

CHIMIE ORGA – RESUME DE COURS

Polarisabilité : facilité avec laquelle le nuage électronique se déforme sous l'influence d'un champ électrique.

Effet stérique : impénétrabilité des atomes (dû à leur taille).

Pour les substitutions d'halogènes, la réactivité décroissante est : $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$

Le difluor n'est pas utilisé car trop réactif, incontrôlable. Le diiode ne marche pas. On utilise donc le dichlore et le dibrome.

➤ ALCANES

Les alcanes sont peu réactifs et par conséquent relativement stables.

Les réactions possibles sont : coupure de la liaison C-C (craquage) ou coupure de la liaison C-H (substitution). Les alcanes subissent aussi des combustions (mazout, essence, ...).

➤ ALCENES

Les alcènes sont des composés insaturés, ils possèdent un site nucléophile : la double liaison C=C. Ils peuvent donc subir des réactions d'addition par rupture de la liaison π . La réactivité de la liaison π rend possible également des réactions d'oxydation qui entraînent dans certains cas la rupture des deux liaisons.

Alcène + dihydrogène (+ Ni, Pd, Pt) \rightarrow alcane (cis addition)

Alcène + X-X \rightarrow dihalogénoalcane (trans addition, ion ponté)

Alcène + X-OH (ou X-H) \rightarrow halogénoalcane (trans addition, carbocation)

MARKOVNIKOV : L'addition de HA sur alcène dissymétrique donne le carbocation le plus stable. L'atome d'A⁻ se fixera donc sur le C le plus substitué.

EFFET KARASCH : l'addition radicalaire de HBr sur un alcène dissymétrique donne le carboradical le plus stable. L'atome d'H se fixera donc sur C le plus substitué.

Alcène + Peracide \rightarrow Epoxyde Epoxyde + hydrolyse \rightarrow diol

Alcène + $KMnO_4$ (dilué, froid) (+ hydrolyse) \rightarrow diol

Alcène + Ozone (+ hydrolyse réductrice) \rightarrow aldéhyde + cétone O_3 = oxydant puissant

Alcène + $KMnO_4$ (concentré, chaud) \rightarrow cétone + acide carbo (jamais aldéhyde)

➤ ALCYNES

Présence de deux liaisons π entraîne une forte densité électronique de la triple liaison. On retrouve réactions d'addition + propriétés particulières dues à la mobilité de l'atome d'H lié à la triple liaison.

Alcyne + H_2 (+ Pd désactivé, Lindlar) \rightarrow alcène

Alcyne + $2H_2$ (+ Pt, Ni) \rightarrow alcane

Alcyne + $KMnO_4$ (concentré, chaud) \rightarrow acide carbo

Alcyne + $LiAlH_4$ \rightarrow alcène

OXYDATION

REDUCTION ($LiAlH_4$ = réd. fort)

➤ AROMATIQUES

HÜCKEL : Aromatique si molécule compte $4n + 2$ électrons π .

Composés très stables, insolubles dans l'eau, bons solvants apolaires et aprotiques.

Présence des électrons π délocalisés attire les sites électrophiles. Réactions d'addition difficiles et peu nombreuses. En majorité réactions de substitution électrophile, qui nécessitent obligatoirement l'utilisation d'un catalyseur. Cycles très résistants aux oxydants.

Benzène + $3H_2$ (+ Ni, Pt) \rightarrow cyclohexane

Benzène + Cl_2 ou Br_2 (+ acide de Lewis) \rightarrow monohalogénobenzène + HX

Benzène + $2 HNO_3$ \rightarrow nitrobenzène + NO_3^- + H_3O^+

Benzène + SO_3 \rightarrow acide benzènesulfonique

Benzène + R-X \rightarrow R-benzène + HX

Benzène + R-CO-Cl \rightarrow cétone + HCl

NITRATION
SULFONATION
ALKYLATION

Le groupe électrophile présent sur le cycle oriente la substitution (2^{nde} substitution) en ortho ou en para. Le groupe exerce un effet activant.

Si le groupe est électroattracteur (nucléophile), il est qualifié de désactivant. Les substitutions en méta seront favorisées.

Pas d'oxydation du cycle mais oxydation des substituants ($KMnO_4$ coupe la chaîne latéral en α et β du cycle aromatique).

➤ DERIVES HALOGENES

Liaison C-X fortement polarisée, le carbone déficitaire en électrons peut donc subir l'attaque d'un réactif nucléophile \rightarrow réaction de substitution nucléophile.

D'autre part, la polarisation de la liaison entraîne la mobilité de l'H situé en β de l'halogène. Cet hydrogène peut être facilement arraché par des bases pour donner lieu à des réactions de β -élimination. Substitution et Elimination peuvent être en compétition si le réactif est à la fois base et nucléophile.

SN1 : substitution monomoléculaire.

En deux étapes :

- étape lente, rupture liaison C-X, passage par intermédiaire réactionnel (formation carbocation).
- étape rapide, attaque du nucléophile (mélange racémique) \rightarrow réaction non stéréosélective.

Plus le solvant est polaire, plus la réaction est rapide.

SN2 : substitution bimoléculaire.

En une seule étape : attaque directe du nucléophile sur le C en α de l'halogène, expulsion du X.

Approche du nucléophile très sensible à l'encombrement du substrat.

Réaction avec inversion de configuration (Inversion de Walden).

Utilisation d'un solvant aprotique (sinon diminue pouvoir nucléophile de Nu^-).

ZAÏTSEV : Lors d'une élimination, on obtient majoritairement l'alcène le plus stable. Le produit majeur sera celui avec la double liaison la plus substituée.

E1 : élimination monomoléculaire.

En deux étapes :

- étape lente, idem que SN1, formation carbocation.
- étape rapide, H en β du carbocation attaquée par base. Formation double liaison.

Possibilité d'avoir les deux diastéréoisomères Z et E. Pas de stéréospécificité.

E2 : élimination bimoléculaire.

En une seule étape : H en β attaqué par la base, migration liaison, expulsion de l'halogène. H et X sont en position trans antipériplanaire. La vitesse croît avec la force de la base.

COMPETITION 1/2 :

- Substrat primaire subira plutôt mécanisme bimoléculaire.
- Solvant protique : réaction monomoléculaire.
- Plus base ou nucléophile fort : réaction bimoléculaire privilégiée.

COMPETITION SN/E :

Une base est aussi un nucléophile. Un nucléophile puissant mais peu basique donnera d'autant plus une SN. Elimination favorisée par élévation de température. Dans le cas d'une base très encombrée (peu nucléophile) et puissante, on aura plutôt une réaction d'élimination. Dans le cas d'un fort encombrement du carbone fonctionnel, on aura plutôt une élimination.

➤ ORGANOMAGNESIENS

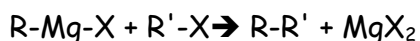
Dans les organométalliques, la liaison est covalente et polarisée C^-M^+ . Les organomagnésiens, de forme R-Mg-X , sont appelés réactions de Grignard.

A cause de la polarité de la liaison, le carbone est porteur d'une charge δ^- , ce qui lui confère les propriétés suivantes :

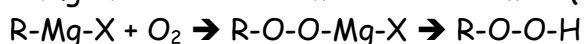
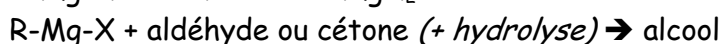
- caractère fortement basique.
- caractère nucléophile (réagira donc avec les composés porteurs d'un C déficitaire en e^-).

Lorsque ce carbone est saturé et possède un groupe partant \rightarrow réactions de substitution nucléophile.

Lorsque ce carbone est insaturé \rightarrow réactions d'addition électrophile.



WURTZ



➤ ALCOOLS

Alcools peuvent former des liaisons hydrogène et sont solubles dans l'eau. Les alcools et alcoolates ont des propriétés nucléophiles.

La présence de deux doublets d'électrons sur l'atome d'O et la polarisation des liaisons C-O et O-H rendent ces liaisons très réactives :

- 1) réactions par coupure de C-O : SE et E.
- 2) réactions par coupure de O-H.
- 3) réactions d'oxydation.

1) Le groupe OH est un mauvais groupe partant. Il est nécessaire de l'activer. La première méthode consiste à protoner l'atome d'oxygène, former ainsi H_2O^+ , très bon groupe partant, afin de rompre la liaison C-O. La deuxième manière consiste à faire réagir le groupement avec le chlorure de tosylate (TsCl). On forme ainsi l'ion tosylate.

La réaction de déshydratation d'un alcool est une réaction d'élimination. On forme un alcène.

2) La liaison O-H a un caractère acide faible. Lors de la rupture de la liaison O-H, il y a formation d'un alcoolate. Les alcoolates sont des bases fortes impossibles à conserver en milieu aqueux. Les alcoolates sont de puissants nucléophiles. Ils peuvent réagir avec les composés halogénés : synthèse de Williamson.
 $\text{Alcoolate} + \text{R-X} \rightarrow \text{éther} + \text{X}^-$.

3) L'oxydation des alcools primaires conduit à la formation d'aldéhyde puis d'acide carbo.
L'oxydation des alcools secondaires conduit à la formation de cétones.
Les alcools tertiaires ne peuvent être oxydés sans rupture de la chaîne.

➤ PHÉNOLS

La liaison O-H est très fortement polarisée. Il est possible d'écrire différentes formes mésomères du phénol par délocalisation des 6 électrons π et des deux électrons non liants de l'oxygène.

Sur les phénols, il pourra se produire :

- 1) coupure liaison C-O
- 2) coupure liaison O-H
- 3) réactions de SE sur le cycle
- 4) réactions d'oxydation

1) On n'observe des SN que sur les phénols dont le cycle est fortement désactivé (et qu'il possède donc des substituants fortement électroattracteur). Le phénol ne perd donc que très rarement OH.

2) Les phénols sont plus acides que les alcools. En milieu basique, on formera donc un phénolate. Les phénolates sont de bons nucléophiles. Ils peuvent réagir avec les composés halogénés suivants la synthèse de Williamson. C'est une méthode permettant de protéger la fonction phénol.

3) On retrouve les réactions de substitutions propres aux cycles. L'orientation se fait en ortho et para.

4) Les phénols s'oxydent facilement entraînant des réactions de couplage et de dégradation.

➤ ALDÉHYDES ET CÉTONES

La liaison C=O est fortement polarisée et présente un moment dipolaire. Les réactions possibles sont les suivantes :

- 1) La double liaison étant insaturée, elle peut subir des réactions d'addition.
- 2) La mobilité des H situés en α du carbone permet d'effectuer des énoisations, aldolisations, et cétoisations.
- 3) Les aldéhydes peuvent être oxydés.
- 4) Les aldéhydes et les cétones peuvent être réduits.

1) Les nucléophiles attaquent directement le carbone du groupe carbonyle. Cette addition est suivie d'une protonation de l'alcoolate.

On peut également additionner une molécule d'eau sur la double liaison des aldéhydes (pas des cétones). Cette réaction nécessite l'emploi d'un catalyseur. Cette réaction conduit à la formation de diols.

On peut également additionner un alcool : on obtient alors un acétal, via un hémiacétal (à condition que l'alcool soit mis en excès). Cette réaction nécessite une catalyse acide. Milieu anhydre obligatoire.

On peut aussi additionner des composés azotés. L'azote étant plus nucléophile que l'oxygène, l'addition des amines sur la double liaison est plus facile que celle des alcools. Cette réaction nécessite une

catalyse acide. La réaction d'addition est suivie d'une réaction d'élimination (molécule d'eau). Il s'agit donc d'une réaction de condensation.

Pour identifier la présence d'un groupe carbonyle, on utilise le test à la 2,4-DNPH.

Il est également possible d'additionner des ylures de phosphore sur la double liaison C=O. Il s'agit de la **réaction de Wittig** : on obtient alors un alcène.

Il est également possible d'additionner des alcynes vrais. Ceux-ci sont d'abord réduits par le sodium, on forme alors un alcynure (nucléophile puissant), qui va réagir ensuite sur la fonction carbonyle.

On peut aussi additionner un organomagnésien sur C=O, en présence d'éther anhydre. On obtient alors un halogénure d'alcoolate, qui traité en milieu acide donne un alcool III pour la cétone et donne un alcool II pour les aldéhydes.

2) L'atome d'H porté en α du groupe carbonyle possède un caractère acide en raison de la présence de la liaison C=O qui exerce un effet électroattracteur. La forme carbonyle est en équilibre avec une molécule isomère : la forme diol. Cet équilibre est appelé équilibre de tautomérie céto-énolique.

La réaction d'aldolisation ou cétolisation est une réaction de condensation. D'abord on forme l'énolate par action d'une base forte qui arrache un proton en β du groupement fonctionnel. Ensuite l'énolate va attaquer une autre molécule d'aldéhyde ou de cétone. On obtient finalement un aldol ou un cétoal suivant la molécule de départ.

Les aldols ou cétoal peuvent ensuite subir une réaction de déshydratation, appelé réaction de crotonisation, conduisant à la formation d'aldéhyde ou de cétone. Nécessaire d'utiliser une base très forte et de chauffer, le groupe hydroxyde étant un très mauvais groupe partant.

Les aldéhydes et les cétones peuvent également subir une halogénéation (sauf avec F) en catalyse acide ou basique. Selon les proportions, on peut avoir une mono ou polyhalogénéation.

Enfin, en présence de bases très fortes, les composés carbonylés énolisables peuvent donner lieu à des réactions de SN sur les halogénoalcanes. Il s'agit de réaction d'alkylation. Le groupement alkyl peut soit se substituer sur le C soit sur le O. La (C)-alkylation est majoritaire.

3) Les aldéhydes sont facilement oxydables par le permanganate de potassium, les ions dichromates, l'acide hypochloreux ou encore l'eau oxygénée. Le réactif de Tollens et la liqueur de Fehling sont les tests permettant de caractériser les aldéhydes.

L'oxydation des cétones, plus dure à réaliser, conduit à un mélange d'acide carbo, par rupture de la liaison C=C.

4) La réduction des aldéhydes conduit à des alcools primaires, la réduction des cétones conduit à des alcools secondaires. La réduction se fait soit par hydrogénation catalytique soit par réaction avec des hydrures (LiAlH_4 ou NaBH_4). NaBH_4 , réducteur doux ne réduit que les aldéhydes, cétones et chlorure d'acyle, contrairement à LiAlH_4 qui est très fort et réagit violemment avec l'eau.

Il est également possible de réduire les cétones et aldéhydes en présence d'un amalgame de zinc Zn(Hg) . Il se produit une désoxygénation, et il se forme un alcane. Réaction en présence d'acide fort. Il s'agit de la réaction de **Clemmensen**.

Il est également possible de réduire le groupe carbonyle par $\text{NH}_2\text{-NH}_2$. On obtient une hydrazone, qui est réduite en hydrazine en milieu basique et donne un alcane. C'est la réaction de **Wolff-Kishner**.

Enfin, l'addition d'un ion énolate sur un composé carbonyle α,β insaturé constitue la réaction de **Michael**.

➤ ACIDES CARBO ET DERIVES

Il y a délocalisation des 4 électrons π sur le groupe fonctionnel. Il y a donc trois formes mésomères. Comme pour les alcools, on retrouve des propriétés acides, dues à la polarité de la liaison O-H. Les acides carbo sont des acides faibles, bien que plus forts que les alcools. L'anion carboxylate est également stabilisé par résonance. L'acidité est augmentée par la présence de substituants attracteurs et diminuée par la présence de substituants donneurs.

Le carbone fonctionnel est un site électrophile, il peut donc subir des attaques nucléophiles. Les réactions d'addition électrophile seront suivies de réactions d'élimination.

En raison de l'effet électroattracteur du groupe $-\text{COOH}$, les atomes d'H sont mobiles : des réactions d'halogénéation et de décarboxylation peuvent se produire. Les acides carbo peuvent être réduits en aldéhydes ou en alcool.

La réaction entre un alcool et un acide carbo donne un ester et de l'eau. Réaction d'**estérification**. Réaction réalisée à chaud en présence d'un catalyseur acide.

Il est également possible de réaliser la réaction d'estérification à partir d'anhydride d'acide ou de chlorure d'acide (réactions totales, sans cata, à froid).

Il est aussi possible de synthétiser un ester à partir d'un autre ester. IL s'agit d'une **transestérification**.

Hydrolyse acide des esters = réaction inverse de l'estérification.

Hydrolyse basique des esters = **saponification**.

La fonction carboxyle exerce un effet électroattracteur sur les atomes d'hydrogène situés sur le carbone en α du groupe fonctionnel.

La **condensation de Claisen** se produit avec les esters possédant au moins deux atomes d'H sur le carbone en α du groupe fonctionnel. Elle se déroule de la même manière que la condensation aldolique.

La réduction des acides carbo nécessite des conditions de pression et de température plus élevées que pour la fonction carbonyle, et l'utilisation d'un catalyseur solide CuO .

L'hydrogénation d'un chlorure d'acyle en présence d'un catalyseur moins réactif (Pd désactivé) permet d'arrêter la réduction au stade de l'aldéhyde. C'est la **réaction de Rosenmund**.

➤ AMINES

Composés dérivés de l'ammoniac, obtenus en substituant un ou plusieurs atomes d'H par un ou plusieurs groupes hydrocarbonés. La réactivité des amines dépend surtout de la présence du doublet libre de l'atome d'azote. L'azote présente un caractère basique et nucléophile. La polarisation des liaisons N-H des amines I et II explique le caractère acide des amines, néanmoins plus faible que celui des alcools. La rupture de la liaison C-N est très difficile. Les amines sont de très mauvais groupes partants.

La rupture de la liaison N-H conduit à la formation de l'ion amidure. Les amidures sont des bases très fortes et instables dans l'eau.

L'acide conjugué d'une amine est un ion ammonium.

Lors de la réaction d'une amine avec un halogénoalcane, il y a formation d'une liaison carbone-azote. Cette réaction est dite **alkylation d'Hofmann**. Dans le cas d'une amine tertiaire, on obtient un ion ammonium quaternaire.

L'**élimination d'Hofmann** correspond à une E2. Elle se produit avec les sels d'ammonium quaternaires. Il se forme majoritairement l'alcène le moins substitué. Anti-Zaitsev.

La réaction d'acylation consiste à fixer un groupe acyle sur une amine pour former un **amide**. Il s'agit de faire réagir une amine I ou II avec un acide carbo ou un de ses dérivés.

Les amines primaires ou secondaires peuvent s'additionner sur le groupe carbonyle pour former des imines ou des énamines.

La réaction entre une amine primaire ou secondaire et le chlorure de p-toluènesulfonyl conduit à un sulfoamide.

➤ AMIDES

La structure des amides dérive de celle des acides carbo. Il y a délocalisation du doublet libre de l'azote avec le doublet π de la double liaison C=O. L'atome de N est beaucoup moins électronégatif que l'O. Par conséquent, les amides sont beaucoup moins basiques que les amines.

Les amides peuvent être uniquement hydrolysés ou réduits.

La réaction d'hydrolyse des amides se produit en milieu acide ou basique. L'hydrolyse acide conduit à un ion ammonium, qui est l'acide conjugué de l'amine.

La réduction des amides conduit à des amines peut s'effectuer par la tétrahydroaluminate de lithium dans l'éther anhydre suivi d'une hydrolyse.

➤ NITRILES

Les nitriles possèdent une triple liaison carbone-azote, ils ont pour formule générale $R-C \equiv N$. La triple liaison est polarisée : N est beaucoup plus électronégatif que le carbone. Les nitriles peuvent être obtenus par déshydratation des amides ou SN des halogénoalcanes.

La triple liaison est très courte, très énergétique, les électrons π de cette liaison sont très peu polarisables, ils sont donc par conséquent très peu réactifs et cela nécessite des conditions expérimentales plus vigoureuses que celles des amides.

Les réactions d'hydrolyse des nitriles sont catalysées par les acides et les bases. On obtient un acide carbo.

On peut également additionner des organomagnésiens sur les nitriles ce qui conduit à la formation d'imines, hydrolysées pour se transformer en cétone.

La réaction des nitriles par $LiAlH_4$ dans l'éther anhydre, suivie d'une hydrolyse, conduit à des amines primaires.

L'HYDROGENATION CATALYTIQUE REDUIRA PRIORITAIREMENT C=O (au lieu de C=C).