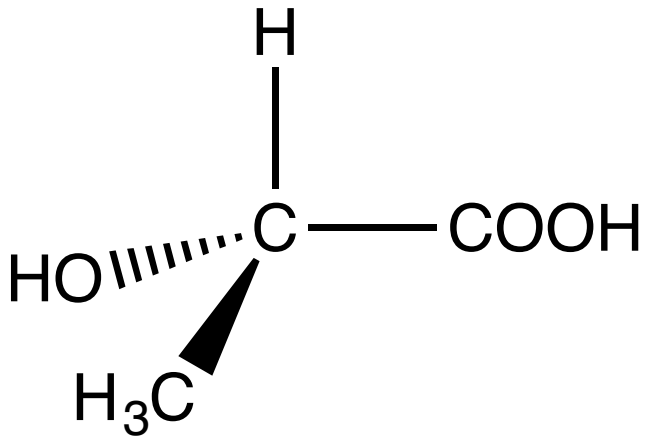




- Cas des liaisons multiples

- Une liaison multiple d'un atome A avec un atome B est considéré comme autant de liaisons entre cet atome A et l'atome B

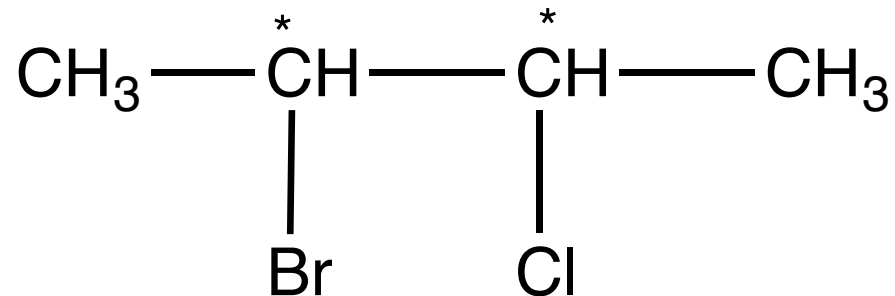




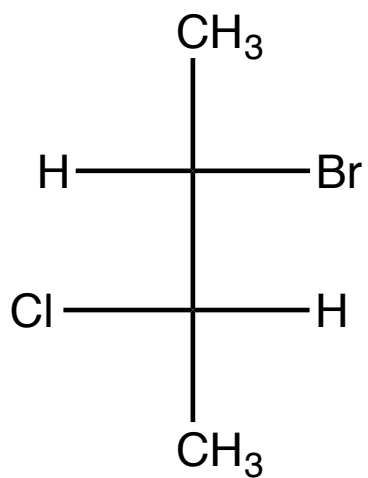
- OH > COOH > CH₃ > H
- Configuration R
- (R)-Acide-2-hydroxypropanoïque

6- Molécules ayant plusieurs carbones asymétriques

- Bon nombre de molécules contiennent plusieurs atomes C* (stéréocentres).
- Chaque C* possède sa configuration indépendamment l'un de l'autre
- Plusieurs isomères sont possibles avec plusieurs C* dans une molécule

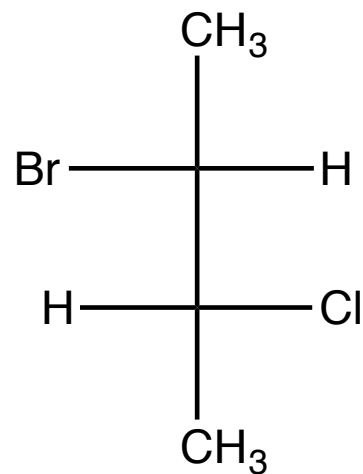


- Soit le 2-bromo-3-chlorobutane qui contient 2 C*
- Chaque C* peut adopter la configuration R ou S selon la disposition des atomes dans l'espace
- Il existe donc 4 stéréo-isomères de cette molécule: RR, SS, RS, SR

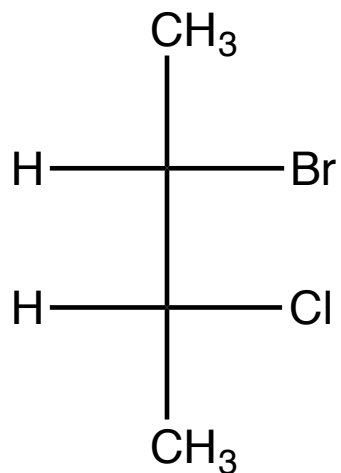


2S, 3S

Énantiomères

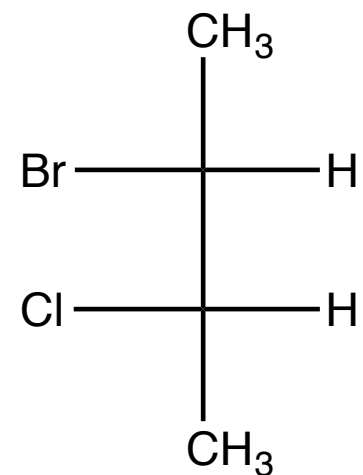


2R, 3R

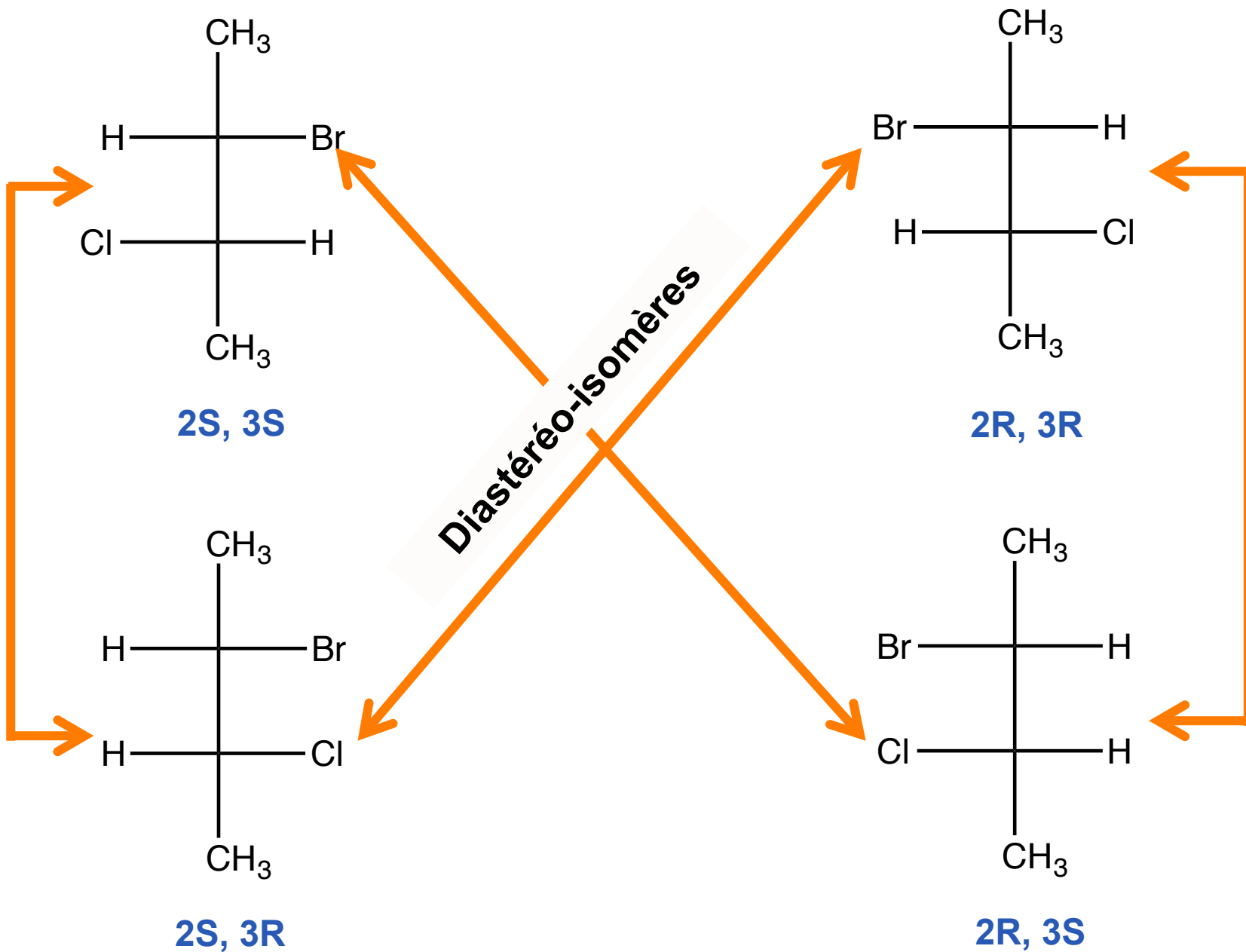


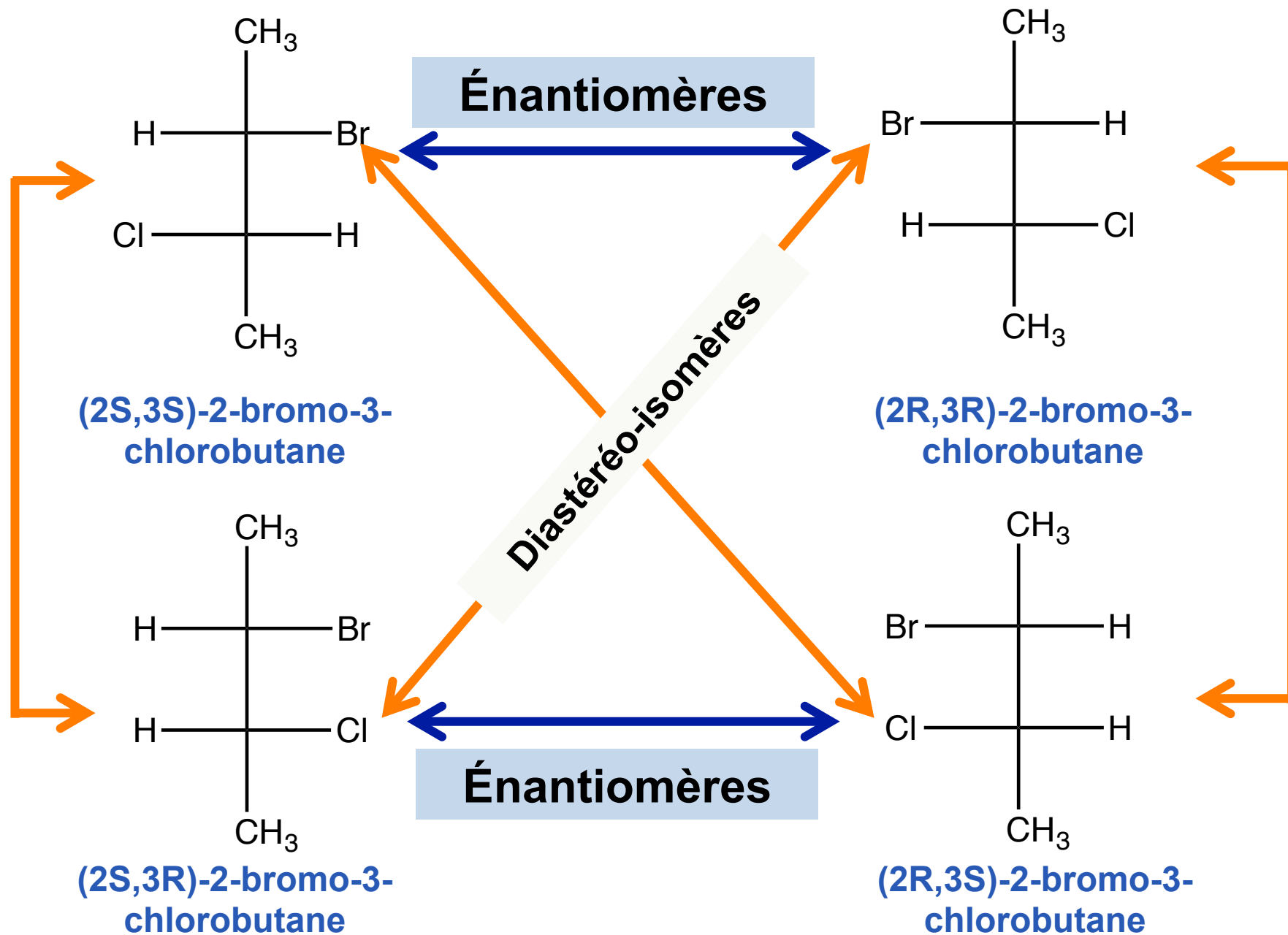
2S, 3R

Énantiomères



2R, 3S

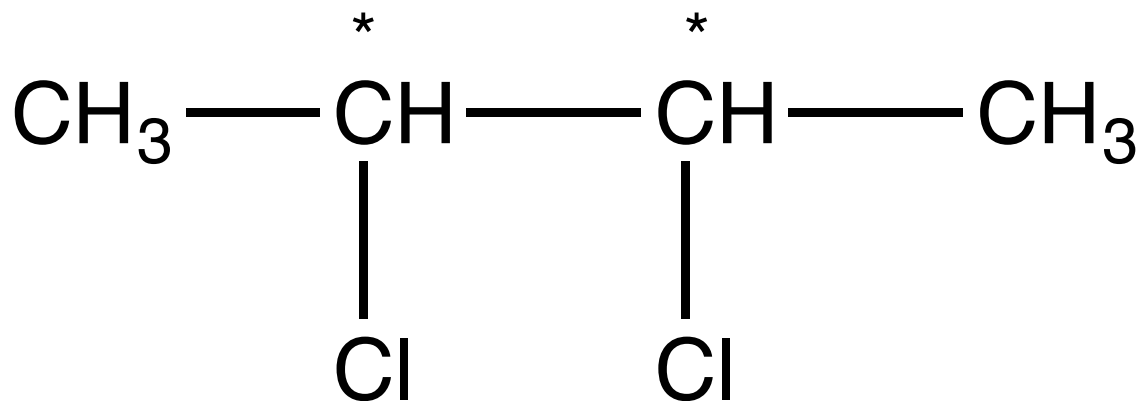


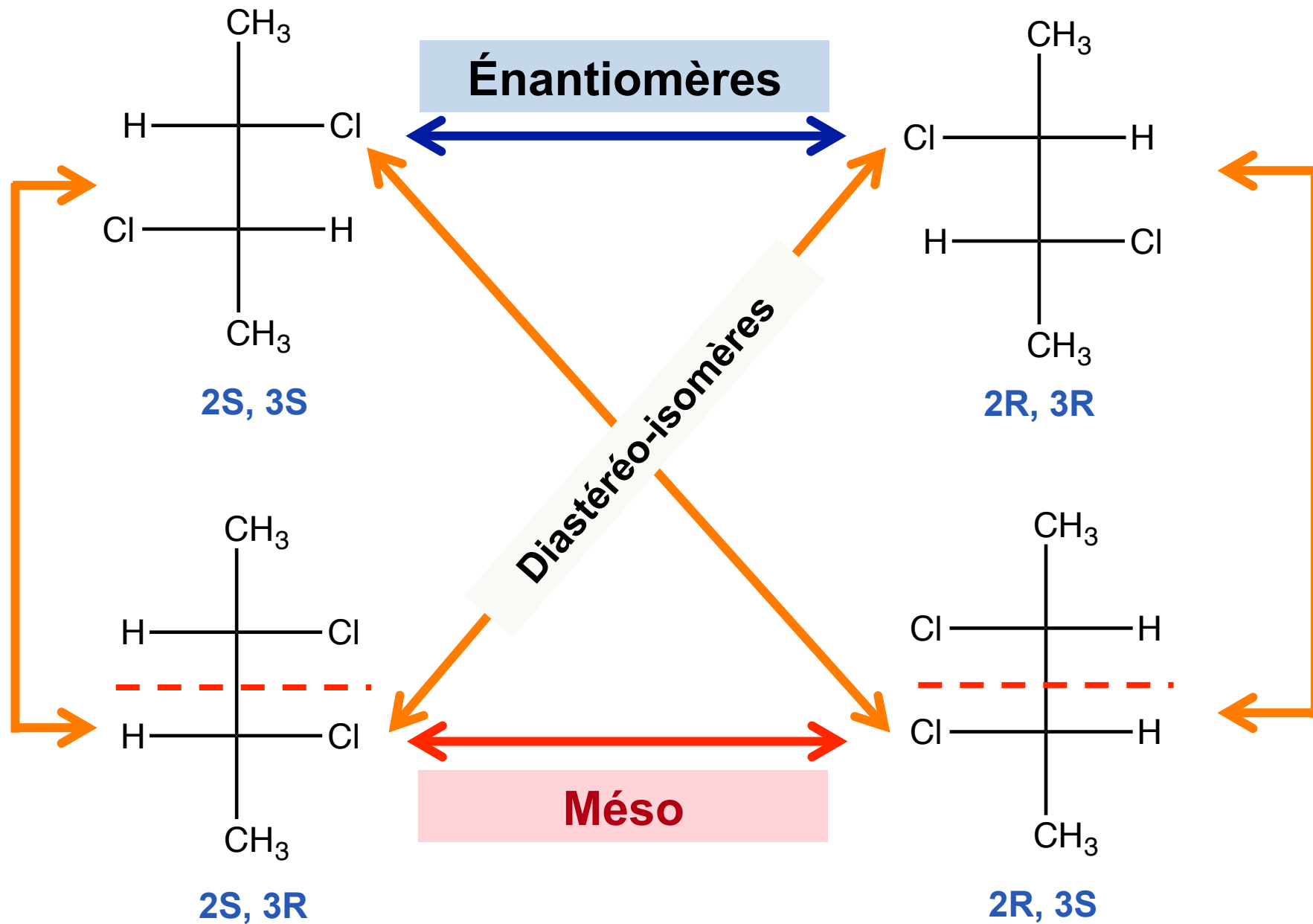


- Deux stéréo-isomères sont **diastéréo-isomères** s'ils **ne sont pas image** l'un de l'autre dans un miroir
- Ils ont la même configuration sur un C^* mais pas sur l'autre
- Deux stéréoisomères sont des corps différents qui ont des propriétés physiques et chimiques différentes
- En règle général, un composé possédant **n atomes de C^*** comporte au maximum **2^n stéréoisomères**

7- Composés méso

- Cas des composés ayant 2 C* avec des substituants identiques:
2,3-dichlorobutane

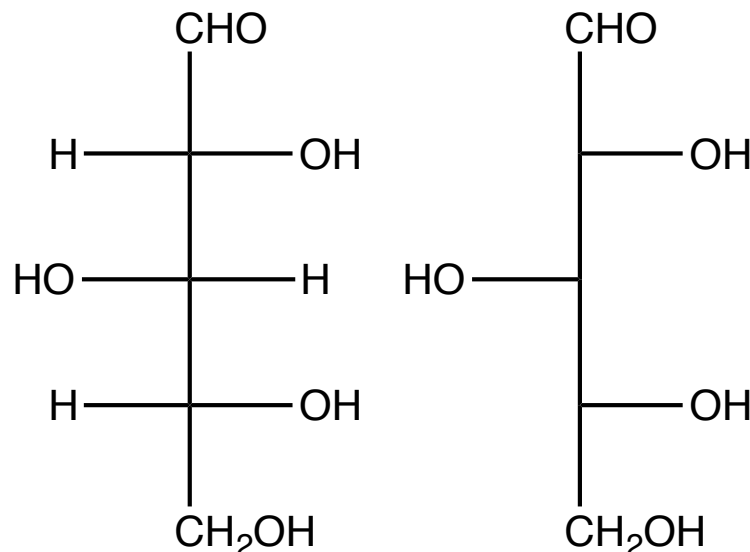




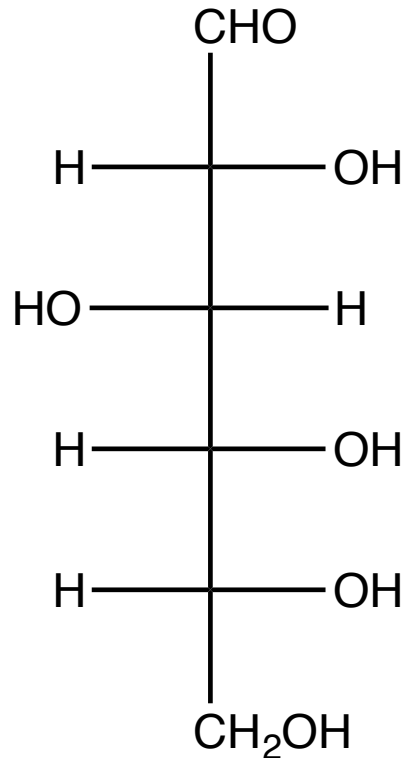
- Les composés méso contiennent un axe de symétrie au sein de la molécule: ils ne sont donc pas énantiomères
- Les molécules méso sont achirales donc optiquement inactif

8- Nomenclature D/L

- La nomenclature D/L est utilisée pour la notation selon Fischer des sucres et des acides aminés
- Sucres:** formule générale $C_n(H_2O)_n$
- Ils contiennent une chaîne carbonée non ramifiée avec un groupe carbonyle sur un atome de carbone et un groupe hydroxyle $-OH$ sur tous les autres carbones

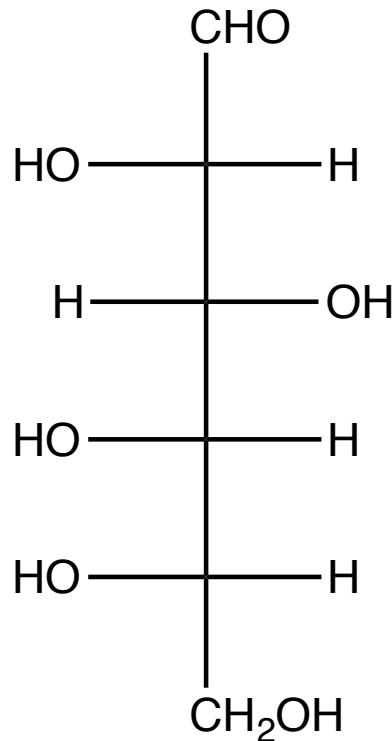


- Si le -OH précédant la fonction alcool primaire terminale est situé à droite, le composé est de configuration D (retenir D pour droite)



D-glucose

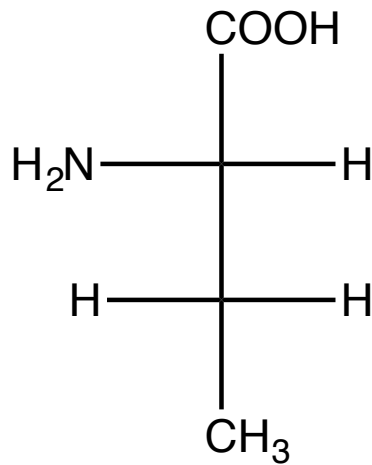
- Si le -OH précédant la fonction alcool primaire terminale est situé à gauche, le composé est de configuration L (retenir L pour gauche, left en anglais)



L-glucose

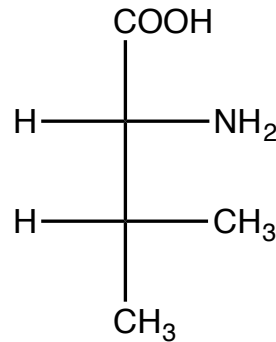
- Les oses avec n atomes C^* auront 2^n stéréoisomères qu'on différencie par la configuration absolue d'un seul atome de C^* , celui qui précède la fonction CH_2OH
- Cela est purement conventionnel et n'a aucun rapport avec l'activité optique
- **Attention donc, la nomenclature D/L n'a rien à voir avec la propriété dextrogyre, lévogyre**

- **Acides aminés:** formule générale $\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$. Ce sont des acides carboxyliques contenant également une fonction amine sur la chaîne carbonée.



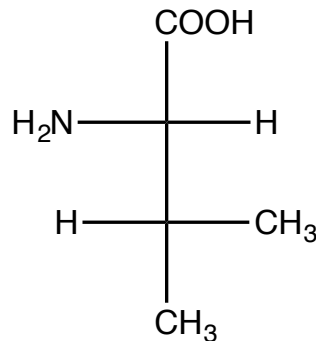
- Pour les nommer en nomenclature D/L, on s'intéresse justement au groupement amino situé juste après la fonction acide carboxylique.

- Si le -NH_2 suivant la fonction -COOH situé à droite, le composé est de configuration D (retenir D pour droite)



D-valine

- Si le -NH_2 suivant la fonction -COOH situé à gauche, le composé est de configuration L (retenir L pour gauche, left en anglais)

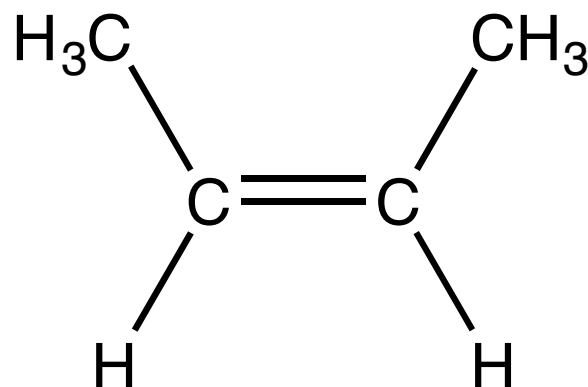


L-valine

II- Stéréo-isométrie géométrique

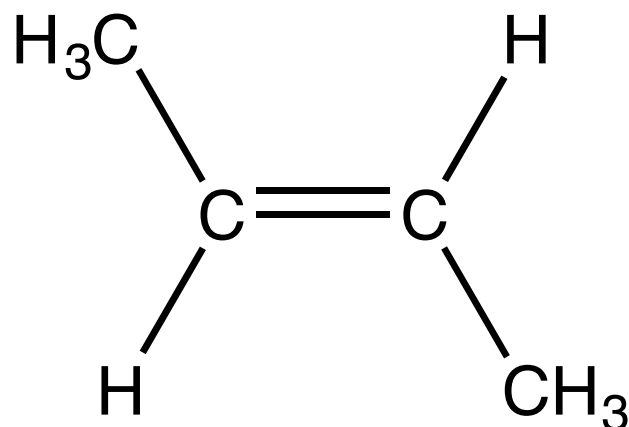
1- Nomenclature Z/E

- Dans les alcènes, la double liaison empêche la rotation des deux carbones l'un par rapport à l'autre.
- Si chacun des deux C de la double liaison porte deux substituants différents, il peut exister deux configurations différentes appelées **diastéréo-isomères géométriques**
- **Si les deux substituants sont du même côté de la double liaison, alors on a la configuration Z**
- **Si les deux substituants sont de part et d'autre de la double liaison, alors on a la configuration E**



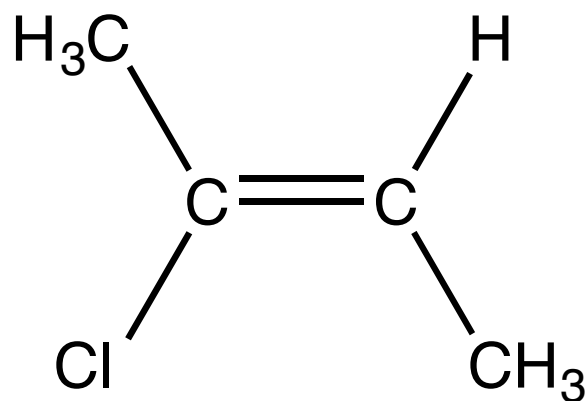
(Z)-but-2-ène

- ${}_6\text{C} > {}_1\text{H}$: les substituants prioritaires sont du même côté de la double liaison la configuration est donc Z
- En nomenclature IUPAC, on fait précéder le nom de l'alcène par la configuration qui est entre parenthèse



(E)-but-2-ène

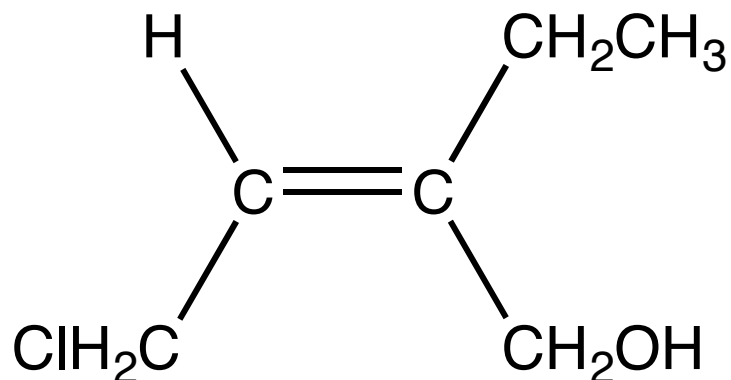
- ${}_6\text{C} > {}_1\text{H}$: les substituants prioritaires sont de part et d'autre de la double liaison la configuration est donc E
- Le (Z)-but-2-ène et le (E)-but-2-ène sont des stéréo-isomères de configuration, se sont des diastéréo-isomères sans atome de carbone asymétrique
- Ce sont des composés distincts avec des propriétés physiques différentes.



(Z)-2-chlorobut-2-ène

- Sur le premier carbone de la double liaison, $_{17}\text{Cl} > _6\text{C}$
- Sur le deuxième carbone de la double liaison $_6\text{C} > _1\text{H}$
- Les deux substituants prioritaires sont du même côté de la double liaison, la configuration est Z

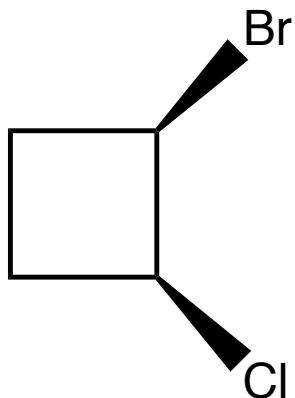
- Si les deux atomes directement liés aux carbones de la double liaison sont identiques, on regarde les atomes de rang 2 et ainsi de suite



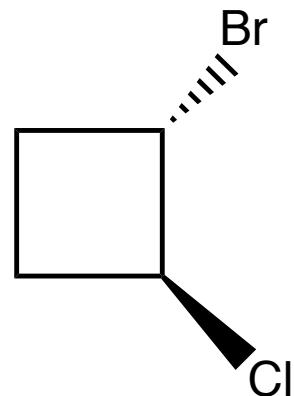
(Z)-4-chloro-2-éthylbut-2-én-1-ol

2- Nomenclature cis/trans

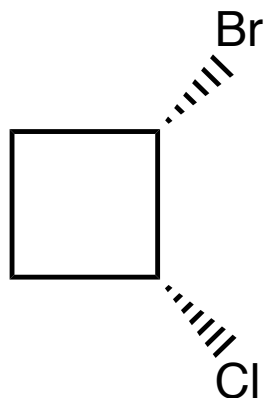
- Dans le cas des molécules cycliques di-substituées, seulement deux isomères sont possibles à cause de l'impossibilité de rotation entre les deux C*.
- Soit les substituants se situent du même côté du plan du cycle, soit de part et d'autre du plan du cycle
- Lorsque les substituants se situent du même côté du plan du cycle, la configuration est *cis*
- Lorsque les substituants se situent de part et d'autre du plan du cycle, la configuration est *trans*



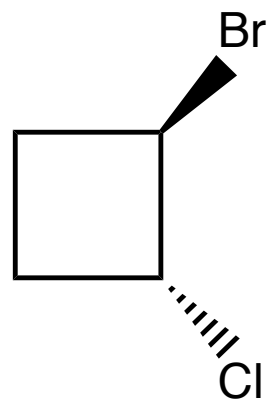
1-bromo-2-chlorocyclobutane cis
(1*R*,2*S*)-1-bromo-2-chlorocyclobutane



1-bromo-2-chlorocyclobutane trans
(1*S*,2*S*)-1-bromo-2-chlorocyclobutane



1-bromo-2-chlorocyclobutane cis
(1*S*,2*R*)-1-bromo-2-chlorocyclobutane



1-bromo-2-chlorocyclobutane trans
(1*R*,2*R*)-1-bromo-2-chlorocyclobutane

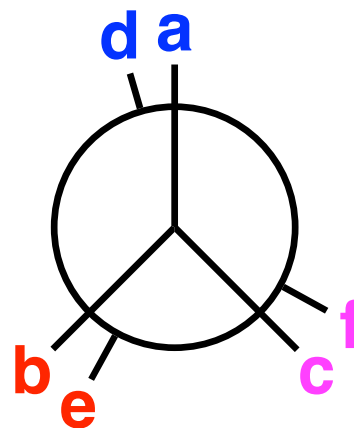
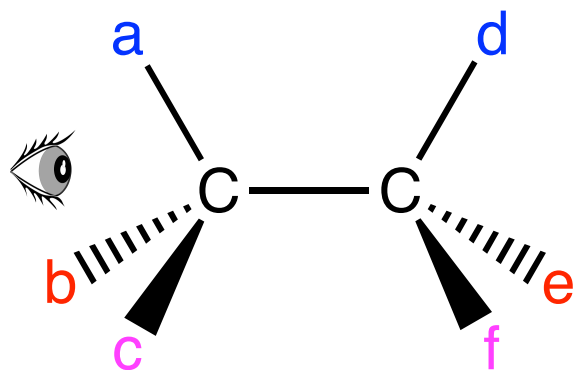
III- Stéréo-isomérisie de conformations

1- Définition

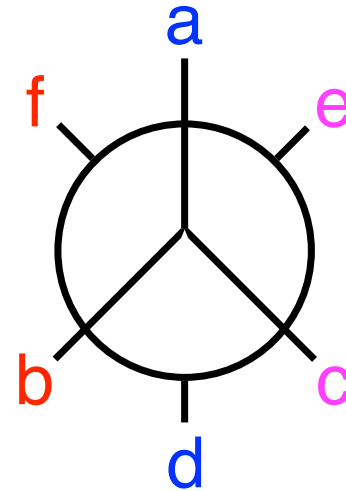
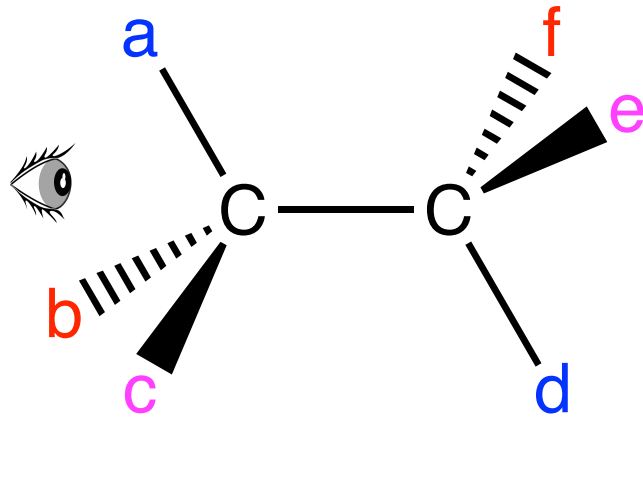
- Dans le cas des molécules saturées acycliques, il existe une libre rotation autour des liaisons σ , autour des axes C-C
- Des dispositions qui ne diffèrent que par une rotation d'une partie de la molécule par rapport à une autre constituent des conformations différentes de cette molécule
- Ces structures sont des **isomères de conformations** ou des **conformères** ou encore des **rotamères**.
- Les conformations d'une molécule sont les diverses dispositions spatiales des atomes qui se différencient par rotation autour des liaisons σ

2- Conformations décalées ou éclipsées

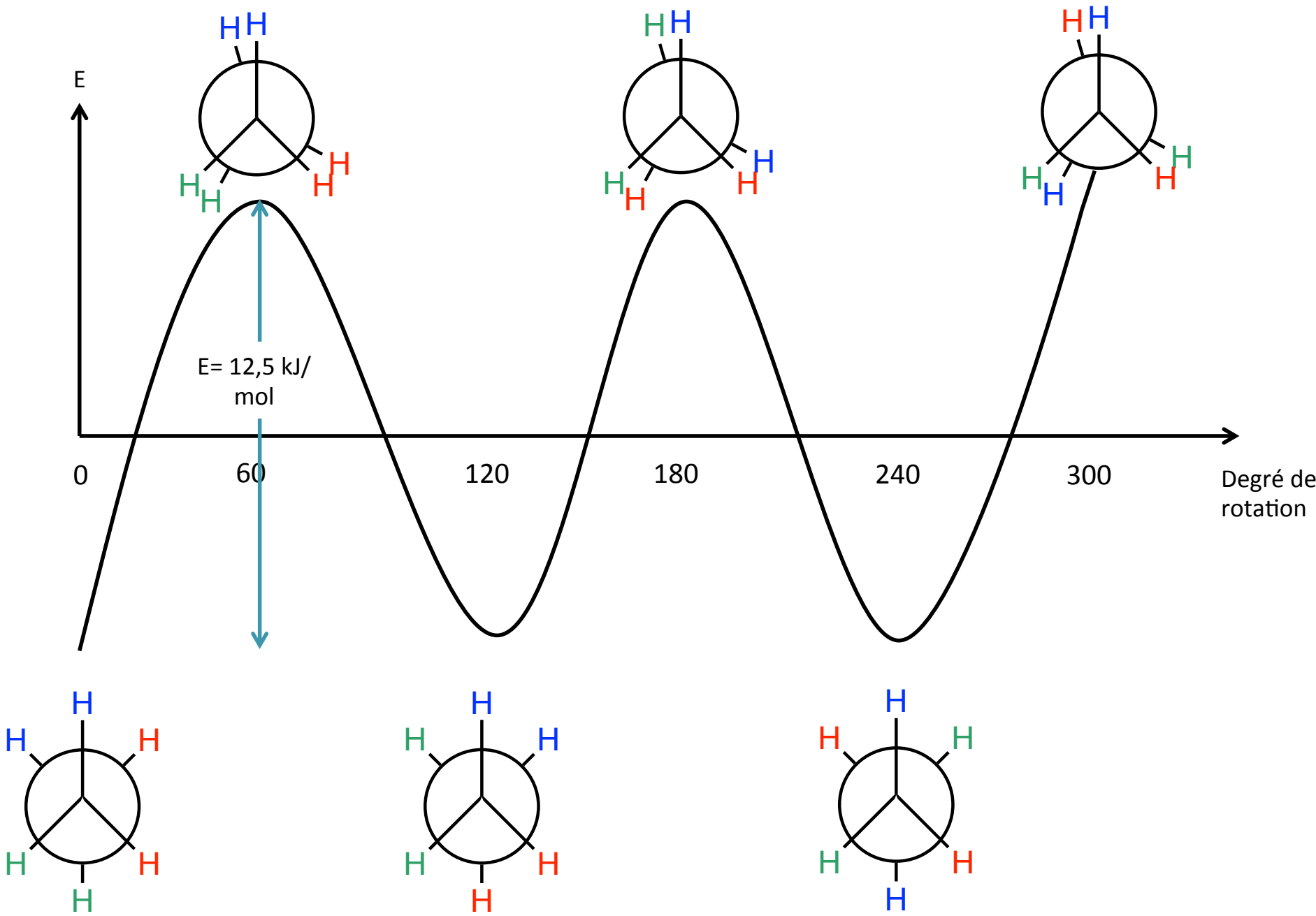
- Pour représenter des stéréo-isomères de conformation, la projection de Newman est souvent privilégiée
- Conformation éclipsée: les liaisons CH des carbones avant et arrière se superposent



- Conformation décalée: chaque liaison CH bissecte l'angle HCH de l'autre atome de carbone

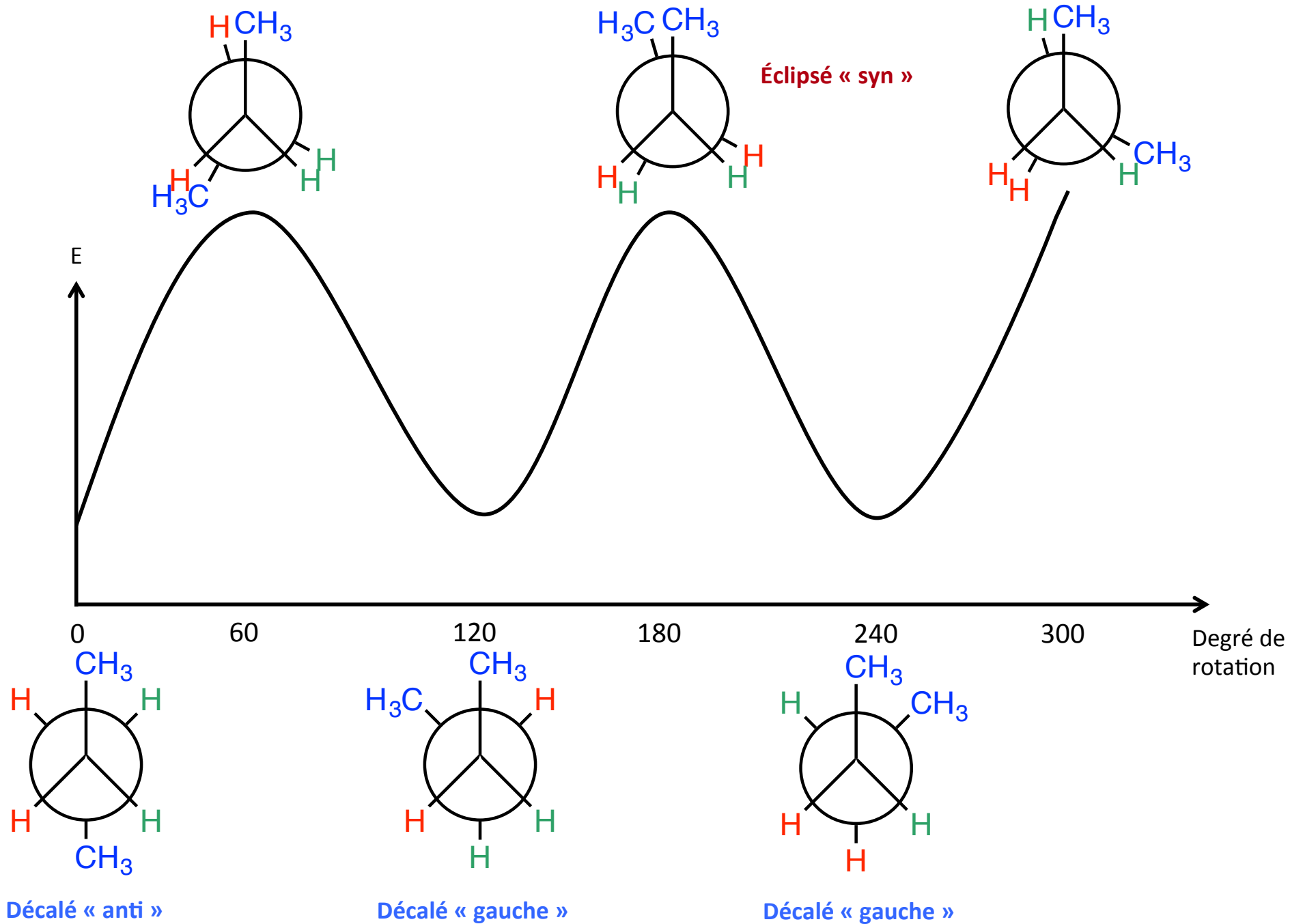


- Prenons le cas de l'éthane qui constitue l'exemple le plus simple de chaîne saturée acyclique formée par un enchaînement de carbone tétraédrique
- Les deux groupes méthyle peuvent effectués une rotation l'un par rapport à l'autre. L'énergie requise pour faire tourner les hydrogènes n'est que de 12,5 kJ/mol: c'est ce que l'on appelle la barrière de rotation

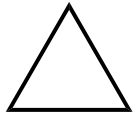


- Il s'agit d'un **diagramme d'énergie potentielle**
- Les conformations décalées se situent dans les minima d'énergie potentielle
- Les conformations éclipsées se situent dans les maxima d'énergie potentielle car ce sont les conformations les plus énergétiques que l'on voit apparaître lors du processus de rotation
- Ces maxima sont appelées des **états de transition**: ils marquent la transition d'un rotamère décalé vers un autre
- L'énergie de l'état de transition est la barrière d'énergie à franchir pour passer d'une forme décalée à une autre: c'est **l'énergie d'activation**

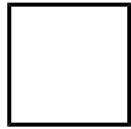
- Prenons le cas du butane
- Il existe une infinité de conformation possibles avec la présence de plusieurs types de conformations éclipsées et décalées
- Les conformations les plus stables sont les conformations décalées
- Les conformations les moins stables sont celles avec les CH_3 éclipsés



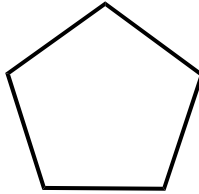
- Prenons le cas des cycles saturés



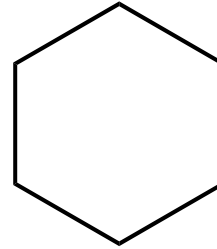
Cyclopropane
Angle = 60°



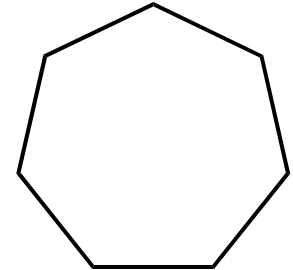
Cyclobutane
Angle = 90°



Cyclopentane
Angle = 108°



Cyclohexane
Angle = 120°



Cycloheptane
Angle = 128°

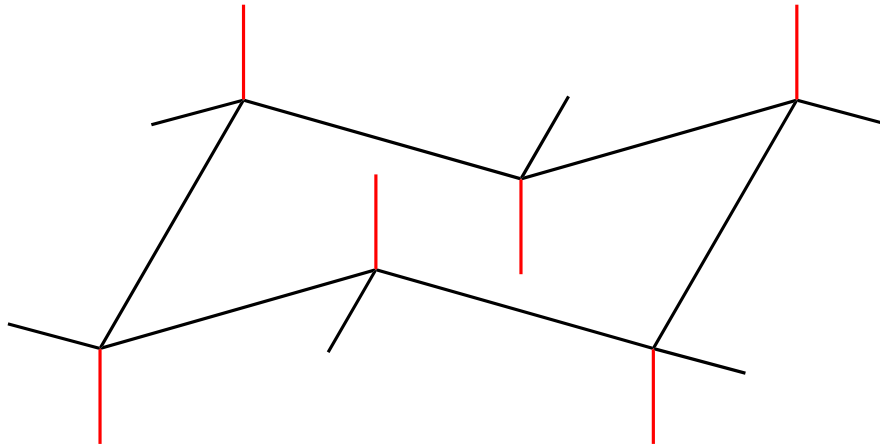
Instables

Stables

- La stabilité du cyclohexane est due à l'étirement des liaisons C-C qui permet d'adapter des conformations respectant les longueurs de liaisons et s'approchant des angles valentiels ($109,28^\circ$)

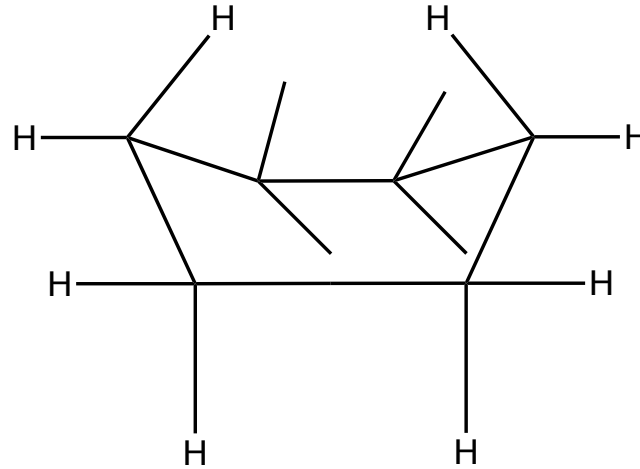
2- Conformations chaise/bateau

- Conformation chaise du cyclohexane



- Sous la forme chaise, le cyclohexane est plus stable que sa conformation plane car les angles de liaisons sont quasi tétraédriques et les hydrogènes ne sont pas éclipsés.

- Conformation bateau du cyclohexane



- Sous la forme bateau, certaines liaisons sont éclipsées, la conformation est donc moins stable
- A température ambiante, **99 % des molécules de cyclohexane sont de conformations chaise.**

Chapitre 2

Effets électroniques

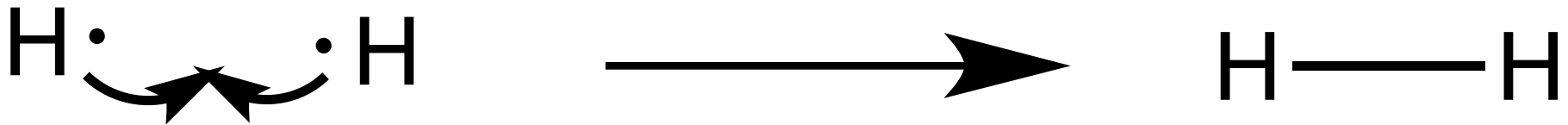
Pré-requis

- Electronégativité (définition, éléments électropositifs, éléments électronégatifs)
- Electroaffinité ou affinité électronique
- Liaison chimique
- Configuration électronique du carbone

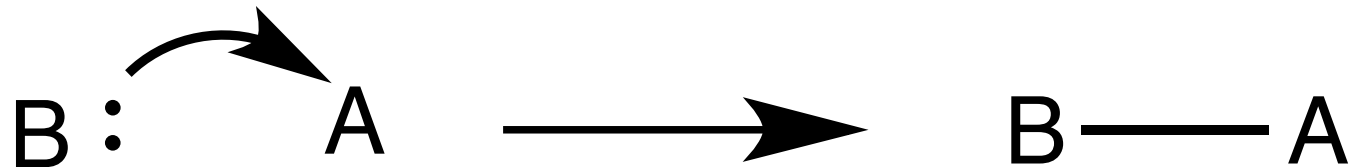
I- Liaison chimique et polarité

1- Liaison covalente

- La liaison covalente correspond au partage d'une paire d'électrons par deux atomes
- Il existe deux possibilités
- Soit chaque atome fournit un électron pour former la liaison: c'est ce qu'on appelle la liaison covalente pure

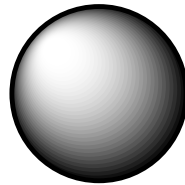


- Soit l'un des atomes B possède un doublet d'électrons et l'autre atome possède une lacune électronique
- La liaison correspond ici à la mise en commune du doublet apporté par B (donneur) que A peut recevoir: on forme ainsi une **liaison covalente dative**.

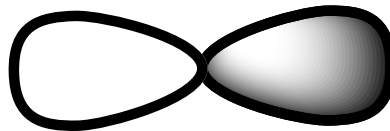


- Dans une **liaison covalente**, les paires électroniques qui associent deux atomes résultent de la mise en commun d'électrons de valence pouvant provenir de deux atomes ou d'un seul

- Les électrons des orbitales s et p interviennent dans la liaison en chimie organique
- Orbitales s : symétrie sphérique

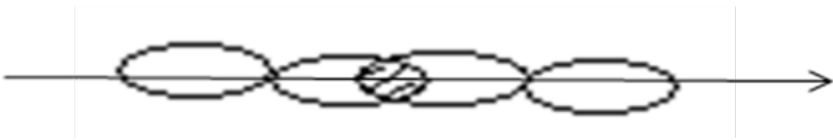


- Orbitales p : directionnelles

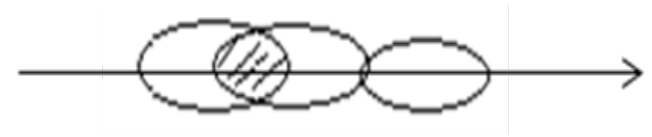


- Pour former une liaison covalente en chimie organique, en plus de la mise en commun des électrons, il faut que les orbitales atomiques dans lesquelles se trouvent les deux électrons célibataires se recouvrent.
- Il se forme une orbitale moléculaire

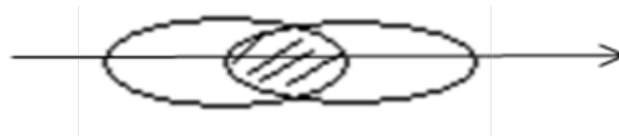
- Si le regroupement s'effectue de telle sorte que les orbitales atomiques mettent en commun leur axe de symétrie, recouvrement axial, on obtient une liaison σ



Recouvrement axial OA
p-p

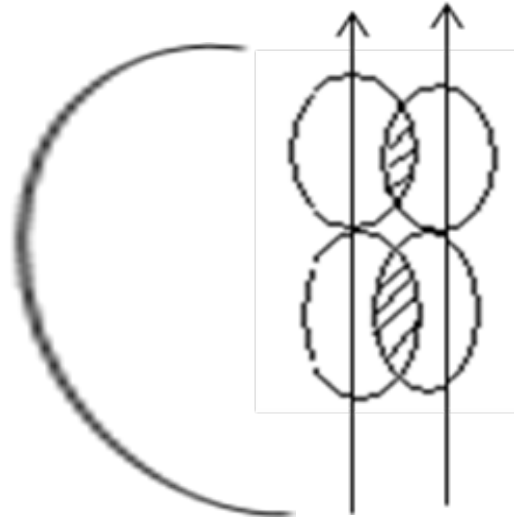


Recouvrement axial
OA s-p



Recouvrement
axial OA s-s

- Lorsqu'on a un recouvrement latéral des orbitales p il se forme une liaison π



Recouvrement latéral
OA p-p

2- Polarité

- Lorsqu'une liaison covalente unit deux atomes identiques (ou très peu différents), le doublet commun est partagé de manière égale entre les deux atomes.
- Le doublet se trouve à égale distance des deux noyaux
- La **liaison est dite apolaire**

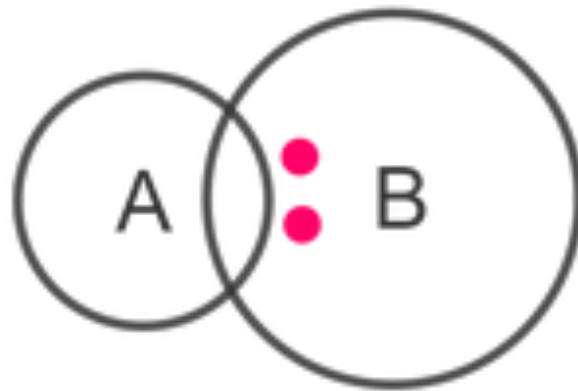


- Les **molécules** contenant uniquement des liaisons apolaires sont elles-mêmes **apolaires**



- Les hydrocarbures sont des molécules apolaires

- Si les deux atomes ne sont pas identiques, l'atome le plus électronégatif attire vers lui le doublet.
- Le nuage électronique n'est pas symétrique mais il est déplacé vers l'atome le plus électronégatif
- La densité électronique autour de cet atome devient plus forte et la liaison devient polarisée



- L'élément le **plus électronégatif** présente un **excès de charge négative** et l'autre atome présente un **déficit de charge négative**
- La molécule comporte alors un **pôle négatif δ^-** et un **pôle positif δ^+**



polarisation de la liaison de la liaison HCl

Le doublet de liaison est attiré
par le chlore plus
électronégatif que l'hydrogène



- Sous l'effet d'un champ électrique ou à l'approche d'un réactif, les électrons de liaison peuvent se déplacer pour se rapprocher davantage de l'un des atomes liés.

- Sous l'effet d'un champ électrique ou à l'approche d'un réactif, les électrons de liaison peuvent se déplacer pour se rapprocher davantage de l'un des atomes liés.
- La **polarisabilité** d'une liaison chimique est une mesure de la **capacité de mobilité du doublet liant** à l'approche d'un réactif.
- Lorsqu'il y a polarisation d'une liaison, elle se trouve fragilisée et se rompt plus facilement
- Toute liaison (polaire ou apolaire) est polarisable.

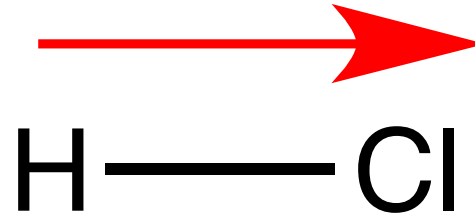
3- Moment dipolaire

- La polarisation d'une liaison entraîne l'apparition d'un dipôle électrique caractérisé par un moment dipolaire μ
- Plus la différence d'électronégativité entre les atomes est élevée, plus le moment dipolaire sera élevé

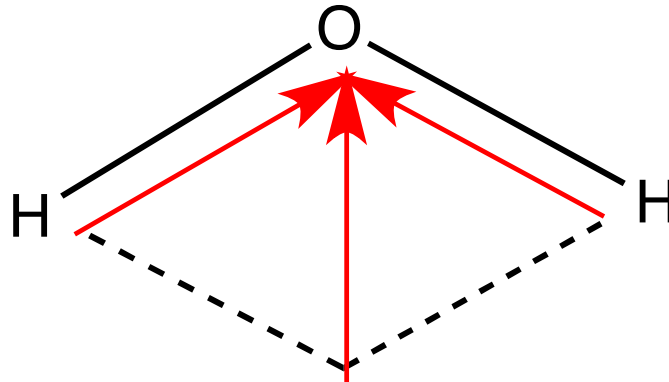
$$\bullet \mu = \delta \times l$$

- L'unité du moment dipolaire est le Debye

- Le moment dipolaire est une grandeur vectorielle



- Dans une molécule polyatomique avec plusieurs liaisons, chaque liaison a un moment dipolaire

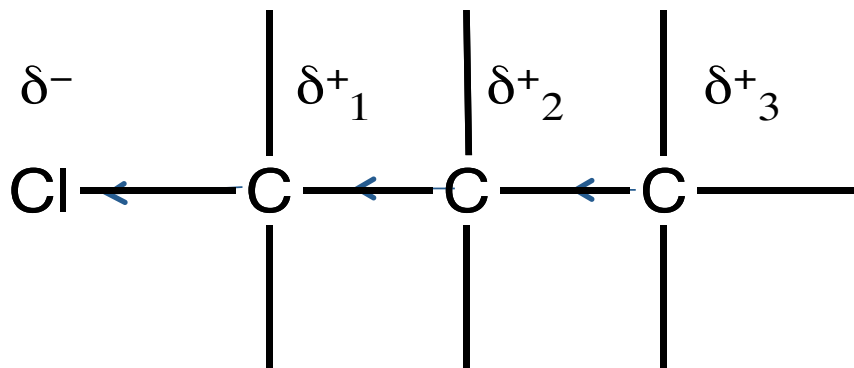


II- Les effets électroniques

- Il existe deux types d'effets électroniques :
 - **les effets inductifs** qui sont liés à la polarisation d'une liaison σ , et
 - **les effets mésomères** qui sont dus à la délocalisation des électrons π .
- Les deux effets peuvent exister ensemble dans une même molécule.

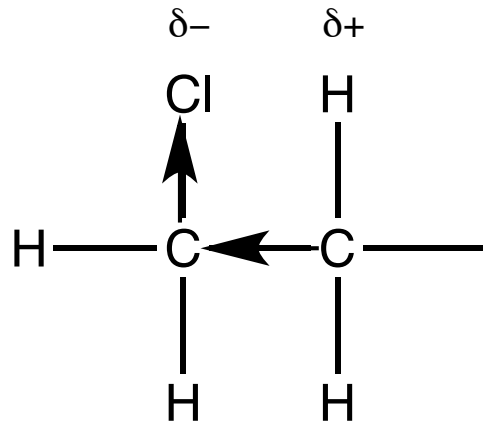
1- Effet inductif

- Lorsque deux atomes sont identiques ou avec une électronégativité très proche, la liaison est apolaire et il ne se passe rien.
- Lorsqu'une liaison lie deux atomes d'électronégativité différentes, l'élément le plus électronégatif attire vers lui le doublet d'électrons: la liaison est polarisée



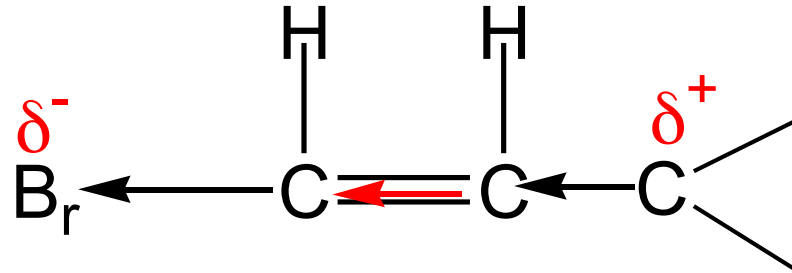
- Ce déplacement d'électrons est **l'effet inductif**

- **L'effet inductif**, noté (I), est la transmission par des groupements d'atomes, de la polarité d'une liaison σ . Cette transmission est gouvernée par l'électronégativité des atomes. Il fait apparaître dans la molécule des charges partielles δ^+ et δ^- .
- L'effet inductif **décroît au fur et à mesure** que l'on s'éloigne de l'atome ou groupe d'atomes qui induisent cet effet, et il ne dépasse pas, en général, 3 liaisons.



- L'effet inductif peut également être relayé par des liaisons doubles ou triples.

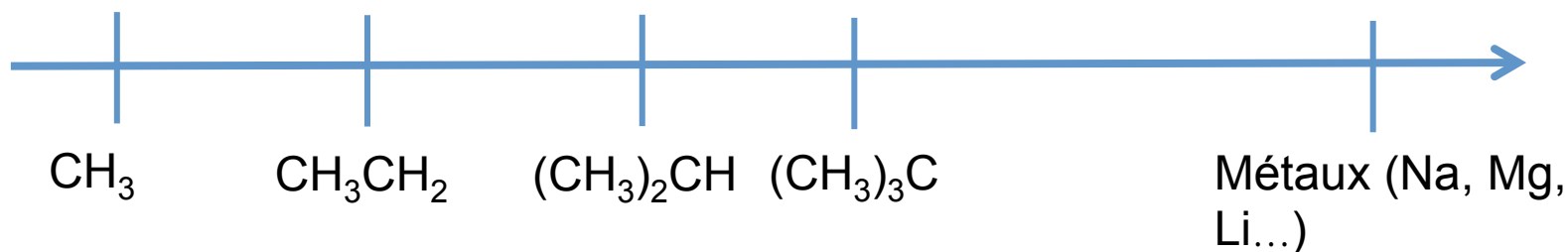
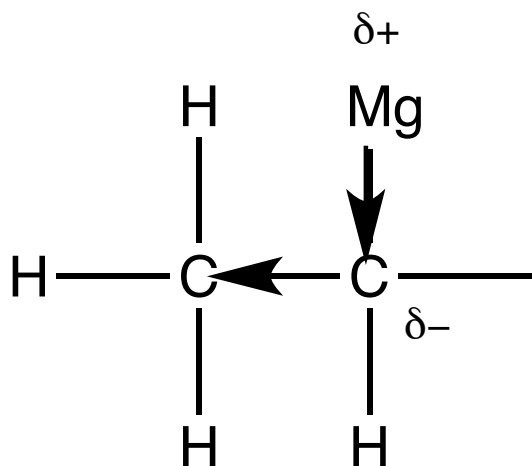
- L'effet inductif peut également être relayé par des liaisons doubles ou triples.



- On distingue l'effet inductif donneur (+I) et l'effet inductif accepteur (-I)

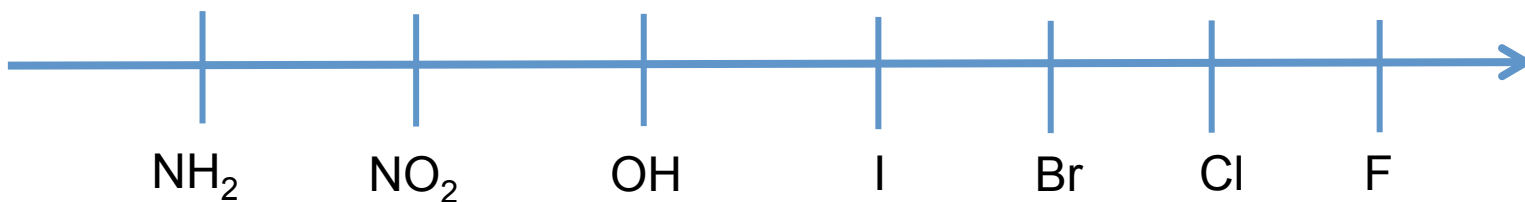
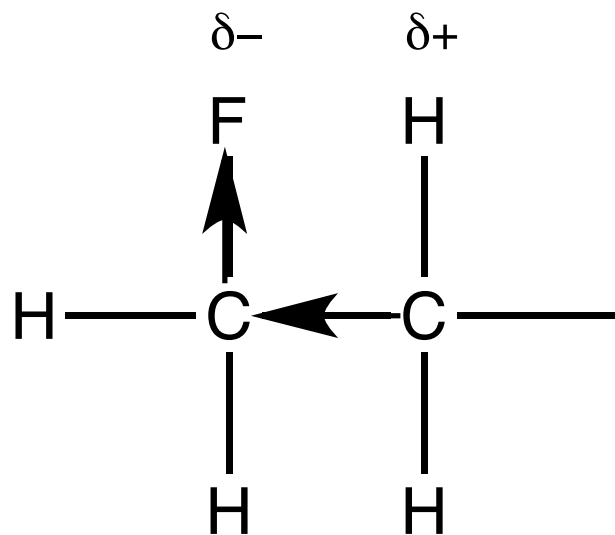
Effet inductif donneur (+I)

- Les substituants à effet donneur (+I) sont des atomes ou groupes d'atomes électropositifs (moins électronégatifs que le carbone), qui vont avoir une charge partielle δ^+ lors de la polarisation de la liaison

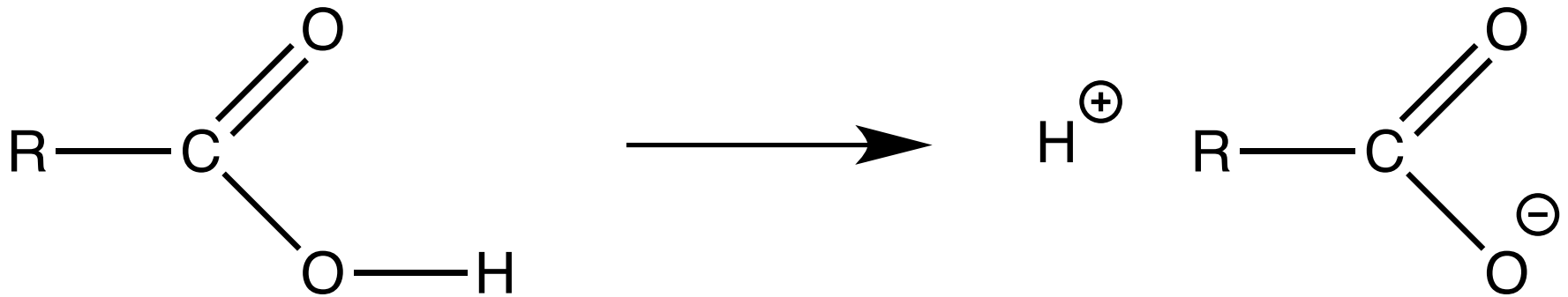


Effet inductif accepteur (-I)

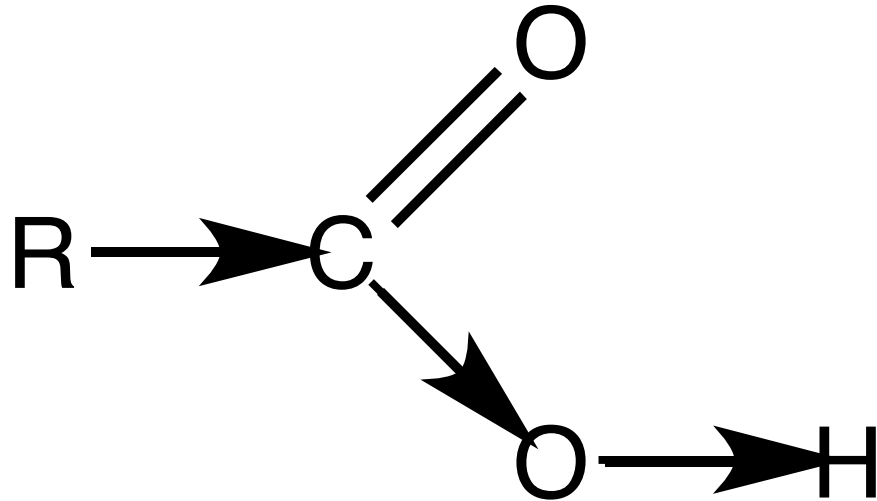
- Les substituants à effet accepteur (-I) sont des atomes ou groupes d'atomes plus électronégatifs que le carbone, qui vont attirer les électrons vers eux et avoir une charge partielle δ^- lors de la polarisation de la liaison



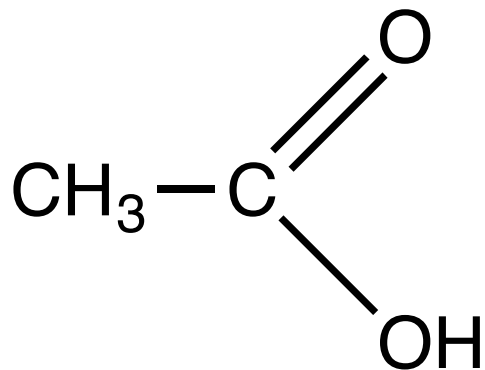
- L'effet inductif a un rôle important dans la réactivité des molécules et notamment dans l'acidité des acides carboxyliques



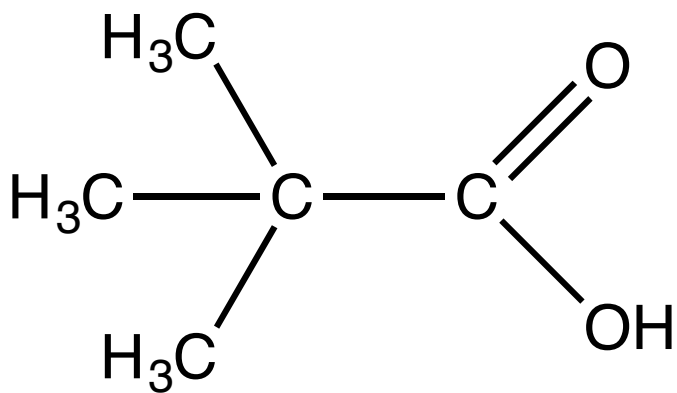
- L'acidité sera d'autant plus forte que la liaison O-H sera faible et inversement



- Les éléments à effets inducteurs (+I) renforcent la liaison O-H et donc l'acide est faible.

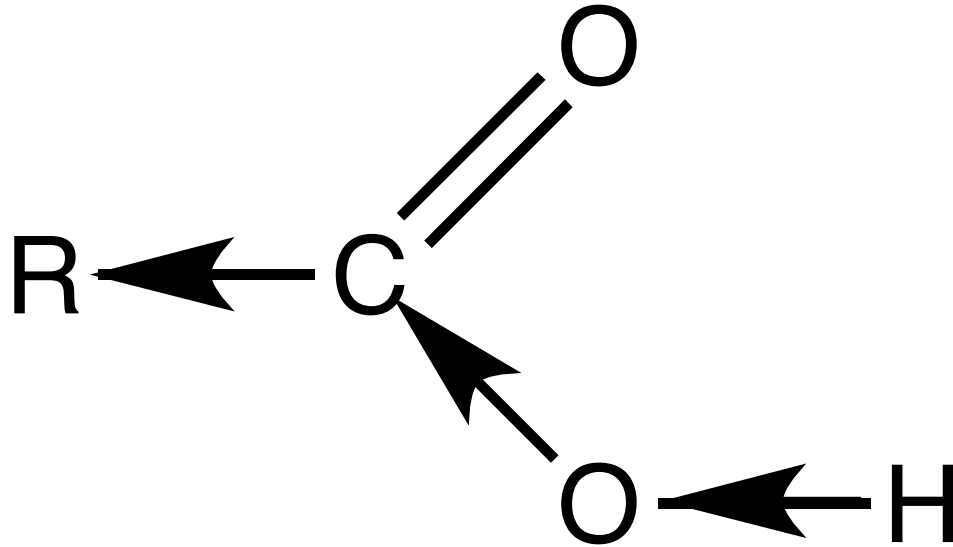


$$\text{pK}_a = 4,76$$

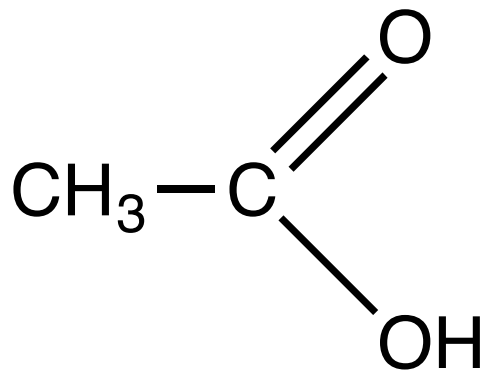


$$\text{pK}_a = 5,05$$

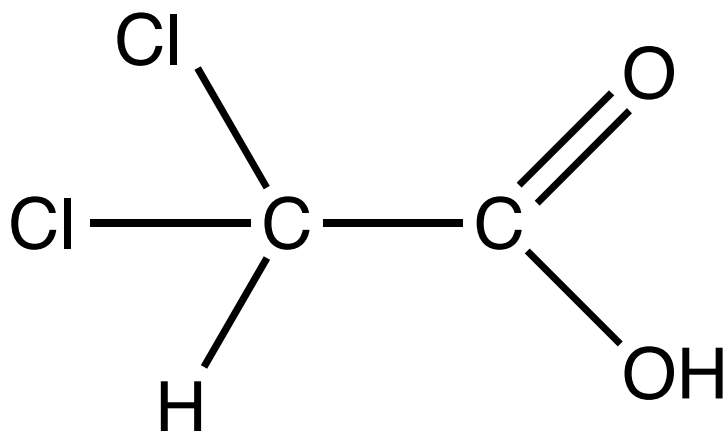
- Lorsqu'on remplace les H par des CH₃, le pK_a augmente ce qui signifie que l'acidité diminue.



- Les éléments à effets inductifs (-I) appauvrissent la liaison O-H et donc l'acide est fort.



$$K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

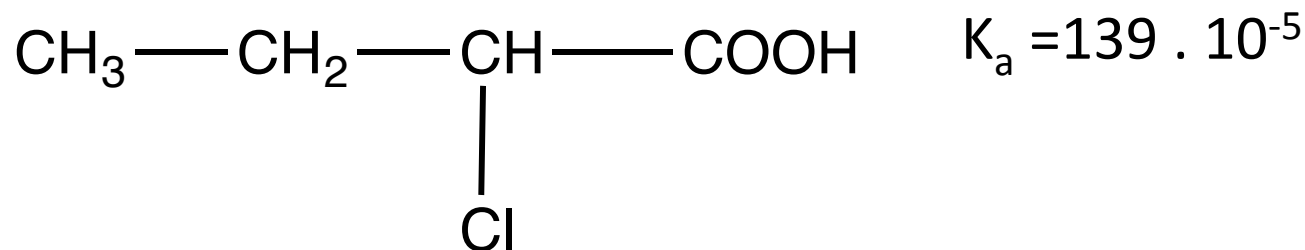
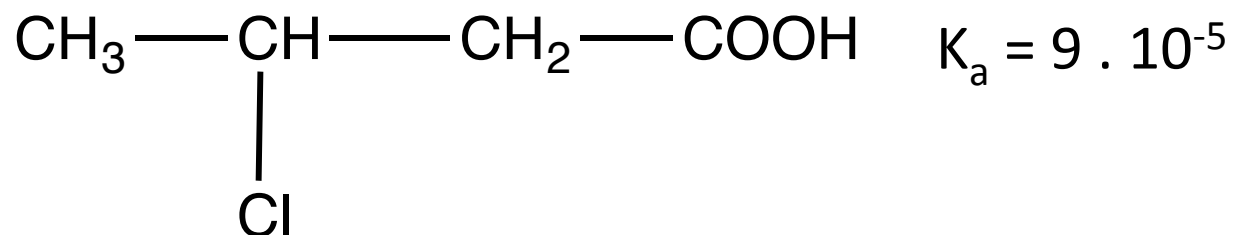
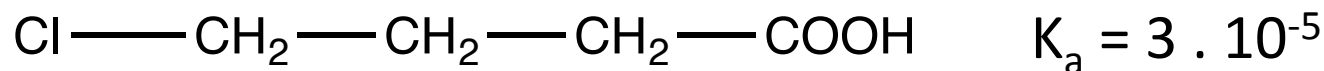


$$K_a = 350 \cdot 10^{-5}$$

- Lorsqu'on remplace les H par des Cl, le K_a augmente ce qui signifie que l'acidité augmente.

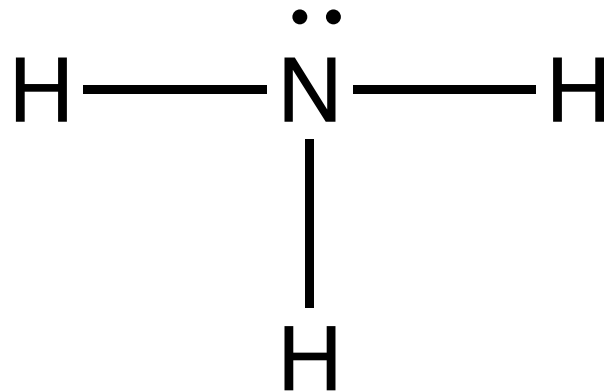


$$K_a = 1,5 \cdot 10^{-5}$$



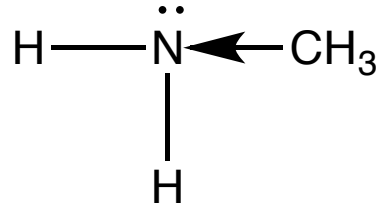
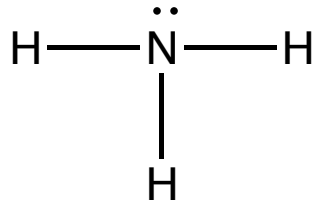
- Plus le Cl est proche de la fonction COOH, plus l'acide est fort.

- L'effet inductif influence la basicité.
- Une base est un composé capable de capter un proton: elle possède un doublet non liant



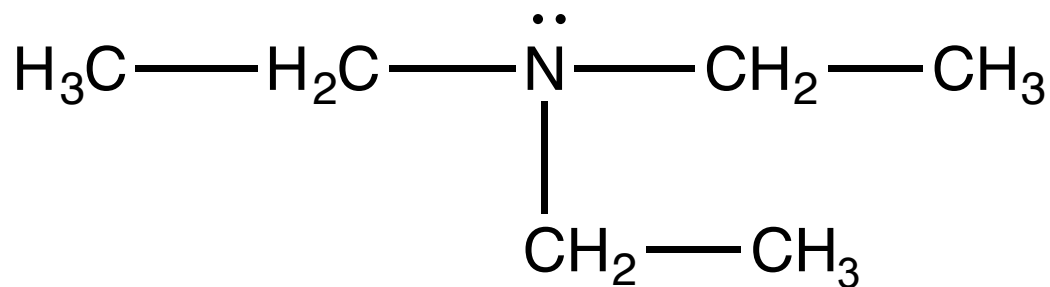
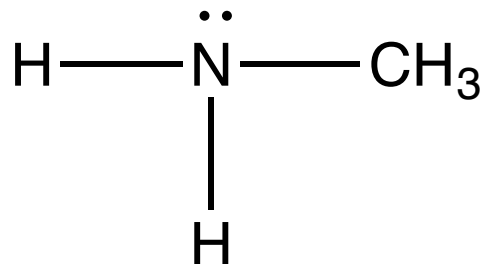
- Les amines, par exemple, sont des bases

- Si on compare NH_3 et CH_3NH_2 , on peut dire que CH_3NH_2 est plus basique



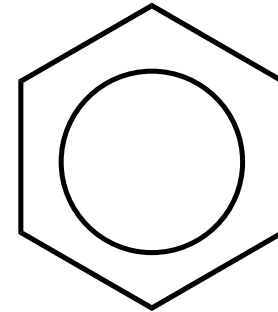
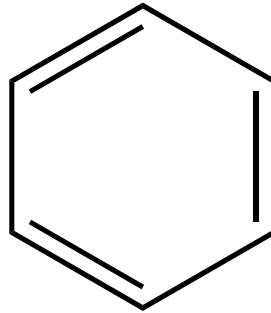
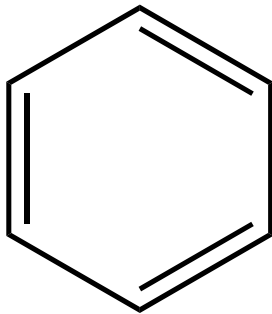
- Tout élément inductif qui renforce la densité électronique sur l'azote ou l'oxygène accroît la basicité du composé.

- Cependant, des effets stériques peuvent rendre le doublet non liant moins accessible et donc avoir une influence négative sur la basicité.



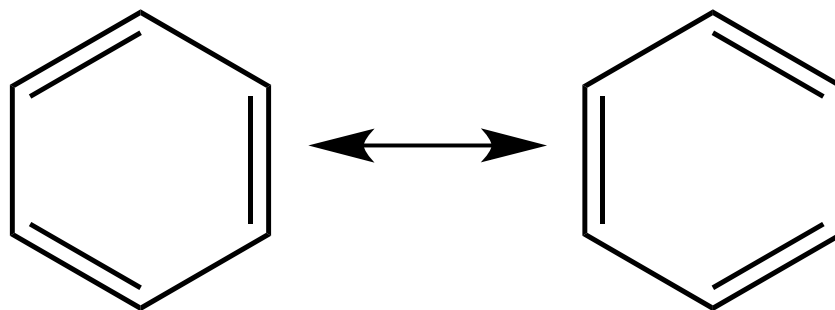
2- Effet mésomère

- Prenons le cas du benzène



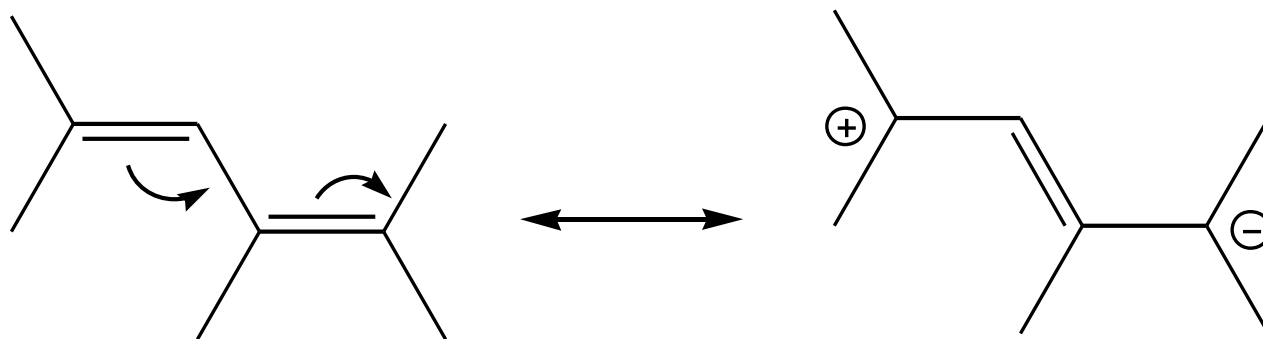
- Ces deux structures ne diffèrent que par **la localisation des électrons π**
- Ces structures sont équivalentes et sont appelées **formes mésomères ou structures de résonances**
- Les **électrons π sont délocalisés** sur l'ensemble du cycle

- La **mésomérie** ou **effet mésomère** permet de décrire la délocalisation des électrons π des doublets d'électrons libres et des charges dans une molécule conjuguée en utilisant des structures de Lewis ordinaires
- Ces structures de Lewis qui ne diffèrent que par la localisation de certains électrons sont appelées **formules limites** ou **formes mésomères**



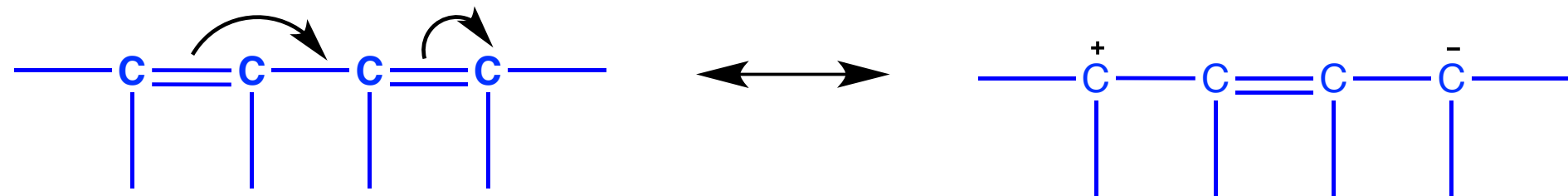
L'effet mésomère est dû à la mobilité des électrons π ou n. Dans la molécule, il fait apparaître des charges formelles entières + ou -

Deux formules sont dites mésomères et on note $X \leftrightarrow Y$, si l'on passe de l'une à l'autre par une simple modification de la répartition des charges. X et Y sont appelées formules limites.

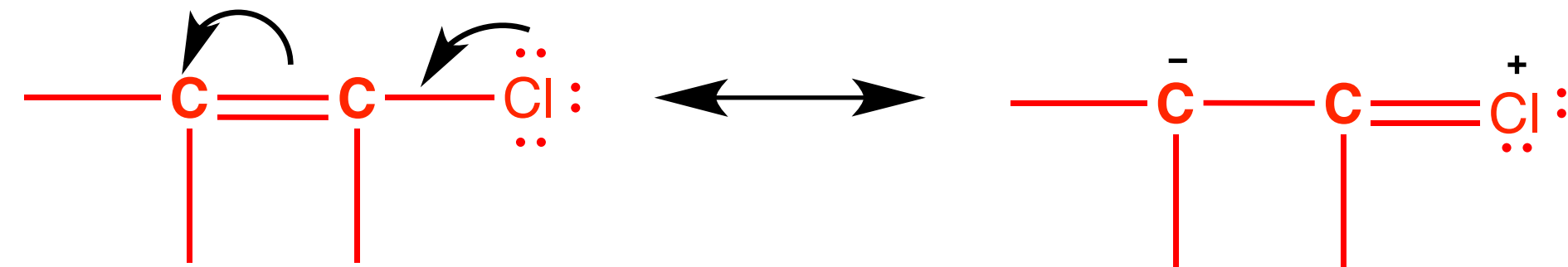


- Contrairement à l'effet inductif, l'effet mésomère se transmet à longue distance dans une chaîne carbonée avec des électrons susceptibles d'être délocalisés.
- La délocalisation est le fait de systèmes conjugués dont il existe plusieurs types:

- Électrons π - électrons π



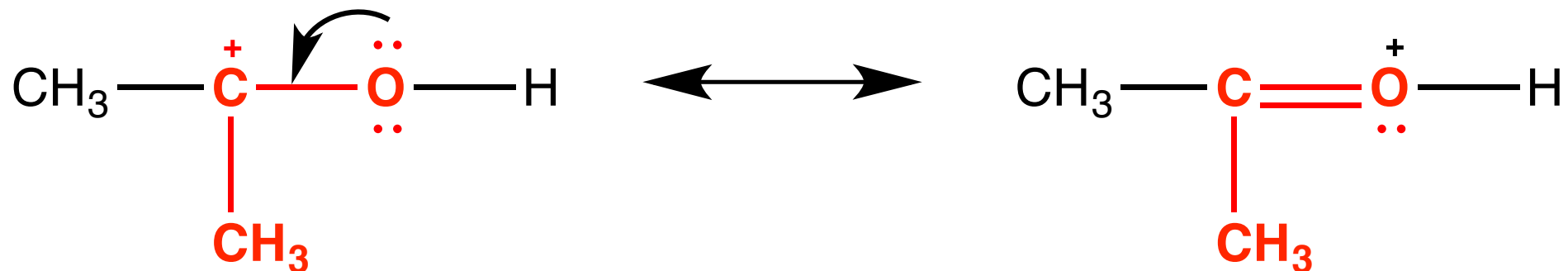
- Électrons π - électrons n



- Électrons π - cases vides



- Électrons n - cases vides

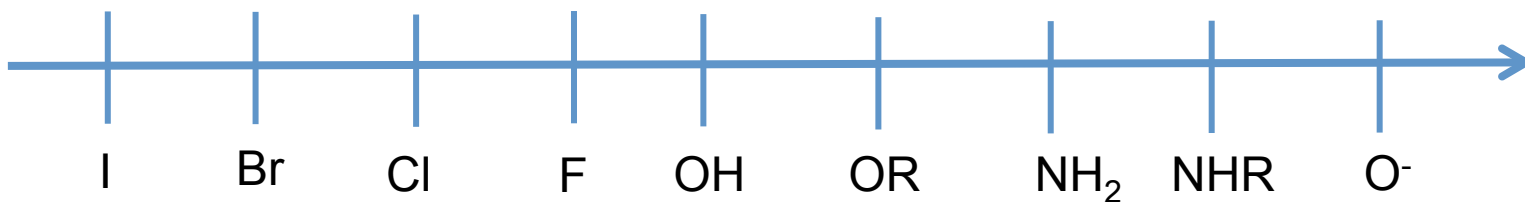


- Ces déplacements d'électrons peuvent concerner un grand nombre de liaisons consécutives. Ils se succèdent et s'enchaînent tant qu'il y a alternance d'électrons p ou d'électrons n ou de cases vides et de liaisons simples. Deux liaisons simples consécutives constituent un obstacle infranchissable qui isole du point de vue de la conjugaison les deux parties de la molécule entre lesquelles il se trouve.

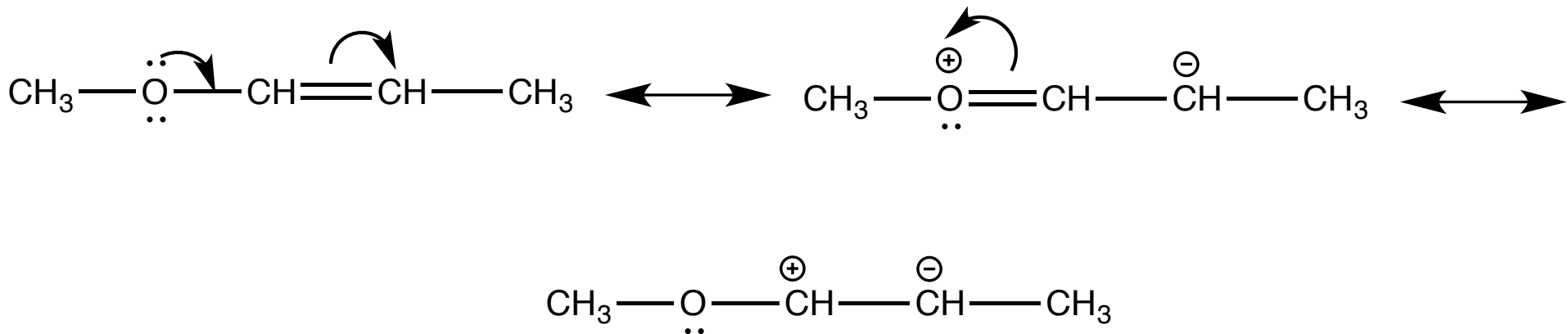


Effet mésomère donneur (+M)

- Un substituant porteur d'un doublet non liant peut céder des électrons au reste de la molécule pour former des formes mésomères. Un tel substituant capable de céder un doublet et d'augmenter la densité d'électrons dans les formes mésomères possède **un effet mésomère donneur noté (+M)**.

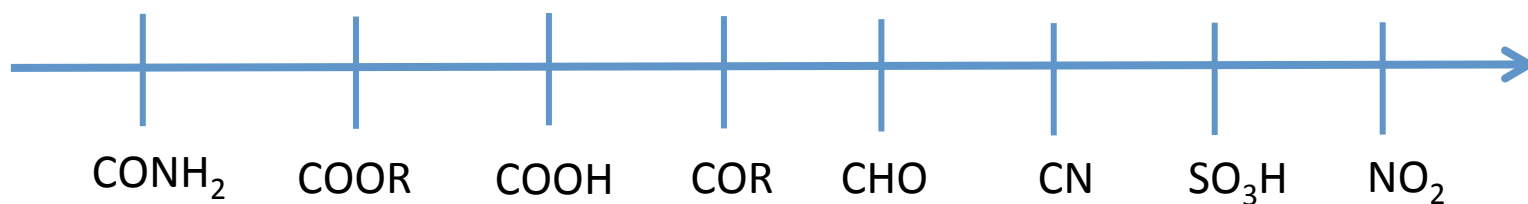


Effet mésomère donneur (+M)



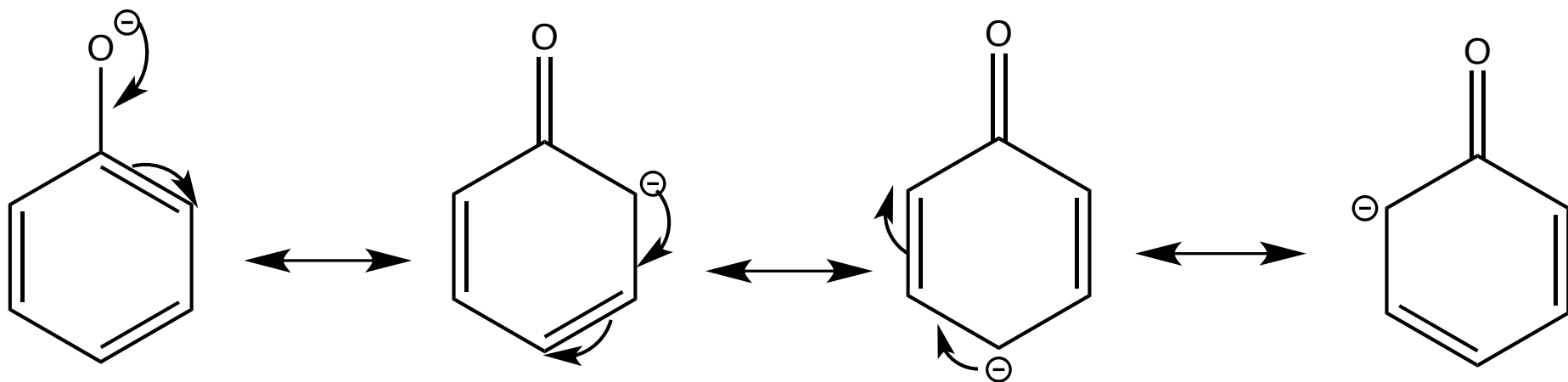
Effet mésomère accepteur (-M)

- Un substituant capable de recevoir des électrons du reste de la molécule et donc diminuer la densité électronique dans les formes mésomères possède un effet mésomère attracteur noté (-M).



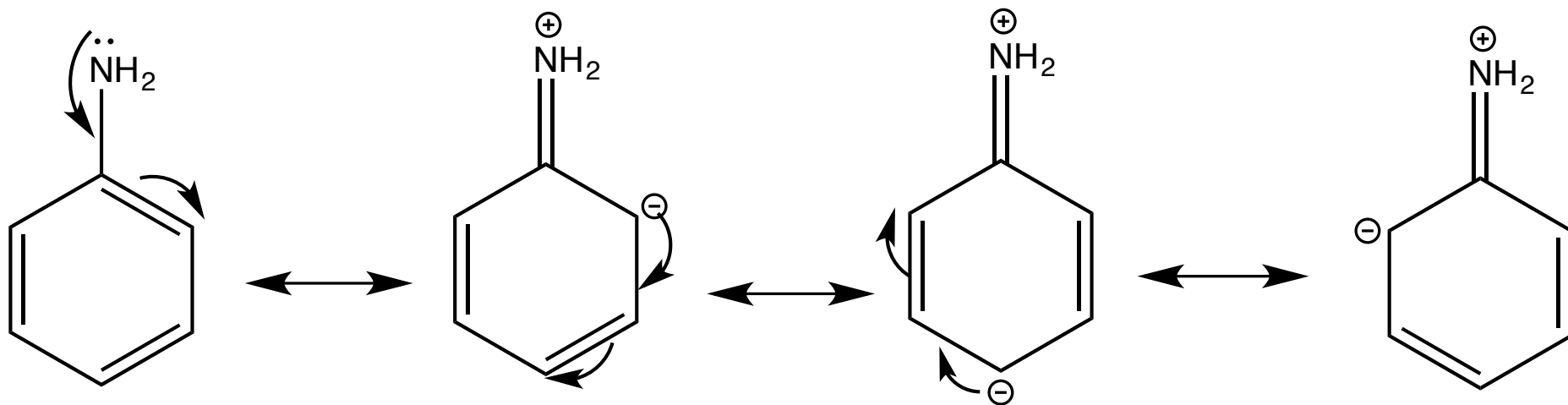
Mésomérie et acidité/basicité

- La mésomérie, comme les effets inductifs, ont un impact sur l'acidité des composés.
- Prenons le cas du phénol: il est plus acide que les alcools car sa base conjuguée est stabilisée par mésomérie.



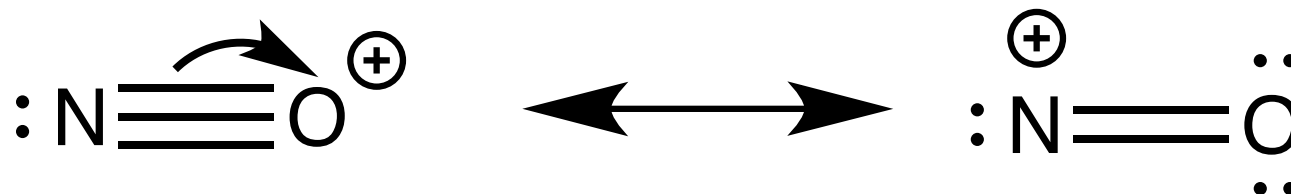
Mésomérie et acidité et basicité

- Dans le cas des bases, les amines conjuguées seront moins basiques que les amines classiques car le doublet de l'azote rentre en jeu dans la conjugaison et est moins disponible.



Règles générales d'écriture des formes mésomères

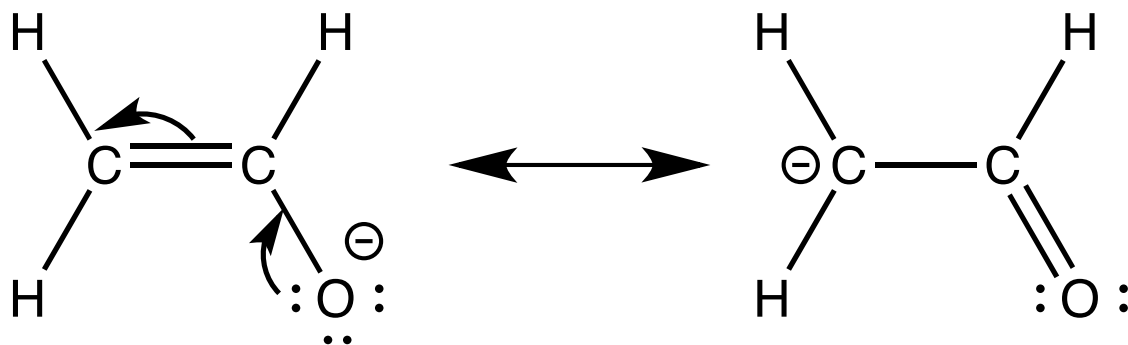
- Toutes les formes mésomères possibles ne sont pas équivalentes
- Règle 1: les formes mésomères qui respectent la règle de l'octet sont prioritaires



Structure de résonance la plus contributive car respecte la règle de l'octet

Règles générales d'écriture des formes mésomères

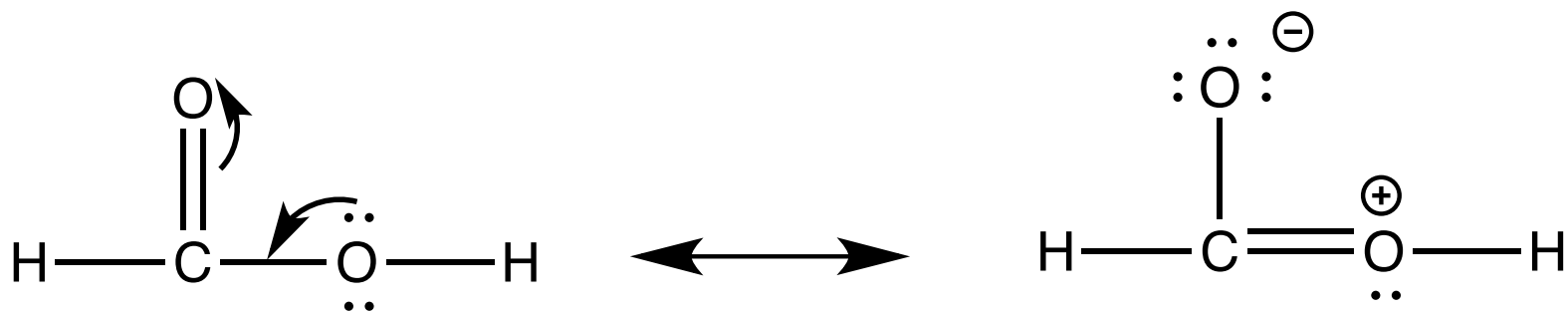
- Toutes les formes mésomères possibles ne sont pas équivalentes
- Règle 2: lorsque des charges apparaissent elles doivent être en accord avec l'électronégativité des atomes



Structure de résonance la plus contributive car l'oxygène, plus électronégatif, porte bien la charge -

Règles générales d'écriture des formes mésomères

- Toutes les formes mésomères possibles ne sont pas équivalentes
- Règle 3: une forme mésomère est d'autant plus représentative de la structure que la séparation des charges est minimale. Les structures neutres sont plus favorables que la structure avec dipôle



Structure de résonance la plus contributive car neutre

Chapitre 3

Les mécanismes réactionnels

Introduction

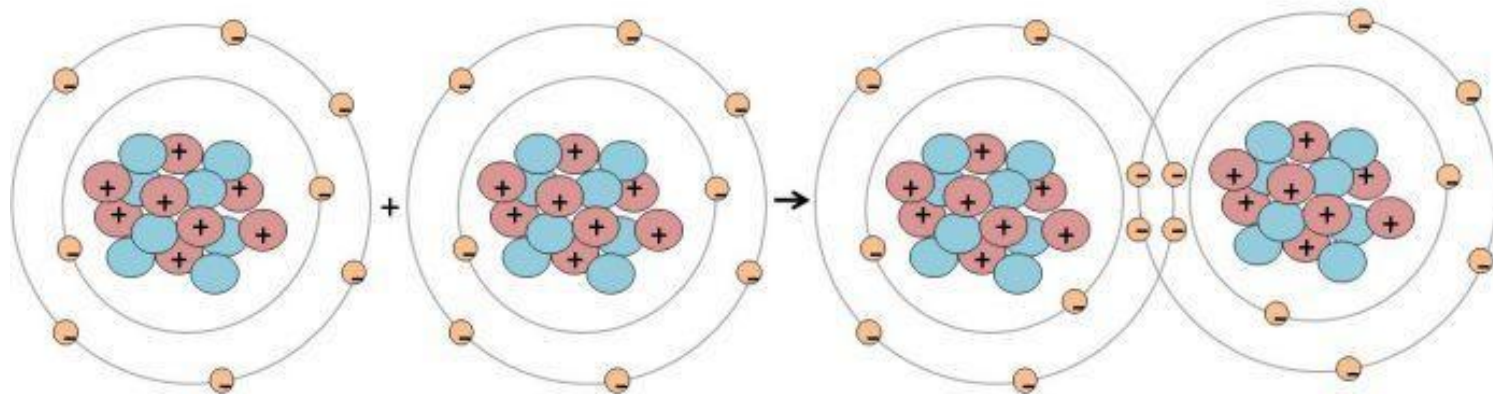
- La plupart des molécules sont en paix avec elles-mêmes. Les flacons d'acide sulfurique, d'hydroxyde de sodium, d'eau ou d'acétone peuvent être stockés en toute sécurité dans une armoire au laboratoire pendant des années sans aucun changement de la composition chimique des molécules qu'ils contiennent. Mais si on mélange ces composés, des réactions chimiques, parfois violentes se produiront. Ce chapitre est une introduction au comportement des molécules organiques : pourquoi certaines réagissent-elles et d'autres non et comment comprendre la réactivité en fonction des charges et du déplacement des électrons.

Introduction

- Un mécanisme a pour but de montrer comment se déroule vraisemblablement une réaction et ce, en faisant intervenir des flèches incurvées pour indiquer le mouvement des électrons. Dans ce chapitre, on se focalisera exclusivement sur les mécanismes des réactions ioniques qui constituent l'énorme majorité des réactions en chimie organique. Lors des réactions chimiques, des électrons se déplacent et tout mécanisme indique comment s'organise le flux des électrons. De ce fait, il est possible de rompre une liaison simple dans le contexte d'un mécanisme.

I- Nucléophiles et électrophiles

- Les molécules sont recouvertes d'une couche d'électrons. Il en résulte que la surface de chaque molécule est chargée négativement et que, globalement, les molécules se repoussent mutuellement. Les réactions ne peuvent se produire que si deux molécules ont suffisamment d'énergie pour surmonter cette répulsion superficielle.

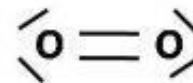


un atome d'oxygène + un atome d'oxygène →

une molécule de dioxygène



Représentation simplifiée d'une molécule de dioxygène avec ces électrons de valence



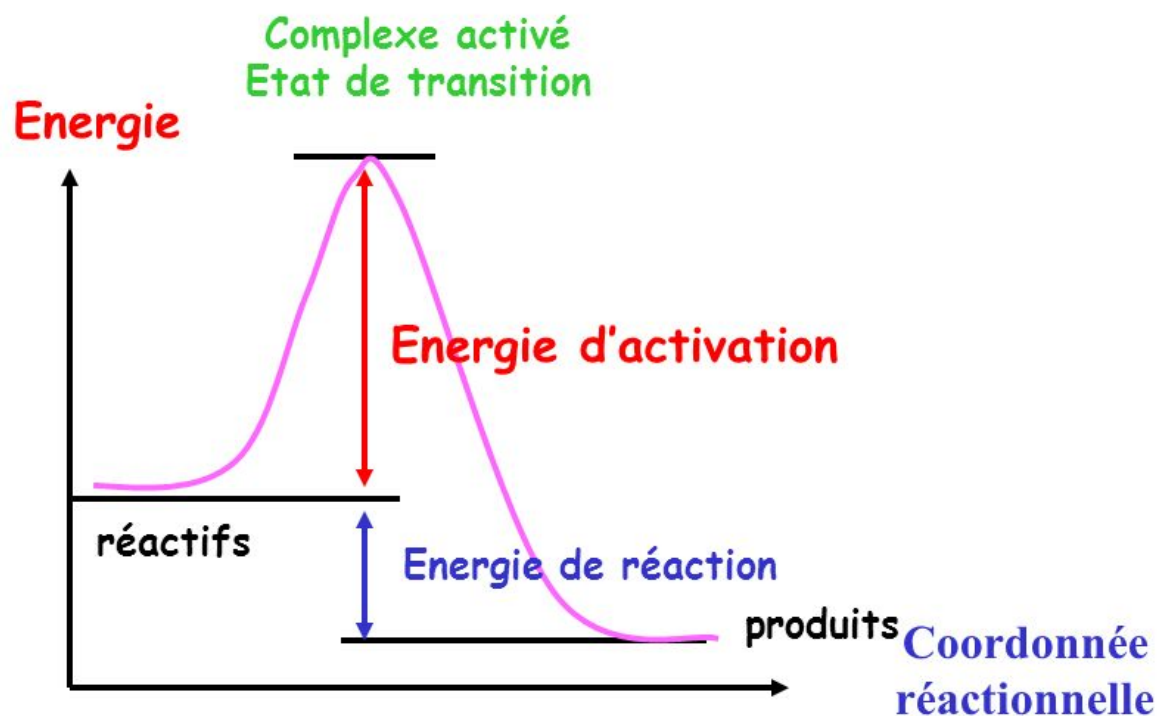
Représentation de Lewis de la molécule de dioxygène (doublets liants ou non-liants entre les électrons)

I- Nucléophiles et électrophiles

- Cette énergie minimum exigée pour une réaction (une barrière que les molécules doivent franchir pour pouvoir réagir) est appelée énergie d'activation.

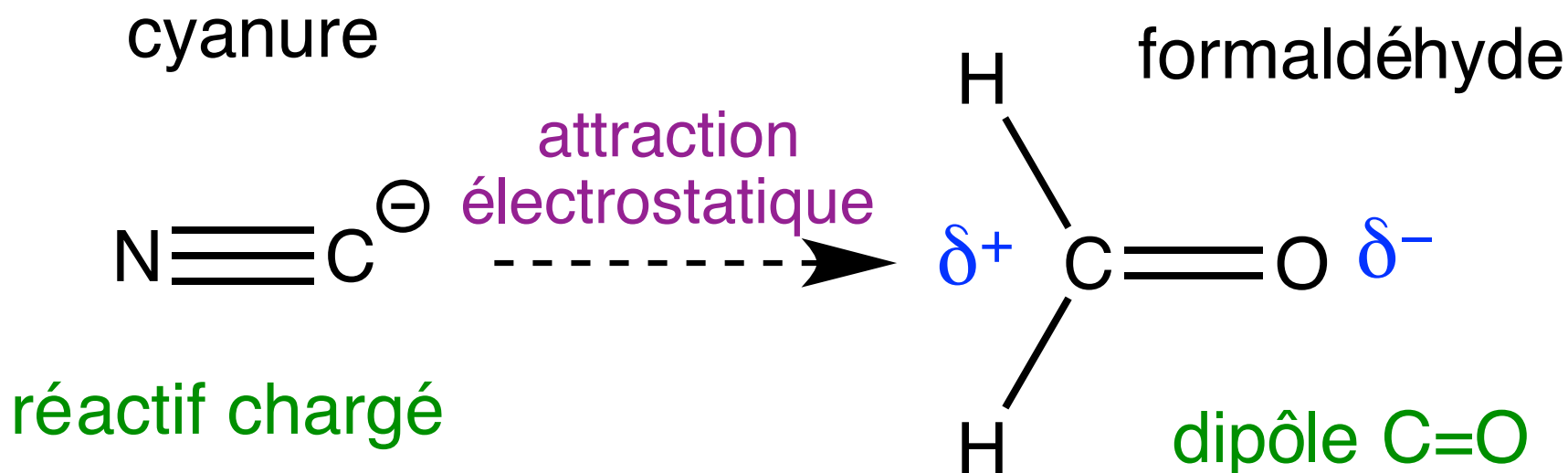
Une énergie d'activation élevée correspond à une réaction lente..

Une énergie d'activation faible correspond à une réaction rapide



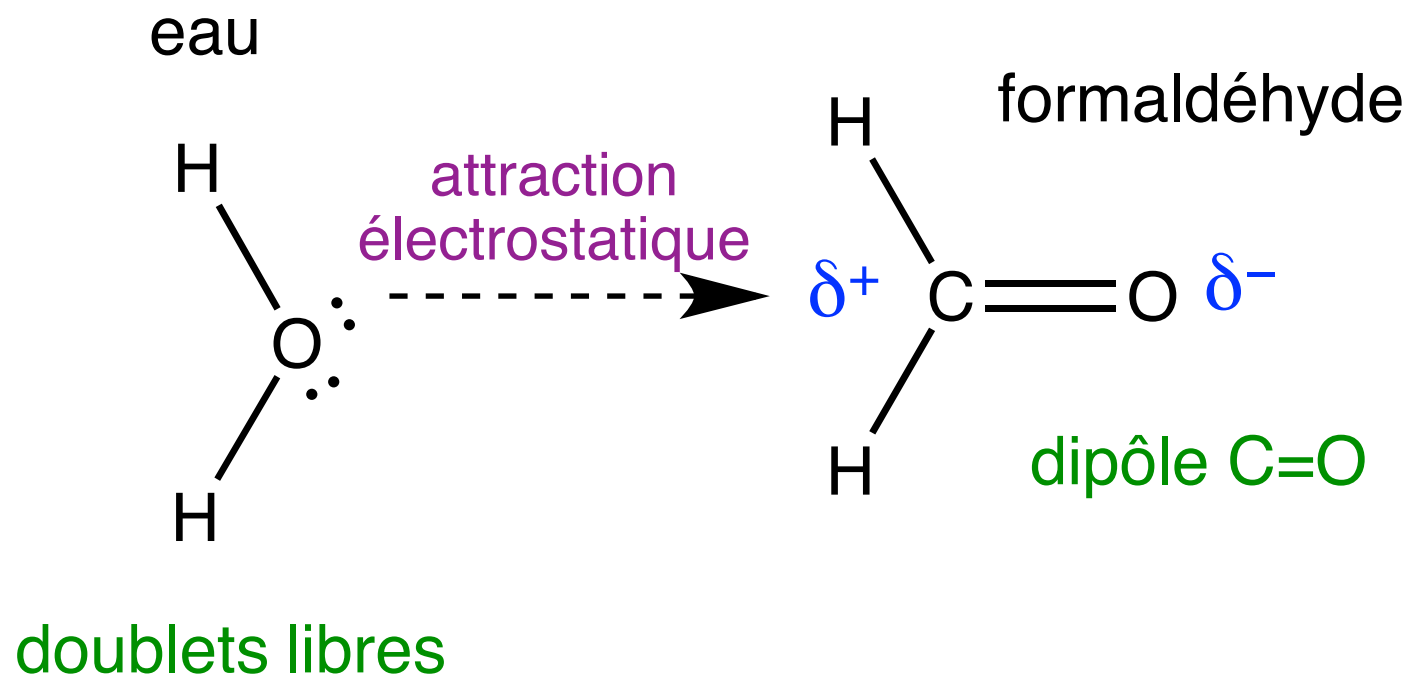
I- Nucléophiles et électrophiles

- Les réactions organiques peuvent avoir lieu lorsqu'il y a attraction entre un réactif chargé (anion ou cation) et un composé organique qui possèdent tous deux un dipôle.



I- Nucléophiles et électrophiles

- Les réactions organiques peuvent également avoir lieu lorsqu'il y a attraction entre deux réactifs non chargés.

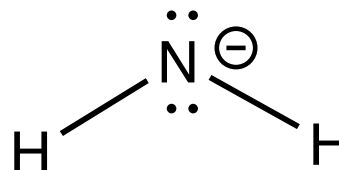
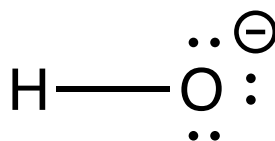
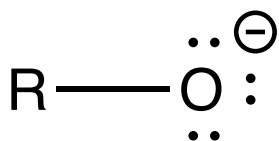
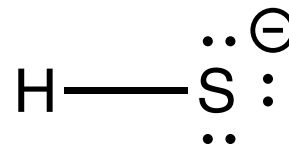
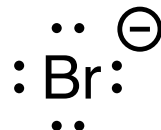
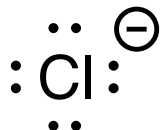
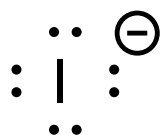


I- Nucléophiles et électrophiles

- Lorsque, à la suite de ces interactions, deux molécules se trouvent proches l'une de l'autre, une réaction peut se produire à condition que les électrons circulent d'une molécule à l'autre. C'est ce qu'on appelle le mécanisme de réaction. Dans la plupart des réactions organiques, les électrons partent d'une molécule et se déplacent vers une autre. Ainsi, les mécanismes que vous découvrirez comporteront une étape au cours de laquelle un nucléophile (molécule qui donne les nucléons) attaque un électrophile (qui aime les électrons), de sorte qu'il importe de bien comprendre ces termes.

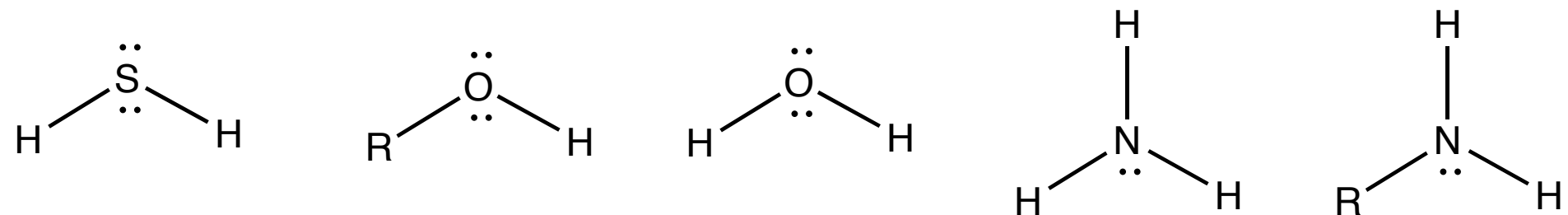
1- Nucléophiles

- Un nucléophile est un ion ou un composé qui est capable de céder une paire d'électrons.
- Les ions suivants peuvent tous agir comme nucléophiles car tous possèdent un atome qui est porteur d'une paire électronique libre



1- Nucléophiles

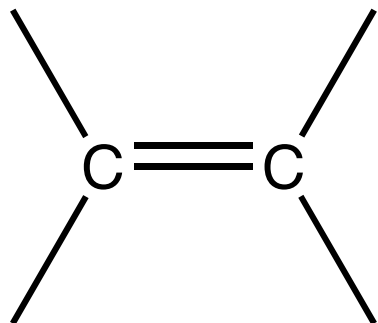
- Malgré l'absence de charge négative, chacun des composés suivants peut fonctionner en tant que nucléophile vu qu'ils possèdent un atome porteur d'une paire électronique.



- Dans chaque cas, l'atome qui porte la paire libre représente un centre nucléophile.

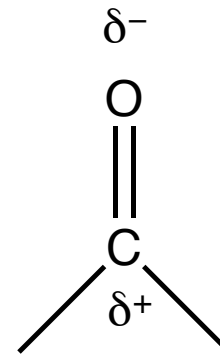
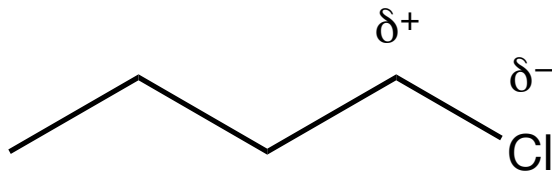
1- Nucléophiles

- Les liaisons pi peuvent également servir de centres nucléophiles puisque ces liaisons pi sont des régions de forte densité électronique:



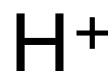
2- Électrophiles

- Les électrophiles sont des espèces neutres ou chargées positivement, qui sont pauvres en densité électronique, ce qui explique leur tendance à être attaqués par des nucléophiles.



2- Électrophiles

- L'électrophile le plus simple est la cation hydrogène H^+ . Sont électrophiles non seulement les espèces chargées positivement ou neutres ayant une orbitale vacante (ou acide de Lewis) mais aussi des espèces tels que les halogènes lors de leur coupure hétérolytique.



II- Mouvements électroniques dans les mécanismes

- Outre la représentation topologique des molécules mises en jeu dans la réaction, des flèches indiquent le mouvement (réel ou théorique) des électrons lors de la réaction.



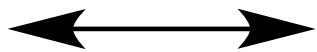
Une simple flèche indique le mouvement de **deux** électrons



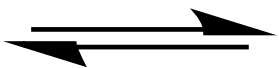
Une demi-flèche indique le mouvement d'**un seul** électron

II- Mouvements électroniques dans les mécanismes

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



est une flèche de mésomérie. Il ne s'agit pas d'une réaction chimique ni d'un équilibre.



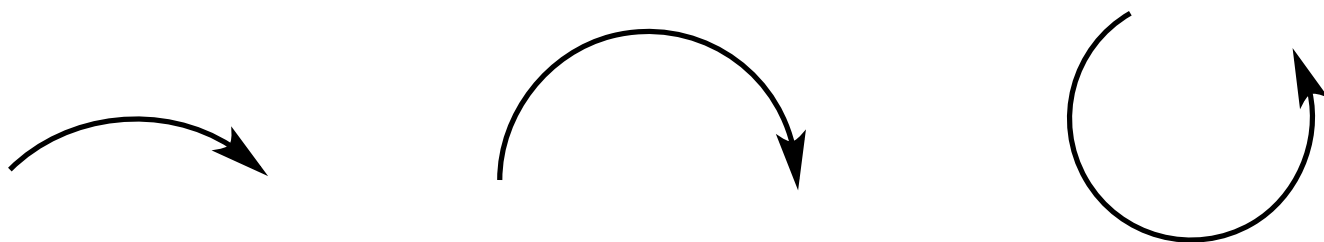
est une flèche représentant un équilibre entre les molécules à gauche et à droite de la flèche



représente une transformation chimique irréversible (contrairement à l'équilibre)

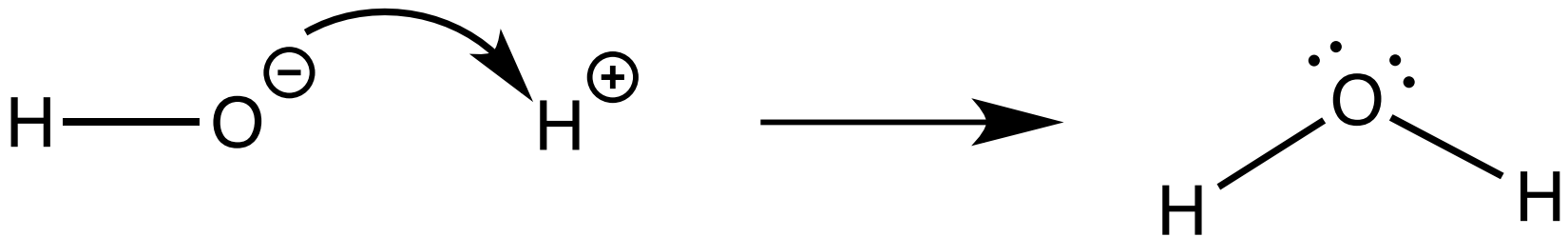
II- Mouvements électroniques dans les mécanismes

- Il existe plusieurs flèches courbes représentant le déplacement des électrons au cours d'une réaction. Ce simple dispositif de flèches courbes est l'un des outils les plus puissants qu'ont les chimistes pour expliquer simplement et précisément comment fonctionnent les réactions.



II- Mouvements électroniques dans les mécanismes

- Une flèche courbe représente le déplacement de doublet électronique depuis une orbitale pleine vers une orbitale vide. Dans le cas le plus simple, le résultat de ce déplacement est la formation d'une liaison entre un nucléophile et un électrophile.



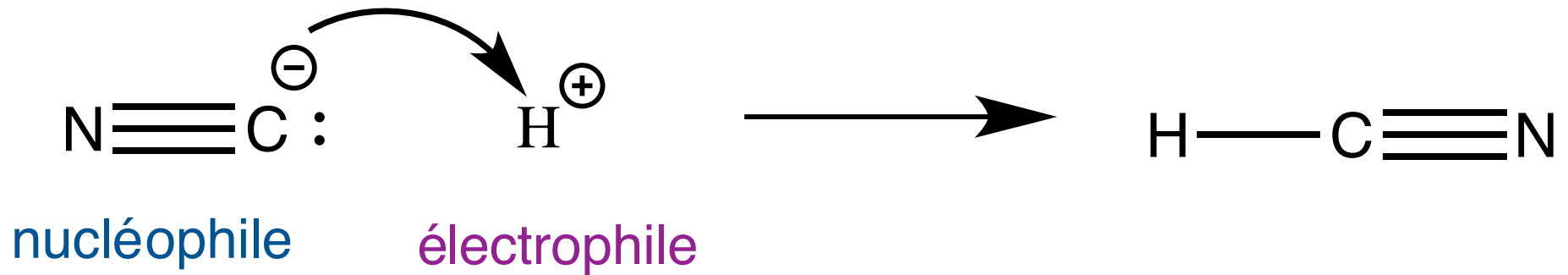
II- Mouvements électroniques dans les mécanismes

- Dans le cas des mécanismes ioniques, il existe des conventions permettant de représenter les mouvements électroniques à l'aide de flèches.

II- Mouvements électroniques dans les mécanismes

- **Attaque nucléophile**

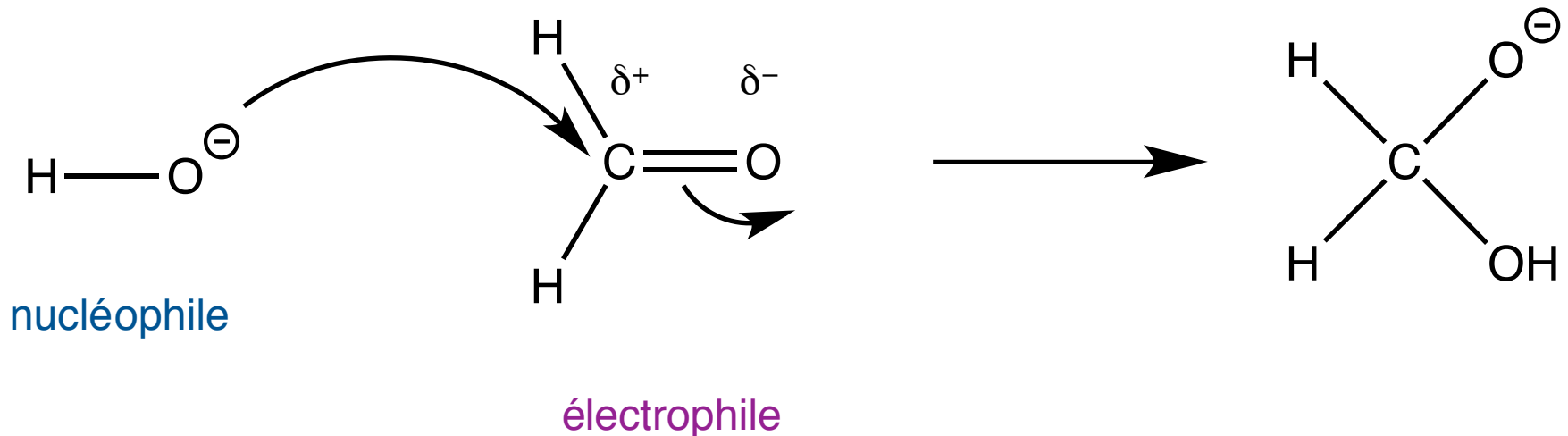
- Un nucléophile attaque un site électrophile



II- Mouvements électroniques dans les mécanismes

- **Attaque nucléophile**

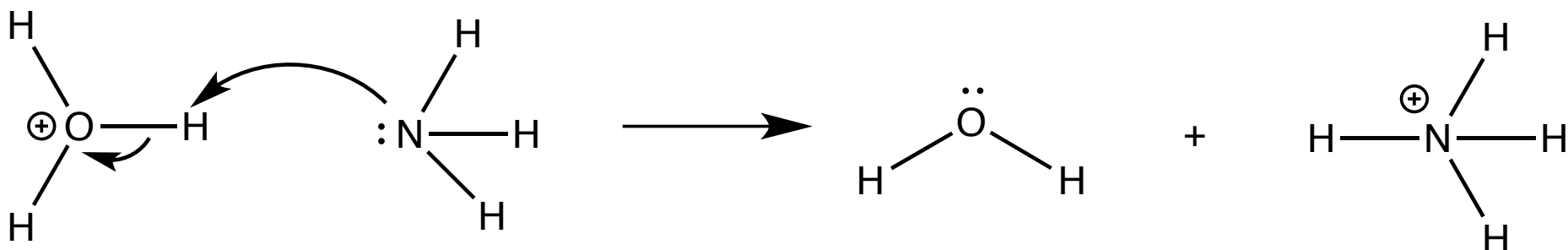
- Parfois, vous rencontrerez des attaques nucléophiles impliquant plus d'une flèche incurvée (notamment lorsqu'une liaison pi est attaquée) comme par exemple :



II- Mouvements électroniques

- Transfert de proton

- Une base peut arracher un proton

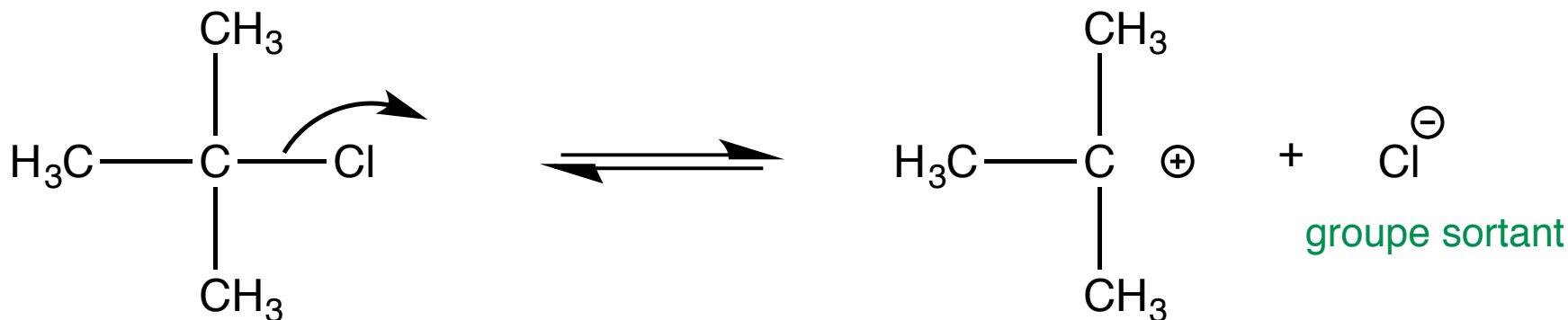


- L'une montre la base qui attaque le proton, tandis que l'autre indique la conversion de l'acide en sa base conjuguée.
- La charge ne peut être ni créée ni détruite. Si les matériaux de départ n'ont pas de charge globale, les produits ne doivent pas en avoir. Si les matériaux de départ sont chargés, les produits doivent avoir, globalement, la même charge.

II- Mouvements électroniques dans les mécanismes

- **Perte d'un groupe partant**

- Dans l'exemple suivant, un ion chlorure joue le rôle de groupe partant:

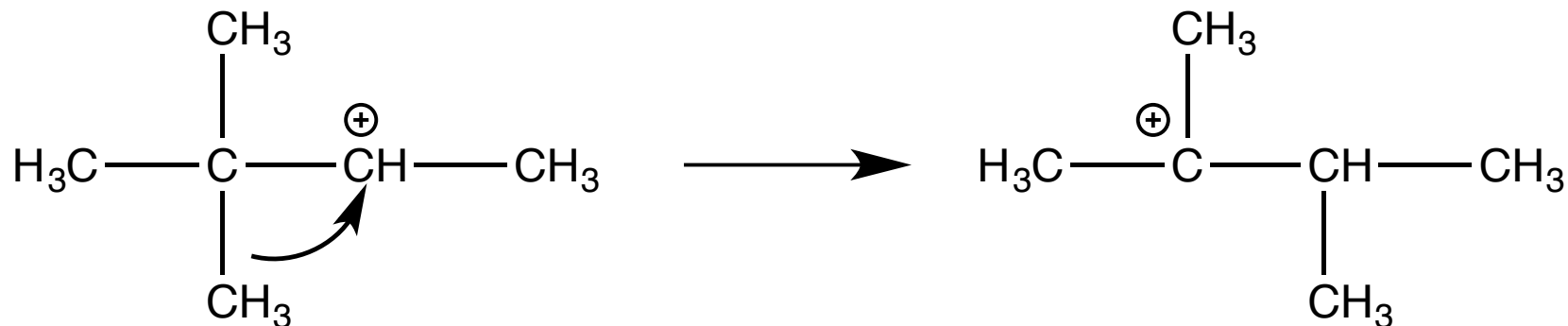


- Un bon groupe partant est une base faible. L'iodure par exemple est une base faible donc un excellent groupe partant. En revanche, l'hydroxyde est une base forte donc un mauvais groupe partant.

II- Mouvements électroniques dans les mécanismes

- Réarrangement

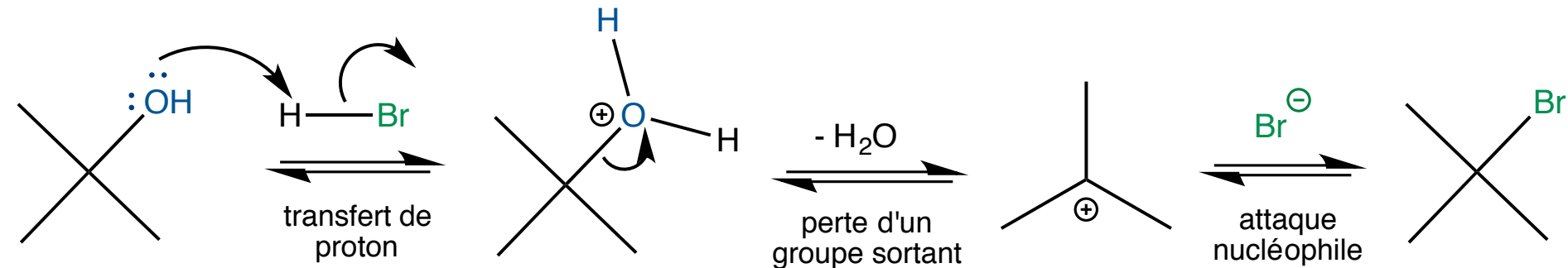
- Il existe plusieurs types de réarrangement mais nous n'aborderons que le cas des réarrangement de carbocations:



- Un réarrangement de carbocation est caractérisé par un changement de localisation d'un centre déficient en électron C⁺

II- Mouvements électroniques dans les mécanismes

- La plupart des mécanismes réactionnels fait intervenir des séquences particulières de modalités impliquant des flèches:

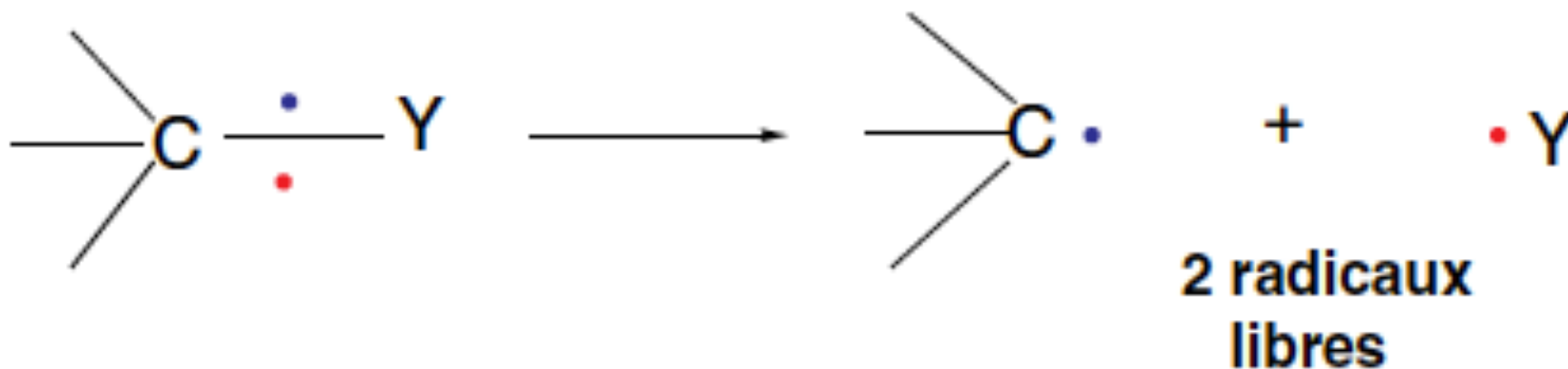


III- Les intermédiaires réactionnels

- La rupture d'une liaison covalente entre un carbone et tout autre élément y compris un autre atome de carbone, peut s'effectuer de manière homolytique ou hétérolytique.
- Lorsque la rupture est homolytique, chaque atome participant à la liaison reprend l'électron qu'il avait mis en commun en formant la liaison de covalence : il en résulte deux entités réactives non chargées appelées radicaux libres.

III- Les intermédiaires réactionnels

rupture homolytique de la liaison C-Y:

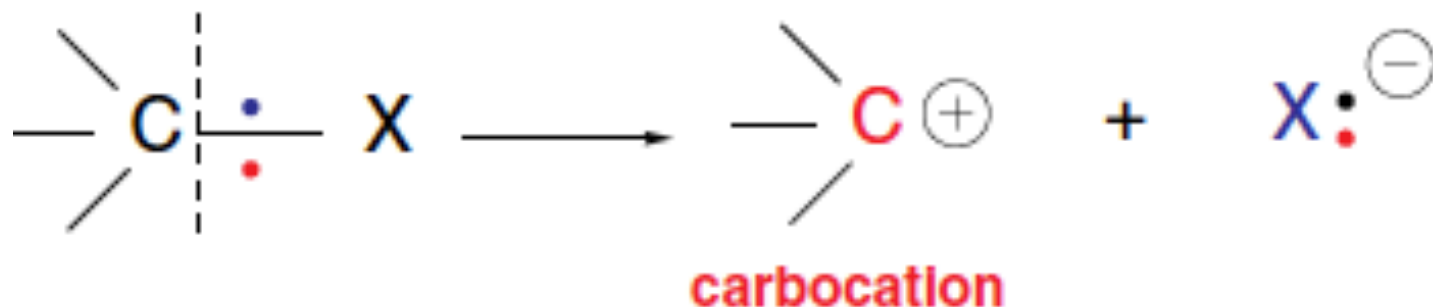
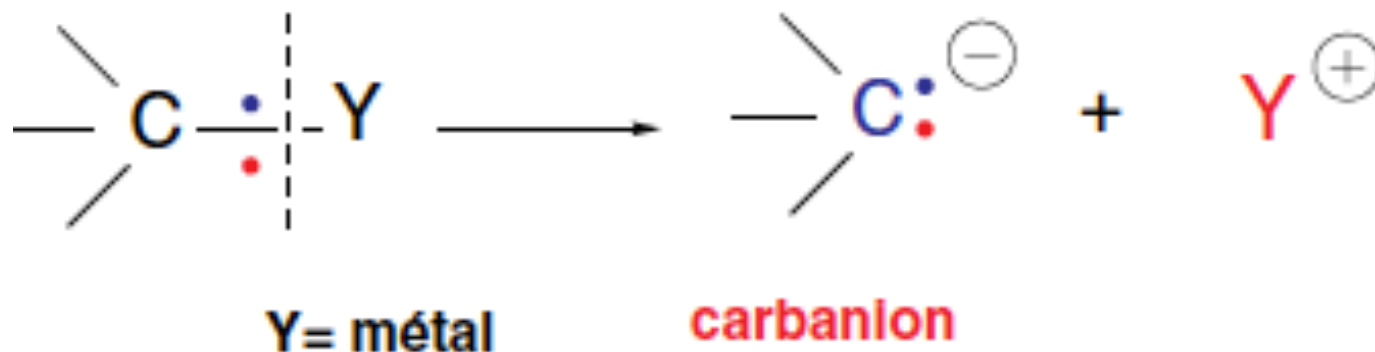


III- Les intermédiaires réactionnels

- Lors de la rupture hétérolytique d'une liaison, l'atome le plus électronégatif emporte avec lui le doublet de liaison, il acquiert ainsi une charge négative, et l'autre, une charge positive. Les entités carbonées chargées ainsi formées sont respectivement un carbanion ou un carbocation selon que l'atome de carbone est chargé négativement ou positivement. Elles sont accompagnées de contre-ions Y^+ (souvent des cations métalliques) ou X^- (des anions).

III- Les intermédiaires réactionnels

Ruptures hétérolytiques des liaisons:



X= halogène

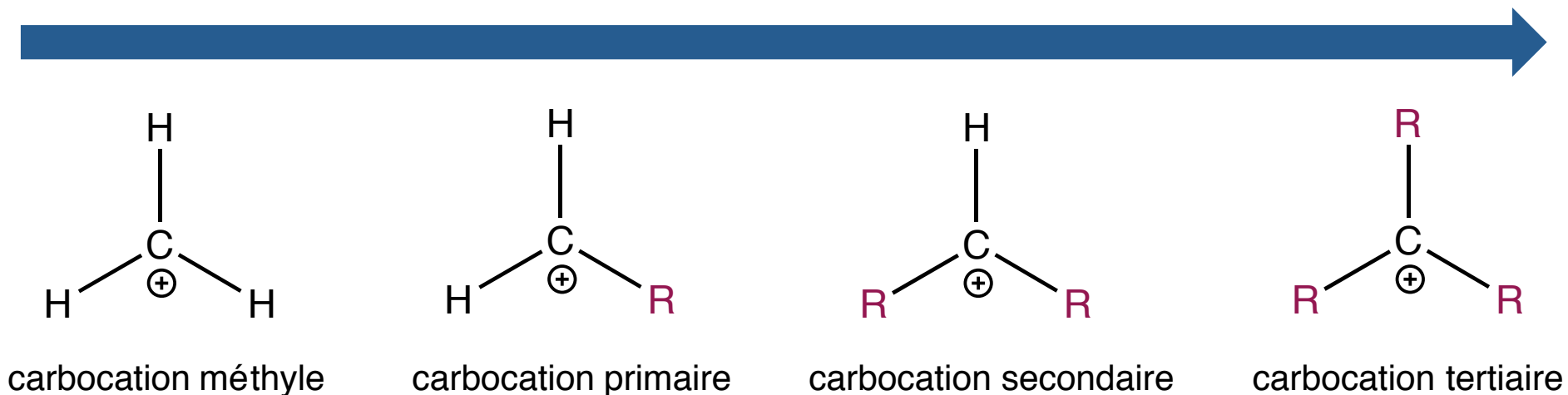
ou groupe partant (par exemple $\text{O-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_5$)

1- Les carbocations

- Les carbocations sont des intermédiaires à courte durée de vie.
- Ce sont des groupes organiques dont l'un des atomes de carbone porte une charge positive : elle résulte de la perte d'un électron lors de la rupture hétérolytique d'une liaison avec un groupe partant.
- Ce sont des réactifs électrophiles.

1- Les carbocations

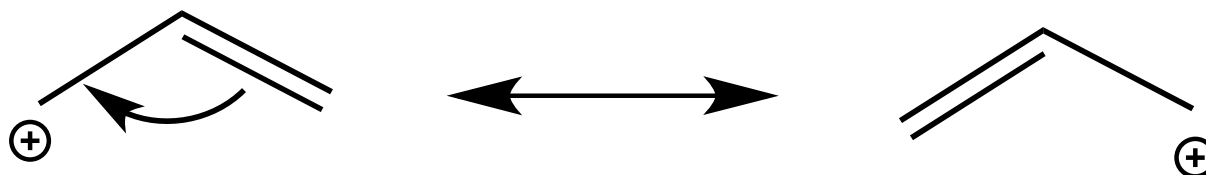
Stabilité



- La stabilité des carbocations est fonction des effets inductifs et mésomères des substituants liés au carbone chargé et aux possibilités d'hyperconjugaison (notion qui ne sera pas détaillé dans ce cours).

1- Les carbocations

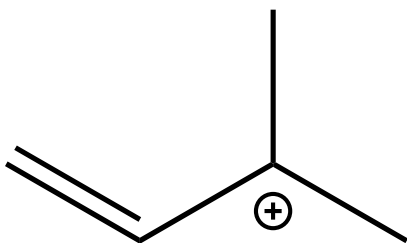
- Certains carbocations peuvent également être stabilisés par résonance:



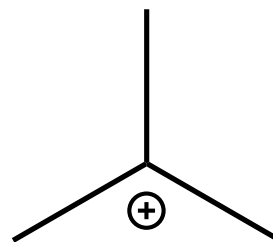
- Dans ce cas présent qu'on appelle carbocation allylique, la charge positive est stabilisée parce qu'elle se répartit entre deux endroits plutôt que de rester sur un seul atome.

1- Les carbocations

- Un carbocation allylique tertiaire est plus stable qu'un carbocation tertiaire ordinaire:

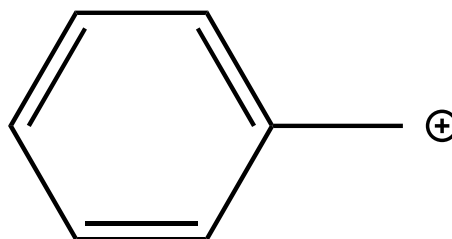


carbocation allylique tertiaire



carbocation tertiaire ordinaire

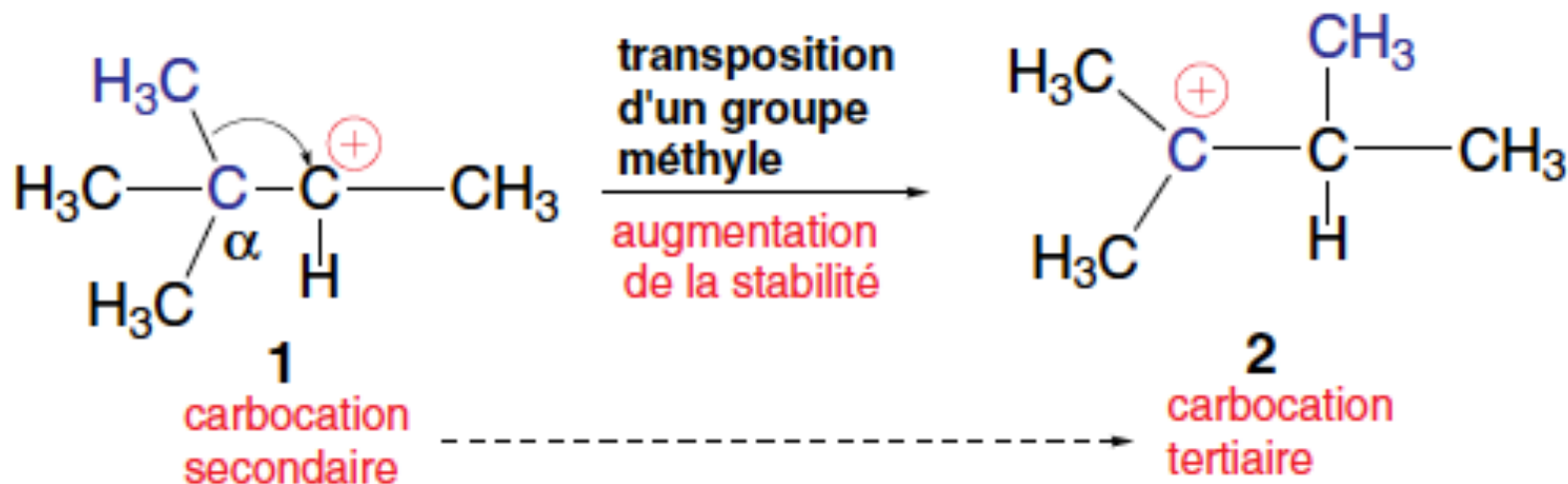
- Les carbocations sont fortement stabilisés lorsque la charge positive est en position benzylique



1- Les carbocations

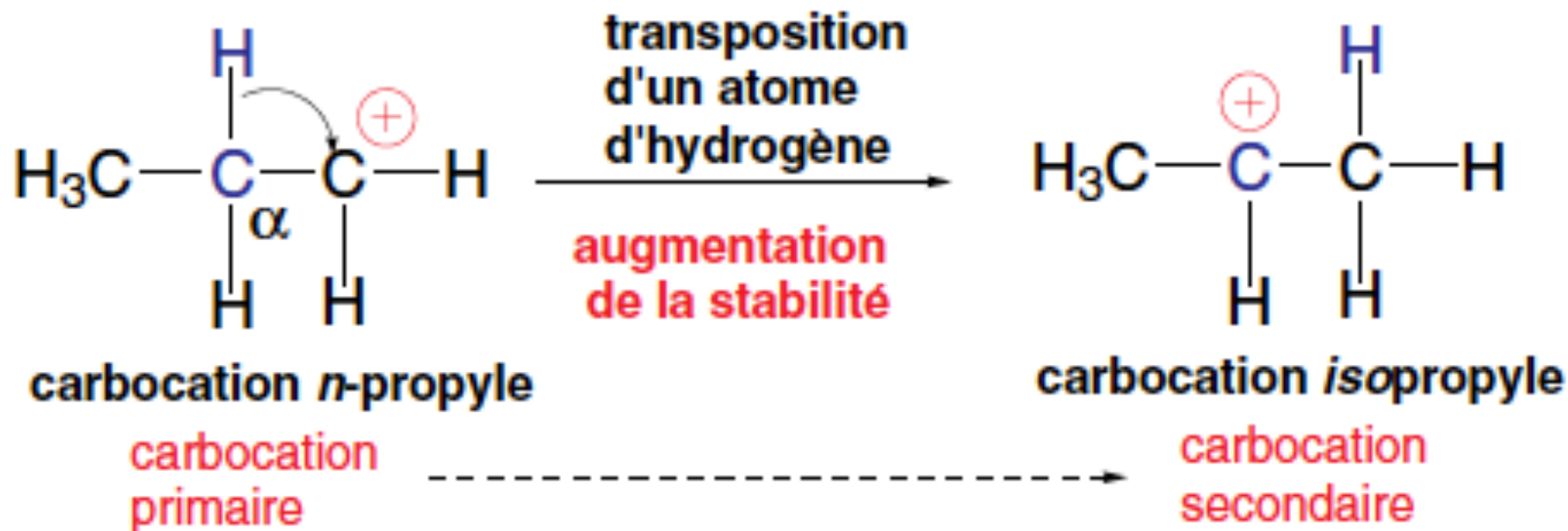
- Dans certains cas, un carbocation se réarrangera si cela lui permet de devenir plus stable.
- Par exemple, un carbocation secondaire se réarrangera s'il a la possibilité de se transformer en carbocation tertiaire plus stable.
- Les carbocations peuvent se réarranger selon diverses modalités, les deux plus fréquentes étant par migration d'un substituant méthyle ou par migration d'hydrure.

1- Les carbocations



- Le groupe méthyle migre en emportant les deux électrons de la liaison qui le liait à la chaîne principale

1- Les carbocations



- La migration d'hydrure ressemble à la migration du groupement méthyle.

2- Les carbanions

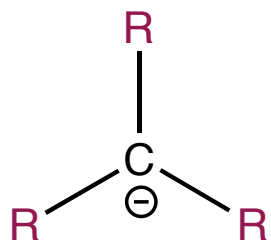
- Les carbanions sont des intermédiaires à courte durée de vie.
- Ce sont des groupes organiques dont l'un des atomes de carbone porte une charge négative.
- Ce carbone possède alors un doublet d'électrons constitué d'un électron du carbone et d'un électron qui résulte de la rupture hétérolytique d'une liaison C-Y où Y représente, le plus souvent, un hydrogène ou un métal alcalin.
- Ce sont des réactifs nucléophiles.

2- Les carbanions

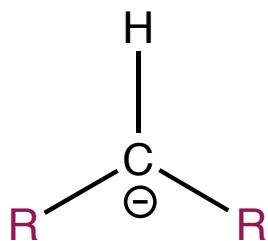
- Les carbanions sont des intermédiaires à courte durée de vie.
- Ce sont des groupes organiques dont l'un des atomes de carbone porte une charge négative.
- Ce carbone possède alors un doublet d'électrons constitué d'un électron du carbone et d'un électron qui résulte de la rupture hétérolytique d'une liaison C-Y où Y représente, le plus souvent, un hydrogène ou un métal alcalin.
- Ce sont des réactifs nucléophiles.

2- Les carbanions

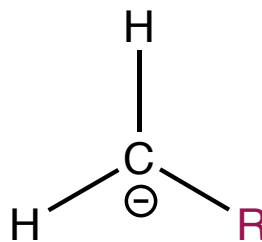
Stabilité



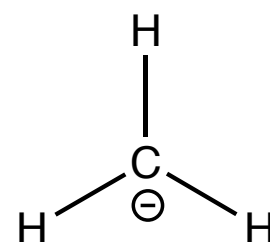
carbanion tertiaire



carbanion secondaire



carbanion primaire



carbanion méthyle

- La stabilité des carbanions est l'inverse de celle des carbocations.

Chapitre 4

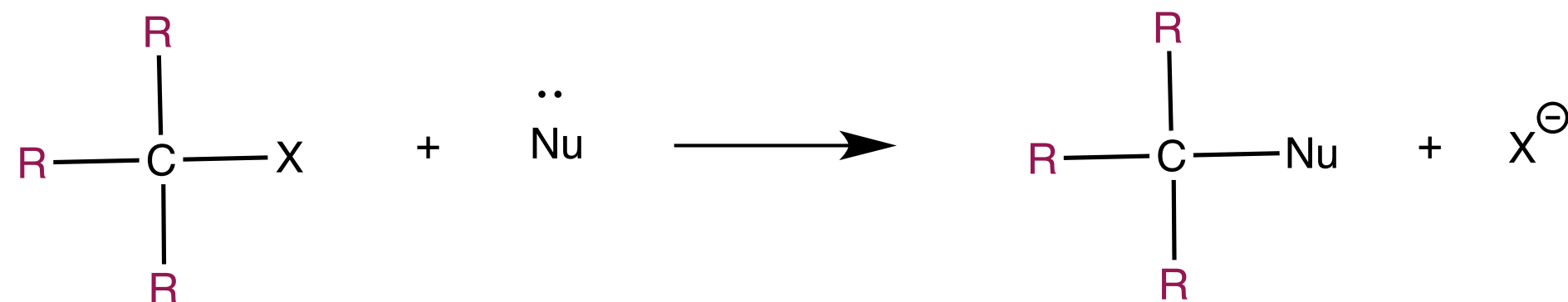
Les principales réactions en chimie organique

I- Substitution nucléophile

- La grande majorité des réactions que nous rencontrerons impliquent des **nucléophiles** et des **électrophiles**. Comme nous l'avons vu, un nucléophile possède une région où la densité électronique est élevée (une paire libre ou une liaison π) tandis qu'un électrophile possède une région de faible densité électronique. Dès lors, **une réaction peut se produire lorsqu'un nucléophile rencontre un électrophile.**

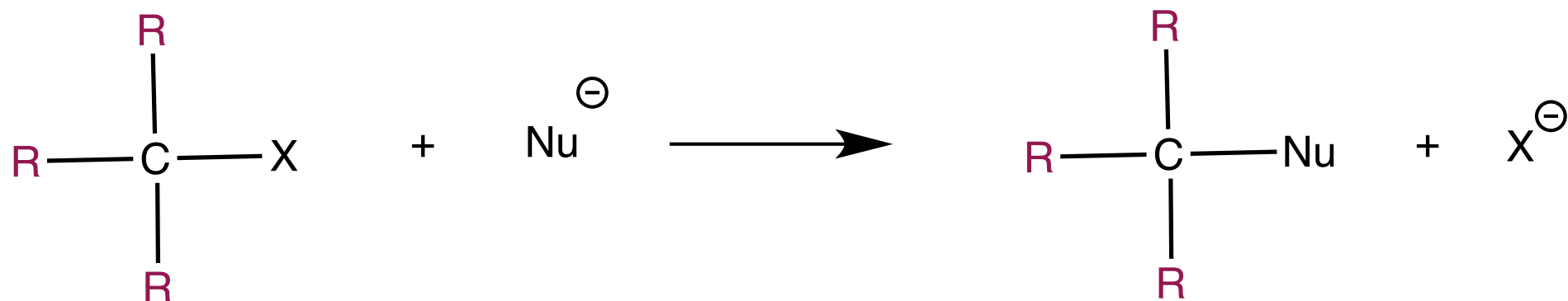
I- Substitution nucléophile

- Dans les réactions de substitutions nucléophiles, un réactif nucléophile ayant au moins **un doublet d'électrons libre, neutre, Nu**, ou portant une charge négative, Nu^- , attaque un carbone lié à un groupe partant ou sortant (nucléofuge) X. Le doublet d'électrons du réactif nucléophile crée la liaison avec le carbone tandis que le groupe partant (sortant ou nucléofuge) entraîne avec lui le doublet qui le liait au carbone.



I- Substitution nucléophile

- Dans les réactions de substitutions nucléophiles, un réactif nucléophile ayant au moins un doublet d'électrons libre, neutre, Nu, ou portant une **charge négative, Nu⁻**, attaque un carbone lié à un groupe partant ou sortant (nucléofuge) X. Le doublet d'électrons du réactif nucléophile crée la liaison avec le carbone tandis que le groupe partant (sortant ou nucléofuge) entraîne avec lui le doublet qui le liait au carbone.

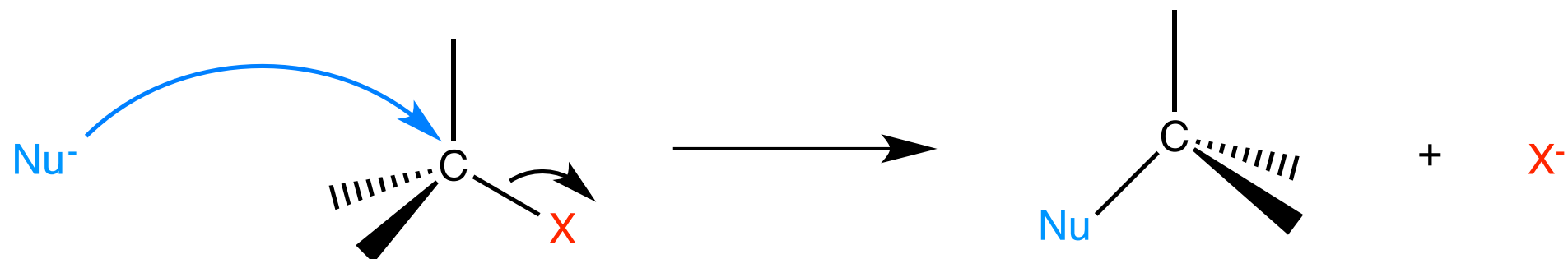


I- Substitution nucléophile

- Il existe deux mécanismes possibles de substitution nucléophile :
 - les substitutions nucléophiles d'ordre 2 S_N2
 - les substitutions nucléophiles d'ordre 1 S_N1

1- Substitutions nucléophile d'ordre 2 S_N2

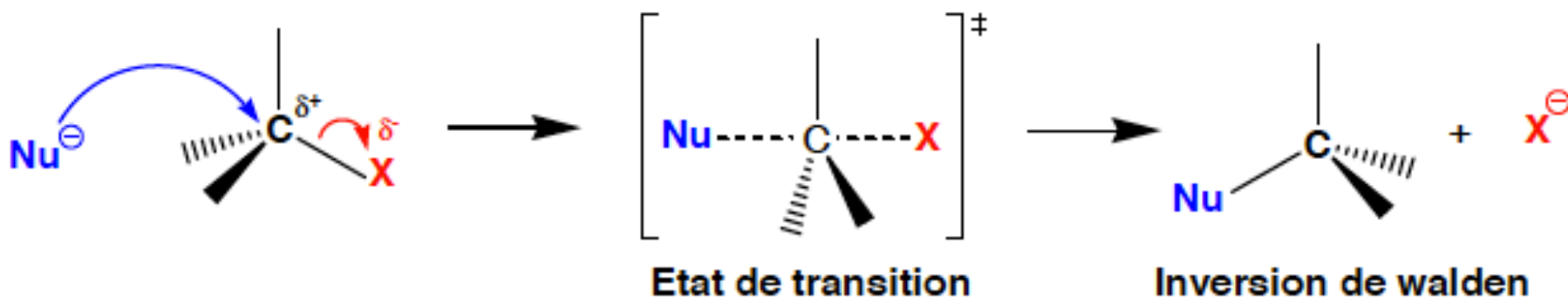
- Le mécanisme de la réaction de substitution nucléophile bimoléculaire d'ordre 2 est le suivant :



- La rencontre du substrat et du réactif se fait simultanément selon un mécanisme concerté : le nucléophile s'approche du carbone par le côté opposé au nucléofuge (attaque dorsale).

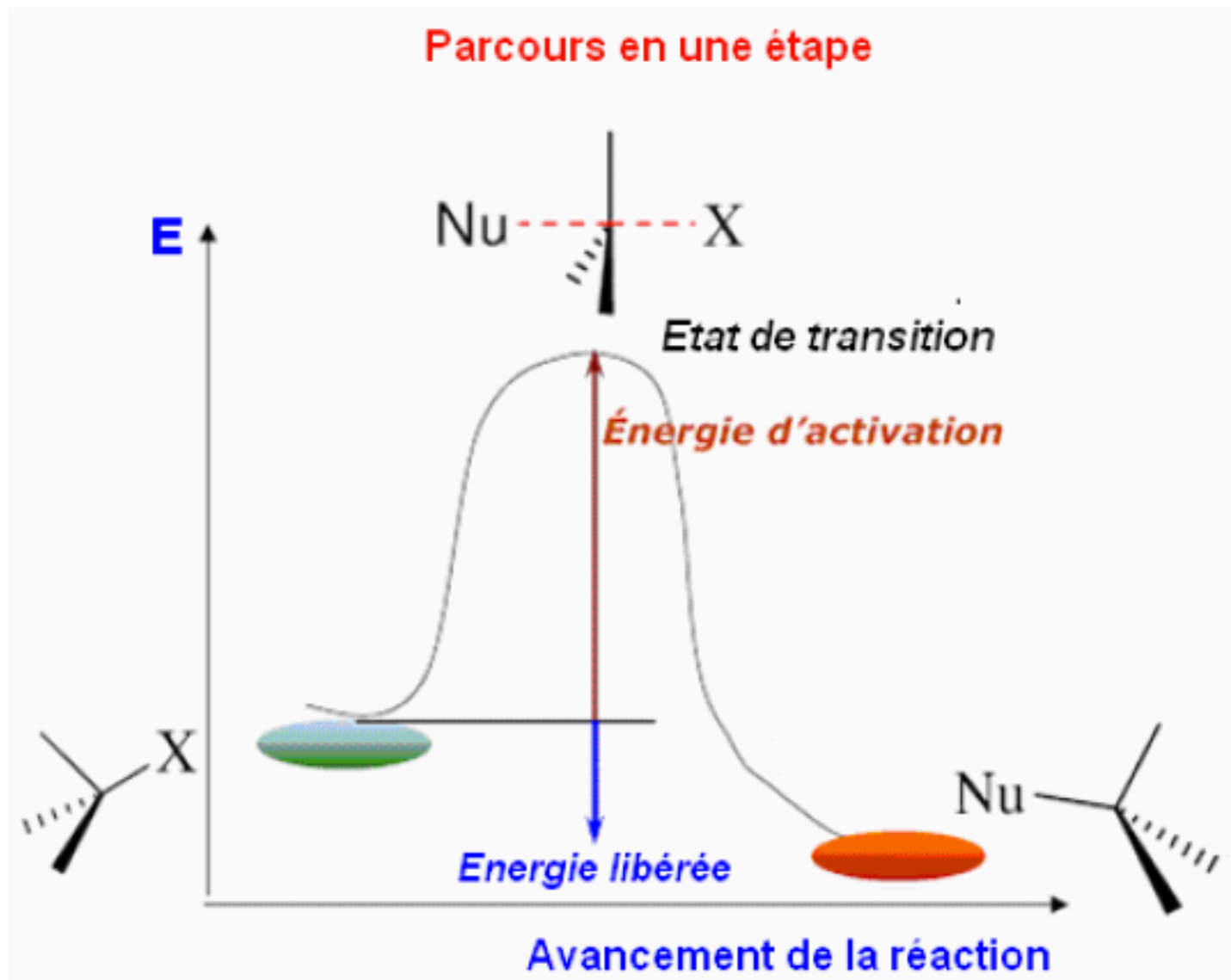
1- Substitutions nucléophile d'ordre 2 S_N2

- L'état de transition présente un carbone penta-coordiné (très instable), où la liaison C—X commence à se rompre alors que la liaison Nu—C commence à se former. Les trois autres liaisons sont coplanaires.



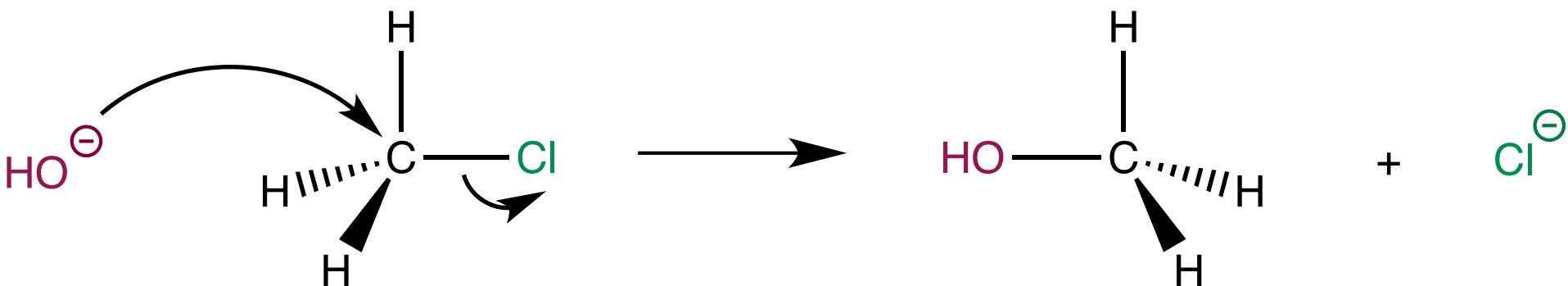
- Si le carbone est asymétrique, la réaction conduit à une inversion de configuration (inversion de Walden). On obtient un seul énantiomère. La réaction est dite stéréospécifique.

1- Substitutions nucléophile d'ordre 2 S_N2



1- Substitutions nucléophile d'ordre 2 S_N2

- Exemple



- Un mécanisme S_N2 fait intervenir deux flèches incurvées : l'une partant d'une paire libre du nucléophile et caractérisant la formation d'une liaison entre le nucléophile et un carbone, et l'autre partant de la liaison entre cet atome de carbone et le groupe partant de manière à faire apparaître une paire libre sur le groupe partant.

1- Substitutions nucléophile d'ordre 2 S_N2

- Ce mécanisme ne contient qu'une seule étape et, lors de celle-ci, deux entités chimiques doivent se rencontrer : le nucléophile et l'électrophile. La vitesse de la réaction devra dépendre à la fois de la quantité d'électrophile et de nucléophile présent. La vitesse de cette réaction dépendra donc de la concentration des deux entités.

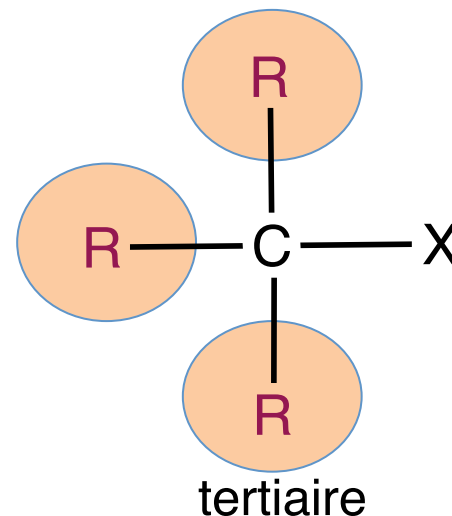
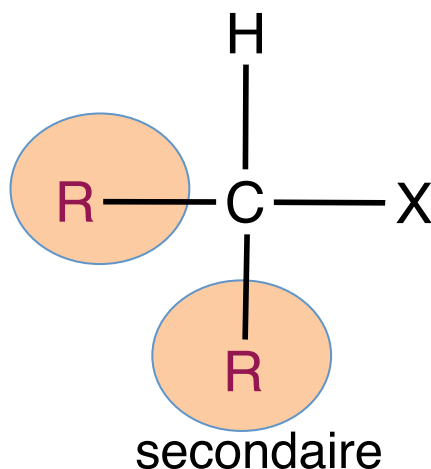
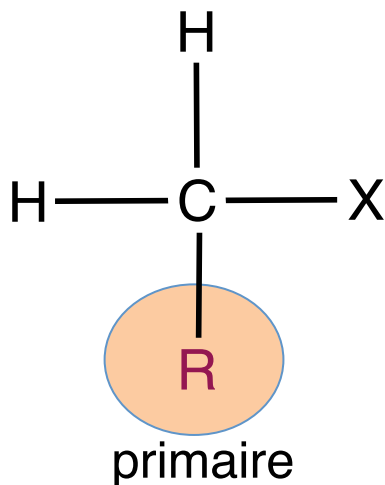
$$v = k [RX][Nu^-]$$

1- Substitutions nucléophile d'ordre 2 S_N2

- Plusieurs facteurs influencent la réactions S_N2

- **L'électrophile**

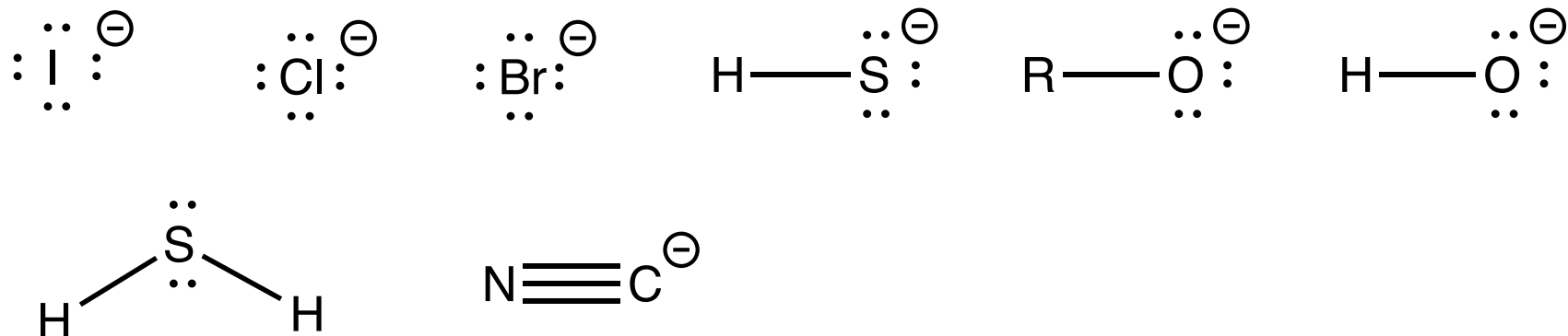
- Lors des réactions S_N2 , les groupes alkyles créent de l'encombrement stérique au niveau du carbone électrophile que le nucléophile devra attaquer.



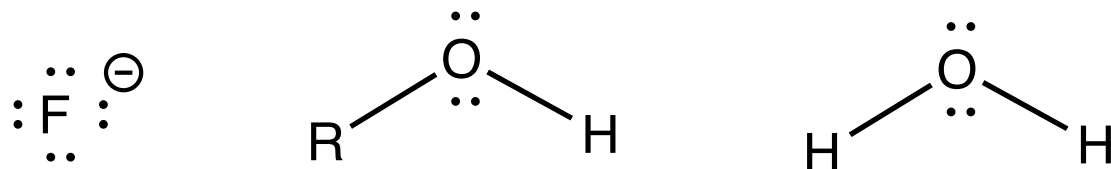
1- Substitutions nucléophile d'ordre 2 S_N2

- Le nucléophile

- Nucléophiles forts



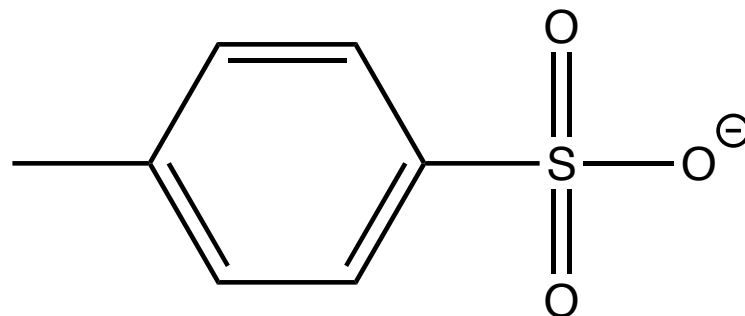
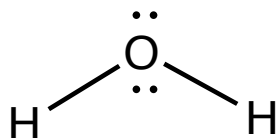
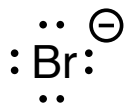
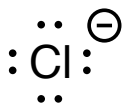
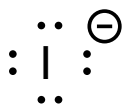
- Nucléophiles faibles



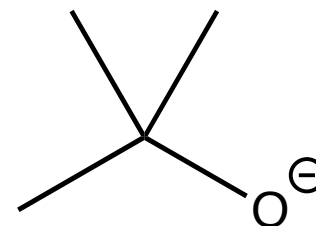
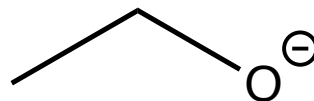
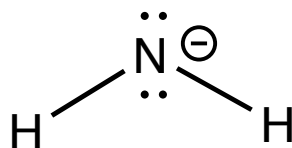
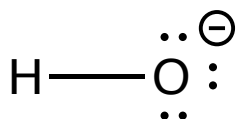
1- Substitutions nucléophile d'ordre 2 S_N2

- Le groupe partant

- Bons groupes sortants

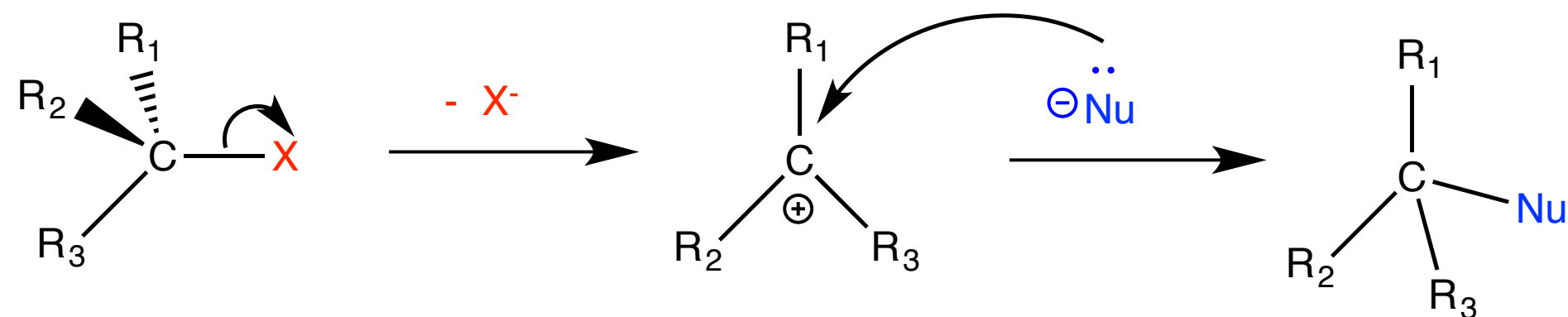


- Mauvais groupes sortants



2- Substitutions nucléophile d'ordre 1 S_N1

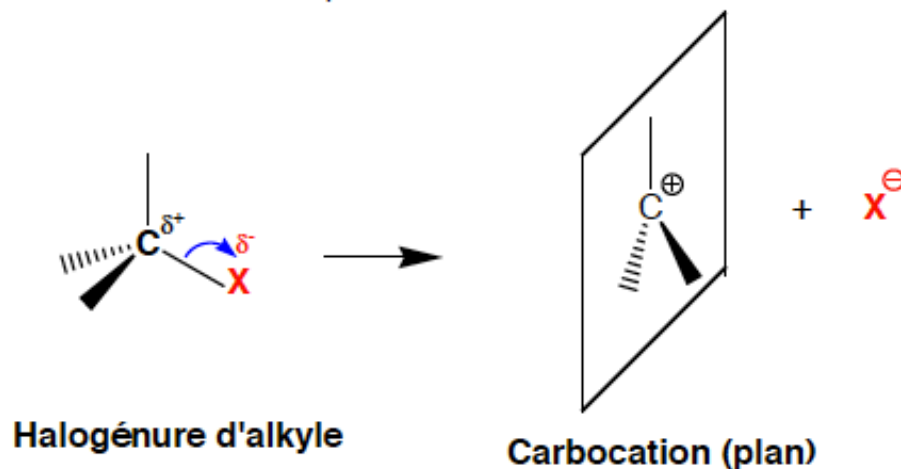
- Le mécanisme de la réaction de substitution nucléophile monomoléculaire d'ordre 1 est le suivant :



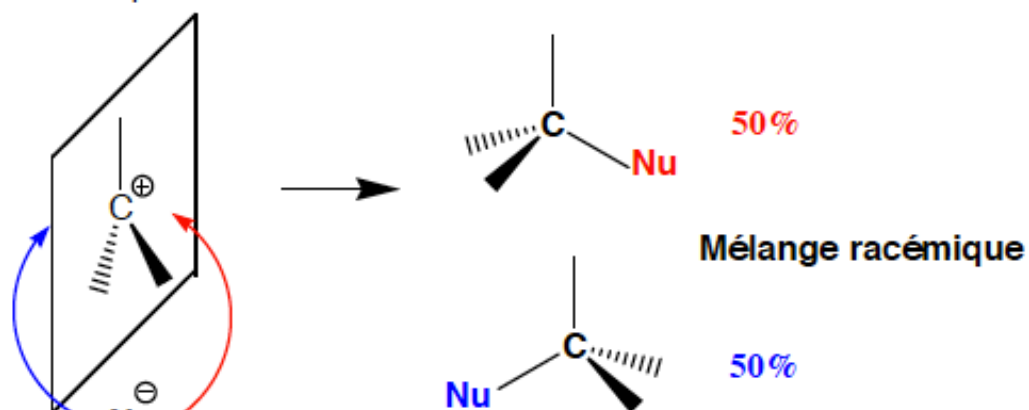
- Cette réaction se déroule en deux étapes. La première étape implique le départ du groupe partant de lui-même, sans aucune aide apportée par le nucléophile. Ceci engendre la formation d'un carbocation, lequel sera ensuite attaqué par le nucléophile lors de la deuxième étape.

2- Substitutions nucléophile d'ordre 1 S_N1

1^{ère} étape (lente et limitante par sa vitesse) : départ du nucléofuge et formation d'un carbocation plan



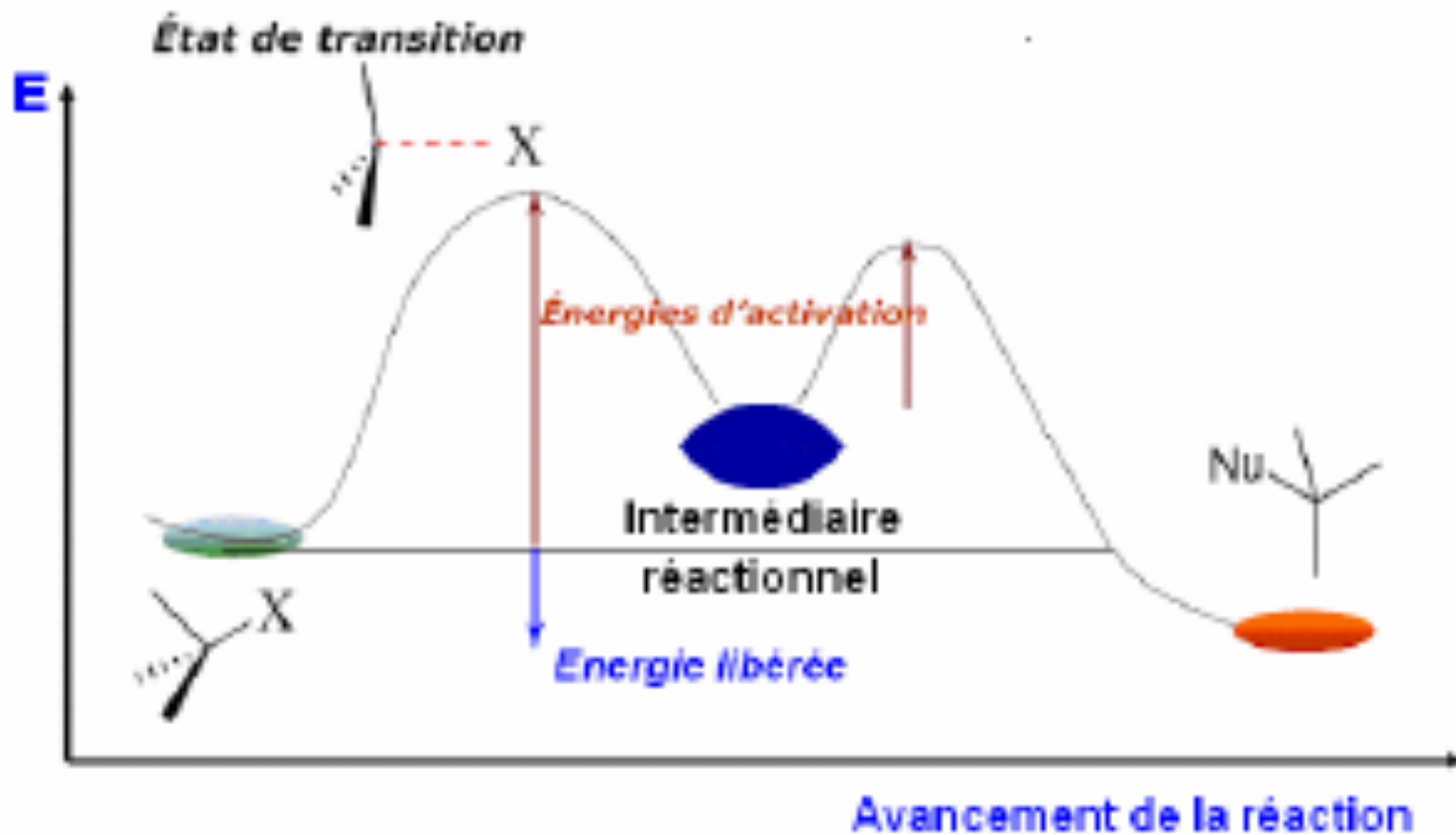
2^{ème} étape (rapide) : attaque du réactif nucléophile sur le carbocation, des deux côtés du plan



Parcours en deux étapes

2- Substitutions nucléophile d'ordre 1 S_N1

Parcours en deux étapes



2- Substitutions nucléophile d'ordre 1 S_N1

- Dans un mécanisme S_N1, c'est la première étape, la perte du groupe partant, qui détermine la vitesse de la réaction.
- Cette étape ne fait aucunement intervenir le nucléophile, elle n'implique qu'une seule entité chimique (l'électrophile).

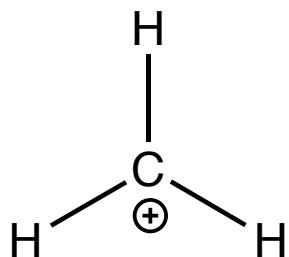
$$v = k [RX]$$

- Plusieurs facteurs influencent le mécanisme de la S_N1 :
-

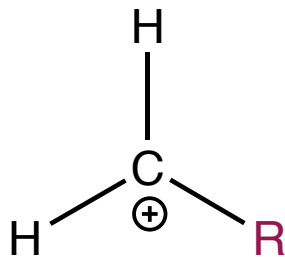
2- Substitutions nucléophile d'ordre 1 S_N1

- L'électrophile

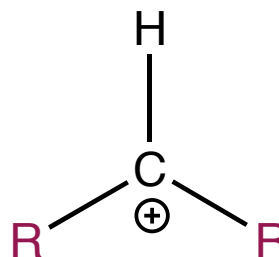
Stabilité



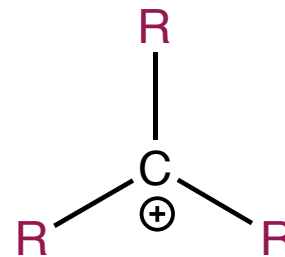
carbocation méthyle



carbocation primaire



carbocation secondaire



carbocation tertiaire

- Ainsi, un substrat primaire (ou secondaire) réagira selon un mécanisme S_N2 tandis qu'un substrat tertiaire réagira selon un mécanisme S_N1 .

2- Substitutions nucléophile d'ordre 1 S_N1

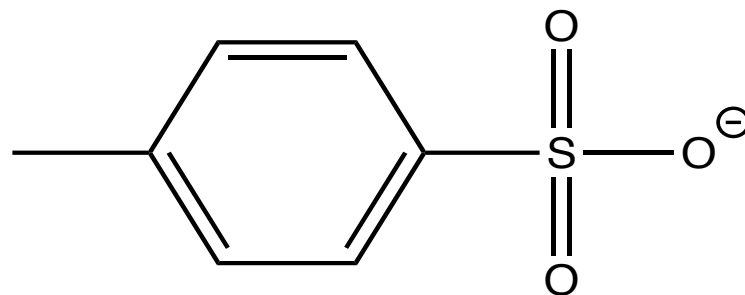
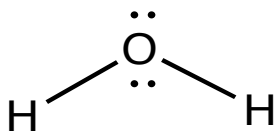
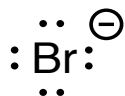
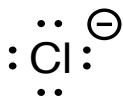
- **Le nucléophile**

- Une réaction S_N1 n'est pas influencée par la force du nucléophile. En effet, la réaction S_N1 a une vitesse de réaction qui ne dépend que de la concentration du substrat et non de celle du nucléophile. Ainsi, le nucléophile n'a pas d'importance particulière.

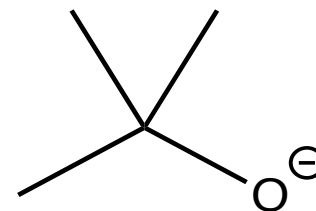
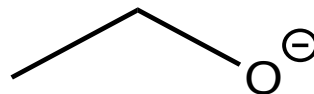
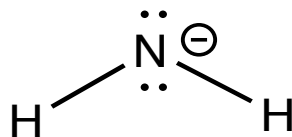
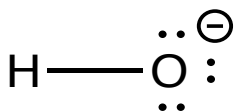
2- Substitutions nucléophile d'ordre 1 S_N1

- Le groupe partant

- Bons groupes sortants

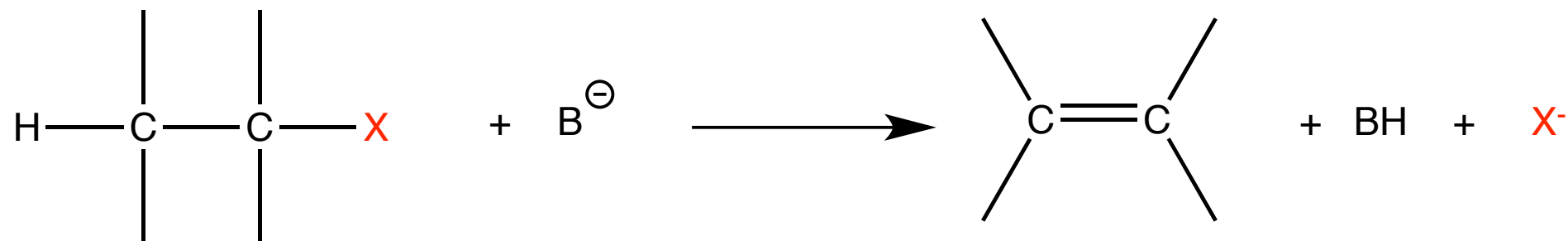


- Mauvais groupes sortants



II- Élimination

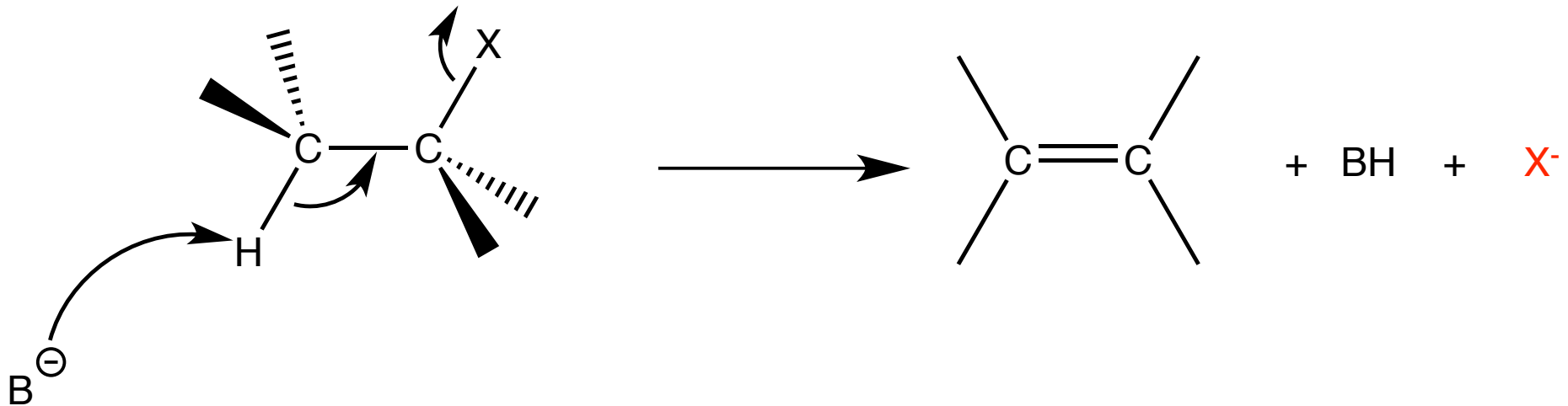
- Lors d'une réaction d'élimination, un proton en β (d'un groupe partant) est enlevé en même temps que le groupe partant (en présence d'une base), ce qui crée une double liaison.



- Il existe deux mécanismes possibles de réaction d'élimination :
 - élimination de type E2
 - élimination de type E1

1- Élimination E2

- Lors d'une réaction E2, une base arrache un proton ce qui provoque l'expulsion simultanée d'un groupe partant.

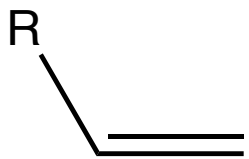


- Il n'y a qu'une étape dans ce mécanisme (aucun intermédiaire n'est formé) et cette étape fait intervenir à la fois le substrat et la base.

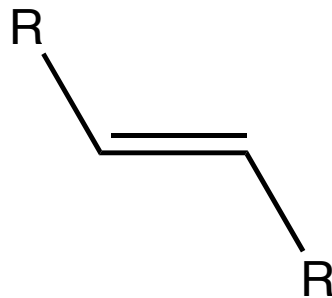
$$v = k [RX][B^-]$$

1- Élimination E2

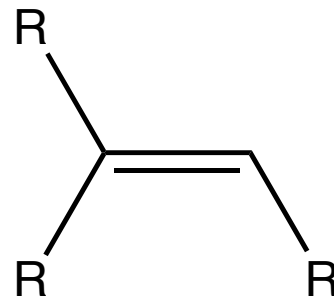
- Lorsque H et X sont éliminés, il est parfois possible que plus d'un alcène se forme.
- Il faut se demander lequel sera formé majoritairement.
- Pour faire la distinction entre les deux possibilités, il faut prendre en considération le nombre de substituants liés à la double liaison.



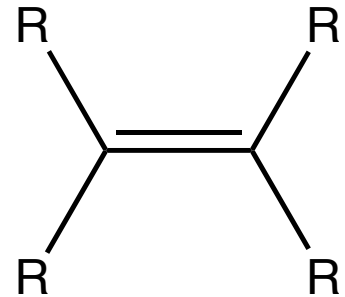
Alcène
monosubstitué



Alcène
disubstitué



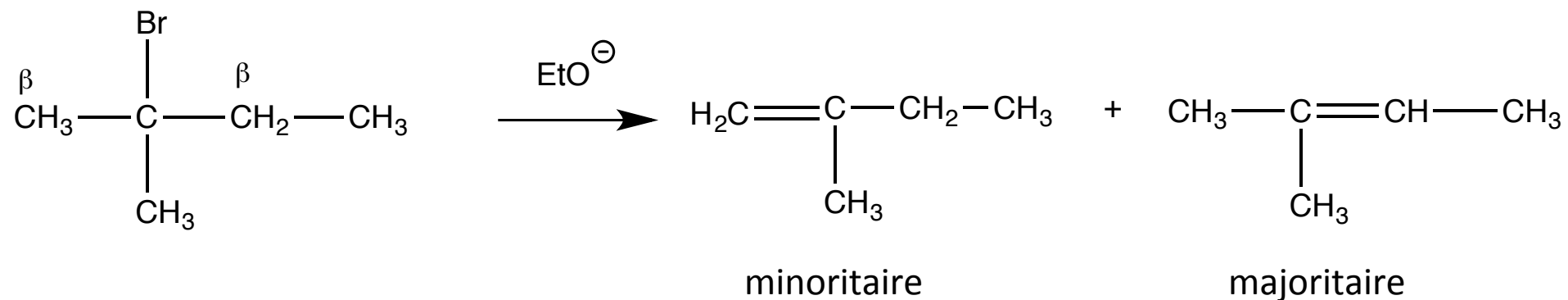
Alcène
trisubstitué



Alcène
tétrasubstitué

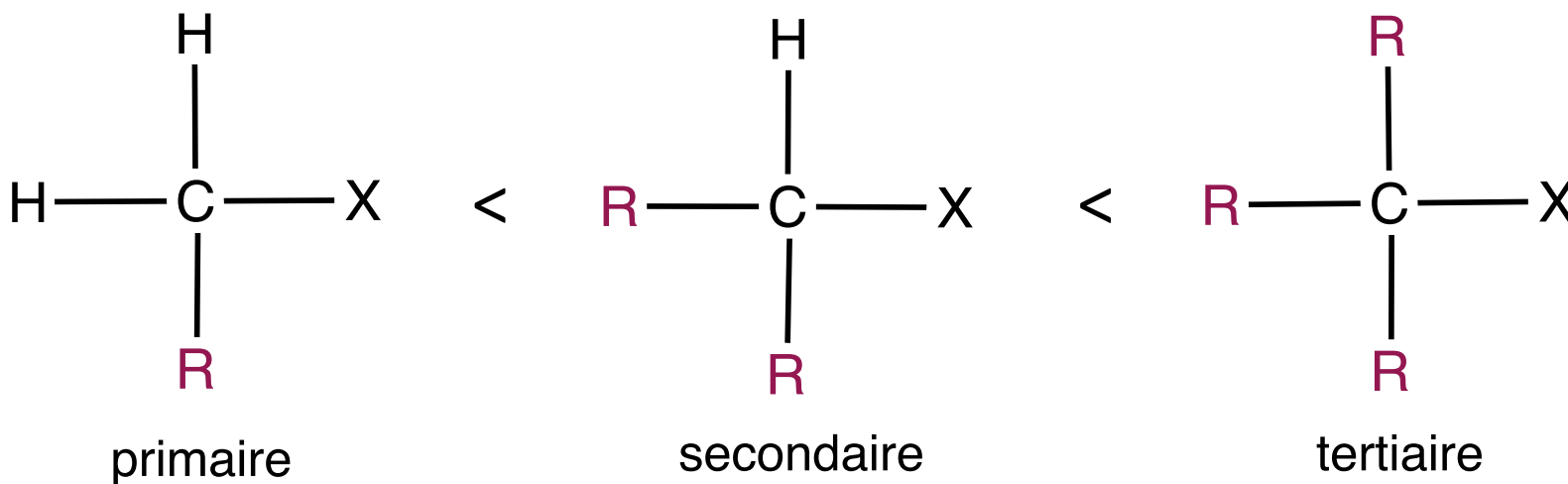
1- Élimination E2

- Lorsqu'une réaction d'élimination peut conduire à la formation de plus d'un alcène, c'est **l'alcène le plus substitué** qui est formé **majoritairement** : on l'appelle **alcène de Zaitsev** (l'alcène le moins substitué est appelé alcène d'Hofmann).



1- Élimination E2

- Dans le cas des réactions d'élimination E2, les substrats primaires sont plus sensibles aux réactions E2 que les substrats secondaires et tertiaires. Les substrats primaires réagissent bien plus vite que les substrats tertiaires.

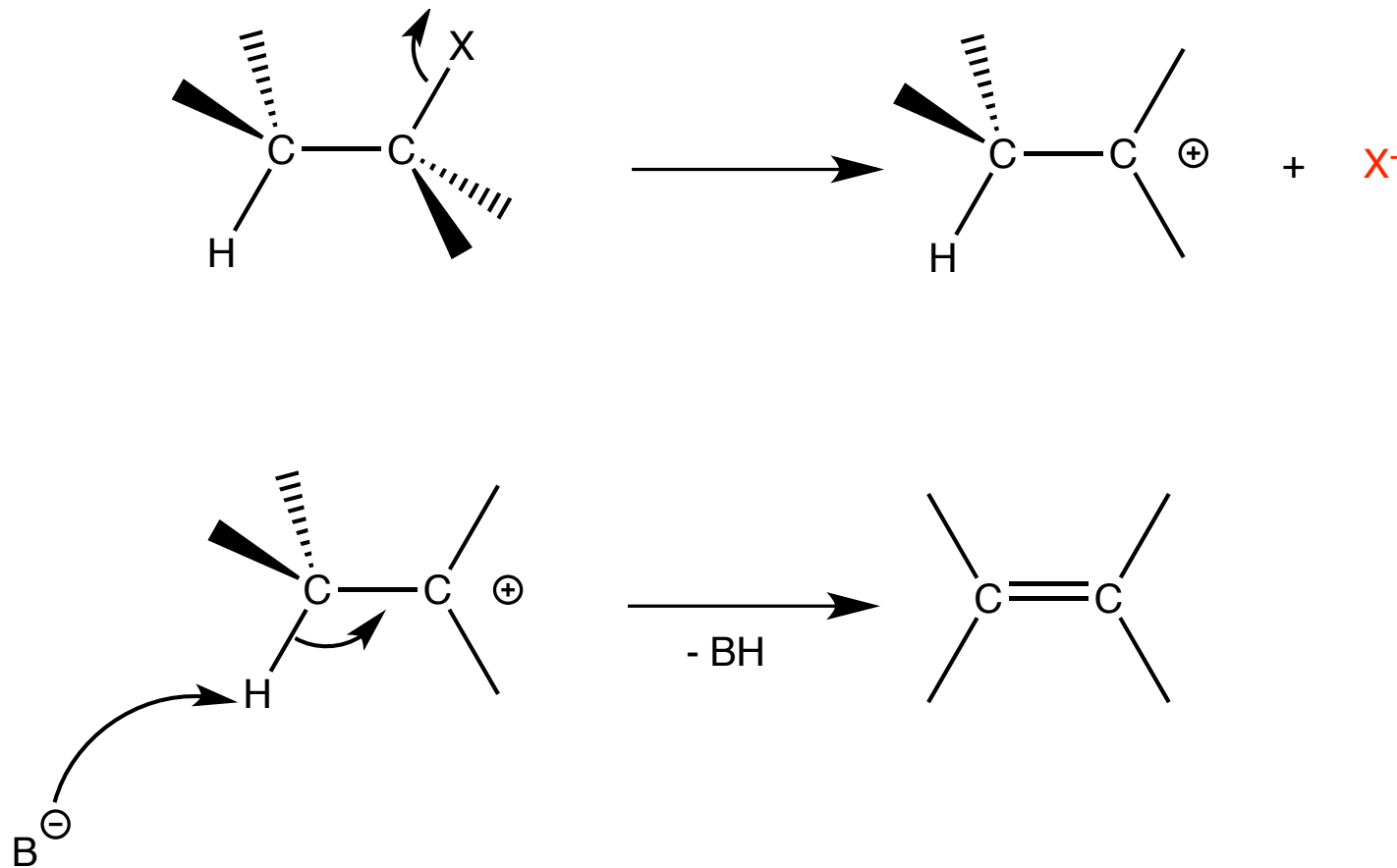


1- Élimination E2

- Le groupe partant doit être capable de partir aisément pour favoriser la réaction E2.
- La base doit être suffisamment forte pour déprotonner le substrat.

2- Élimination E1

- Lors d'un processus E1, deux étapes distinctes se succèdent : tout d'abord le groupe partant s'éjecte créant ainsi un carbocation intermédiaire qui, dans un second temps, perd un proton :



2- Élimination E1

- La première étape d'un processus E1 est identique à celui d'une réaction S_N1. Toute réaction E1 s'accompagne généralement d'une compétition, une concurrence avec une S_N1 de sorte qu'on obtient habituellement un mélange de produits.

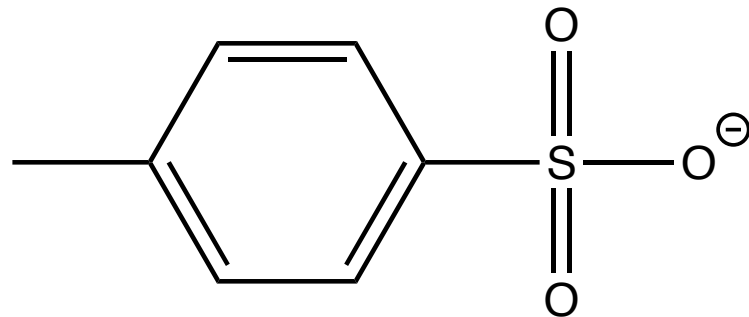
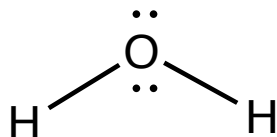
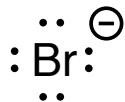
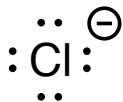
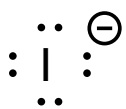
$$v = k [RX]$$

- La vitesse de la réaction est très sensible vis-à-vis de la nature de l'électrophile. Les substrats tertiaires réagissent plus vite que les secondaires, tandis que les primaires ne subissent normalement pas de réaction E1.

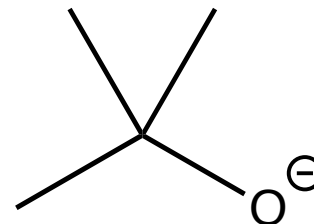
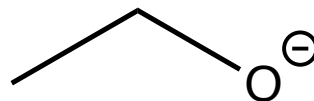
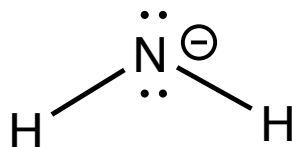
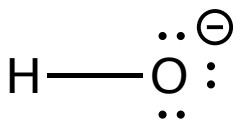
2- Élimination E1

- Le groupe partant a également son importance : il faut un bon groupe partant pour que la réaction E1 puisse avoir lieu.

- Bons groupes sortants

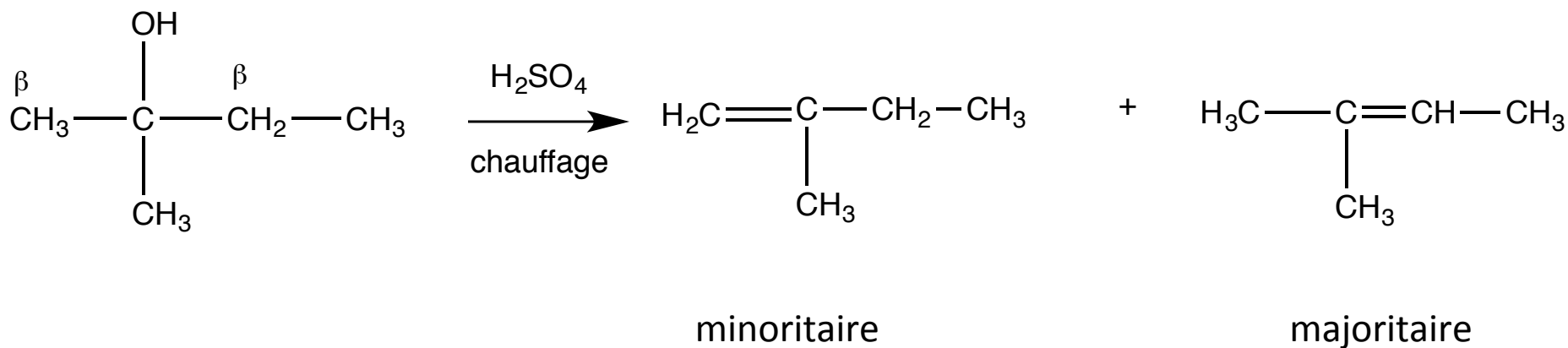


- Mauvais groupes sortants



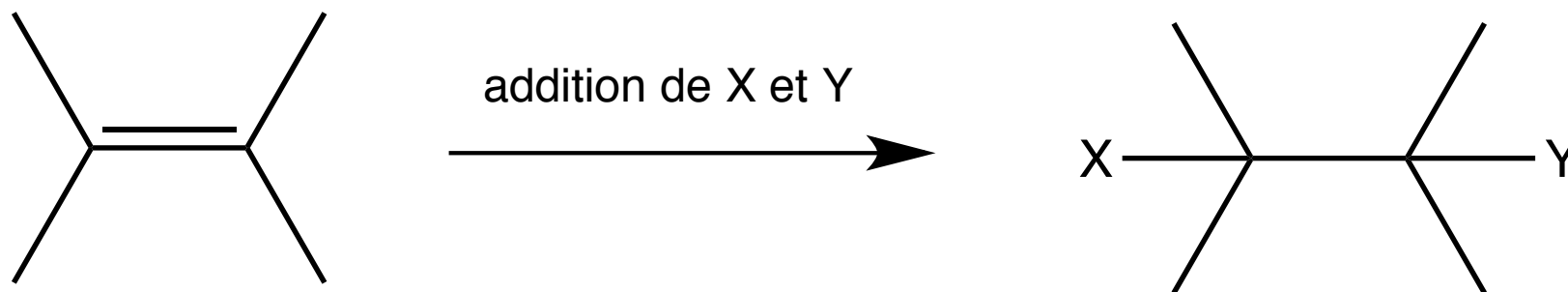
2- Élimination E1

- Le processus E1 fait preuve, d'une préférence de produit final. L'alcène le plus substitué, l'alcène de Zaitsev est le produit majoritaire (régiochimie).



III- Addition

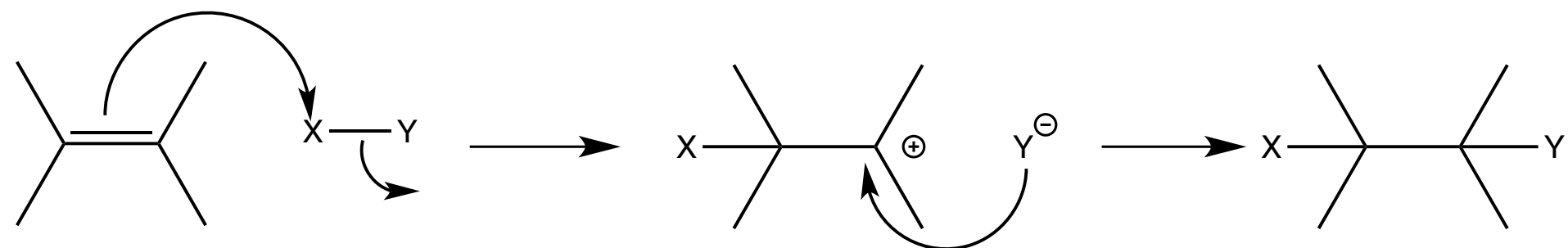
- Les réactions d'addition sont caractérisées par l'adjonction de deux entités au niveau d'une liaison double :



- Lors de ce processus, la double liaison disparaît et on dit que les deux entités X et Y se sont additionnées à la double liaison. Nous verrons dans cette partie deux types de réactions d'addition :
 - les additions sur les alcènes C=C
 - les additions sur les carbonyles C=O

1- Addition sur les alcènes

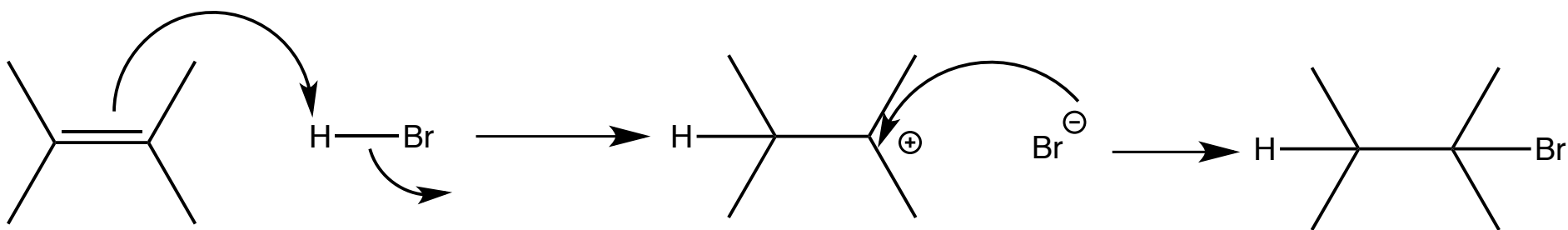
- L'addition sur les alcènes est une addition électrophile dans laquelle un alcène (centre riche en électrons) réagit comme nucléophile avec une espèce chimique électrophile (un cation ou une molécule présentant une lacune électronique).



- Les principales réactions d'addition électrophile sur les alcènes sont : réaction d'hydratation, réaction d'hydrohalogénéation, réaction de dihalogénéation.

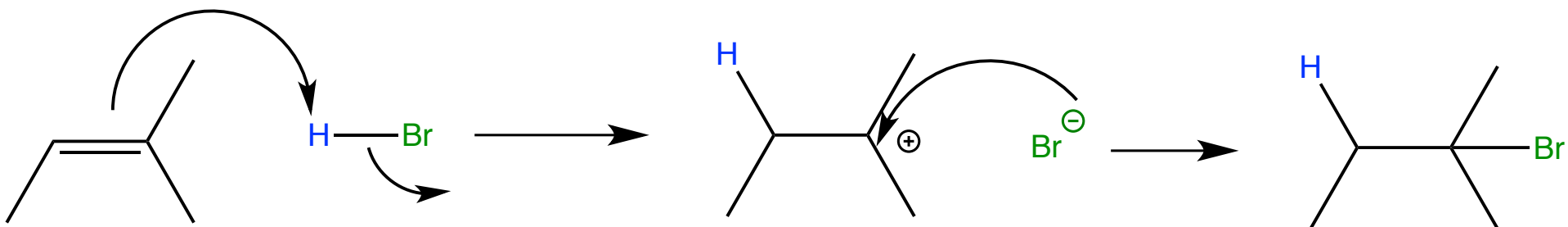
1- Addition sur les alcènes

- Cette réaction a lieu en deux étapes :
 - une étape lente qui correspond à l'attaque nucléophile de l'alcène sur le site électrophile du réactif X-Y ce qui conduit à la formation d'un intermédiaire réactionnel instable: un carbocation
 - une étape rapide qui correspond à l'attaque du nucléophile Y^- sur le carbocation



1- Addition sur les alcènes

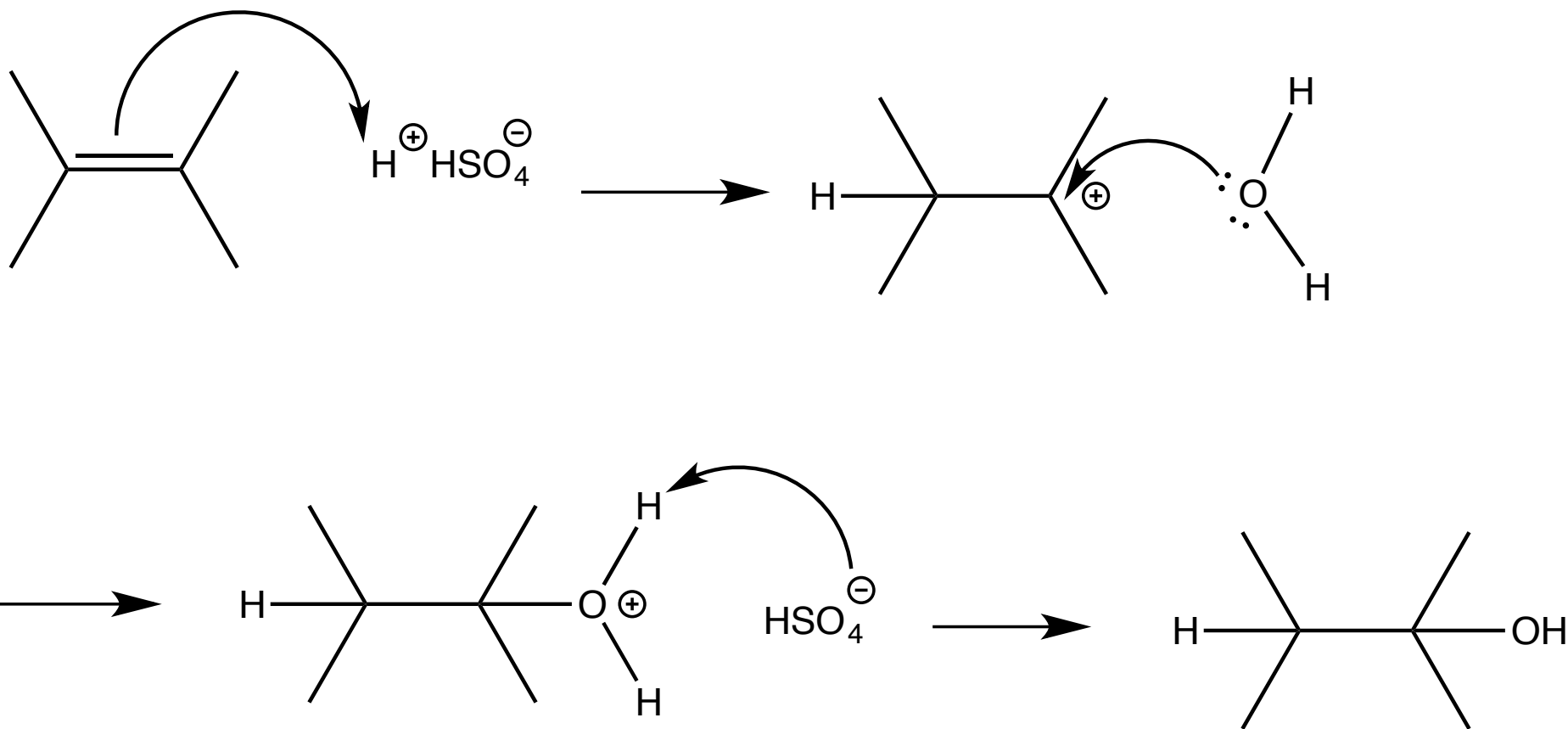
- La réaction d'addition d'un alcène dissymétrique est **régiosélective**, elle se fait préférentiellement avec fixation du H sur le carbone le moins substitué, de manière à former le carbocation le plus stable



- Règle de Markovnikov** : lors de l'addition électrophile ionique d'un composé X-Y sur un alcène dissymétrique, Y⁻ se fixe sur le carbone le plus substitué (le moins hydrogéné).

1- Addition sur les alcènes

- En présence d'un catalyseur acide, l'eau peut s'additionner sur les alcènes (hydratation) pour conduire à des alcools.

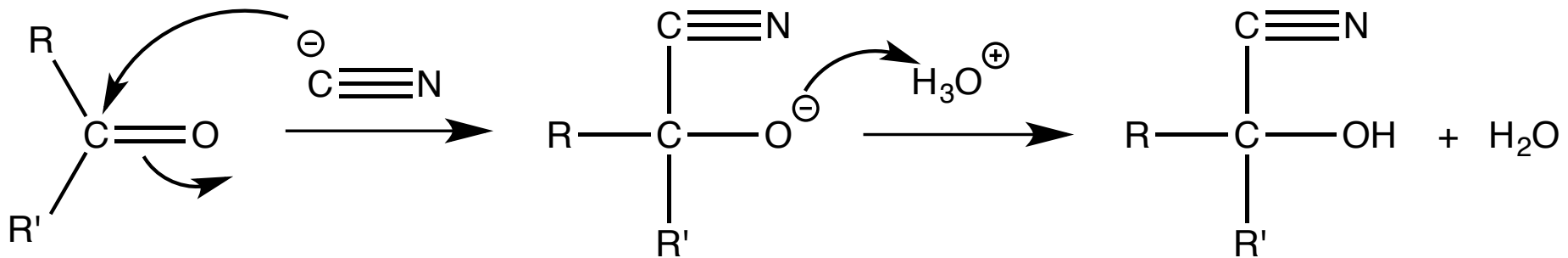


2- Addition sur les carbonyles

- Les aldéhydes et cétones peuvent subir des réactions d'additions nucléophiles, grâce à la forte polarisation de la double liaison qui rend l'atome de carbone très réactif vis-à-vis des nucléophiles.
- L'addition nucléophile sur les groupes carbonyles $C=O$ conduit à un changement de l'état d'hybridation du carbone et de l'oxygène de sp^2 à sp^3 .

2- Addition sur les carbonyles

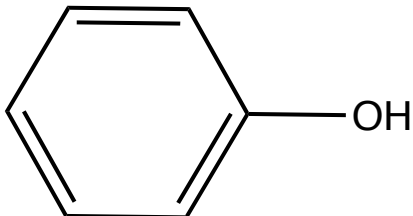
- Exemple d'addition nucléophile sur le carbonyle



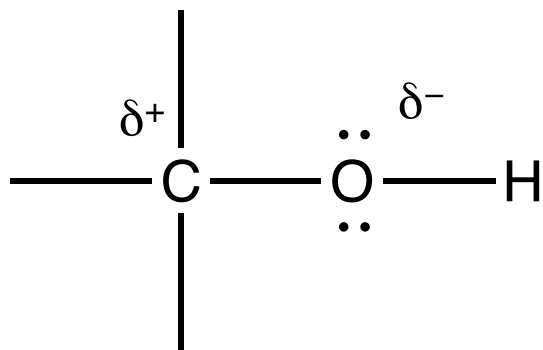
Les Alcools

Introduction

Alcool : $R-OH$

Phénol: 

Alcool



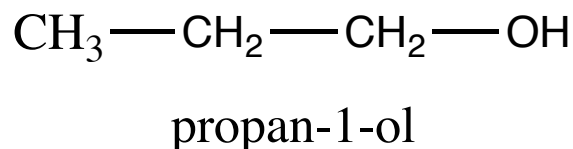
C sp^3 tétravalent
O sp^3 divalent

CH_3OH : méthanol hautement toxique (alcools frelatés)

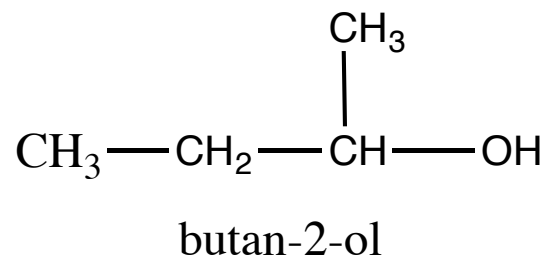
CH_3CH_2OH : éthanol constitue toutes les boissons alcoolisées

Les alcools sont classés en trois classes en fonction du nombre de carbone lié à celui portant la fonction -OH :

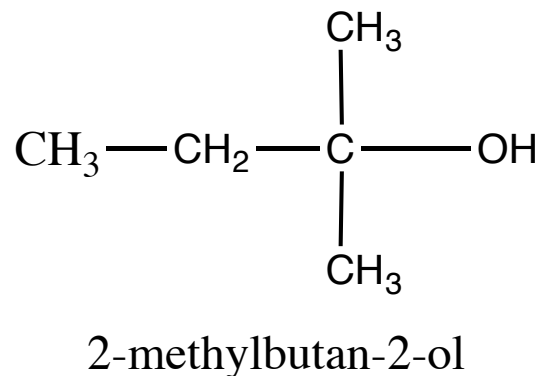
- les alcools primaires



- les alcools secondaires



- les alcools tertiaires



I- Propriétés physico-chimiques et réactivité

1- Propriétés physico-chimiques



Éthanol

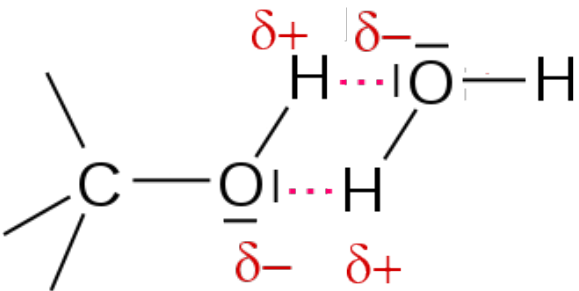


Dodécanol



Phénol

Les alcools sont liquides jusqu'à C_{10} . Au delà, ils sont solides. Les phénols sont également solides.



Le groupe hydroxyle est **polaire** et capable de créer des **liaisons hydrogènes** avec d'autres molécules:

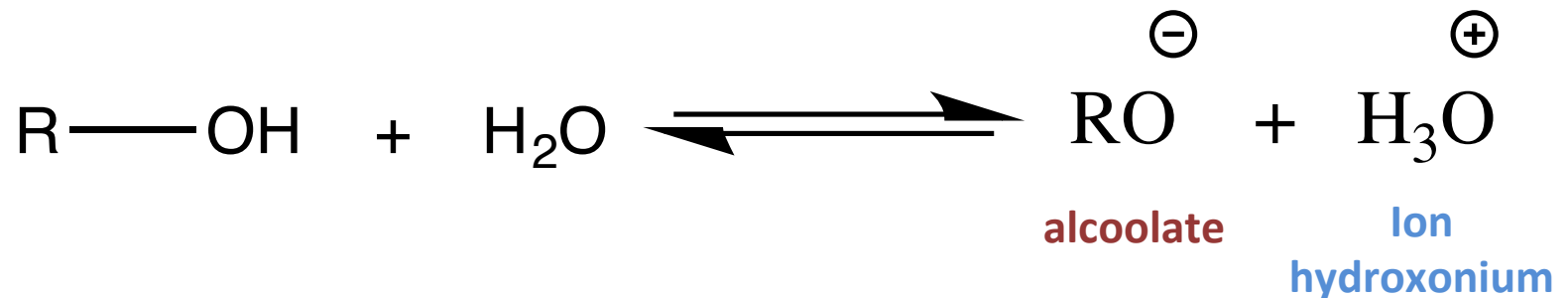
➡ alcools solubles dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques

- Les points d'ébullitions des alcools sont supérieurs à ceux de tous les composés avec le même nombre d'atomes de C

Alcanes	°C ébullition	Alcools	°C ébullition
Méthane	- 161,7	Méthanol	65
Éthane	-88,6	Éthanol	78,5
Propane	-42,1	Propanol	97,4
Butane	-0,5	Butanol	117,2
Pentane	36,1	Pentanol	137,3
Hexane	68,7	Hexanol	158
Heptane	98,4	Heptanol	176
Octane	125,7	Octanol	194,4
Nonane	150,8	Nonanol	213,5
Décane	174	Décanol	229

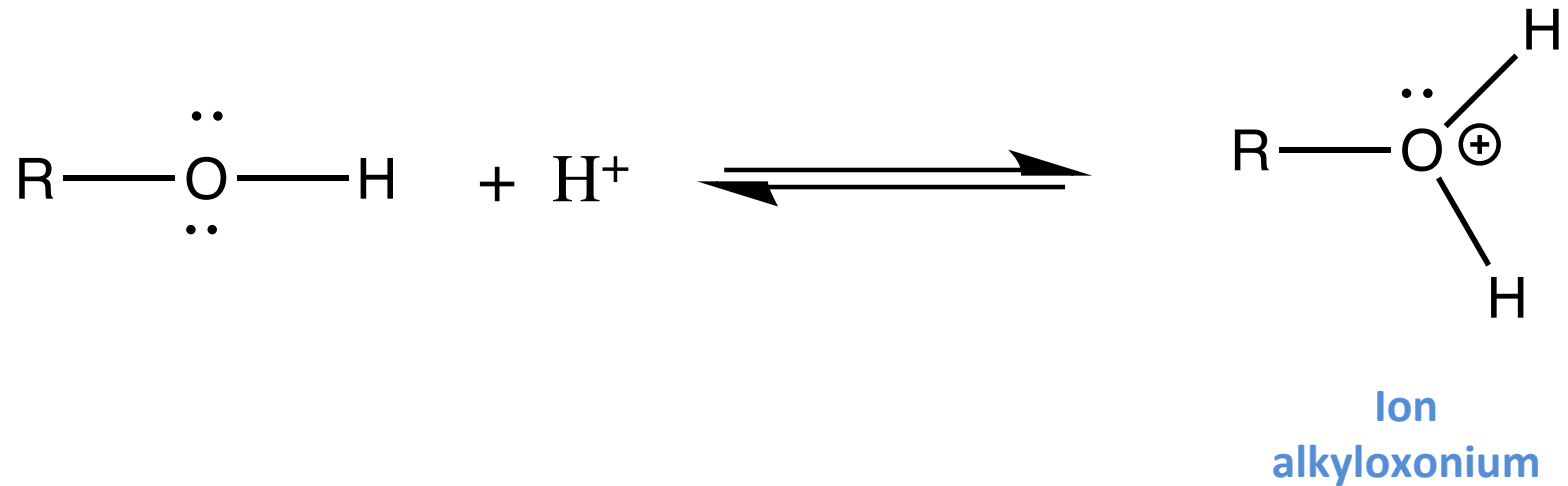
2- Réactivité

- Les alcools et les phénols sont des **ampholytes**: ils sont à la fois acides et basiques
- Acide faible



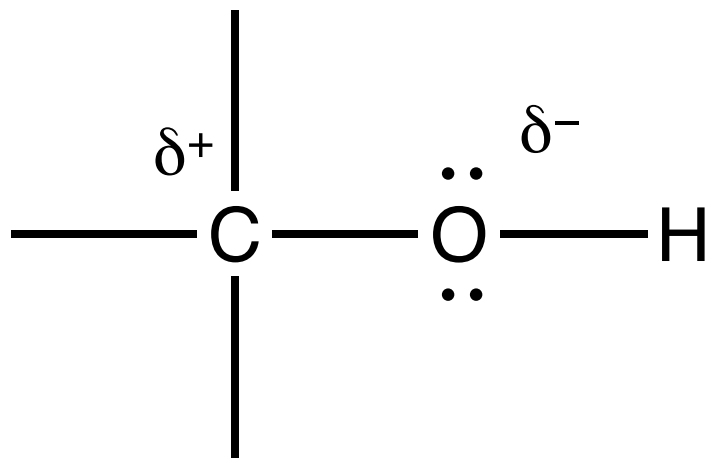
Phénol > Alcool primaire > alcool secondaire > alcool tertiaire

- Base faible



Alcool tertiaire > alcool secondaire > alcool primaire > phénol

- En plus d'être à la fois acide et basique, la fonction alcool est, du fait de la présence de deux doublets non liants sur l'oxygène, un **bon nucléophile**.

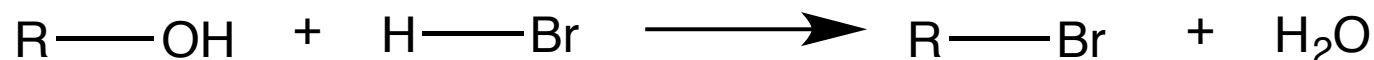


II- Réactions propres aux alcools

1- Substitution nucléophile par les alcools

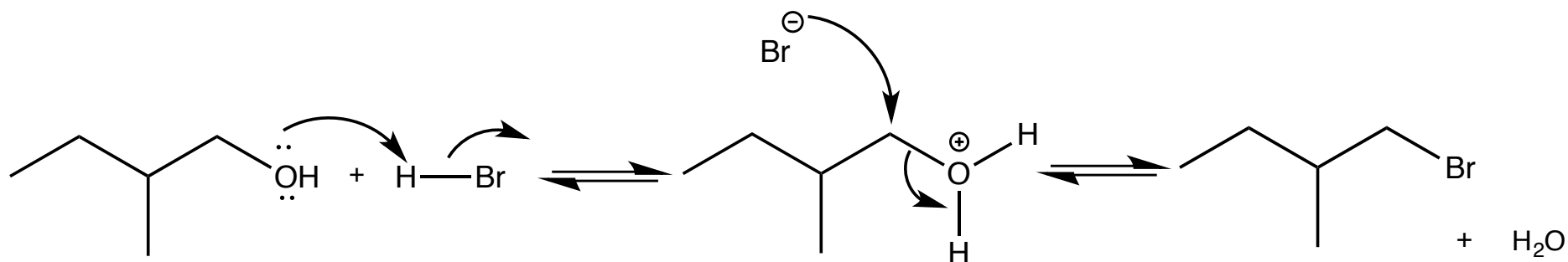
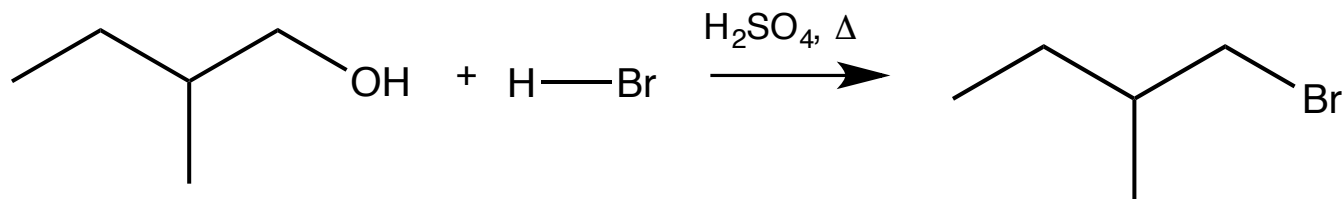
- *a- Réaction avec les hydracides*

Les alcools réagissent avec les hydracides pour former des halogénoalcanes.



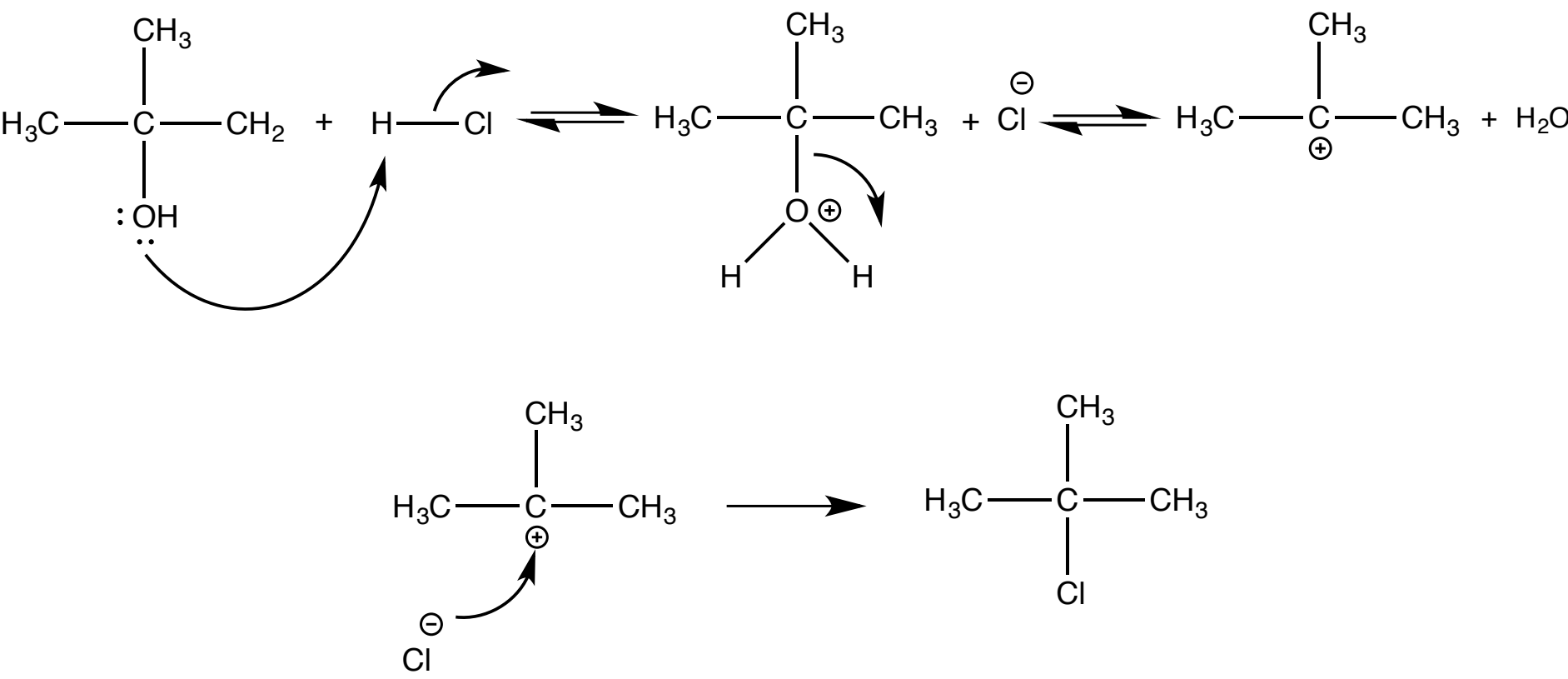
Selon la classe d'alcool, le mécanisme est de type $\text{S}_{\text{N}}1$ ou $\text{S}_{\text{N}}2$

- Avec les alcools primaires



Le mécanisme est de type $\text{S}_{\text{N}}2$ avec les alcools primaires et Br^- et I^- qui sont assez nucléophiles pour déplacer l'eau par substitution nucléophile bimoléculaire. Avec Cl^- , l'utilisation d'un catalyseur de chlorure de zinc est nécessaire car Cl^- n'est pas assez nucléophile.

- Avec les alcools tertiaires



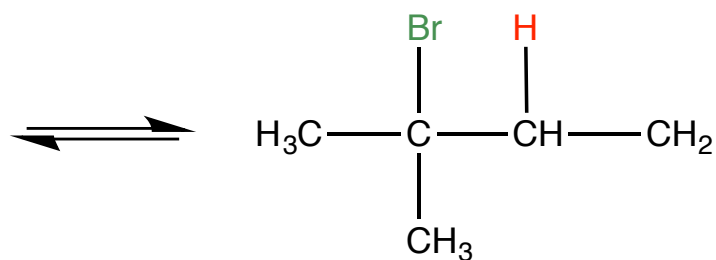
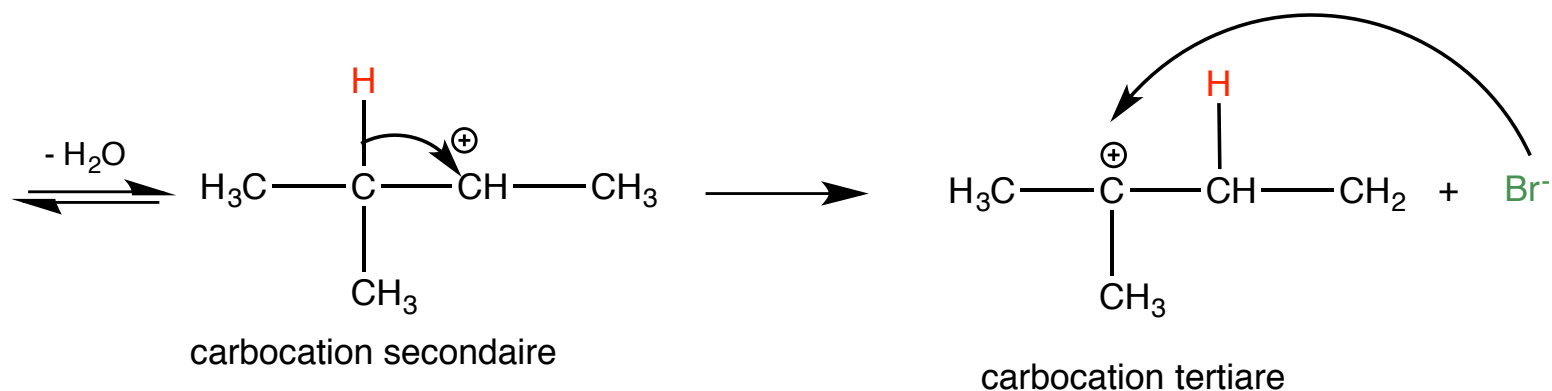
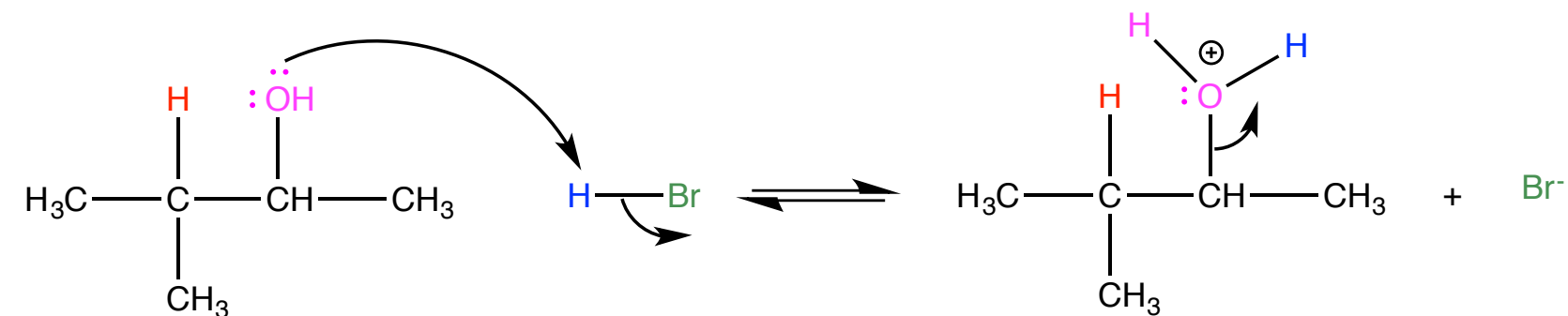
Le mécanisme est de type $\text{S}_{\text{N}}1$ avec formation d'un carbocation intermédiaire.

- Avec les alcools secondaires

Les alcools secondaires ont une réactivité intermédiaire entre les alcools primaires et tertiaires. Ils sont plus rapidement transformés en halogénure, à chaud, que les alcools primaires.

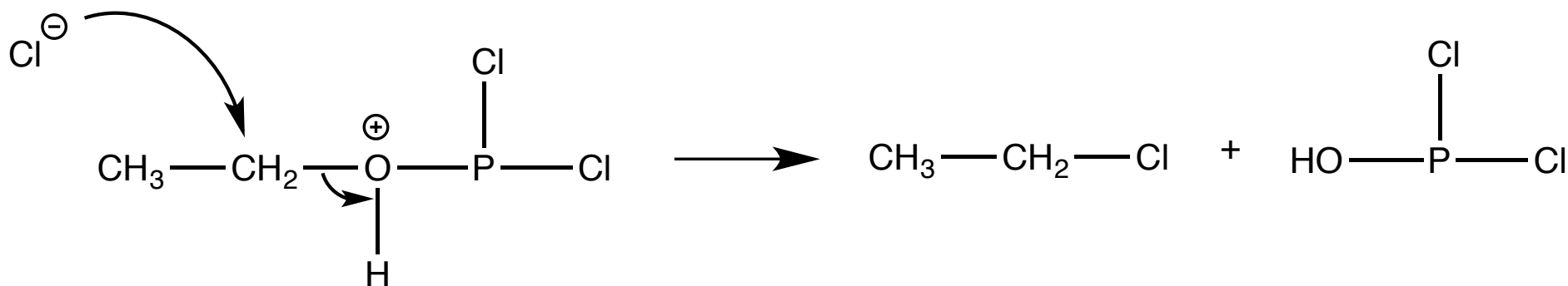
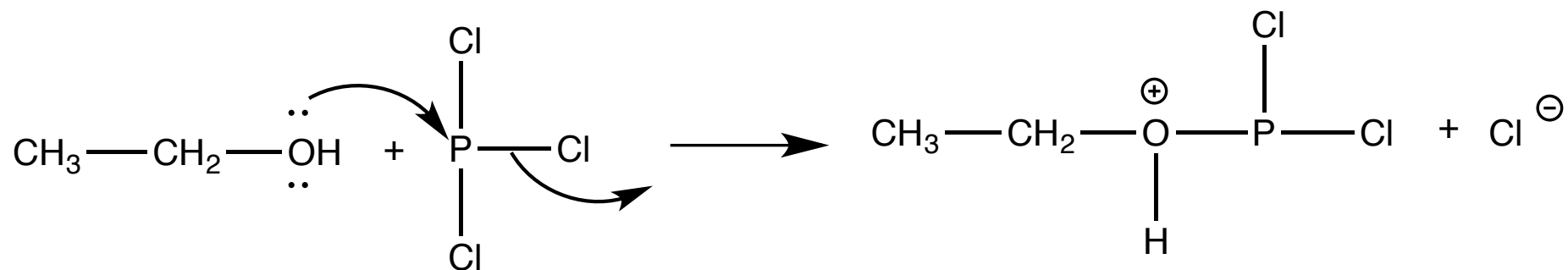
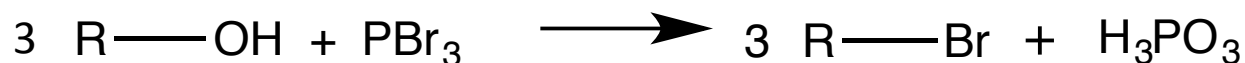
Le mécanisme est de type S_N1 . Il est donc possible qu'il y ait des réarrangements de carbocation pour obtenir le carbocation le plus stable: **transposition de Wagner- Meerwein.**

- Avec les alcools secondaires

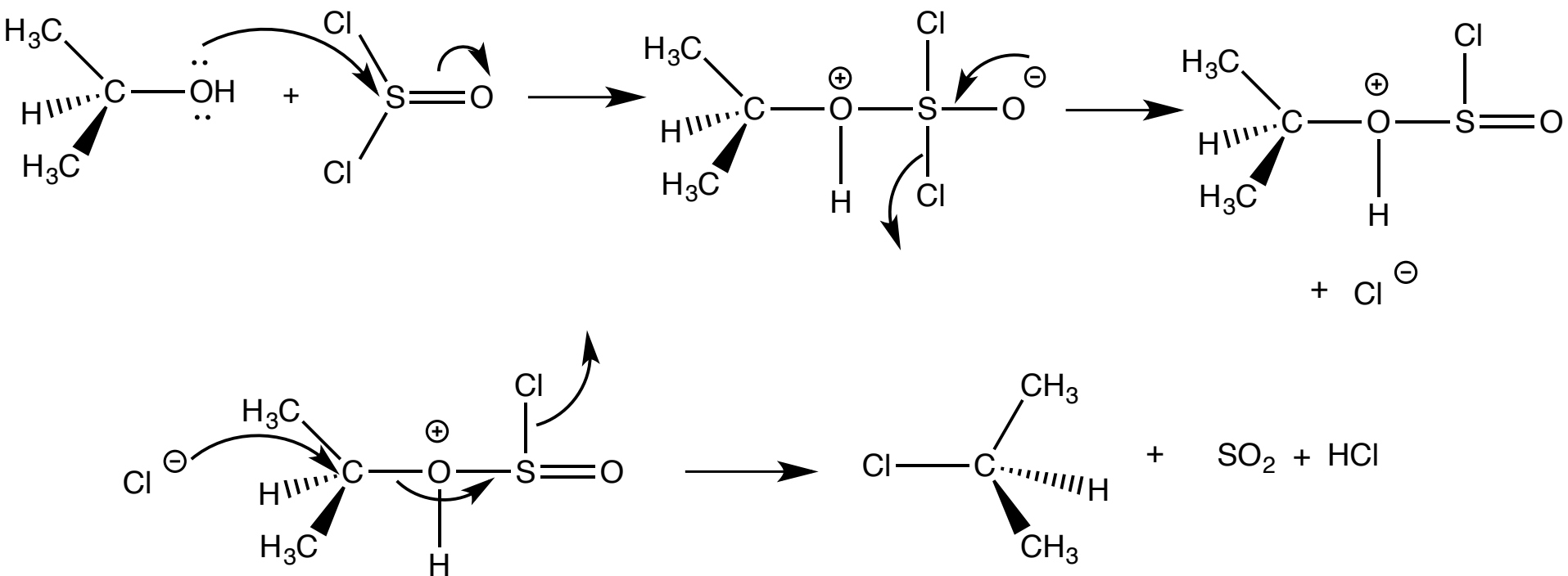


- *b- Réaction avec les agents bromurants et chlorurants*

Réactifs halogénants: PCl_3 , PCl_5 , SOCl_2 qui évitent que la réaction soit réversible



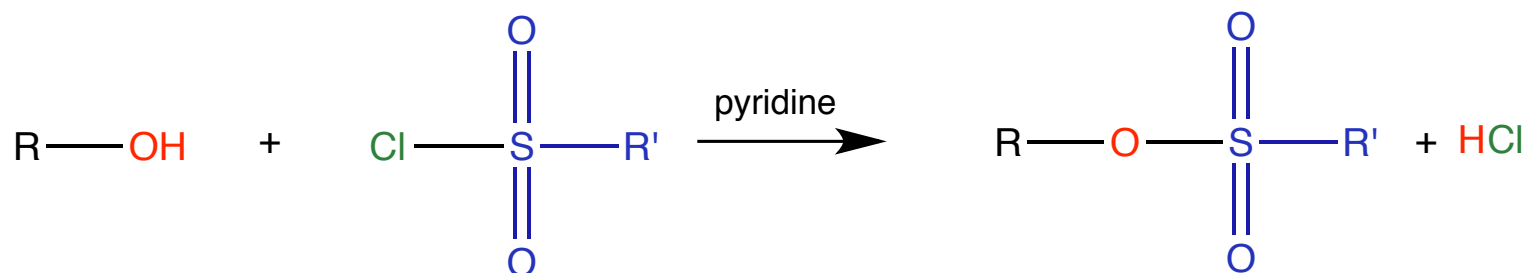
Avec le chlorure de thionyle le mécanisme est le suivant:



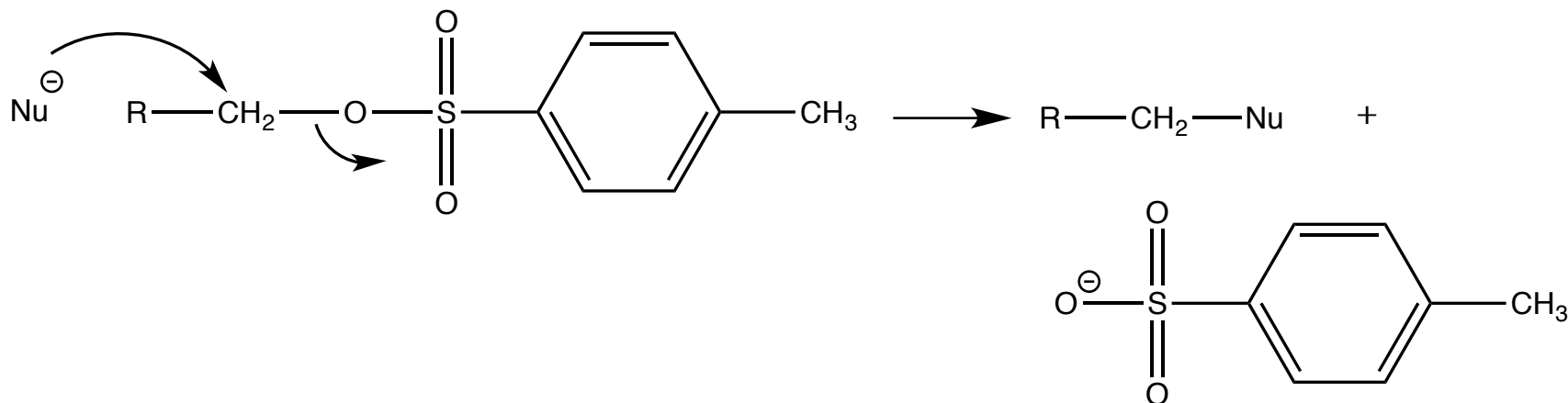
Mécanisme de type $\text{S}_{\text{N}}2$ avec inversion de Walden

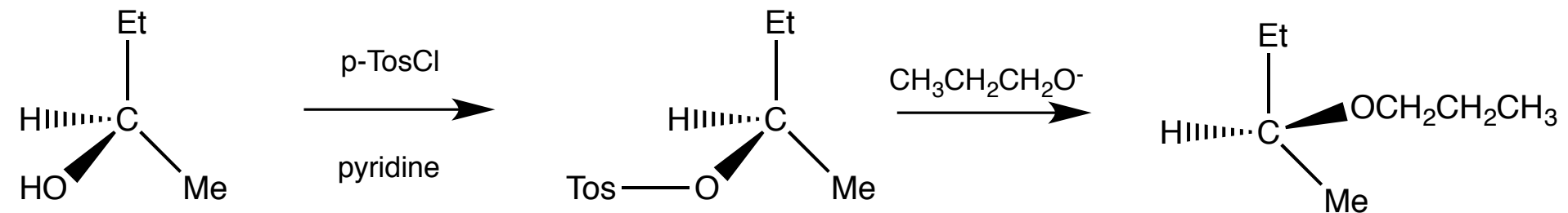
- *c- Tosylation des alcools*

Pour améliorer le caractère nucléofuge des alcools, il est intéressant de le convertir en groupe tosylate qui est plus réactif aux substitutions nucléophiles.



Les tosylates obtenus peuvent ensuite être attaqués par un composé nucléophile.

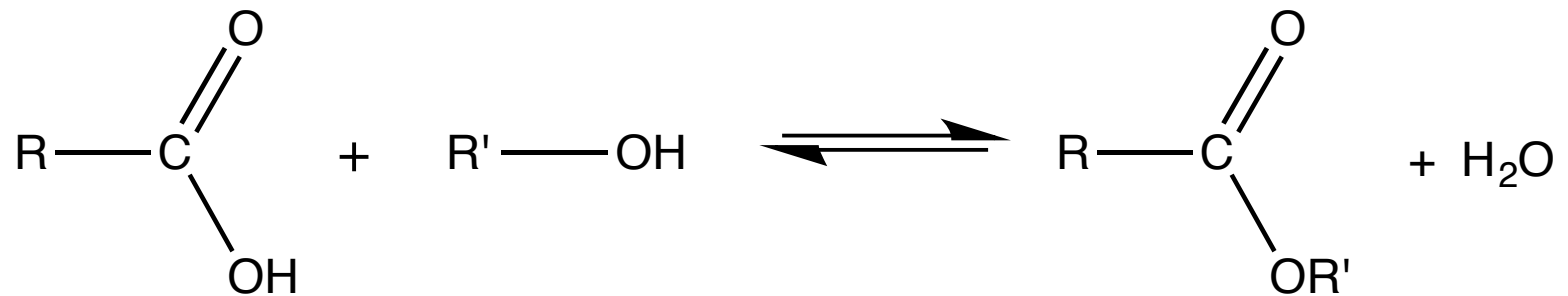




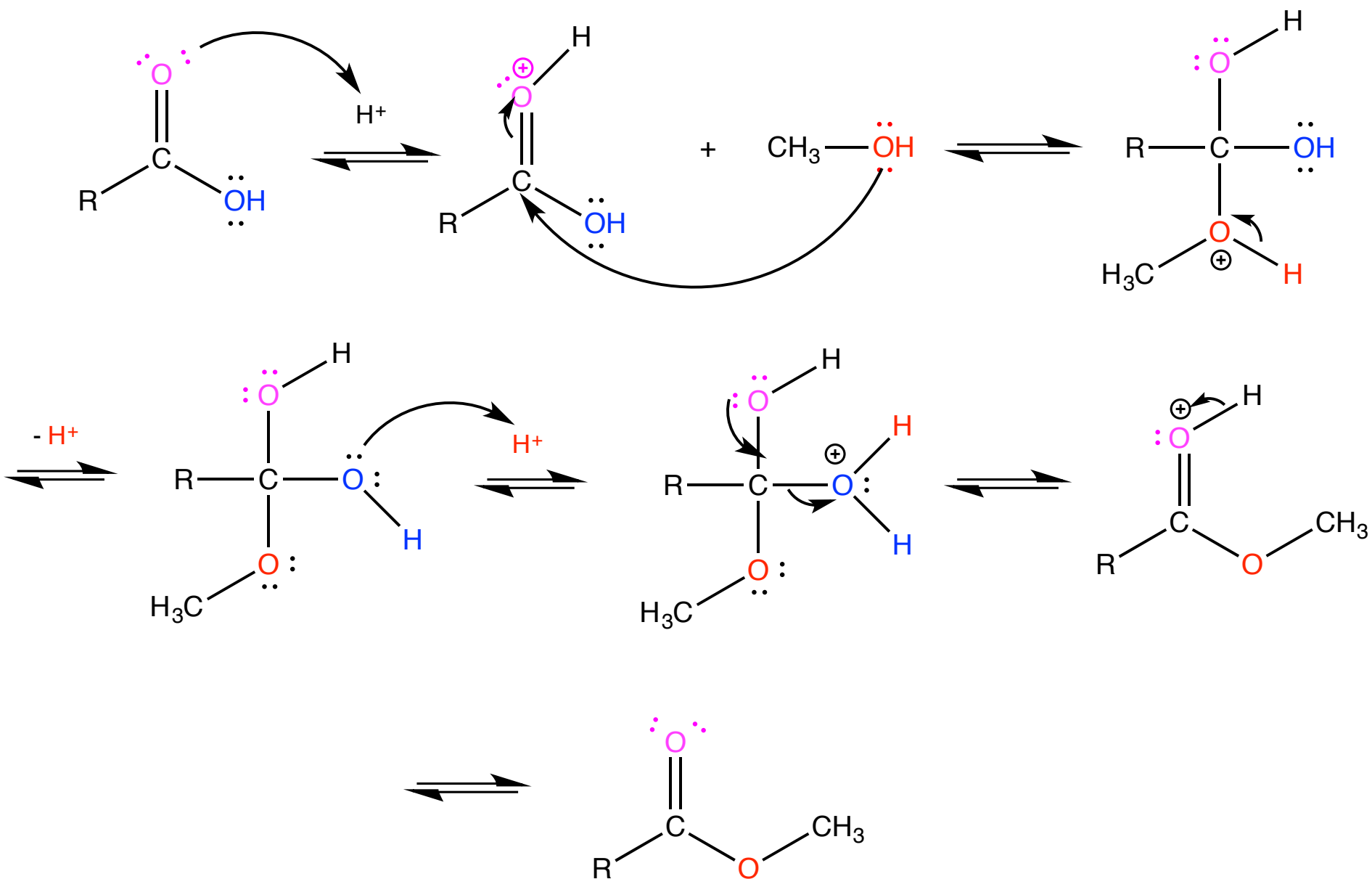
Quelle est la configuration de chaque molécule?

- *d- Estérification*

La réaction entre un alcool et un acide carboxylique est une estérification

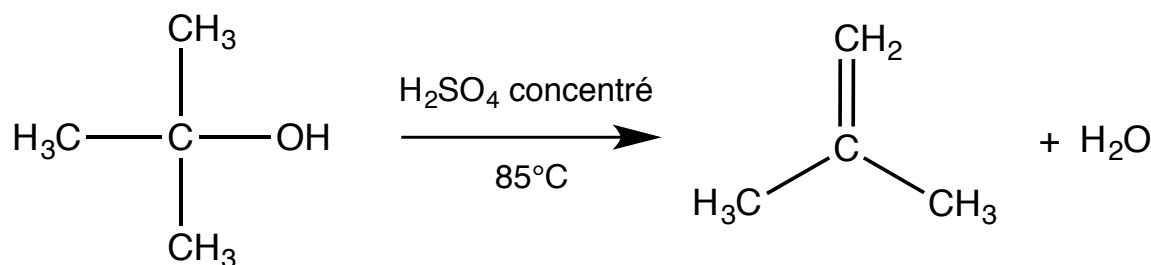


Mécanisme



- *e- Déshydratation intramoléculaire*

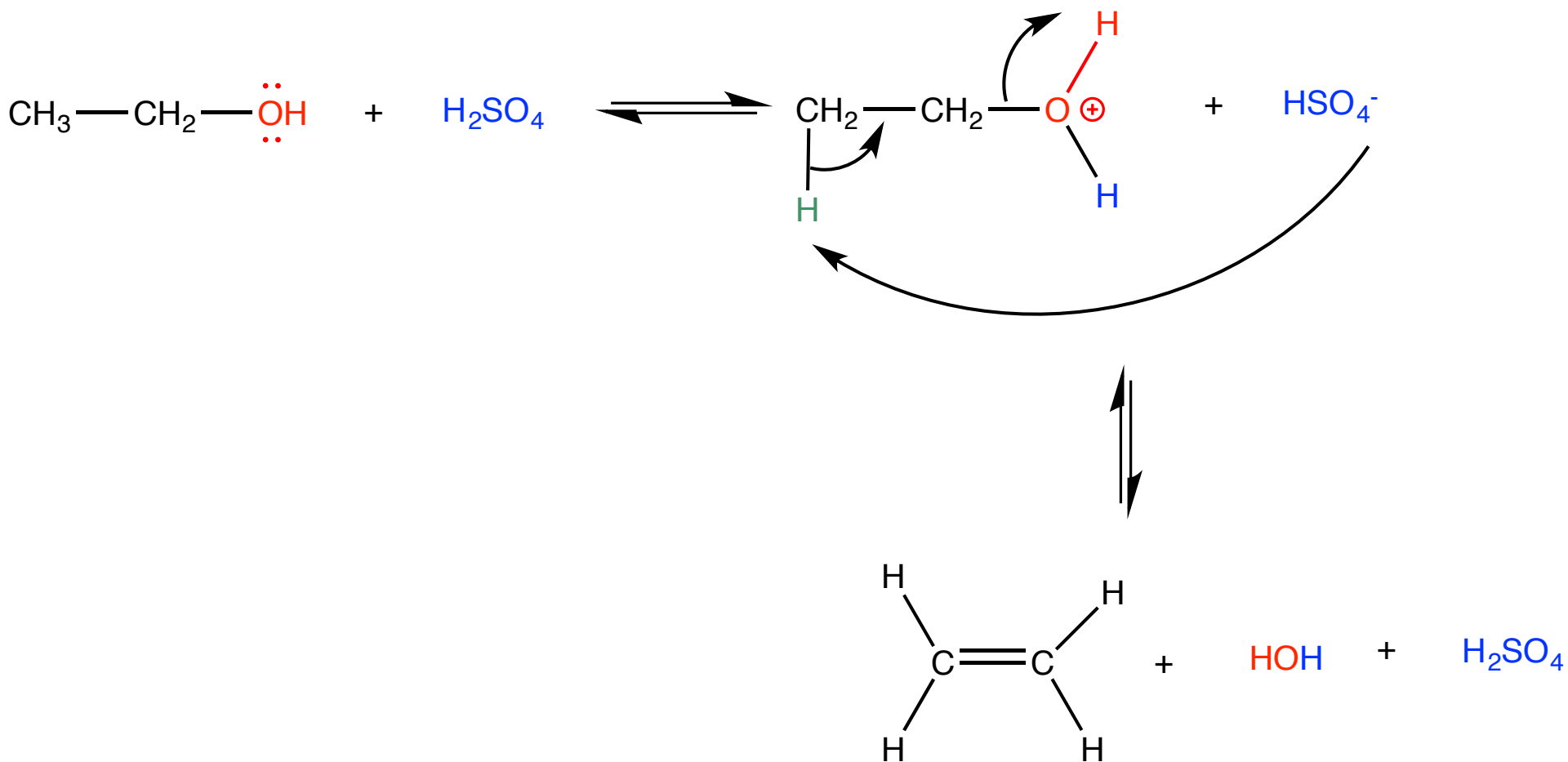
Les alcools subissent une perte d'une molécule d'eau lorsqu'ils réagissent avec de l'acide sulfurique ou phosphorique concentré et à chaud.



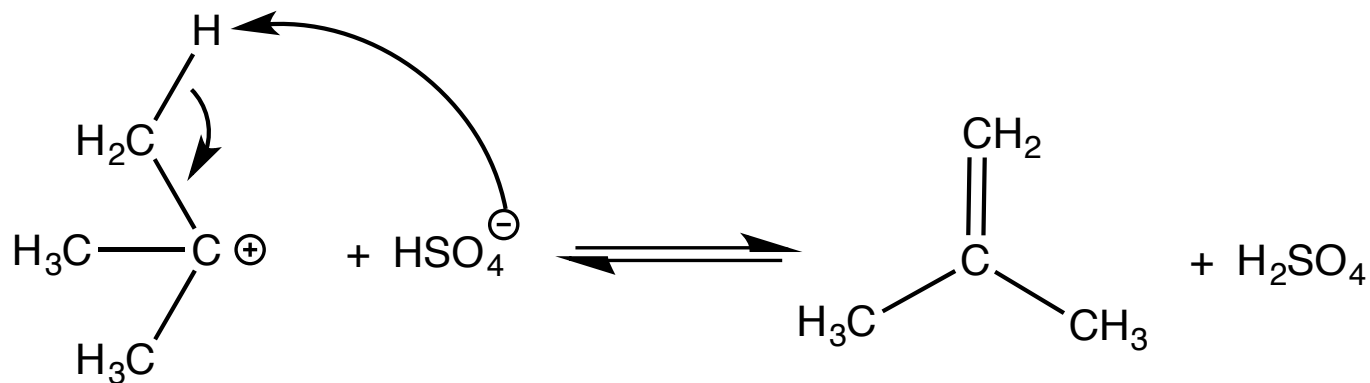
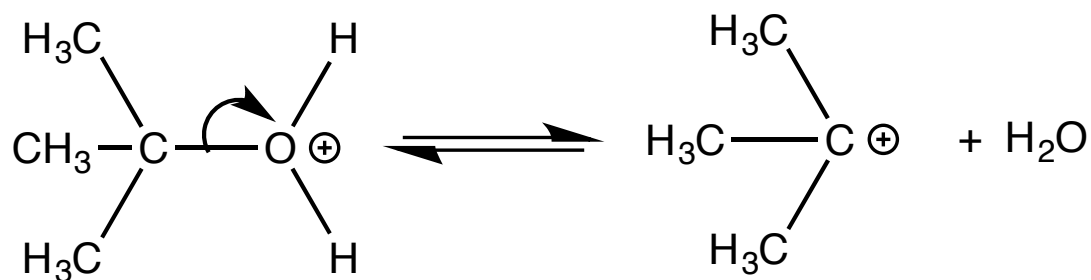
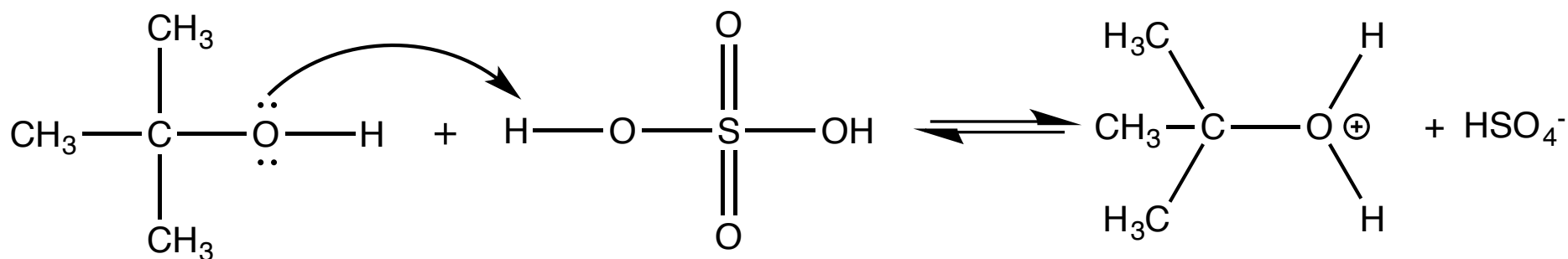
Il s'agit d'une réaction d'élimination qui est différente selon la classe d'alcool:

- alcool primaire: E_2
- alcool secondaire et tertiaire: E_1

Mécanisme E₂

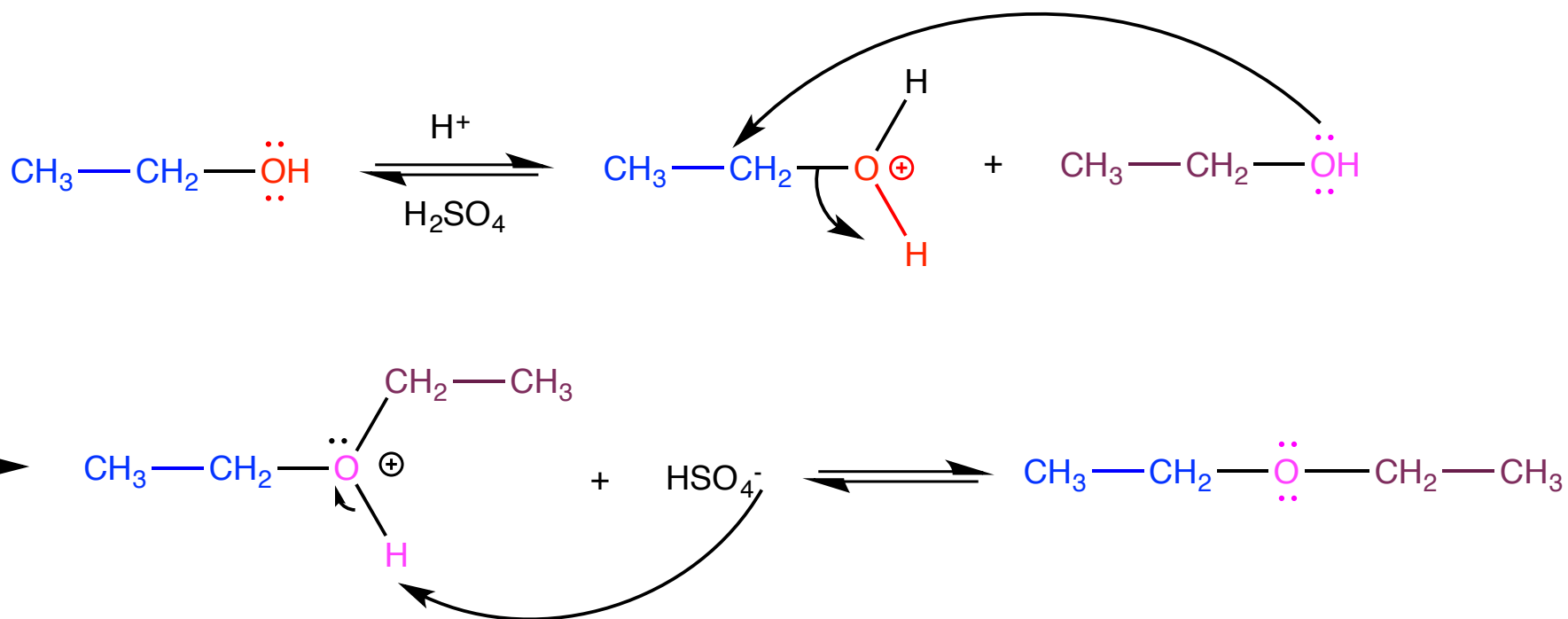


Mécanisme E₁



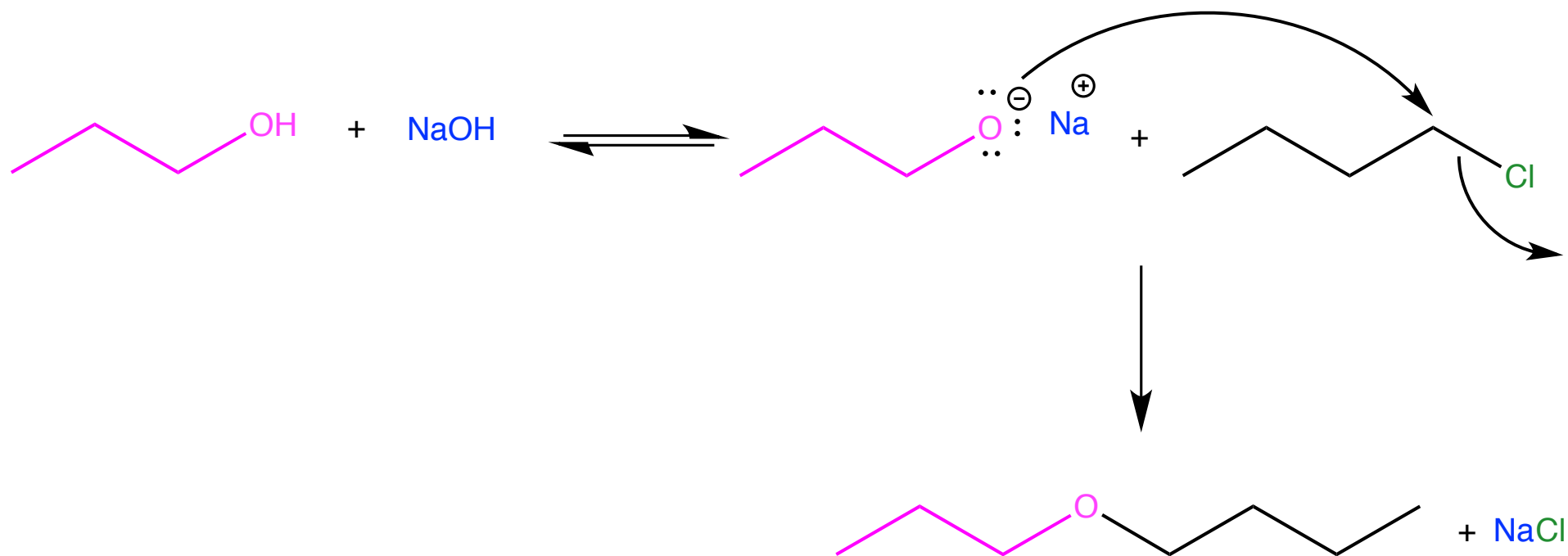
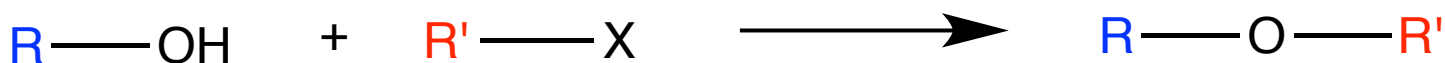
- *f- Déshydratation intermoléculaire*

- A température modérée, on peut assister à la perte d'une molécule d'eau sur deux molécules d'alcools qui s'associent pour former un éther-oxyde selon un mécanisme de substitution nucléophile



- *g- Synthèse de Williamson*

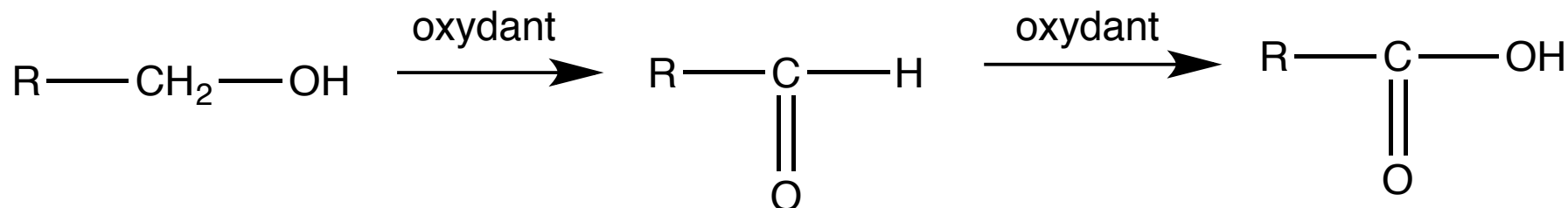
- Réaction entre un alcool et un halogénoalcane qui conduit à un éther-oxyde.



2- Oxydation des alcools

- *α - Oxydation des alcools primaires*

L'oxydation des **alcools primaires** donne des **aldéhydes** qui, en présence du même oxydant, sont oxydés en **acide carboxylique**.

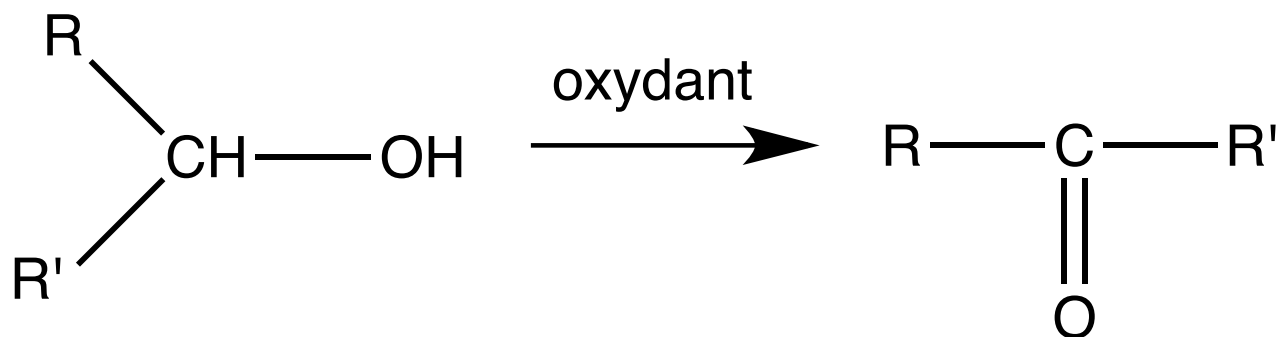


Les oxydants utilisés dans ce cas sont KMnO_4 ou $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Si on veut que l'oxydation se limite au stade aldéhyde, on utilise le PCC ou PDC.

- *b- Oxydation des alcools secondaires*

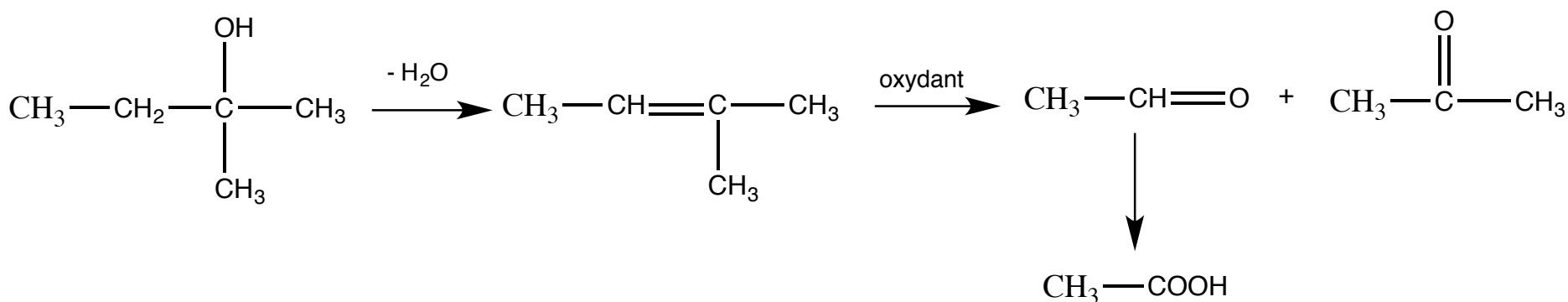
L'oxydation des **alcools secondaires** donne des **cétones**



Les oxydants utilisés dans ce cas sont KMnO_4 ou $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

- c- Oxydation des alcools tertiaires*

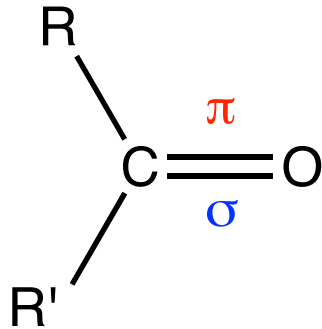
Les **alcools tertiaires ne s'oxydent pas**. Ils subissent une **déshydratation intramoléculaire** qui conduit à un **alcène** qui, lui, est oxydé par rupture de la double liaison: on obtient un **aldéhyde et une cétone**. L'aldéhyde est oxydé en acide carboxylique.



Les oxydants utilisés dans ce cas sont KMnO_4 ou $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

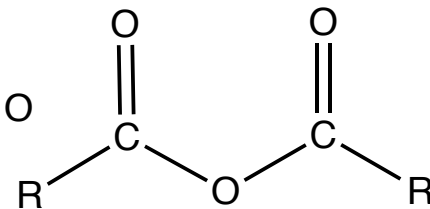
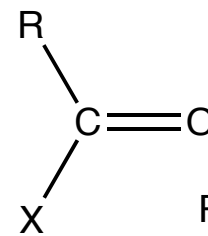
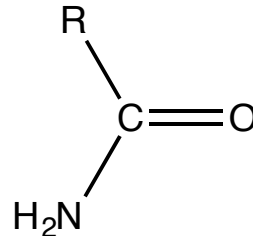
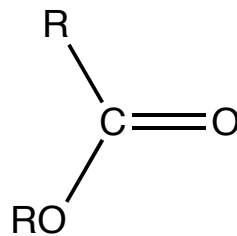
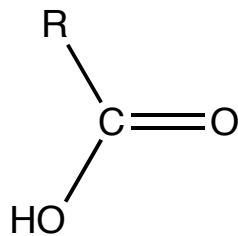
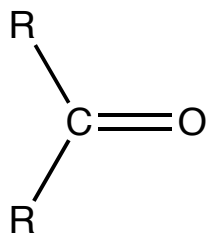
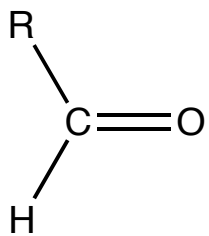
Aldéhydes et cétones

Introduction



Si R ou R' = H : c'est un aldéhyde
Si R et R' = alkyle : c'est une cétone

Le groupe carbonyle se retrouve en chimie, biologie, biochimie

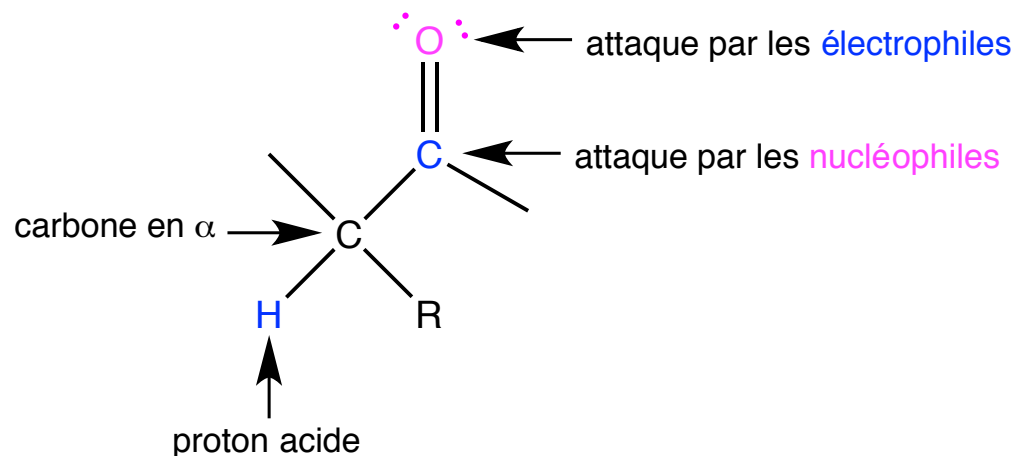


I- Propriétés physico-chimiques et réactivité

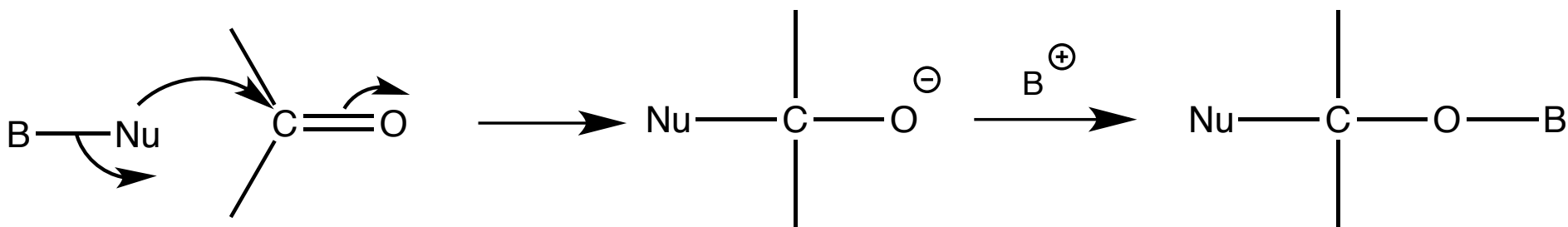
1-Propriétés physico-chimiques

- Les aldéhydes et cétones sont liquides à l'exception du formaldéhyde qui est gazeux
- Ils sont solubles dans l'eau lorsque la chaîne carbonée contient moins de 5 carbones
- Au delà, la solubilité dans l'eau devient nulle

2- Réactivité



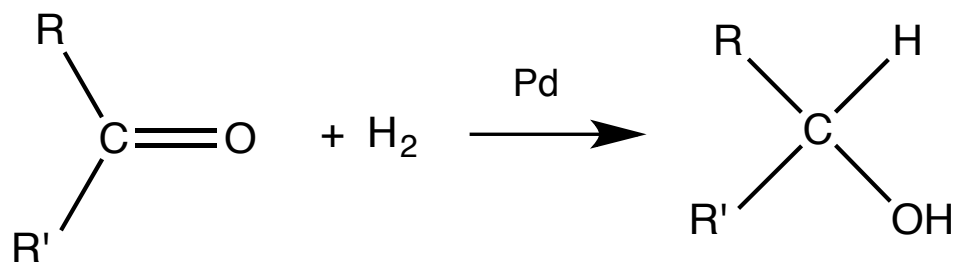
- Les aldéhydes et cétones sont sensibles aux réactions d'addition nucléophile sur le carbone du carbonyle



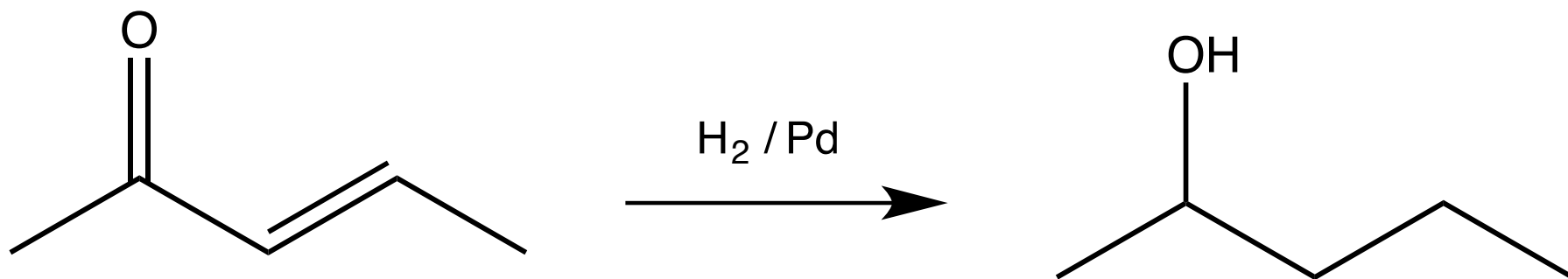
II- Réactions d'additions nucléophiles

1- Hydrogénation catalytique

- Les aldéhydes et cétones sont réduites en alcool par addition d'une molécule de dihydrogène en présence d'un catalyseur tel que Pt ou Pd: il s'agit d'une hydrogénation catalytique.



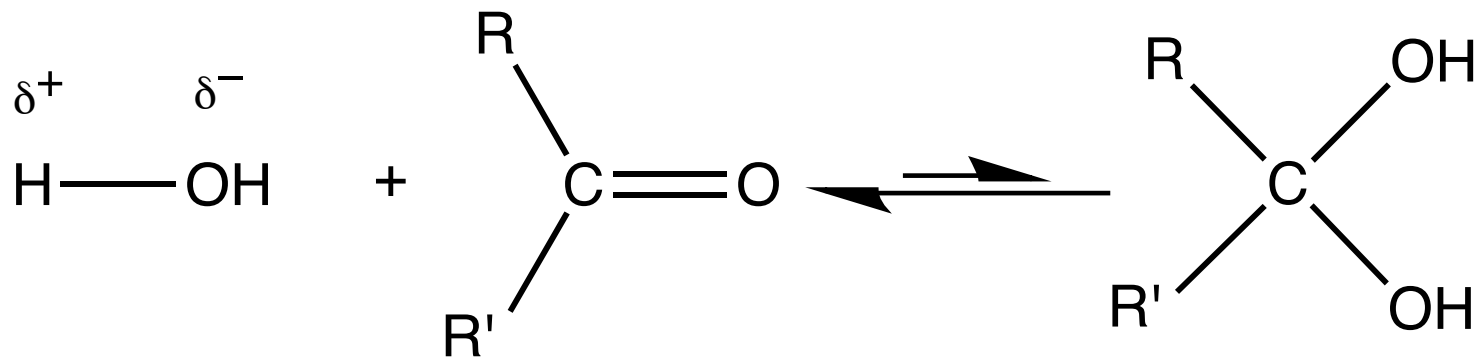
- L'inconvénient de cette voie de réduction est que si la molécule contient des insaturations, elles seront réduites avant la fonction carbonyle.



- Pour une meilleur sélectivité de la réduction de la fonction carbonyle, on préfère additionner des hydrures métalliques

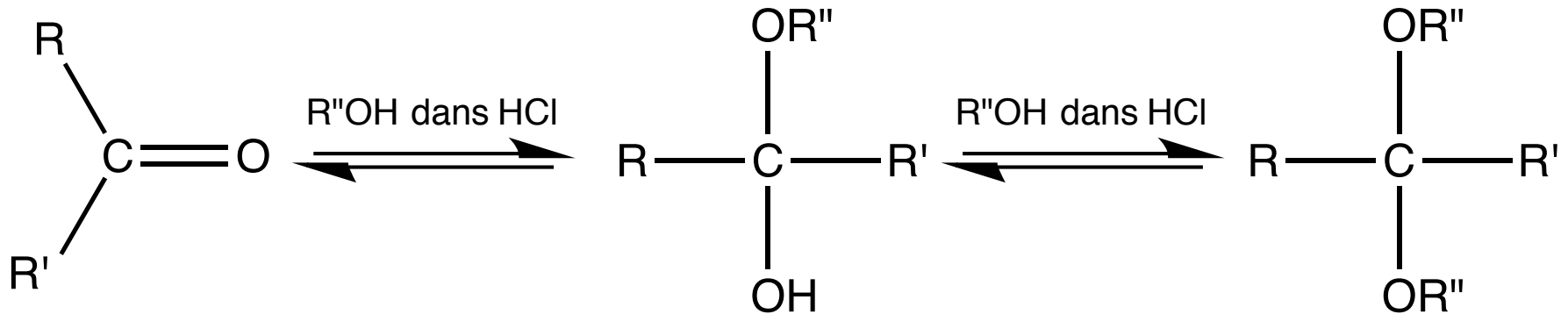
2- Addition d'eau

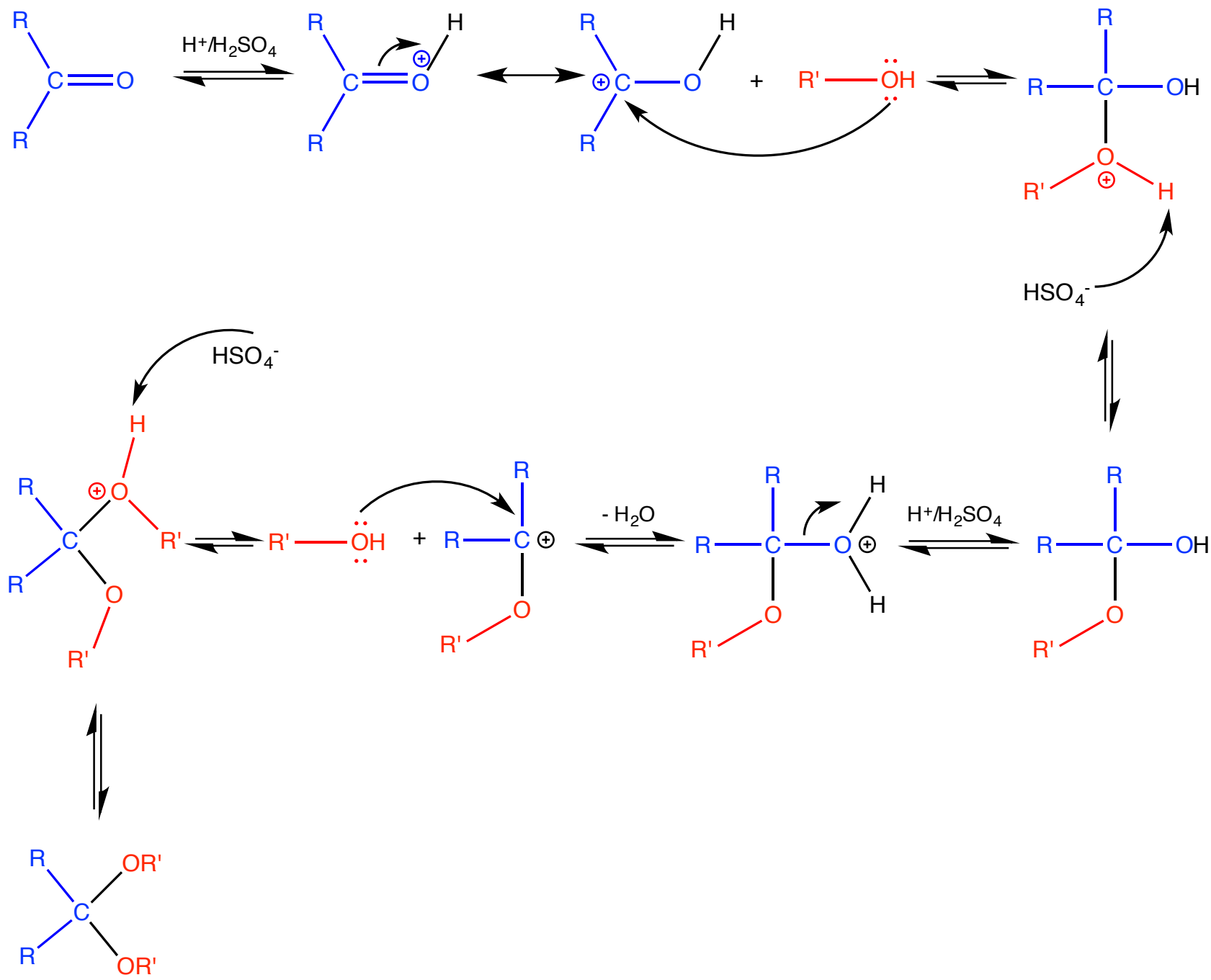
- L'addition d'une molécule d'eau sur un aldéhyde ou une cétone conduit à la formation d'un diol-géminé. Cependant, les diols géminés sont très instables et se décomposent rapidement en eau et composés carbonylés.



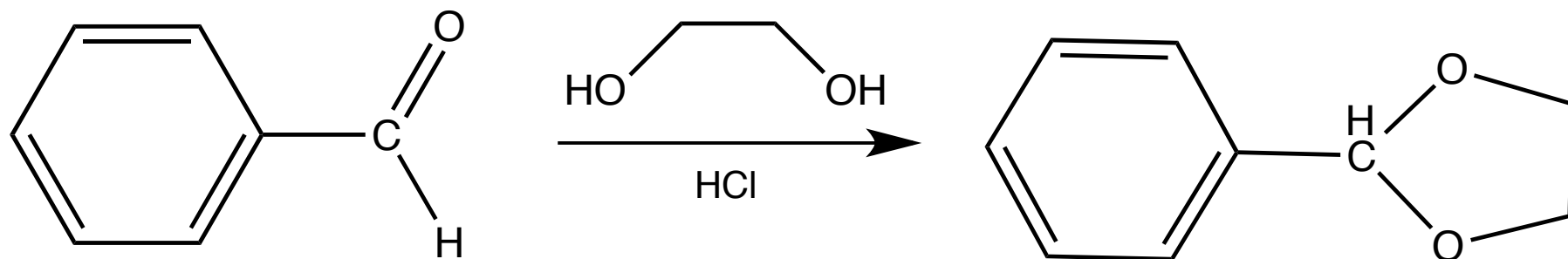
3- Addition d'alcool: formation d'hémiacétals et acétals

- Les alcools peuvent s'additionner, dans un milieu acide et chaud, sur les aldéhydes et cétones: il se forme d'abord des hémiacétals puis des acétals.

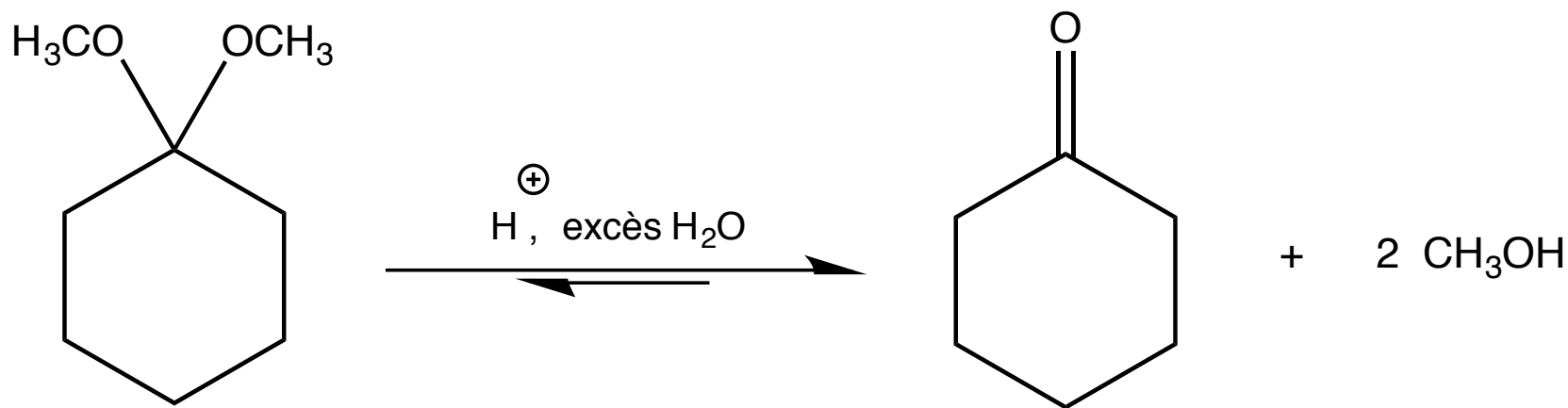




- Les acétals sont utilisés comme groupe protecteur de la fonction carbonyle, si l'on veut faire réagir un composé susceptible de réagir avec les aldéhydes ou cétones mais que l'on ne veut pas toucher à cette fonction.

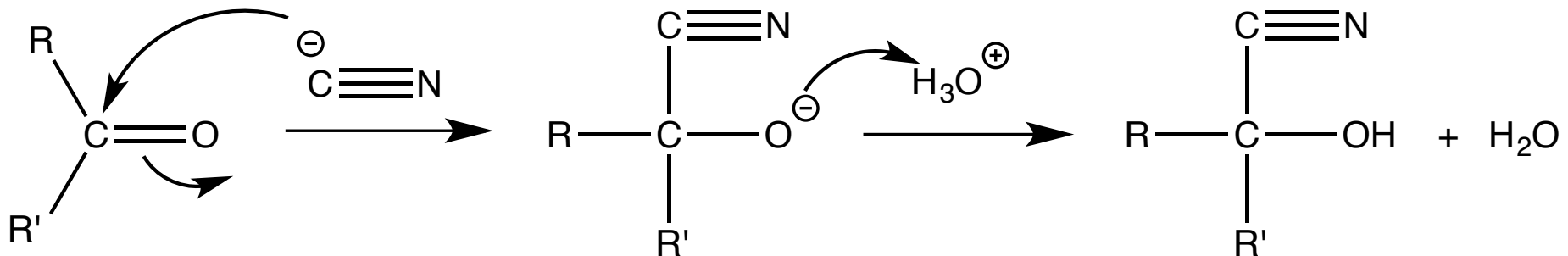


- L'hydrolyse des acétals est relativement simple: elle se fait par simple agitation en milieu acide dilué dans un large excès d'eau.

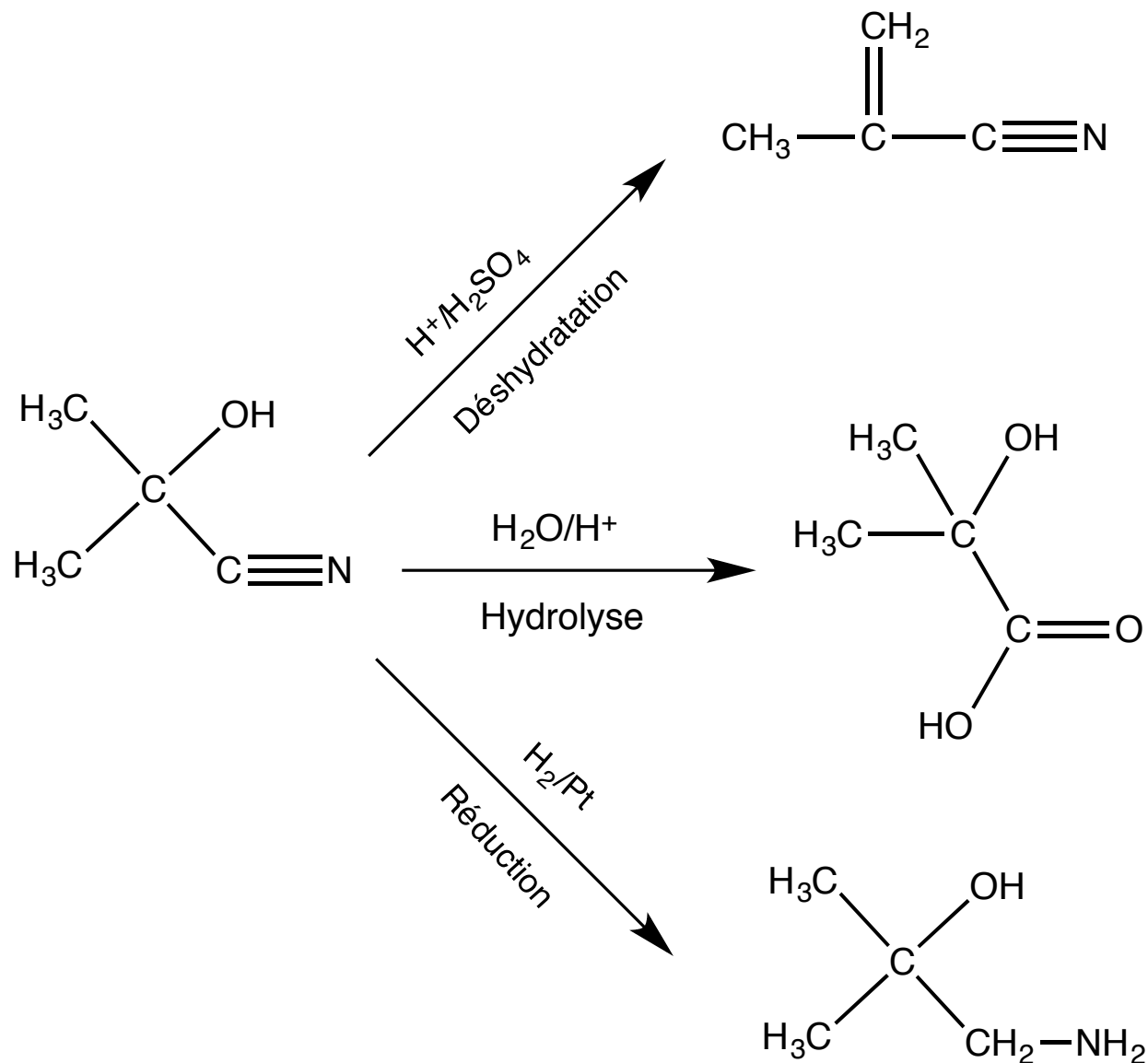


4- Addition de HCN

- L'acide cyanhydrique peut s'additionner sur les aldéhydes et cétones pour former des **cyanhydrines** qui sont des composés contenant à la fois une fonction **cyanure** et une fonction **alcool**.

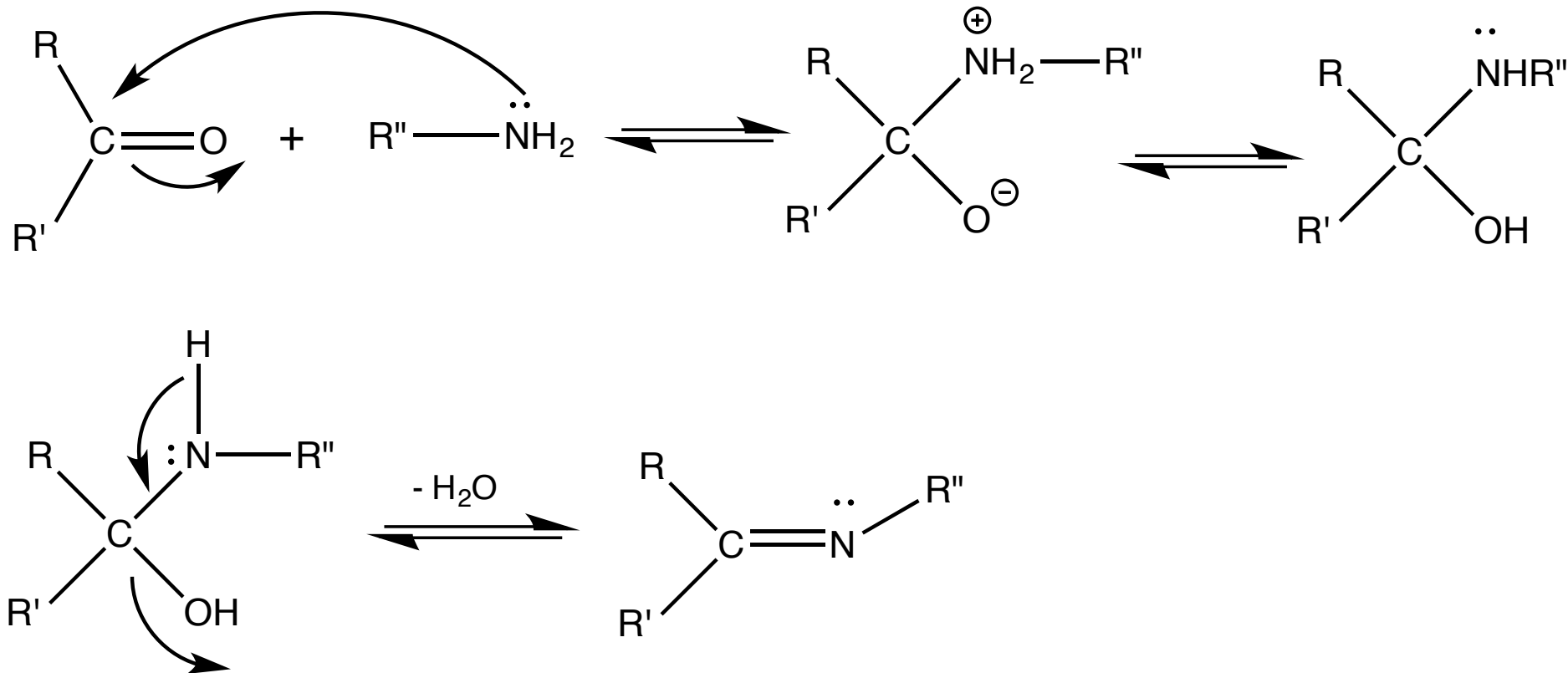


- La cyanhydrine est un intermédiaire permettant d'obtenir de nouveaux composés.



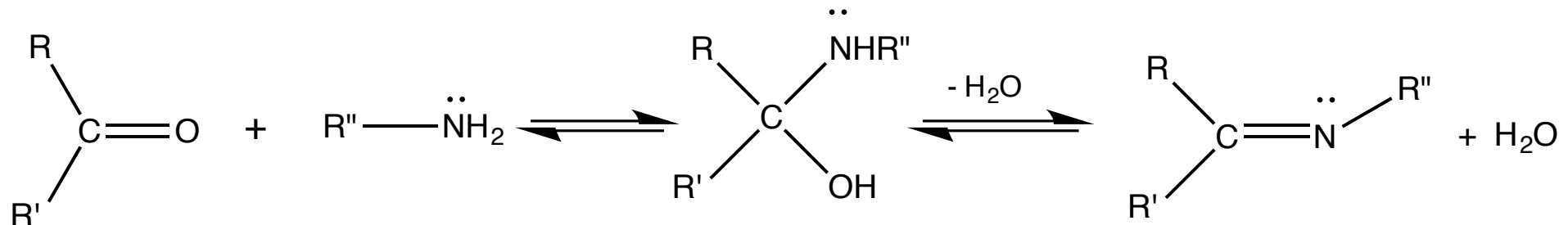
5- Addition des composés azotés

- Les composés azotés tels que l'ammoniac, les amines, les hydroxylamine, les hydrazines réagissent avec les aldéhydes et cétones selon un **mécanisme d'addition-élimination**.



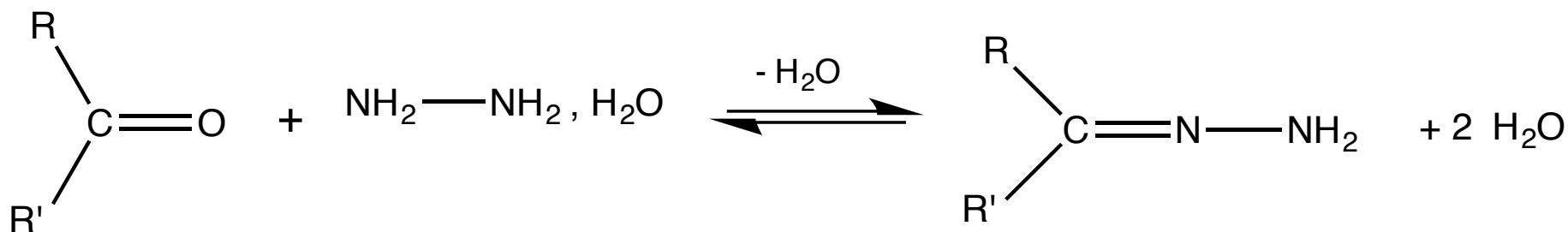
- *α - Addition des amines primaires*

- Les amines primaires forment avec les aldéhydes et plus difficilement avec les cétones des **imines** encore appelées **base de Schiff**.

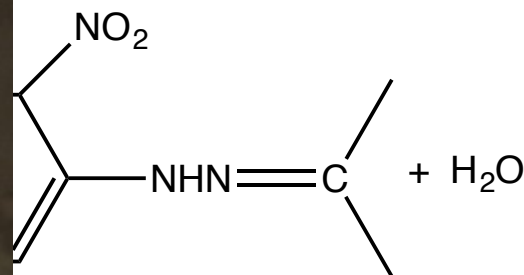
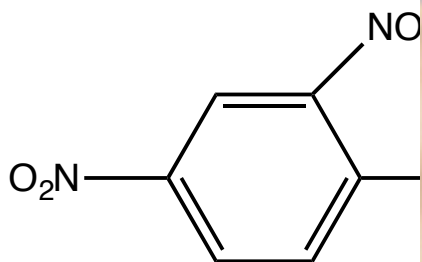


- *b- Addition des hydrazines*

- L'addition de l'hydrazine sur les aldéhydes et cétones conduit aux hydrazones selon un mécanisme d'addition-élimination.

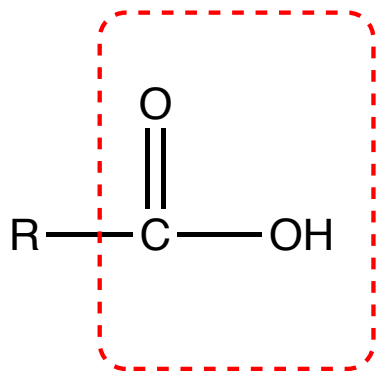


- La **2,4-dinitrophénylhydrazine** est un composé stable coloré permettant de mettre en évidence les aldéhydes et cétones

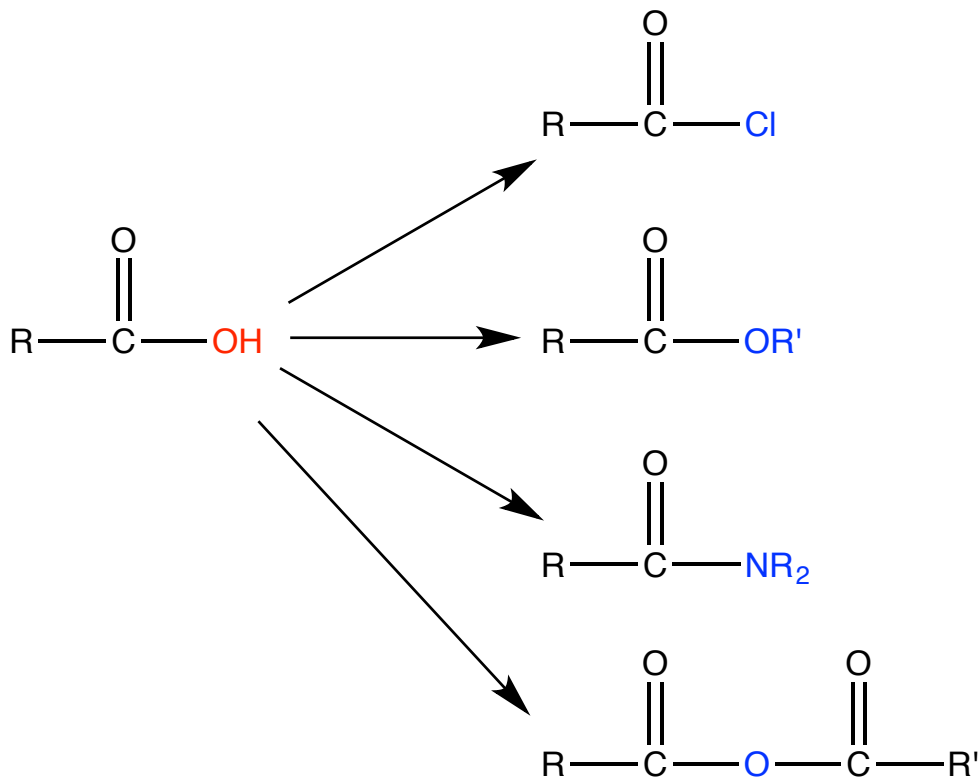


Acides carboxyliques

Introduction



Groupe carboxyle
carbonyle hydroxylé



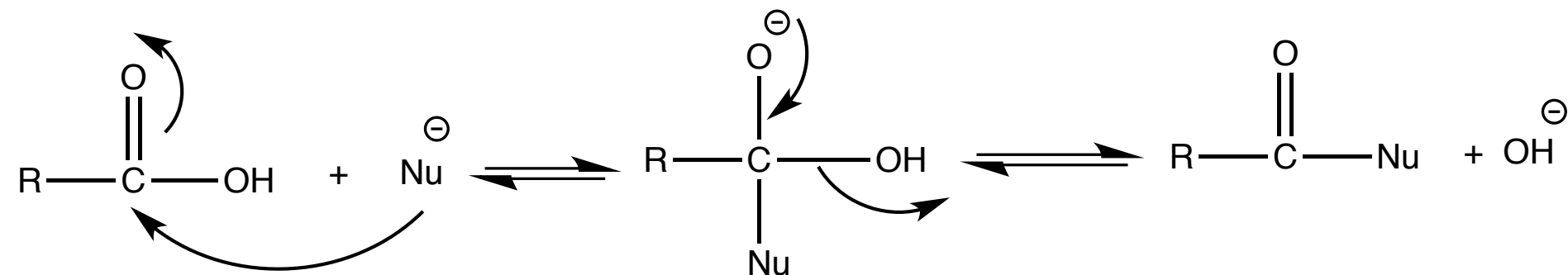
I- Propriétés physico-chimiques et réactivité

1-Propriétés physico-chimiques

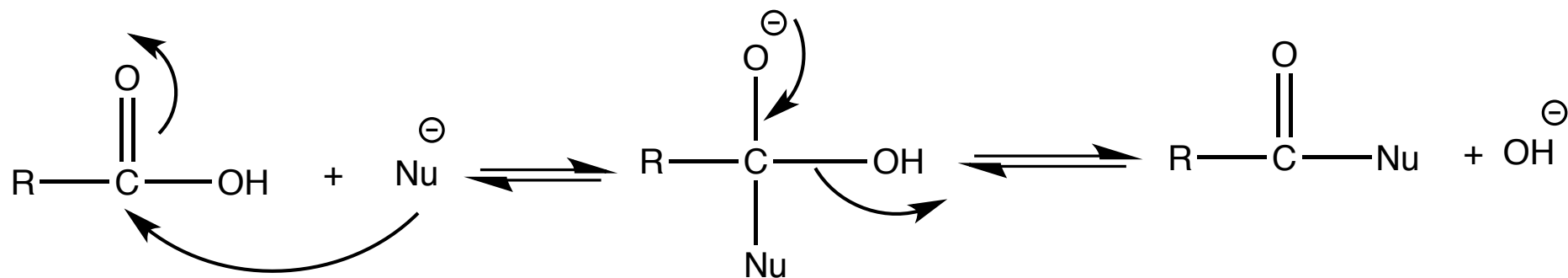
- Liquides jusqu'à C_8 , après ils sont solides
- Ils sont solubles dans l'eau et cette solubilité diminue lorsque la chaîne alkyle augmente
- Forment des liaisons hydrogènes et peuvent s'associer en dimères: °C d'ébullition très élevée
- Ils sont polaires, hydrophiles et acides

2-Réactivité

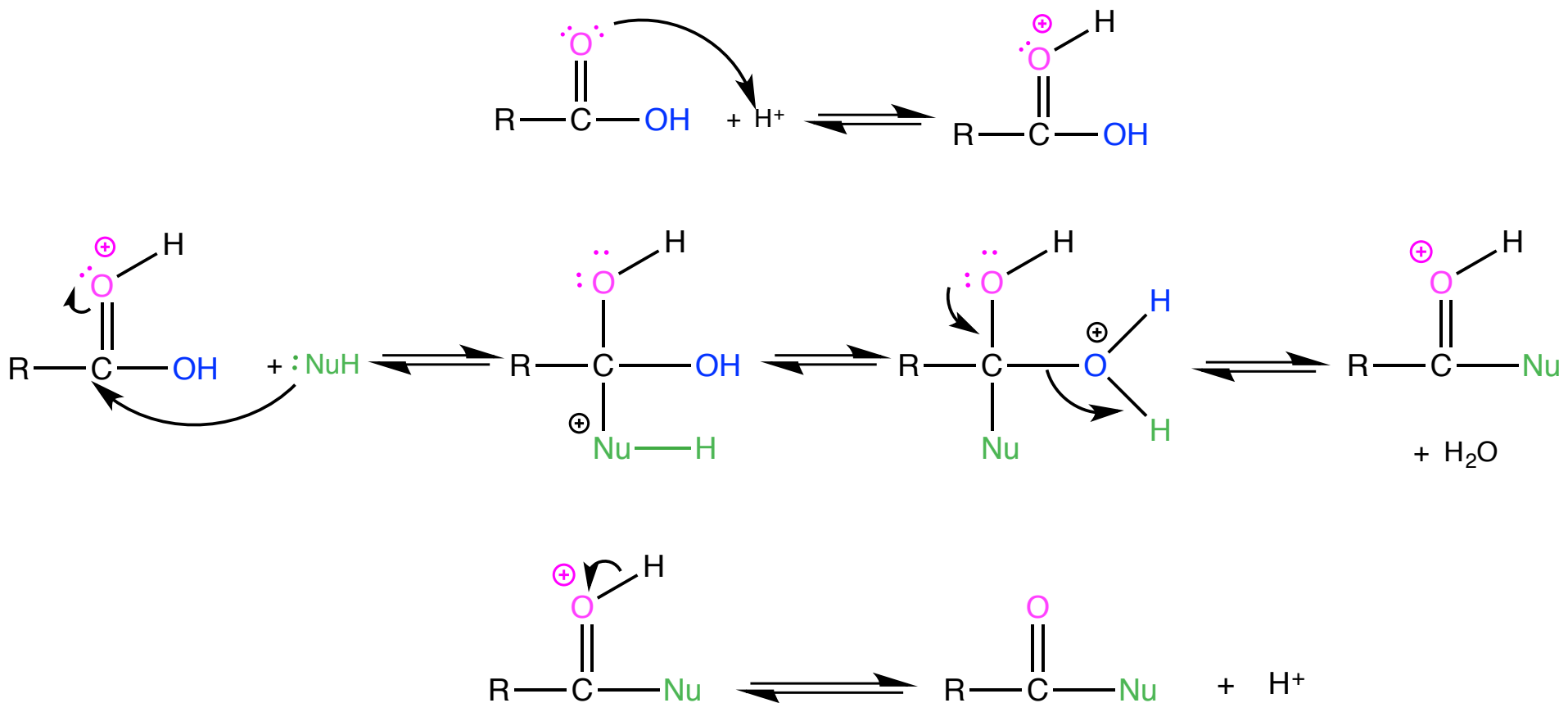
- Comme les aldéhydes et cétones, les C du carbonyle peut subir des attaques nucléophiles tandis que l'O est attaqué par les électrophiles.
- Réactions d'addition-élimination



- Catalyse basique



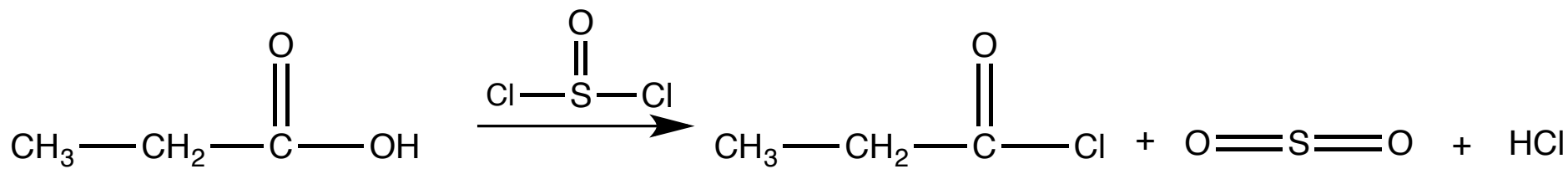
- Catalyse acide

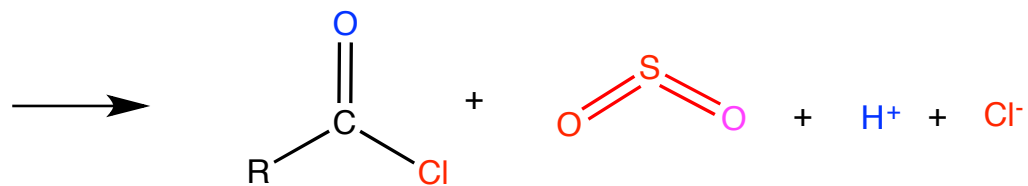
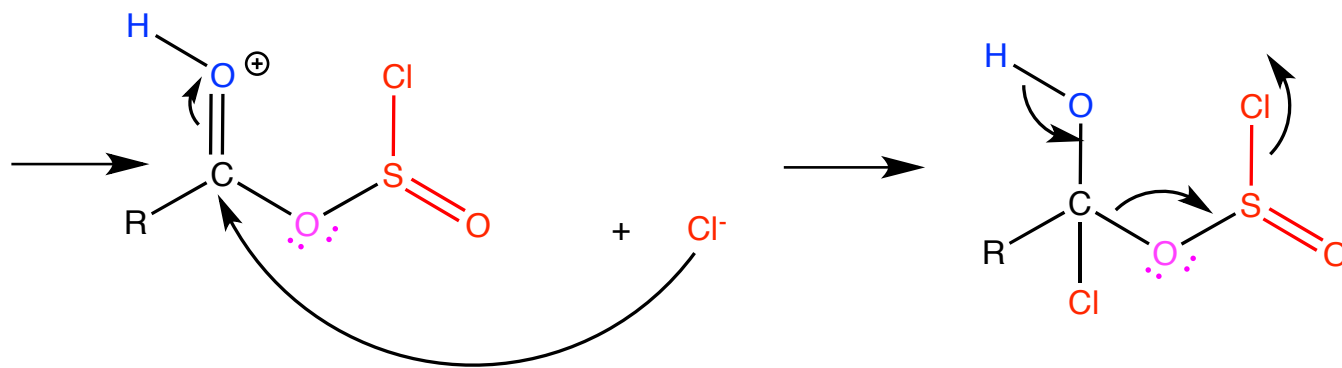
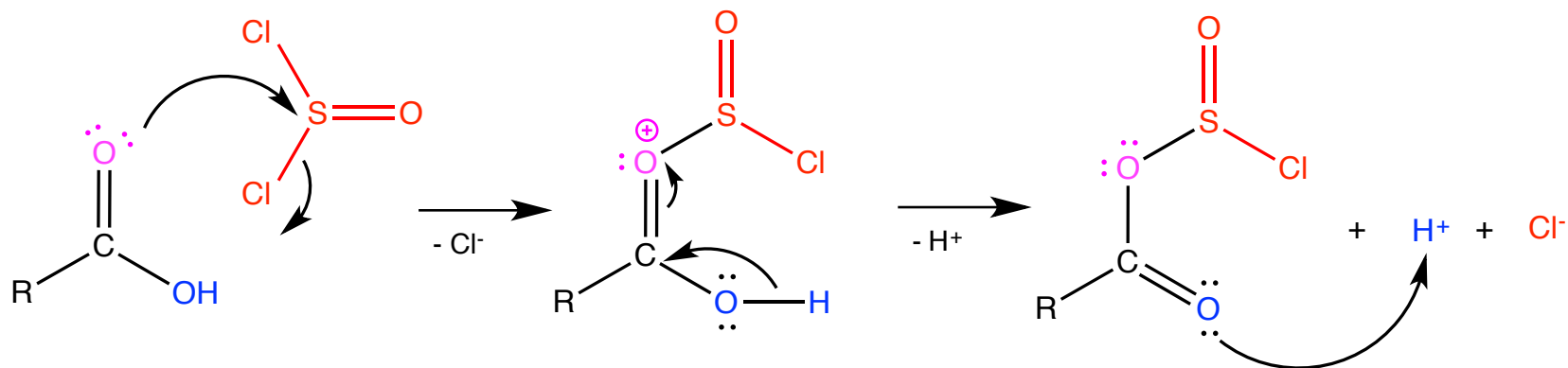


II- Formation des dérivés d'acides carboxylique

1-Halogénures d'acyle

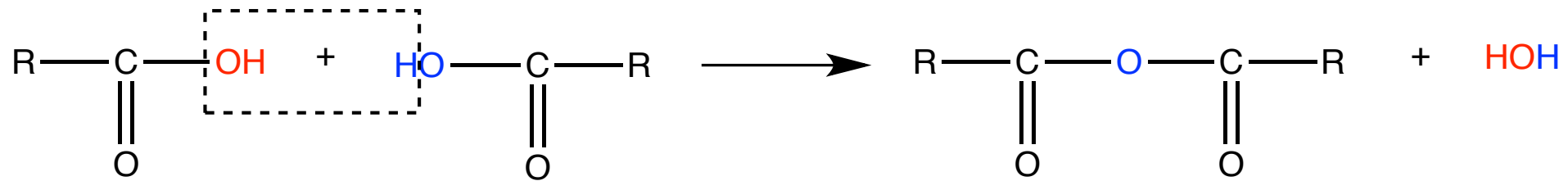
- Remplacement du OH par un halogène: SOCl_2 , PCl_5 ou PBr_3



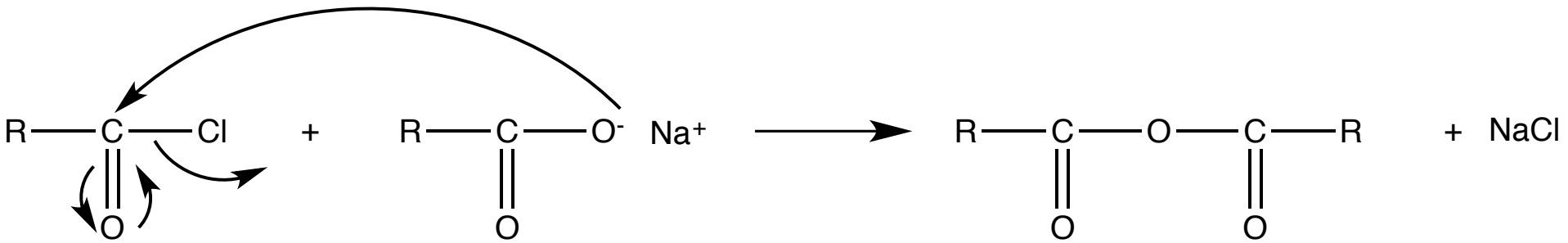


2- Anhydride carboxylique

- Déshydratation intermoléculaire entre deux acides

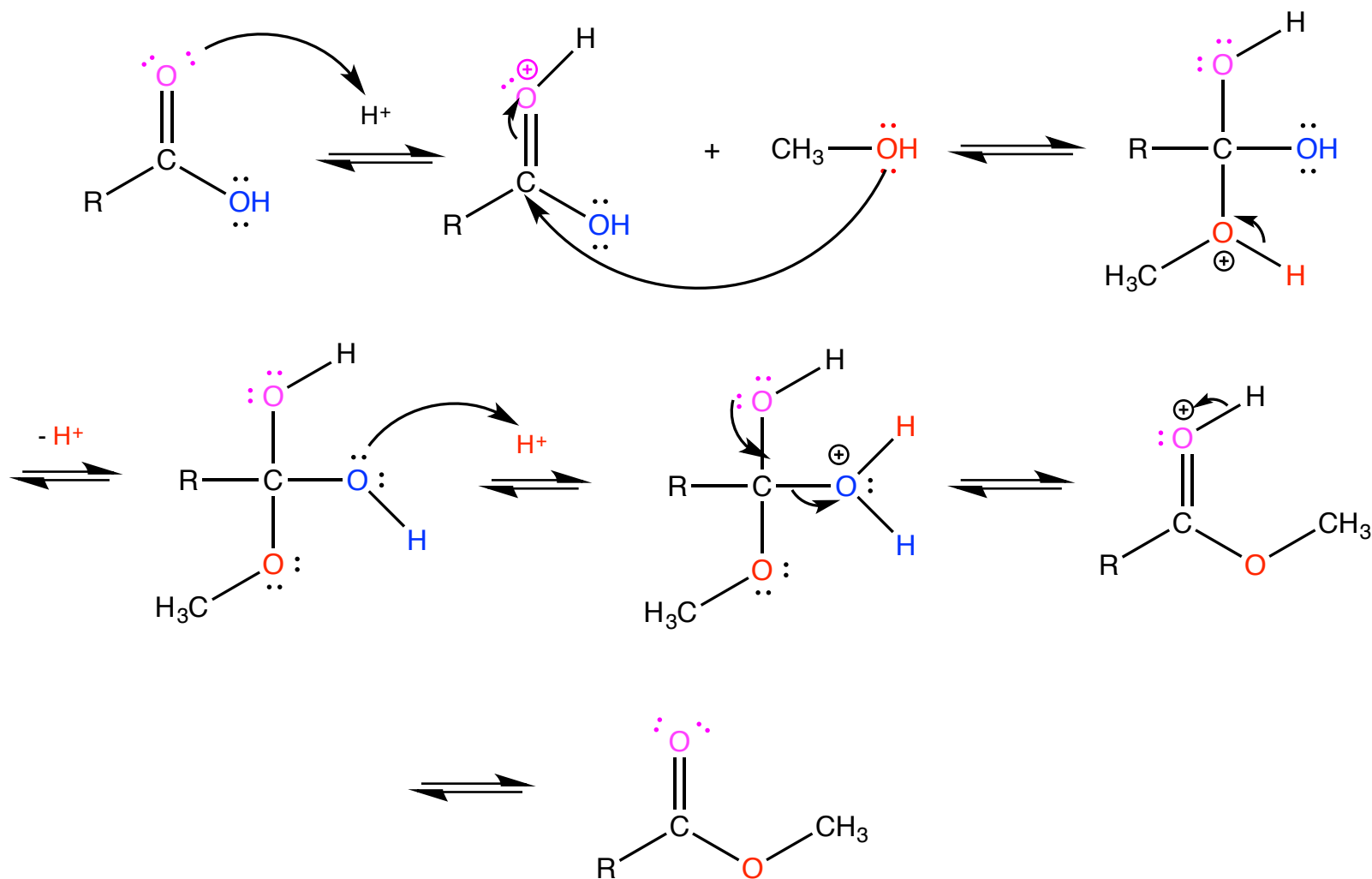


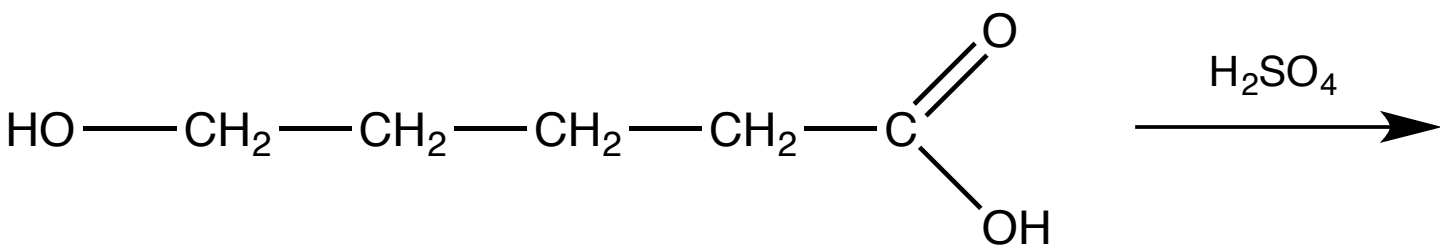
- Réaction plus facile entre un halogénure d'acide et un carboxylate



3- Esters

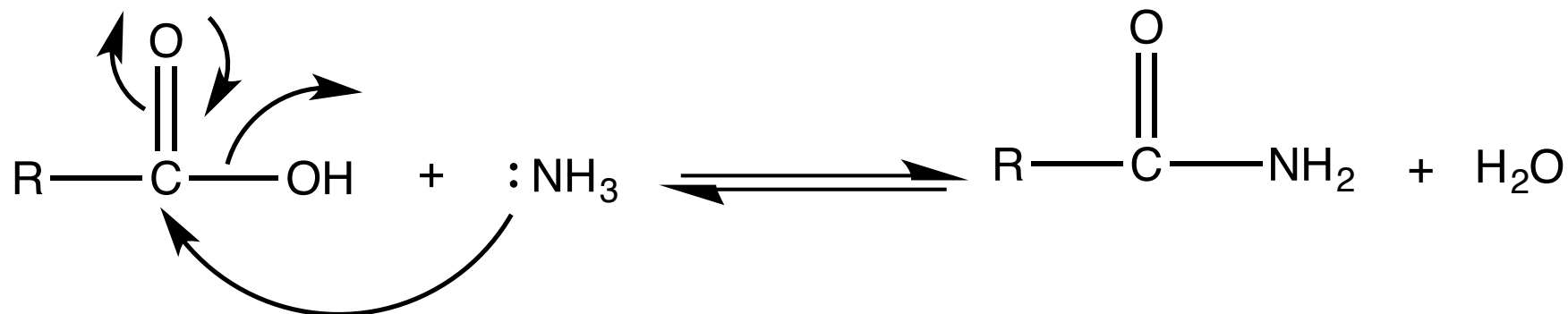
- Réaction entre un acide carboxylique et un alcool par catalyse acide

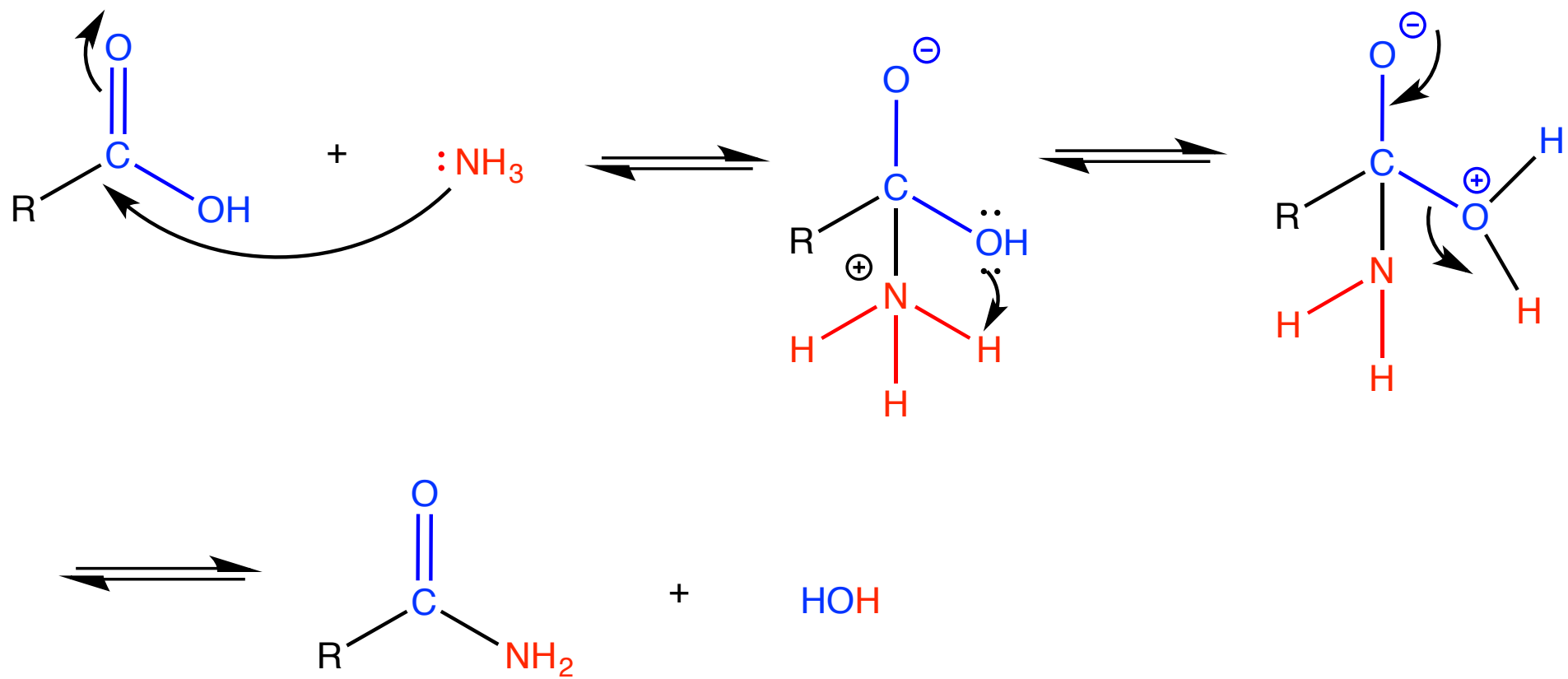




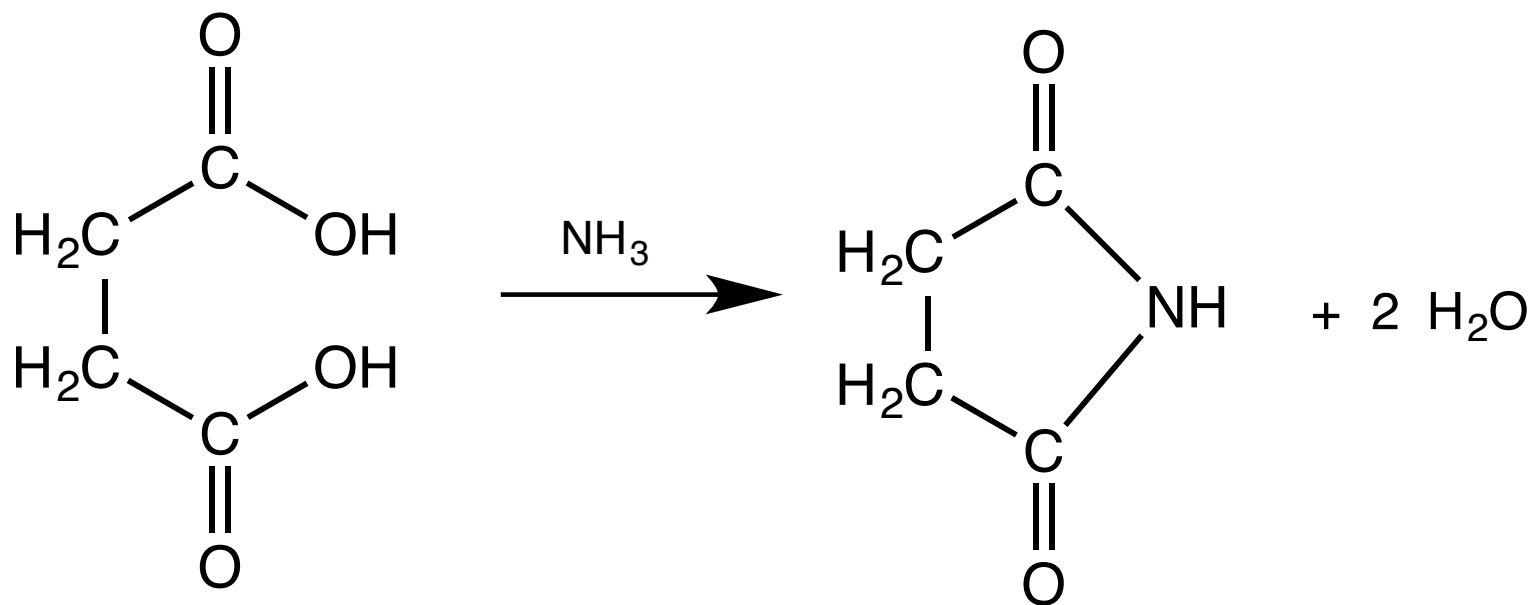
4- Amides

- Réaction entre un acide carboxylique et une amine

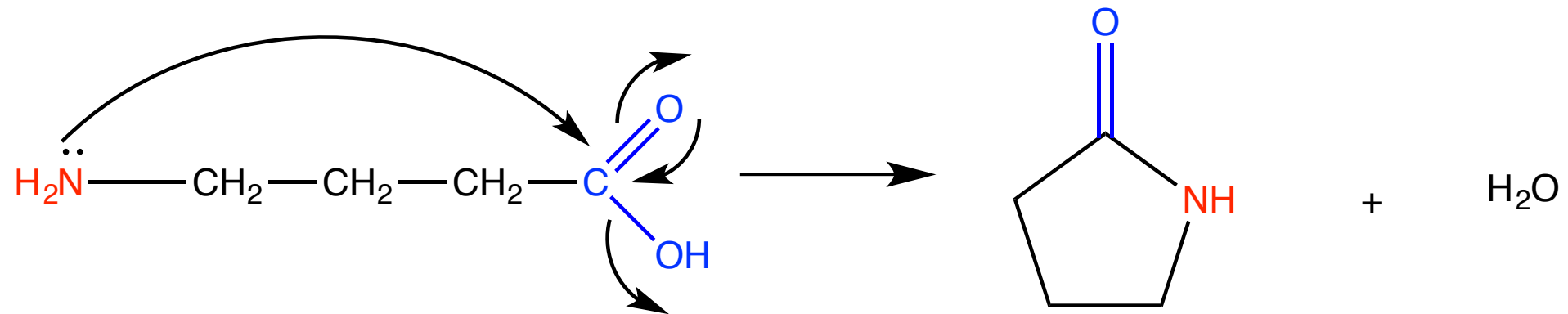




- Les **acides dicarboxyliques** peuvent réagir deux fois avec l'azote de l'**ammoniac** ou d'une **amine primaire**. Cette suite de réactions donne naissance **aux imides**, les analogues azotés des anhydrides cycliques.



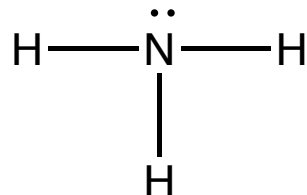
- Par analogie avec les acides carboxyliques hydroxylés, certains acides aminés subissent une cyclisation en amides cycliques correspondants: on les appelle des **lactames**



Les amines

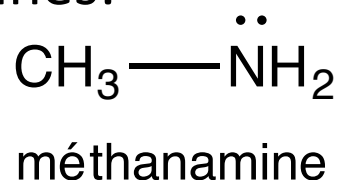
Introduction

- Dérivés de l'ammoniac

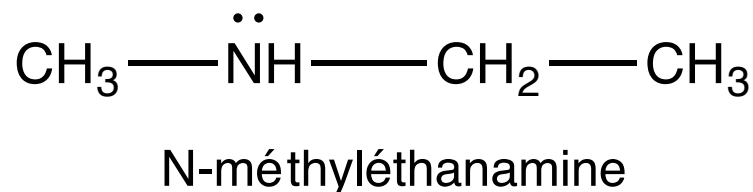


- Trois classes d'amines:

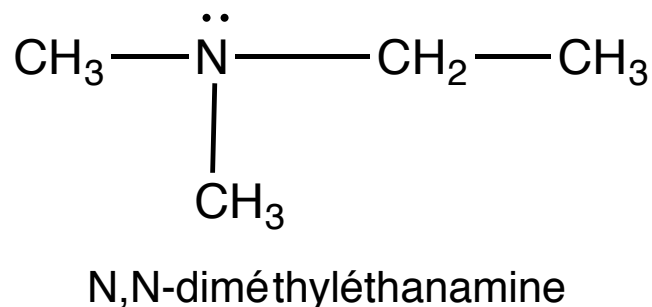
- Amine primaire



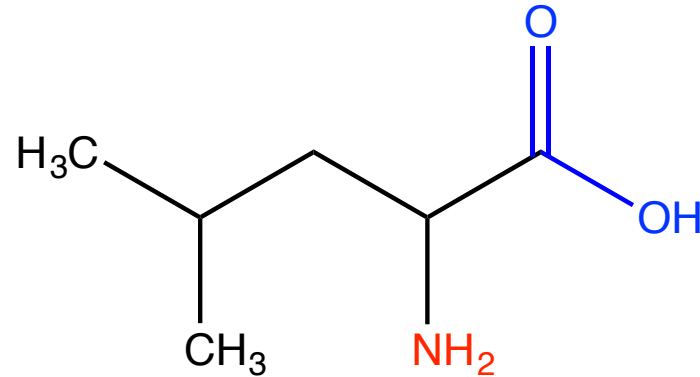
- Amine secondaire



- Amine tertiaire

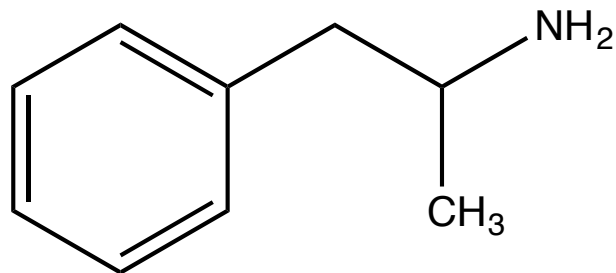


- Acides aminés constituant l'ADN



leucine

- Présente dans les drogue

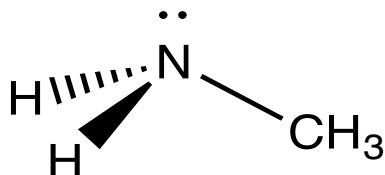


amphétamine



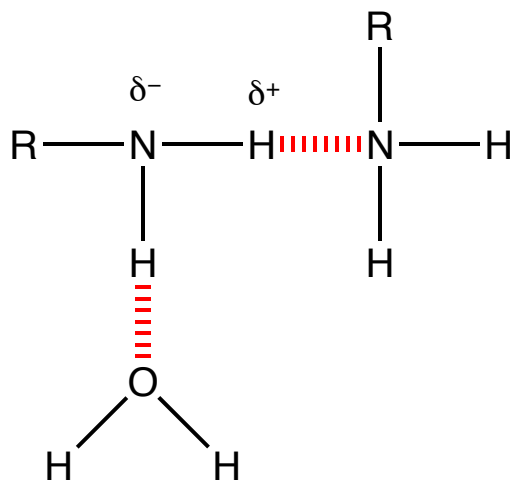
I- Propriétés physico-chimiques et réactivité

1-Propriétés physico-chimiques



Atome d'azote hybridé sp_3

Doublet sur N: **basicité et nucléophilie**



Établissement de liaisons H mais plus faibles que les alcools car N est moins électronégatif que O



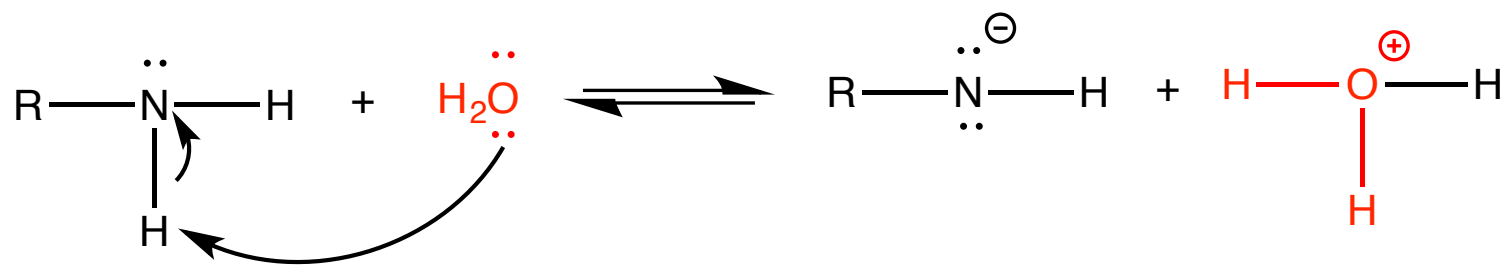
°C ébull plus élevée que les alcanes correspondants mais plus faible que celles des alcools correspondants

- °C d'ébullitions des amines sont supérieurs à celles des alcanes correspondants mais plus faibles que celles des alcools

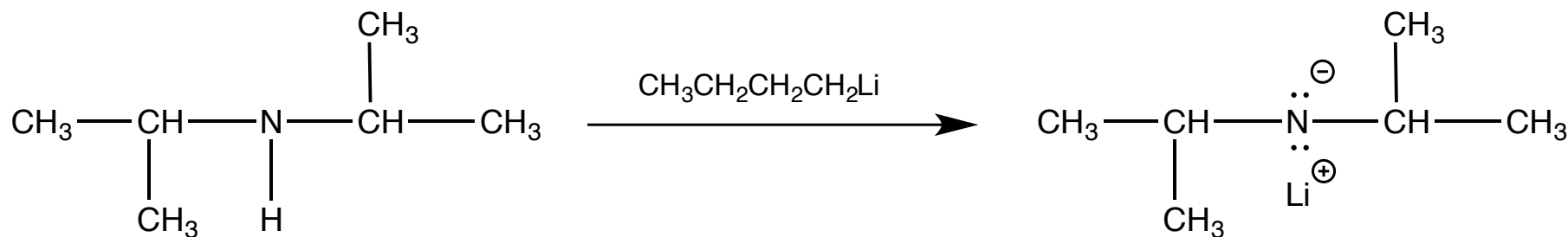
Alcanes	°C ébullition	Amines	°C ébullition	Alcools	°C ébullition
Méthane	- 161,7	Méthanamine	- 48	Méthanol	65
Éthane	-88,6	Éthanamine	16,6	Éthanol	78,5
Propane	-42,1	Propanamine	48	Propanol	97,4
Butane	-0,5	Butanamine	77	Butanol	117,2

2- Réactivité des amines

- Comme les alcools, amines sont des **ampholytes**
- Acide 20 fois plus faible que les alcools

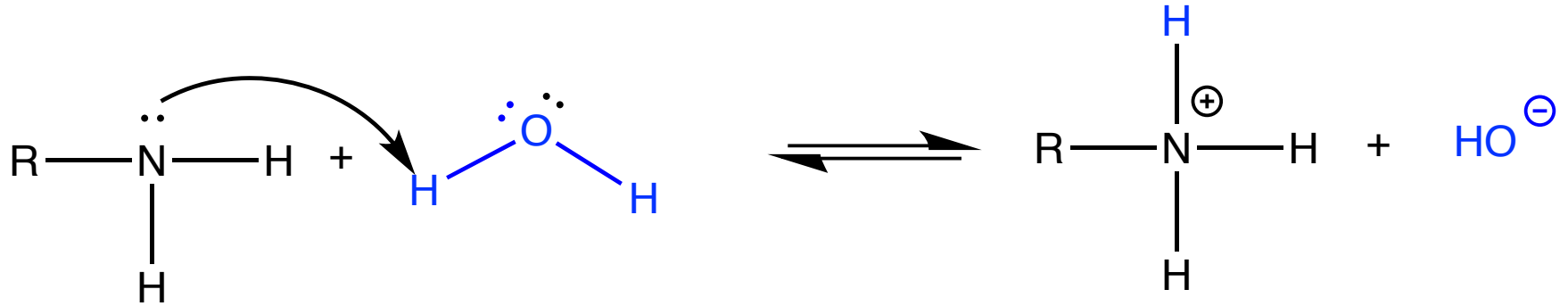


- Nécessité de base très forte pour déprotonner une amine: alkyllithiens



Diisopropylamidure de lithium, LDA

- Meilleures bases que les alcools

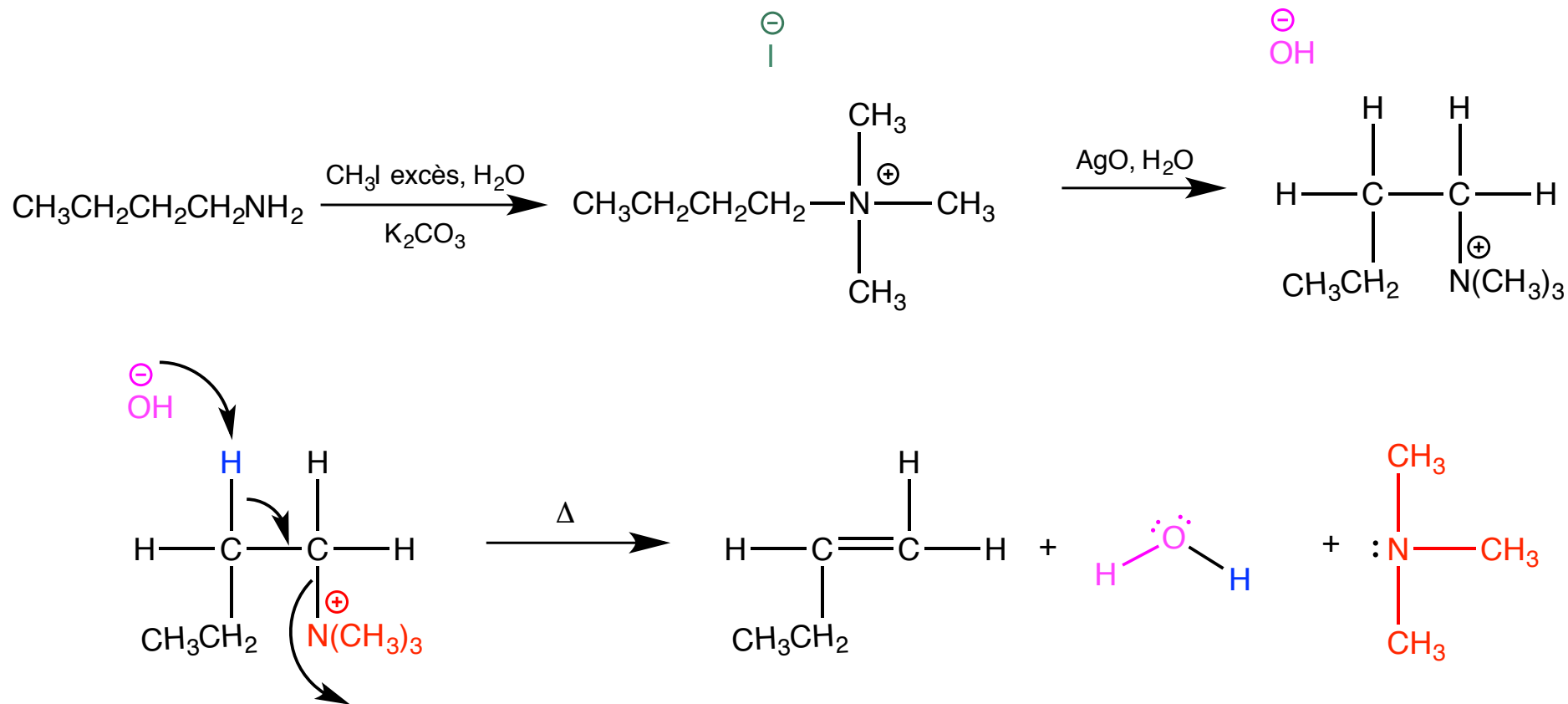


Ammoniac > amine primaire > amine secondaire > amine tertiaire.

II- Réaction des amines

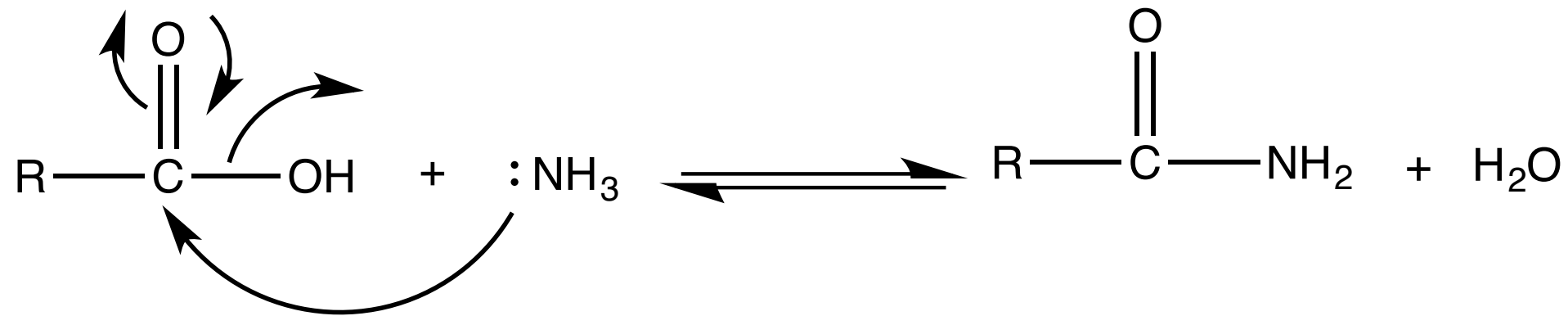
1- Élimination d'Hoffmann

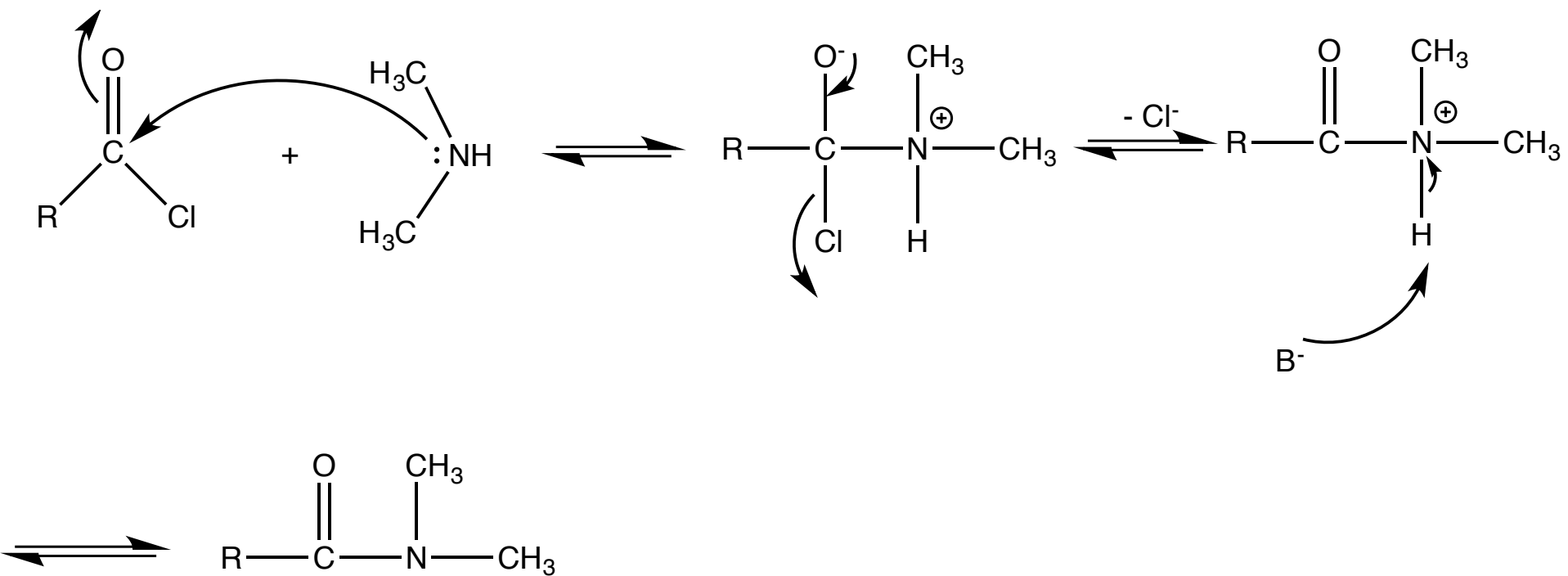
- Les amines sont difficilement substituées car mauvais groupe partant mais elles peuvent être éliminées.
- Étape 1: alkylation de l'amine avec un excès d'iodométhane: il se forme un sel d'ammonium quaternaire
- Étape 2: traitement par AgO pour remplacer I⁻ par OH⁻
- Étape 3: action de la chaleur qui permet d'éliminer le sel d'ammonium quaternaire et formation d'un alcène: mécanisme de type E₂



2- Réaction avec les chlorures d'acide

- Les amines réagissent avec les acides carboxyliques ou les halogénures d'acide pour former les amides





3- Réaction avec les aldéhydes et cétones

- Les amines primaires réagissent avec les aldéhydes et cétones selon un **mécanisme d'addition-élimination** pour former des imines ou base de Schiff.

