Chimie organique.

##### Étude des principales fonctions

# Les mécanismes réactionnels.

## Notions de mécanismes réactionnels.

### Généralités.

Mode statique : étude électronique et géométrique des molécules isolées au repos.

L’étude devient dynamique : transformation des molécules lors de réactions.

On étudie les réactions chimiques (transformation d’un ou plusieurs composée(s) en d’autres composés dans certaines conditions de température, pression, éclairement …).

Des substrats se transforment en produits sous l’action ou non de réactifs.

Le mécanisme réactionnel est la reconstitution de la réaction à l’échelle moléculaire dans le temps et l’espace.

Il doit fournir une justification cohérente de la transformation obtenue.

### Classification des réactions organiques selon leur bilan.

Une réaction organique est une modification de la position des atomes constitutifs des molécules.

Il y a quatre cas possibles :

* Addition : le réactif s’ajoute totalement ou en partie au substrat.
* Substitution : le réactif apporte un ou plusieurs atome(s) au substrat, et simultanément ou presque, un ou plusieurs atome(s) sont enlevé(s) de ce site.
* Élimination : le réactif enlève un ou plusieurs atome(s) du substrat.
* Réarrangement ou transposition : déplacement d’atome(s) dans la molécule.

Les trois premiers sont les plus important.

Mais les réactions sont souvent complexes. Il peut y avoir intervention de plusieurs réactions (simultanées ou non) sur plusieurs sites de la molécule.

Il est possible de décomposer la réaction globale en réactions élémentaires.

La classification est donc simple mais elle ne prend en compte que l’état initial et final de la réaction. Il n’y a aucune description et compréhension du mécanisme.

Il est nécessaire de prendre en compte les quatre aspects essentiels d’une réaction :

* Aspect énergétique : évolution de l’énergie du système.
* Aspect cinétique : vitesse et facteurs dont elle dépend.
* Aspect électronique : sort des électrons lors de la rupture et de la formation des liaisons.
* Aspect géométrique : modification géométrique des molécules.

## Aspect énergétique.

### Énergie de réaction.

Il y a deux types de réactions :

* Exoénergétiques : le système des réactants (substrat + réactifs) perd de l’énergie au profit du milieu extérieur. À l’état final, les produits sont plus stables que les réactants de l’état initial. Ces réactions peuvent avoir lieu « spontanément » sans apport externe d’énergie. Il faut tout de même lui fournir un minimum d’énergie (énergie d’activation) qui sera ensuite rendue dans l’énergie libérée. Conventionnellement, l’énergie de réaction est notée négativement.
* Endoénergétique : système des réactants prélève de l’énergie dans le milieu extérieur. L’état final est moins stable que l’état initial. La réaction ne peut pas avoir lieu « spontanément ». Il faut lui fournir de l’énergie qu’elle ne restituera pas. Conventionnellement, l’énergie de réaction est notée positivement.

On va étudier l’énergie de réaction tout au long de la réaction.

### Énergie d’activation.

Pour qu’une réaction « spontanée » ou non se produise réellement, sa vitesse doit être différente de 0. On doit fournir de l’énergie aux réactants.

C’est l’énergie d’activation (ΔG ou Ea). Plus cette énergie est faible, plus la réaction est rapide.

Il y a souvent deux étapes voire plus. Il y a une succession de réactions élémentaires. On parle de réactions complexes.

L’étude énergétique des réactions permet de connaitre le nombre d’étape à chercher dans une réaction.

Plus la profondeur du creux énergétique est grande, plus la stabilité de l’état intermédiaire est grande. Si deux états intermédiaires différents sont possibles, alors la réaction préférentielle est celle produisant l’intermédiaire le plus stable.

## Aspect cinétique.

aA + bB → cC

La vitesse de réaction est proportionnelle aux concentrations des réactants.

v = d[C]/dt = k.[A] p.[B] q où p et q sont les ordres partiels de la réaction et k la constant de vitesse.

k = Ae-Ea/RT : loi d’Arrhenius.

p et q sont non prévisibles et déterminés empiriquement. Mais si la réaction est élémentaire, l’ordre global est la molécularité (somme des coefficients stœchiométriques des réactants) et les ordres partiels sont les coefficients stœchiométriques des réactants.

L’étude expérimentale de l’ordre d’une réaction permet d’obtenir des informations sur son mécanisme.

Remarque : Les vitesses de réaction élémentaires sont indépendantes et la réaction la plus lente impose sa vitesse à l’ensemble de la réaction : étape cinétiquement déterminante.

L’étude cinétique permet d’avoir des informations sur l’étape cinétiquement déterminante et les coefficients stœchiométriques de cette réaction.

## Aspect électronique.

### Principe.

Au cours d’une réaction, une molécule peut former deux intermédiaires réactionnels :

* Des radicaux libres.
* Des ions.

Ils sont plus réactifs que les molécules neutres.

Les molécules réagissent plus souvent sous ses formes car ils sont moins stables.

### Réactions homolytiques ou radicalaires.

Les électrons de liaison restent chacun sur une partie de la molécule. On obtient des radicaux libres qui possèdent un électron célibataire. C’est la scission homolytique.

Remarque : L’énergie nécessaire peut être amenée par voie thermique ou photochimique.

Remarque : Les radicaux libres réagissent surtout en milieux gazeux ou liquides apolaires.

Remarque : Les radicaux libres donnent souvent lieu à des réactions en chaine.

### Réaction hétérolytique.

La rupture est dissymétrique. Le doublet reste sur la partie la plus électronégative de la molécule (= électrophile), l’orbitale vacante est sur l’autre partie (= nucléophile).

La réaction ne se produisant que sur des liaisons polarisées, on obtient deux ions. C’est une scission hétérolytique.

Un ion chargé positivement est électrophile et négativement nucléophile. Avant la rupture, le cation était nucléophile et l’anion électrophile.

Remarque : Ces réactions peuvent avoir lieu à température ambiante.

Remarque : Ces réactions ont surtout lieu en milieu liquide polaire (eau).

Remarque : Ces réactions forment des carbanions (anion avec charge négative sur C) et des carbocations (cations avec une charge positive sur C). Ce sont des intermédiaires réactionnels importants.

## Aspect géométrique.

Il permet d’obtenir des informations sur le mécanisme réactions pour deux raisons :

* L’encombrement des sites réactionnels jouent un rôle important dans la réactivité des molécules.
* Les réactions augmentant les contraintes moléculaires (encombrement, déformation…) sont défavorisées voire empêchées.

Suivant la géométrie des réactants, la réaction peut être :

* Régiospécifique : un seul isomère de position.
* Régiosélective : mélange d’isomères de position dont un majoritaire.
* Stéréospécifique : un seul stéréoisomère.
* Stéréosélective : mélange de stéréoisomères dont un majoritaire.

## Dénomination générale des mécanismes réactionnels.

Les mécanismes réactionnels sont souvent nommés par un symbole composé de lettres et de chiffres.

La première lettre (en majuscule) est relative au bilan de la réaction : A, E, S, R.

La seconde lettre (en majuscule et en indice) est relative au réactif : N (nucléophile), E (électrophile), R (radicalaire).

Le chiffre est relatif à la cinétique : 1 ou 2 pour l’ordre global de la réaction.

Il peut y avoir parfois des caractères spécifiques relatifs au substrat (Ar pour aromatique), du catalyseur (cb pour catalyse basique), ou encore de la géométrie (i pour intramoléculaire).

# Les alcanes.

## Généralités.

### Constitution.

C’est un composé saturé (pas de liaisons multiples) acyclique et constitué uniquement de H et C.

Sa formule générale est CnH2n+2. Ce sont les molécules les plus simples que l’on pourra étudier.

### Propriétés physiques.

* A la pression atmosphérique,
  + les premiers termes sont gazeux (jusqu’au C4).
  + De C5 Jusqu’à C17, ils sont liquides
  + Au-dessus de C17, ce sont des solides.
* Mais les molécules ramifiées sont plus volatiles que les molécules linéaires.
* La densité des alcanes est assez faible entre 0.7 et 0.9.
* Les alcanes sont insolubles dans l’eau.

### État naturel et utilisation.

* Ils existent en grande quantité sous forme de gisements naturels de gaz ou pétrole.
* Ils sont sources d’énergie et de matières premières (plastiques, textiles synthétiques, détergent…).

## Nomenclature.

### Origine et intérêt.

Voir poly p 2

### Principe.

Voir poly p 2

### Application aux alcanes.

#### Voir poly p 3 ;4

#### Alcanes linéaires.

#### Alcanes ramifiés.

## Préparation.

La préparation des alcanes est très rare.

La préparation d’alcanes permet la perte de fonction.

(On ne prépare pas d’alcanes pour en préparer.)

C’est le cas de l’hydrogénation catalytique d’hydrocarbures non saturés en réduisant des doubles liaisons ou triples liaisons en liaisons simples.

Voir Fiche 1

On utilise des catalyseurs dont les plus usuels sont le nickel et le platine.

## Réactivité.

### Généralités.

* Les liaisons constituants les alcanes sont des liaisons sigma de fortes énergies et très peu polarisées (électronégativité de C et H proche).
  + La rupture des liaisons difficile.
  + Les alcanes sont des composés stables et peu réactifs.
  + réagissent le plus fréquemment selon des mécanismes radicalaires (car les liaisons sont peu polarisées.)
* Ils peuvent réagir avec :
  + les halogènes
  + l’oxygène (combustion).

### Réaction avec les halogènes (Cl, Br, I, F).

#### Principe.

C’est une réaction de substitution radicalaire en chaîne (SR).

RH + X2 → RX + HX.

X est un halogène.

**Remarque** : Cette réaction a lieu soit à température élevée (300°C) ou sous l’action du rayonnement UV.

Le dichlore réagit rapidement, le dibrome plus difficilement, le diiode pratiquement pas et le difluor pas du tout.

**Remarque** : Tous les hydrogènes d’un alcane sont substituables et il est impossible de contrôler la réaction de manière à obtenir un seul produit.

La chloration du méthane donne simultanément quatre produits.

Voir fiche 2

#### Mécanisme.

Le mécanisme de la réaction comporte trois phases (méthane).

1. Phase d’initiation (dissociation du dichlore). Il faut un apport d’énergie car le Cl . est très instable.

Dissociation du dichlore en radicaux libre.

Voir fiche 3

1. Phase de propagation (collision entre un chlore et le méthane). CH3 .

moins instable que Cl . mais l’est toujours un peu.

Voir fiche 4

**Remarque** : Cette étape produit autant de Cl . (radicaux libres) qu’elle en consomme. Cette réaction est autoentretenue d’où le nom de réaction en chaîne.

1. Phase d’intérêt ou de terminaison (disparition des radicaux libres et arrêt de la propagation de la réaction en chaîne).

Voir fiche 5

#### Étude de la régiosélectivité.

**Considérons la monochloration du 2-méthylpropane.**

Voir fiche 6

* Cette réaction ne peut produire que deux produits différents :
* 1-chloro-2-méthylpropane (I)
* 2-chloro-2-méthylpropane (II).
* Statistiquement, on devrait avoir 90% de I et 10% de II.

Mais réellement, à température ambiante, le rapport I/II est de 1.78. Il y a donc formation préférentielle de II.

La réaction est donc régiosélective.

L’explication nécessite d’étudier la phase de propagation.

I et II sont issus d’un radical I’ et II’.

Voir fiche 7

Les radicaux se sont stabilisés par des effets inductifs et/ou mésomères donneurs. Plus le radical est substitué par des groupements donneurs, plus sa stabilité augmente.

Voir fiche 8

Le point est un défaut d’électrons.

La stabilité de II’ est supérieure à celle de I’.

La vitesse de formation de II est donc supérieure à celle de I

(VII/VI = 1250)

#### Étude de la stéréospécificité.

Considérons un alcane avec un carbone asymétrique.

Voir fiche 9

Expérimentalement, on obtient un mélange racémique.

La réaction est non stéréospécifique.

L’explication nécessite d’étudier la phase de propagation : elle forme un radical plan. (Géométrie trigonale)

X peut se fixer de manière équiprobable d’un côté ou de l’autre du radical.

On a bien un mélange racémique.

Voir fiche 10

### Réaction avec le dioxygène (combustion).

CnH2n+1 + ((3n+1)/2)O2 -> nCO2 + (n+1)H2O + 50kJ/g

Cette réaction libérant de l’énergie (gaz, essence, gazole, kérosène, fiouls domestiques et lourds…) est fondamentale économiquement.

Exoénergétique.

# Les alcènes.

## Généralité

### Constitution.

* Composé acyclique, possédant une double liaison entre deux carbones sp² (hybrides), constitués uniquement de C et H.

Voir fiche 11

Rappel : combinaison des orbitales sp2 = 3 orbitales moléculaire sigma

Recouvrement latéral des 2 orbitales atomiques p restantes = 1 orbitale moléculaire pi

* Liaison double, donc rotation selon l’axe C-C est impossible 🡪 stéréoisomérie Z/E
* Sigma plus solide que la liaison pi, celle-ci sera responsable de la réactivité de l’alcène.
* Sa formule générale est CnH2n.

### Propriétés physiques.

* Jusqu’à C4 🡪 gaz
* >C4 🡪 puis les liquides et des solides.
* Il bout à des températures inférieures à celle de l’alcane correspondant, nécessite donc moins d’énergie.
* insolubles dans l’eau mais
* solubles dans les autres hydrocarbures.
* Les hydrocarbures sont donc apolaires

### État naturel et utilisation.

* Sous forme pure ils sont relativement rare.

Présents dans le règne végétal (ocimène dans le basilic, myrcène dans le laurier)

* Mais la double liaison associée à d’autre fonction est très présente dans les compo naturels.

Elle possède alors une forte réactivité et une certaine solidité.

* Utilisation :
  + permet la production de polymères divers (caoutchoucs synthétiques, films d’emballage…),
  + la synthèse de nombreux composés (insecticides, agents tensioactifs=additif permettant le mélange de composé non miscible, colorants…)
  + nombreux rôles dans les processus chimiques du vivant (synthèse du cholestérol phéromones…).

## Nommenclature.

* C’est le même nom que celui de l’alcane de même squelette carboné en remplaçant la terminaison –ane par –ène.

La chaine carbonée principale doit contenir la double liaison

* La position de la double liaison est repérée par un indice avant la terminaison –ène.

La double liaison est prioritaire sur les groupements alkyles pour le choix du sens de numérotage.

Elle doit avoir le plus petit indice possible.

Voir fiche 12

## Préparation.

Il y a deux modes de préparation principaux :

* Élimination des composés saturés. (on part de l’alcane)

Ex : élimination d’H2O d’un alcool

* Addition sur des composés moins saturés. (on part de l’alcyne)

Ex : addition d’H2 sur alcyne

### Élimination d’eau d’un alcool.

#### Mécanisme E1 (voir poly p 5)

Élimination de cinétique d’ordre 1.

* Première étape :
  + Solvolyse lente (car le carbocation est instable) donnant un carbocation.
  + Elle impose sa vitesse à la réaction et dépend seulement de la […] de la molécule initiale.
  + Le solvant casse la liaison C-OH
  + C’est une cinétique d’ordre 1.
* Deuxième étape :
  + Rapide (car on passe d’un instable à un stable)
  + arrachement d’un proton sur le carbone voisin.
  + Le doublet disponible forme une double liaison entre les deux carbones.

**Remarque** :

* libre rotation de la liaison sigma du carbocation  🡪 réaction non stéréospécifique (production de 2 alcènes)
* Mais la réaction est régioséléctive.

L’alcène majoritaire est prévu par la règle de Zaïtsev :

* + La double liaison se forme préférentiellement avec le carbone le plus substitué (= le moins hydrogéné) car l’alcène plus stable par la meilleur répartition de l’« excès électronique » de la double liaison.

Voir fiche 13

#### Application à la préparation d’alcène

Il faut chauffer, être en phase liquide et être en milieu acide (présence de H+)

Première étape :

* + protonation de l’alcool et élimination d’H2O pour donner un carbocation (= solvolyse lente).

Voir fiche 14

Deuxième étape :

* + arrachement d’un proton sur le carbone voisin du C- pour former la double liaison.

Voir fiche 15

### Addition sur un alcyne.

* + Difficulté = éviter la fixation d’1 deuxième H2 qui donnerait 1 alcane.
  + Il faut rajouter H2 sur une triple liaison sans que la réaction continue pour que H2 ne se fixe pas sur la deuxième liaison donnant un alcane.
  + On utilise un catalyseur peu actif tel que le palladium « désactivé ».

## Réactivité.

### Généralités

Elle est liée à la présence de double(s) liaison(s).

* Ce sont des liaisons pi plus facile à rompre que les liaisons sigma.

On peut **additionner** par ouverture de la liaison pi.

* La double liaison correspond à une forte densité électronique (présence 4 e- au lieu de 2) avec des électrons plus accessibles.

🡪On peut alors attaquer par des réactifs électrophiles (AE).

* Les doubles liaisons sont des points vulnérables. On peut couper notamment par certains oxydants.

### Additions.

#### Addition d’hydrogène.

**Remarque** :

* Il y a nécessité de catalyseur sur lesquels les alcènes se fixent :
  + les deux hydrogènes attaquent l’alcène du même côté
  + La réaction est stéréospécifique (cis-addition).
* réaction employée pour transformer les huiles végétales en graisses comestibles (margarine).

Fiche voir 16

#### Addition électrophiles (AE).

##### Mécanisme

##### Voir poly p 5

**Première étape :**

* attaque d’un électrophile par deux électrons pi de la double liaison pour former un carbocation qui existe sous deux formes.

**Deuxième étape :**

* fixation d’un nucléophile sur le carbocation grâce au doublet libre dont il dispose.

##### Addition d’hydracides halogénés.

##### (HCl)

* Addition du composé hétéro-atomique doit donner le carbocation le plus stable possible.
* règle de Markownikov. :
  + Si l’alcène est dissymétrique avec des groupes donneurs alors le proton électrophile se fixe préférentiellement sur le Carbone le moins substitué (le plus hydrogéné).
  + Si groupes attracteurs on a l’exacte contraire

Voir fiche 17

* Le carbocation stabilisé par des effets donneurs se forme préférentiellement. (plus stable)

La réaction est régiosélective.

##### Addition d’halogènes.

L’addition sur une molécule symétrique :

La fixation se fait de part et d’autre du plan de la double liaison. On parle de trans-addition.

L’attaque est équiprobable sur les deux carbones. On a donc un mélange racémique.

### La polymérisation.

#### Généralités.

C’est une réaction en chaîne d’un grand intérêt économique qui permet la fabrication de nombreux matériaux (plastiques ou film d’emballage…).

#### Polymérisation radicalaire.

FIG 6

C’est un mécanisme en trois étapes :

* Phase d’initiation
* Phase de propagation
* Phase d’arrêt ou de terminaison.

#### Polymérisation cationique.

FIG 6

C’est un mécanisme en trois étapes :

* Phase d’initiation
* Phase de propagation
* Phase d’arrêt ou de terminaison.

# Les alcynes.

## Généralités.

### Constitution.

* C’est un composé acyclique possédant une triple liaison entre deux carbone sp constitué uniquement de C et de H.

Formule générale : CnH2n-2.

### Propriétés physiques.

À la pression atmosphérique :

* ils sont sous forme gazeux jusqu’au C4
* puis ils sont liquides ou solides

### État naturel et utilisation.

* Ils sont peu répandus dans la nature.
* L’alcyne le plus utilisé est l’éthyne (il peut donner de nombreux composés comme les engrais, les médicaments…)

## Nomenclature.

* C’est le nom de l’alcane de même squelette carboné en remplaçant la terminaison –ane par la terminaison –yne.
* Les mêmes règles s’appliquent que pour les alcènes.

Remarque : des noms courant sont encore très employés : CH-3-CH (acétylène).

## Préparation.

* Pour préparer de l’éthyne, il suffit de faire chauffer du méthane à HT (> 1000 °C) pendant un temps très bref.

2CH4 -> HC-CH + 3H2

* Pour les autres alcynes, on remplace un ou deux hydrogènes terminaux par des groupements alkyles.
  + Formation d’un carbanion par action d’une base forte sur l’éthyne :

HC-CH + NH2- -> HC-C- + NH3

* + Alkylation du carbanion de par sa nucléophilie envers un dérivé halogéné selon des mécanismes SN1 ou SN2 (chapitre 6).

HC-C- + CH3Cl -> HC-C-CH3 + Cl-

## Réactivité.

Elle est proche de celle de la fonction alcène.

### Généralités.

Elle est liée à la présence :

* de triple(s) liaison(s)
* d’un H terminal labile (= facilement arraché par une base).
* La triple liaison
  + a une réactivité analogue à la double liaison des alcènes.
  + Il est possible d’y faire des additions électrophiles
  + il y a vulnérabilité vis-à-vis de certaines oxydants.
* Le H labile
  + donne un carbanion nucléophile.
  + Il est possible de faire des substitutions nucléophiles si saturé (SN) ou des additions nucléophiles si insaturé (SA).

### L’addition nucléophile (AN).

FIG 7

On peut faire une addition nucléophile sur un dérivé carbonylé (aldéhydes et cétones C=O) en présence de base forte.

# Les hydrocarbures aromatiques.

## Généralités.

### Constitution.

* Ce sont des composés cycliques dérivant du benzène constitué uniquement de C et H.
* Il y a 6 liaisons identiques (délocalisation des électrons Pi).

Historiquement, le terme aromatique vient du fait que la plupart possèdent une odeur très prononcée.

### Propriétés physiques.

À la pression atmosphérique,

* ils sont liquides puis solides.
* Ils sont insolubles dans l’eau et moins dense que l’eau.
* Mais ce sont de bons solvants pour les substances organiques (corps gras).
* Ils sont souvent toxiques et parfois cancérigène.

### État naturel et utilisation.

Le cycle benzénique est assez fréquent dans les molécules naturelles.

Mais il est souvent associé à d’autres fonctions.

Malgré sa toxicité avérée, le benzène est de loin le plus utilisé car il est à la base de nombreuses fabrications (colorants, détergents, insecticides…).

## Nomenclature.

Dans le nom, on considère le benzène comme molécule parentale.

La nomenclature des autres termes en dérive par l’adjonction de chaines latérales et ou par la réunion de plusieurs cycles.

* **Dérivé monosubstitué** : le substituants se met sous la forme de préfixe.

Ex : méthylbenzène.

* **Dérivé disubstitué** : 3 isomères possibles. On utilise alors les préfixe ortho (position 1 et 2), méta (position 1 et 3) et para (position 1 et 4 : opposé).
* **Dérivé tri- ou polysubstitué** : numérotation des carbones pour avoir la somme la plus petite possible.

Voir feuille 18

Remarque : Les noms courants sont très utilisés.

Remarque : substituant hydrocarbure aromatique (= groupe « phényle »).

## Préparation.

* composés simples possible industriellement à partir du pétrole ou de la houille (charbon).
* La synthèse des autres composés nécessite le branchement de chaines latérales ou la réunion de deux cycles.

## Réactivité.

### Généralité.

Elle est liée à la structure électronique du cycle benzénique (6 électrons Pi délocalisés) provoquant une grande stabilité et une forte densité électroniques.

On peut faire :

* Une réaction d’addition ou d’oxydation en coupant le cycle : on diminue la stabilité du cycle.

Ces réactions sont très difficiles.

* Une réaction de substitution. On ne modifie pas la structure du cycle.

Elles sont faciles.

### Substitutions électrophiles.

#### Mécanisme.

FIG 7

Cinétique d’ordre 2.

* Première étape lente donnant un complexe sigma ou intermédiaire de Wheland.
* Deuxième étape rapide régénérant l’aromaticité et donc la stabilité du cycle par la perte d’un proton.

Remarque : la formation de l’électrophile nécessite souvent l’action d’un catalyseur (souvent AlCl3) sur une molécule neutre.

#### Application de l’alkylation de Friedel et Crafts.

VOIR FEUILLE 19

* Formation de l’électrophile.
* Substitution électrophile.
* Régénération du catalyseur.

#### Effet d’un substituant présent sur le cycle.

##### Orientation de la substitution.

* Si le cycle est substitué par un groupement ayant un effet inductif ou mésomère donneur (alkyle, OR, O-, NH2…) :

3 cas possibles pour la seconde substitution.

FIG 8

* Une forme mésomère est d’autant plus stable que ses charges sont éloignés les unes des autres et que son état est neutre.

Un hybride de résonnance est plus stable s’il est issu de plusieurs formes mésomères.

Para et ortho sont défavorisés car les charges + sont très proches.

Règle d’orientation de Hollemann :

* Si le cycle benzénique porte un substituant donneur, la substitution électrophile se fait en ortho et en para.
* Si le cycle benzénique porte un substituant attracteur, la substitution électrophile se fait en méta.

La réaction est donc régiosélective.

(Isomères différents, différents produits formés avec un qui est majoritaire)

##### Réactivité.

* Les substituants donneurs augmentent la densité électronique du cycle augmentant la vitesse de réaction par rapport au benzène en ortho et en para.

Ce sont des substituants activants.

* Les substituants attracteurs diminuent la densité électronique du cycle diminuant la vitesse de réaction par rapport au benzène en meta.

Ce sont des substituants désactivants.

**Remarque** : Les **halogènes** sont donneurs par effet mésomères et attracteurs par effets inductif.

L’effet mésomère l’emporte.

L’orientation se fait cependant en ortho (désactivant) ou en para (désactivant) comme si l’effet inductif l’emportait.

# Les dérivés halogénés.

## Généralités.

### Constitution.

* Ce sont des hydrocarbures dont un ou plusieurs H sera remplacé par un ou plusieurs halogènes.
* Formule générale : R-X

Où X = Cl, Br, I ou F

### Propriétés physique.

* La température d’ébullition et la densité sont supérieures à celle de l’alcane correspondant.
* Ils sont insolubles dans l’eau
* mais de bons solvants pour de nombreux composés organiques (corps gras).

### État naturels et utilisation.

* Ils sont pratiquement absents à l’état naturel
* mais peuvent être préparés par un grand nombre de réaction.
* utilisations :
  + Industriels : fluide frigorifiques
  + Agricole : produit phytosanitaire
  + Médicale : sang artificiel
  + Domestique : Téfal, Gore-Tex
* Mais il existe des problèmes liés à leurs utilisation (notamment environnementaux) comme l’D.D.T. (pesticides qui a été très utilisé).
* Le DDT est très stable et a une durée de vie longue.

Il se retrouve tout au long de la chaine alimentaire créant des déséquilibres environnementaux forts (fragilisation de la coquille des œufs de certains oiseaux).

## Nomenclature.

* On utilise le nom de l’alcane de même squelette carboné précédé des préfixe fluoro-, chloro-, bromo-, iodo-,

Eux-mêmes éventuellement précédé des préfixes multiplicateur di-, tri-, tétra-… et de leur indice de position.

Remarque : les noms courrants sont toujours très employés : CHCl3 (chloroforme = trichlorométhane).

## Préparation.

Les modes ont déjà été vus.

SR sur les alcanes (II).

AE sur les alcènes (III).

SE sur le benzène (V).

Un autre mode est largement utilisé : SN sur les alcools (VIII).

## Réactivité.

### Généralités.

Elle est directement liée à la présence de l’halogène qui perturbe la structure électronique de la chaine carbonée par leur électronégativité.

La liaison C-X est fortement polarisée par effet inductif attracteur sur le carbone. Le carbone est donc déficitaire en électrons et qui peut être attaqué par des réactifs nucléophiles. Il y a alors SN.

Les liaisons C-H avoisinantes sont également soumises à l’effet inductif attracteur de l’halogène. Il y a alors possibilité de rupture, libération de l’hydrogène labile sous l’action d’une base. Il y a alors élimination (E).

### La substitution nucléophile

#### Bilans réactionnels.

Il est différent selon la nature du nucléophile.

* Anion : R-X + Y- → R-Y + X-.
* Molécule au sein de laquelle le doublet engagé est
  + un doublet libre : R-X + Y : → [R-Y]- + X+.
  + un doublet Π : R-X + C6H6 → C6H5-R + HX.

Remarque : Deux mécanismes sont possibles : SN1 etSN2.

#### Mécanisme SN1.

La première étape est une solvolyse lente donnant un carbocation et un anion halogénure (dissociation de la liaison polarisée C/halogène). Elle impose sa vitesse à la réaction et dépend seulement de la concentration de la molécule initiale. C’est une cinétique d’ordre 1.

La deuxième étape se déroule en présence d’un nucléophile. C’est la neutralisation du carbocation pour donner une nouvelle molécule.

Remarque : Géométriquement, si le composé halogéné initial est chiral, le mécanisme SN1 provoque une racémisation.

#### Mécanisme SN2.

L’équation bilan de la réaction de ce mécanisme est la même que la SN1 mais la cinétique est d’ordre 2. Cette différence est due à la structure de la molécule initiale, à la nature du nucléophile et du solvant.

Si dans le solvant, la solvolyse est impossible car la liaison polarisée est trop solide, la réaction a lieu selon le mécanisme SN2. Le nucléophile possédant suffisamment d’énergie va franchir la barrière énergétique de répulsion séparant les deux entités saturées en électrons. La fixation sur la molécule initiale se fera du côté opposé à l’halogène (zone de densité électronique la plus faible) Il y a alors déstabilisation de la molécule initiale et expulsion de l’halogène.

L’étape élémentaire qui suppose la rencontre entre un nucléophile et la molécule initiale. Elle dépend de la concentration du nucléophile et de la molécule initiale.

Remarque : Géométriquement, si le composé halogéné initial possède un carbone asymétrique, le mécanisme provoque une inversion de la configuration. Une molécule S devient R et inversement.

Cette réaction est stéréospécifique.

Remarque : Les deux mécanismes peuvent intervenir simultanément. Il y a compétition mais des facteurs favorisent l’un ou l’autre et souvent un des deux mécanismes est très largement prédominant (nature du solvant, structure de la molécule initiale et nucléophilie du nucléophile sont les plus importants).

#### Compétition des deux mécanismes.

##### Nature du solvant

Les solvants protiques polaires (eau, méthanol…) favorisent une SN1. Ils facilitent la formation d’un carbocation par l’établissement de liaison hydrogène avec l’hydrogène du solvant.

Les solvants aprotiques polaires (acétone, diméthylsulfoxyde…) favorisent la SN2. Ils solvatent le cation associé au nucléophile.

##### Structure de la molécule initiale (dérivé halogéné).

La SN2 attaque le nucléophile sur la molécule initiale du côté opposé à l’halogène (= coté des substituants de C). Si les substituants sont encombrants, l’attaque du nucléophile est difficile et la SN2 est défavorisée.

La SN1 dépend de la plus ou moins grande instabilité du cation itermédiaire. Plus il est instable, plus elle est favorisée. SN1 est favorisée si le carbone halogéné est substitué par plusieurs groupements donneurs.

**Remarque** : Cette réaction peut être étendue à la compétition E1/E2.

### Élimination (E).

#### Bilan réactionnel.

C’est une deshydrohalogénation.

Voir feuille 22

#### Mécanisme E1 (III).

C’est le même que celui de la préparation des alcènes.

FIG 5

#### Mécanisme A2.

2 réactants (dérivé halogéné+nucléophile faible=base forte) 🡪 ordre 2

Comme pour SN1/SN2, E2 n’a lieu que quand la solvolyse est impossible et suppose la rencontre entre un nucléophile et la molécule initiale.

* Un nucléophile faible (base forte) vient attaquer l’hydrogène en position secondaire du carbone halogéné :
* Le doublet non-liant va former une double liaison tout en expulsant l’halogène.

**Remarque** :

* géométriquement, la conformation particulière adoptée par l’état de transition implique une élimination anti

(On enlève l’hydrogène de manière anti par rapport à l’halogène).

Il n’y a alors qu’un seul diastéréoisomère.

La réaction est donc stéréospécifique.

* La réaction est régiospécifique.

L’alcène majoritaire parfois même exclusif est prévu par la règle de Zaïstev : la double liaison se forme préférentiellement avec le carbone le plus substitué (le – hydrogéné) car elle donne l’alcène le plus stable.

Voir feuille 23

#### Compétition SN/E

* Des molécules analogues réagissent avec des réactifs analogues. Il y a donc compétition et obtention de plusieurs produits.
* La connaissance des mécanismes permet de déterminer les facteurs favorables et onc d’augmenter les rendements.
* Il y a de nombreux facteurs :
* Température : Plus la température augmente, plus les éliminations sont nombreuses.
* Pression
* Nature du nucléophile et de l’halogène : Les bases fortes (faiblement nucléophiles) favorisent l’élimination et les bases faibles (fortement nucléophile) les SN
* Structure de la molécule initiale : Plus le nombre de groupements alkyles liés au carbone halogéné, plus les éliminations sont nombreuses.
* Propriétés du solvant
* Concentration

# Les organomagnésiens.

## Généralités.

* C’est une fonction purement artificielle servant à la synthèse organique.
* **Formule générale** : R-MgX, X pouvant être Cl, Br ou I (souvent Br car plus réactif).
* C’est une fonction très réactive.
* **Nom** = « halogénure d’alkylmétal ».

**Exemple** : CH3-CH2-MgBr est le bromure d’éthylmagnésium.

## Préparation.

* Ils sont également appelés « réactifs de Grignard » (nom du découvreur).
* Une seule méthode de préparation :

RX + Mg → R-MgX

* Il y a **deux conditions** à la réaction :
  + Présence d’un éther (R-O-R) qui joue le rôle de solvant et qui permet la complexation de l’organomagnésien.

Mais dans les réactions de réactivité, tout se passera comme si l’organomagnésien était R-MgX.



* + Le milieu réactionnel doit être strictement anhydre.

## Réactivité

### Généralités.

* Elle est due au caractère nucléophile du carbanion qu’ils peuvent libérer par rupture hétérolytique.

R-MgX → R- + Mg+X

* Le carbanion réagit facilement avec les composés possédant un carbone déficitaire en électrons.
* Si le carbone est saturé (dérivés halogénés), il y a SN.
* S’il est insaturés (aldéhydes, cétones), il y a AN.

### Les substitutions nucléophiles (Poly).

R1 – MgX + RX → R1-R + MgX2

Avec un dérivé halogéné, il y a SN de l’halogène du dérivé halogéné par un groupe alkyle de l’organomagnésien.

On allonge la chaine carbonée.

Intérêt 🡪complexifier les molécules.

Fiche 10

**Remarque** : La réaction peut évidemment avoir lieu selon les mécanismes SN1 ou SN2 et sera de plus en compétition avec E1 et E2.

### Les additions nucléophiles.

Il y a une grande réactivité avec les groupes C = O et C = N car le carbone lié à un élément plus électronégatif est déficitaire en électrons.

🡪Il y a alors possibilité d’AN avec le carbanion libéré par rupture hétérolytique des organomagnésiens.

Les produits sont sans intérêt

**Mais** leurs hydrolyses permettent d’obtenir de nouvelles fonctions.

**Il y a trois étapes :**

* Formation d’un carbanion par rupture hétéroltique : R–MgX → R- + Mg+K
* Addition nucléophile sur un dérivé carbonylé.
* Hydrolyse de l’alcoolate magnésien donnant un alcool.

Voir feuille 11

Exemple avec C = O : Poly.

# Les alcools.

## Généralités.

### Constitution.

* Ce sont des composés possédant un groupement hydroxyle (OH).
* **Formule générale** : R-OH

### Propriétés physiques.

* A la pression atmosphérique :
  + liquide jusqu’au C12
  + puis solide.
* **Le point d’ébullition** des alcools est plus fort que celui des hydrocarbures correspondants et de presque tous les composés car ils établissent entre eux des liaisons hydrogènes.
* Les premiers termes sont solubles dans l’eau (grâce aux hydrogènes de l’alcool se liant avec ceux de l’eau).
* Les alcools sont toxiques et ont des effets néfastes dont ceux de l’éthanol sont bien connus.

### Etat naturel et utilisations

* Ils existent à l’état naturel dans les végétaux où ils sont souvent très odorants (menthol, terpinéol) et dans les organismes animaux (cholestérol, vitamine A)

Mais ils sont souvent associés à d’autres fonctions.

* Ils ont de nombreuses **utilisations** :
* Le méthanol sert de solvant, d’additif dans les carburants, Plexiglas.
* L’éthanol sert dans les boissons alcoolisés et les biocarburants.
* Les alcools C6 à C16 servent à la préparation d’agents tensioactifs et de détergents.

## Nomenclature

* On utilise le nom de l’alcane possédant le même squelette carboné en remplaçant la terminaison –ane par –anol précédé éventuellement des préfixes multiplicateur et de leur indices de position.
* **Remarque** : CH2OH-CHOH-CH2OH est le glycérol.

## Préparation.

* La fonction alcool est un carrefour de synthèse.
* Il y a de nombreux modes de préparation.
  + SN sur les dérivés halogénés (Chapitre 6)
  + AN sur les organomagnésiens (Chapitre 7)

## Réactivité.

### Généralités.

* Elle est liée à la polarisation des liaisons C-O
* O-H et à la polarisation de la liaison ainsi que de deux doublet libres sur O.
* Il peut y avoir rupture de la liaison O-H (en milieu basique) donnant un ion alcoolate RO- (nucléophile et basique).

L’ion alcoolate peut provoquer une E ou une SN sur d’autres molécules.

**Voir feuille 24**

Réactif de la SN ou de la E

* Il peut y avoir rupture de la liaison C-O (en milieu acide) donnant un carbocation R+ qui peut être le siège d’une E ou d’une SN.

Voir feuille 25

Substrat de la SN ou de la E

### Rupture de la liaison O-H (Poly).

* Les ions alcoolates peuvent être utilisés pour préparer des éther-oxydes par SN.

RO- + R’X -> R-O-R’ + X-

* Les ions alcoolates peuvent être utilisés pour préparer des alcènes par E.

Voir feuille 26

**Remarque** : La réaction peut évidemment voir lieu selon les mécanismes E1 ou E2 et sera de plus en compétition avec SN1 et SN2.

### Rupture de la liaison C-O

* Les carbocations peuvent être utilisés pour préparer des dérivés halogénés par SN.

ROH + HX -> X- + R-O+H2 -> R-X + H2O

* Les carbocations peuvent être utilisés pour préparer des alcènes par E.

**Remarque** : évidemment, il y a compétition entre SN1, SN2, E1 et E2

# Les amines.

## Généralités

### Constitution.

Ce sont des dérivés de l’ammoniac (NH3) dans lesquels 1 (amine primaire), 2 (amine secondaire) ou 3 (amine tertiaire) H sont remplacés par des alkyles.

### Propriétés physiques.

* A la pression atmosphérique,
  + les plus légères sont gazeuses
  + les suivantes liquides puis solides.
* Le point d’ébullition est supérieur au point d’ébullition des alcanes correspondant

Car elles établissent des liaisons hydrogènes entre elles (moins fortes que les alcools car N est moins électronégatif que O).

* Du fait des liaisons hydrogène 🡪 les premiers termes sont solubles dans l’eau.
* Ils possèdent une odeur caractéristique d’ammoniaque (NH4OH).
* Ammoniac (NH

### Etat naturel et utilisations.

Ils existent à l’état naturel dans des composés d’origine animale (acides aminés, bases azotés, acides nucléiques, neurotransmetteurs…) et végétales (caféine, morphine, quinine…). Cette fonction est souvent associée à d’autres fonctions.

Ils ont de nombreuses utilisations : tensio-actifs, détergents, bactéricides, textiles, médicaments...

## Nomenclature.

Le nom des amines primaires, secondaires et tertiaires symétriques est le nom de l’alkyle suivit de la terminaison –amine éventuellement précédée des préfixes multiplicateurs.

Le nom des amines secondaires et tertiaires non symétriques est celui de l’amine primaire précédé du non des autres substituants eux-mêmes précédés de la lettre N. N-éthyl N-méthylpropylamine.

## Préparation (Méthode de Hofmann)

Elle se fait par SN d’un dérivé halogéné.

Pour obtenir des amines primaires, on utilise l’ammoniac : RX + NH3 → R-NH2 + HX.

Pour obtenir des amines secondaires ou tertiaires, on utilise une amine de l’ordre inférieur.

Remarque : Cette réaction est difficile à contrôler On obtient souvent un mélange de molécule.

## Réactivité.

### Généralités.

Elle est due à la présence d’un doublet non-liant lui conférant une grand nucléophilie. Il y a alors possibilité de réaction avec des carbones déficitaires en électrons.

Si le carbone est saturé (dérivé halogéné, amines), il y a SN.

S’il est insaturés (aldéhyde, cétones), il y a AN.

### Addition nucléophiles (Poly).

Elles produisent des aminoalcool.

# Les aldéhydes et les cétones.

## Généralités.

### Constitution.

C’est un composé possédant un groupement carbonyle C=O.

Formule générale :

R-CO-H (aldéhyde) et R-CO-R’ (cétone)

### Propriétés physiques.

A la pression atmosphérique, le méthanal est un gaz mais tous les autres sont liquides puis solides.

Ils sont solubles dans l’eau jusqu’au C5.

### Etat naturel et utilisations.

Ils existent à l’état naturel dans l’animal (stéroïdes) et végétale (essences végétales) mais ils sont souvent associés à d’autres fonctions.

Il y a de nombreuses utilisations :

Les plus importantes sont le méthanal (antiseptique, colles) et l’acétone (solvant).

## Nomenclature.

On utilise le nom de l’alcane possédant le même squelette carboné en ajoutant la terminaison –al ou –one précédé éventuellement des préfixes multiplicateurs et de leur(s) indice(s) de position.

Remarque : les noms courants sont toujours employés : propane2-one = acétone.

## Préparation.

Il y a de nombreuses méthodes :

* Il est possible d’oxyder ou de déshydrogéner des alcools.
* Il est possible de couper des alcènes par oxydation.

## Réactivité.

### Généralité.

Elle est liée à la présence de deux doublets non-liants sur l’O et de la double liaison C=O.

Il peut y avoir AN avec un carbone déficitaire en électrons et SN de l’hydrogène en α du groupe carbonylé rendus labiles par les effets inductifs et mésomères attracteurs de O.

### Addition nucléophile en milieu acide.

2 étapes : Protonation de l’eau augmentant le déficit électronique du carbone fonctionnel et permettant la fixation d’un réactif nucléophile dans la deuxième étape.

# Les acides carboxyliques.

## Généralités.

### Constitution

Un acide carboxylique est un composé possédant un groupement carboxylique COOH et de formule générale R-COOH.

### Propriétés physiques.

A la pression atmosphérique, ils sont liquides jusqu’au C10 puis solides.

Les points d’ébullitions des acides carboxyliques sont encore supérieurs à ceux des alcools (et donc de tous les composés monofonctionnels) car ils établissent des liaisons hydrogènes (plus fortes que celle établies par les alcools).

Les acides carboxyliques se présentent en grande partie sous forme d’un dimère cyclique.

### Etat naturel et utilisation

Les acides carboxyliques existent à l’état naturel dans les lipides, sous forme d’acides lactiques (lait, muscles) ou citrique (citron) et dans les acides aminés.

Il y a de nombreuses utilisation dont les plus importantes sont l’acides acétique (vinaigre, solvants) et acide acrylique (textiles).

## Nomenclature.

Le nom des acides carboxyliques est le nom de l’alcane possédant le même squelette carboné en ajoutant la terminaison –oïque précédé éventuellement des préfixes multiplicateurs et de leurs indices de position et en le faisant précédé du mot acide.

Remarque : les noms courants sont toujours employés acide formique, acétique, oxalique…

## Préparation.

## Réactivité.

### Généralités.

Elle est liée à deux éléments :

* Labilité de l’hydrogène du groupe OH (due à l’effet inductif attracteur des deux O et à la stabilisation par résonance de l’ion caroxylate).
* Polarisation de la liaison C=O (due à la forte électronégativité de O) rendant possible les SN.

### Substitutions nucléophiles.

Protonation par un acide fort (H2SO4) augmentant le déficit du carbone fonctionnel puis substitution nucléophile d’un groupement hydroxyle (OH) par un ion alcoolate (RO-) (réaction plus connue sous le nom d’estérification).