

ⵜⴰⴷⵓⴷⴰ ⵜⴰⵎⴳⴷⵓⴷⴰ
ⵜⴰⵎⴳⴷⵓⴷⴰ ⵜⴰⵎⴳⴷⵓⴷⴰ
ⵏ ⵜⴰⵎⴳⴷⵓⴷⴰ ⵜⴰⵎⴳⴷⵓⴷⴰ



المملكة المغربية
وزارة التربية الوطنية
والتعليم الأولي والرياضة

المركز الجهوي لمهن التربية والتكوين لجهة الدار البيضاء مكناس
ⵏ ⵜⴰⵎⴳⴷⵓⴷⴰ ⵜⴰⵎⴳⴷⵓⴷⴰ ⵏ ⵜⴰⵎⴳⴷⵓⴷⴰ ⵏ ⵜⴰⵎⴳⴷⵓⴷⴰ
Centre Régional des Métiers de l'Education et de la Formation Casablanca-Settat

Cycle de formation: Préparateurs des laboratoires

Module de chimie

Cours de synthèse et réactivité des
composés:
Alcènes, alcynes, dérivés halogénés et
composés aromatiques

2022/2023

Table des matières

Introduction.....	3
1 Les alcènes.....	4
1.1 Généralité.....	4
1.2 Synthèse	4
1.2.1 Réaction d'élimination	4
1.2.2 Réaction d'élimination d'un hydracide halogéné HX	5
1.2.3 Hydrogénation des alcynes	5
1.3 Réactivité.....	6
1.3.1 Addition électrophile.....	6
1.3.2 Addition électrophile.....	7
1.3.3 Addition radicalaire	7
1.3.4 Réaction ozonolyse.....	8
2 Les alcynes.....	8
2.1 Généralité	8
2.2 Synthèse	9
2.2.1 Déshydrogénation double (élimination double)	9
2.3 Réactivité.....	10
2.3.1 Addition électrophile.....	10
2.3.2 Réactivité des alcynes vrais	13
3 Les dérivés halogénés.....	14
3.1 Généralité	14
3.1.1 Classes de dérivés halogénés :	15
3.1.2 Propriétés des dérivés halogénés :.....	15
3.2 Synthèse	17
3.2.1 Halogénéation des alcanes.....	17
3.2.2 Hydrohalogénéation des alcènes	17
3.2.3 Halogénéation des alcools.....	19
3.3 Réactivité.....	21
3.3.1 Réactions de substitutions nucléophiles	21
3.3.1.1 Réaction SN1 :	22
3.3.1.2 Réaction SN2 :	23

3.3.2	Réactions d'élimination	25
3.3.2.1	Elimination E1	26
3.3.2.2	-Elimination 2 :	26
4	Les composés aromatiques	27
4.1	Généralités	27
4.2	Réactivité	28
4.2.1	Monosubstitution électrophile sur le benzène	28
4.2.2	Nitration du benzène	29
4.2.3	Sulfonation	29
4.2.4	Halogénéation	30
4.2.5	Alkylation du benzene	32
4.2.6	Acylation (acylation de Friedel – Crafts)	33
4.2.7	Réactions sur les chaines latérales	36

Introduction

La synthèse en chimie organique est une branche de la chimie qui s'intéresse à la **fabrication de molécules organiques** à partir de réactions chimiques. Cette discipline est fondamentale pour la production de **médicaments, de polymères, de parfums, et de nombreux autres composés organiques utiles.**

La synthèse organique peut impliquer la manipulation de molécules simples pour produire des molécules plus complexes, ainsi que la modification de structures moléculaires existantes pour obtenir des composés avec des propriétés améliorées

1 Les alcènes

1.1 Généralité

Les alcènes sont des composés présentant une **liaison double** (π ; σ) Carbone-Carbone, ils sont également appelés oléfines.

Ce sont des composés très importants en chimie organique d'une part pour leur grande réactivité mais aussi pour leurs nombreuses applications.

Pour un même nombre d'atomes de carbones, les alcènes ont des points d'ébullition légèrement inférieurs de ceux des alcanes.

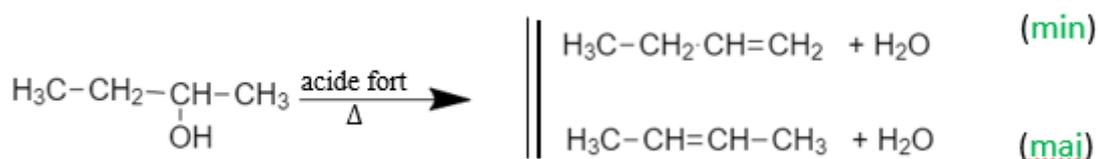
- Formule brute : C_nH_{2n}

1.2 Synthèse

1.2.1 Réaction d'élimination

La réaction se fait à partir d'un **alcool** (déshydratation) et en présence d'un **catalyseur** (acide forte)

Schéma générale :



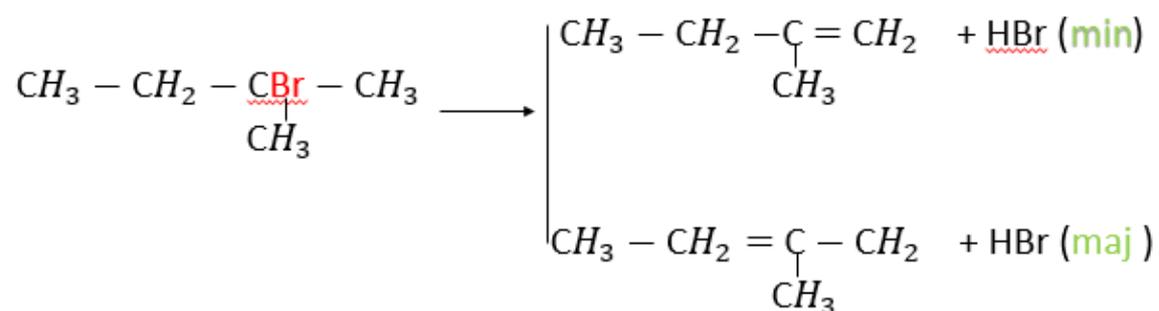
Remarque :

Règle de Zaitsev : L'alcène formé de façon majoritaire est celui qui correspond au départ du H fixé sur le carbone portant le moins d'hydrogène. Ainsi on obtient la C=C la plus substituée de préférence.

1.2.2 Réaction d'élimination d'un hydracide halogéné HX

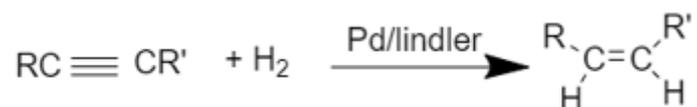
La réaction se fait partir d'un halogénoalcane en présence d'un catalyseur en milieu basique

Schéma générale



1.2.3 Hydrogénation des alcynes

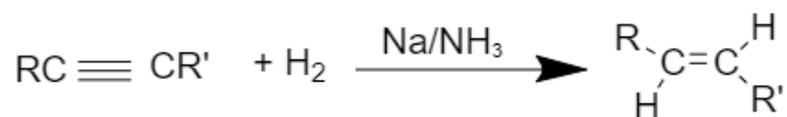
Utilisation de Pd désactivé en présence d'un catalyseur solide (lindlar)



N.B : On utilise le Pd désactivé car le Pd active réagit jusqu'à l'obtention d'un alcane

En
de

présence de sodium
l'ammoniaque
liquide



1.3 Réactivité

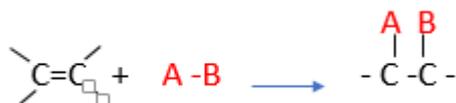
1.3.1 Addition électrophile

Définition :

- les alcènes possèdent un véritable site réactif : la double liaison.
- Les réactions d'addition sont donc favorisées, la liaison π ayant une faible énergie 250 kJ/mol en comparaison avec la liaison σ avec ses 350 kJ/mol.
- Cette double liaison est un site riche en électron, elle sera donc attaquée facilement par des réactifs électrophiles (cation ou atome déficitaire en électrons).

Addition d'hydracide :

Schéma générale



Exemple :

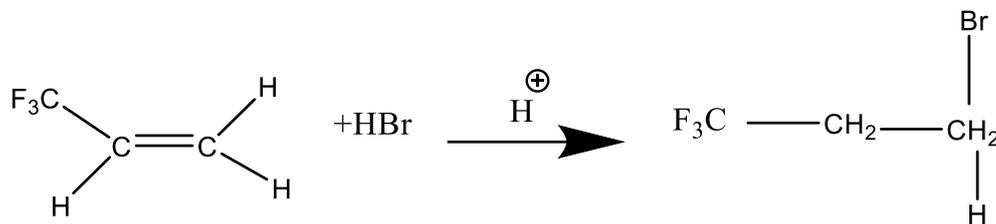


Règle de Markovnikov : l'atome d'hydrogène vient se fixer sur l'atome de carbone le plus hydrogéné (le moins substitué)

Remarque:

Dans le cas de groupements attracteur on applique la règle Anti Markovnikov.

Exemple :

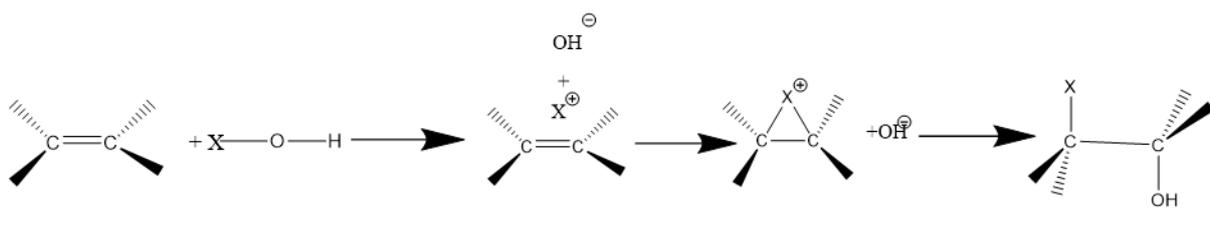


1.3.2 Addition électrophile

La molécule d'eau étant faiblement ionisée, l'addition d'eau sur un alcène ne se fait qu'en présence d'un catalyseur acide (H_2SO_4).

La réaction conduit à un **alcool**.

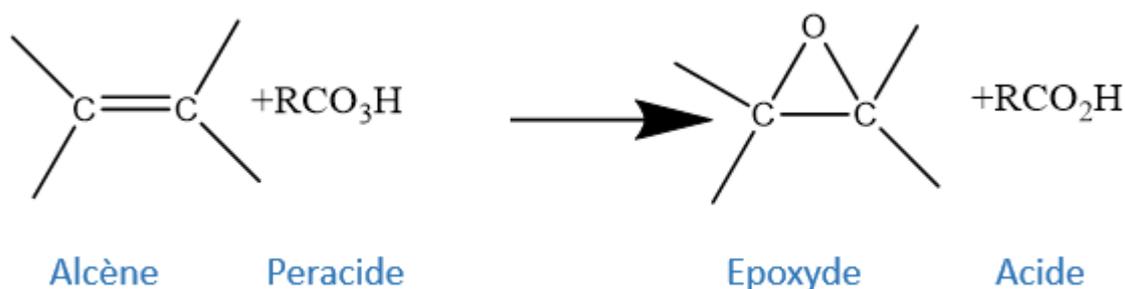
Schéma générale



1.3.3 Addition radicalaire

Les alcènes sont oxydés en époxydes (cycle à 3 sommets dont 2 carbones et un oxygéné) par une réaction concertée avec un peracide (RCO_3H) ou époxydes d'hydrogène H_2O_2 ou par O_2 en présence de l'argent.

Exemple :



1.3.4 Réaction ozonolyse

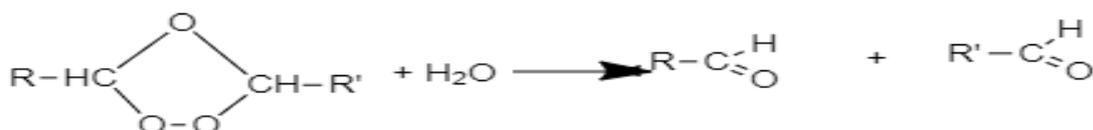
Définition :

L'**ozone** est un oxydant fort capable de couper les doubles liaisons et d'oxyder chaque <morceau> obtenu à partir d'un alcène.

Schéma générale



Sous l'action de l'eau, l'ozonide est détruit, on obtient deux aldéhydes et de l'eau oxygénée



Remarque :

La réaction se fait en présence de zinc qui évite l'oxydation des aldéhydes en acides.

2 Les alcynes

2.1 Généralité

Les alcynes, appelés également **acétyléniques**, sont des hydrocarbures de formule brute $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ qui présentent des **liaisons triples** carbone-carbone.

La structure des alcynes est linéaire, les deux carbones portant la triple liaison sont hybridés **sp**. On distingue deux classes d'alcynes :

Les alcynes vrais : qui présentent un hydrogène sur l'un des carbones acétyléniques, cette classe contient deux types d'alcynes



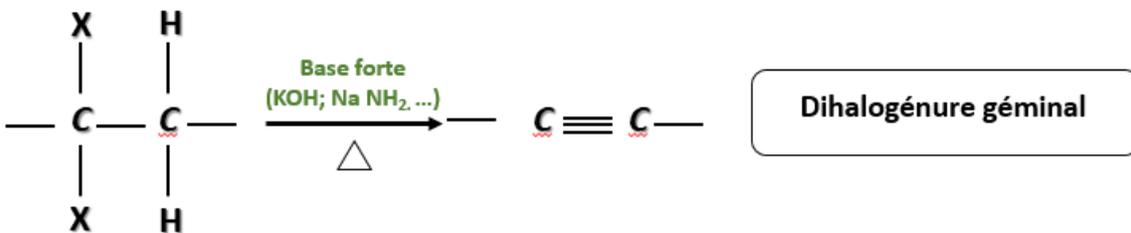
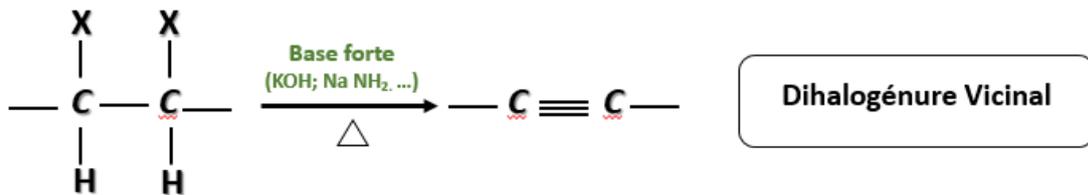
Les alcynes disubstitués : qui présentent un groupement alkyle sur chacun des carbones sp cette classe contient deux types d'alcynes

Alcynes symétrique : $R-C\equiv C-R$

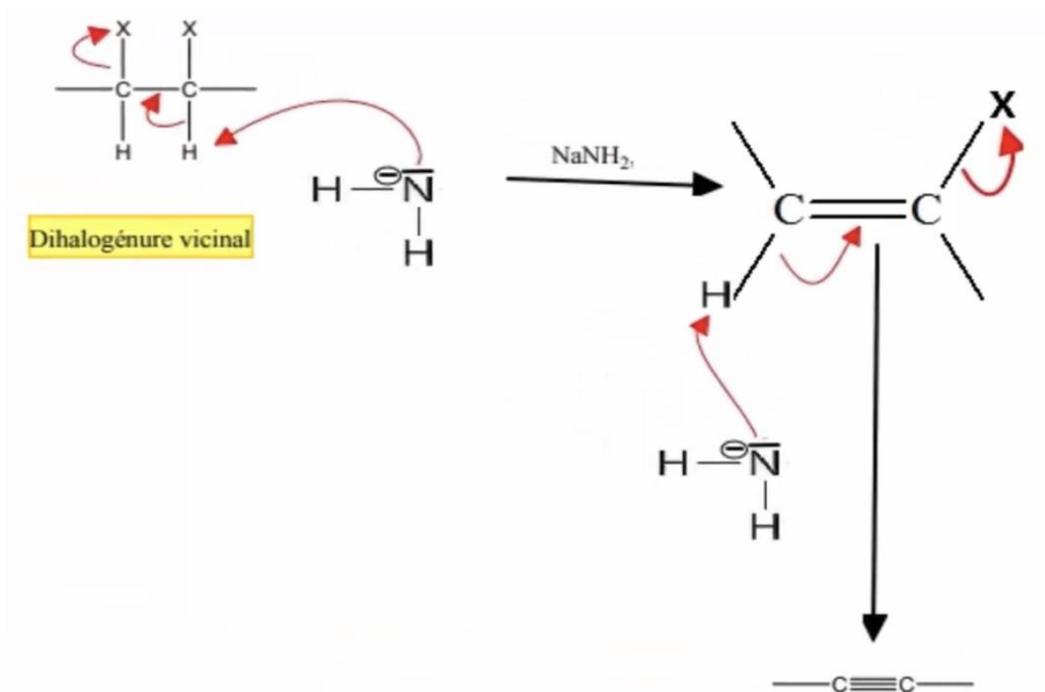
Alcynes dissymétrique : $R-C\equiv C-R'$

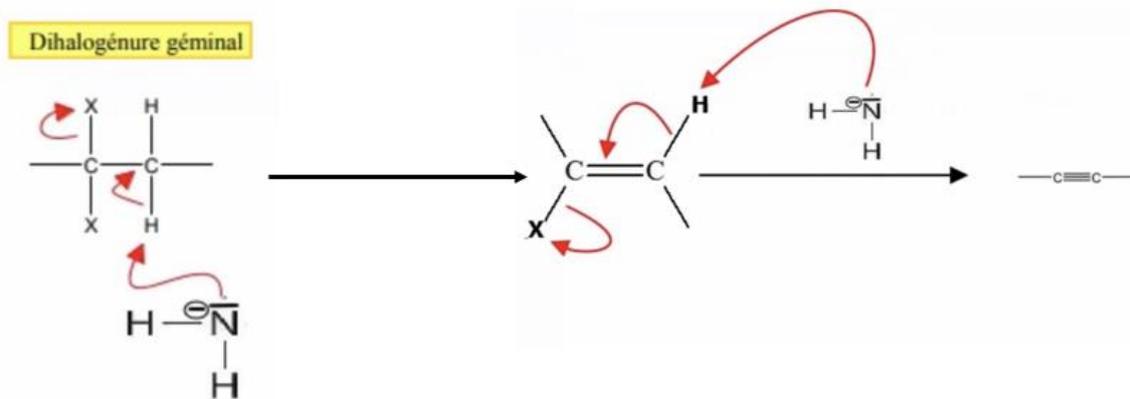
2.2 Synthèse

2.2.1 Déshydrogénation double (élimination double)



Mécanisme :





2.3 Réactivité

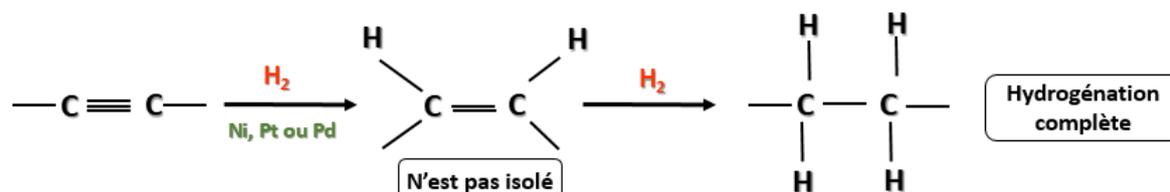
Les alcynes sont beaucoup **moins stables** que les **alcènes**, ils se comportent comme des composés insaturés possédant deux liaisons π entre les deux mêmes carbones.

Paradoxalement, malgré une densité électronique supérieure à celle d'une double liaison, **les réactions d'addition et d'oxydation son plus difficiles** à effectuer sur la triple liaison. La triple liaison est plus courte et moins réactive que la double liaison.

2.3.1 Addition électrophile

Hydrogénation catalytique (H₂)

L'hydrogénation des alcynes en présence de catalyseurs comme **le nickel, le palladium ou le platine** conduisent dans un premier temps à **un alcène**, puis à **l'alcane** correspondant.

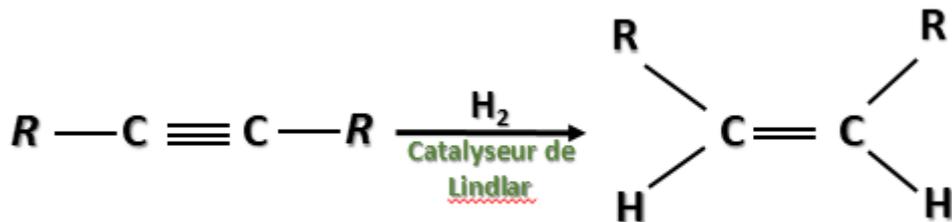


Hydrogénation catalytique partielle

En présence de catalyseurs peu actifs comme le palladium désactivé, appelé catalyseur de Lindlar, l'hydrogénation est partielle et l'alcyne est transformé sélectivement en alcène. Comme dans le cas des alcènes l'addition de l'hydrogène se fait du même côté du plan, il y a syn addition.

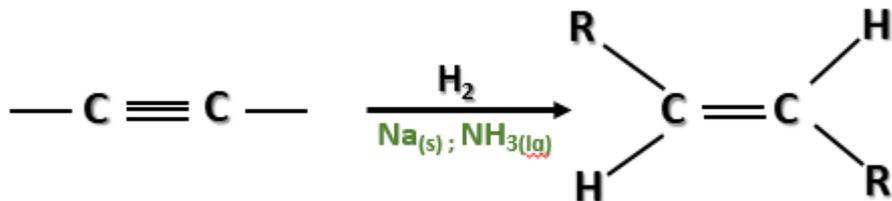
-Réduction contrôlée des alcynes et formation d'alcènes cis :

Schéma générale



-Réduction contrôlée des alcynes avec le sodium métallique et formation d'alcènes trans :

Schéma générale

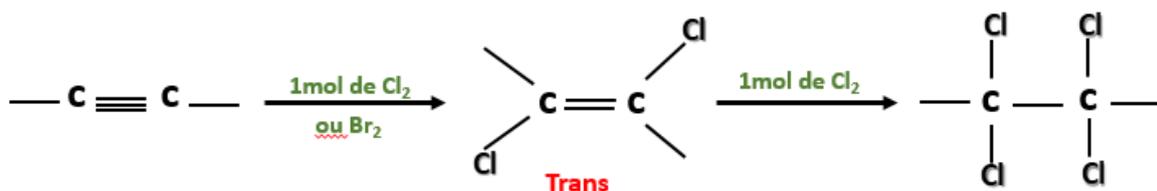


Remarque :

Le catalyseur de Lindler doit être désactivé

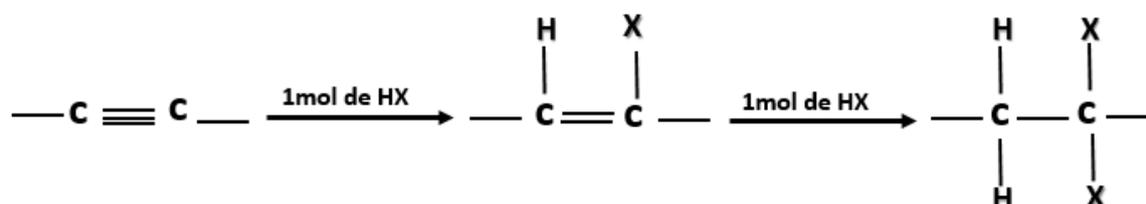
Addition des halogènes

Comme pour les alcènes, seules les bromations et les chlorations sont possibles.



Addition des hydracides

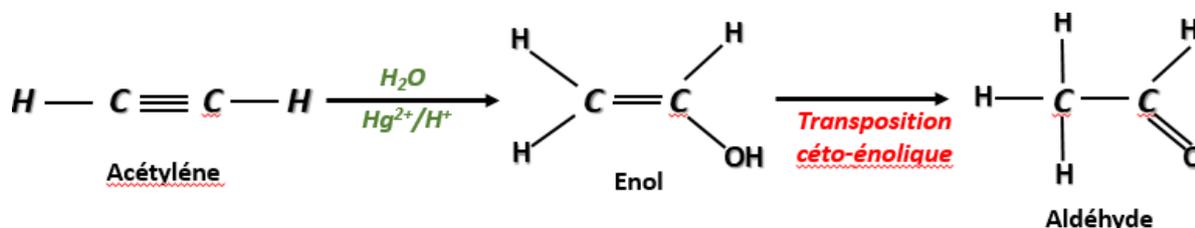
L'addition d'un hydracide est une réaction non stéréospécifique, comme dans le cas des alcènes, elle suit la règle de Markovnikov.



Les deux atomes d'halogènes se fixent sur le même atome de carbone en raison du caractère mésomère donneur du substituant X.

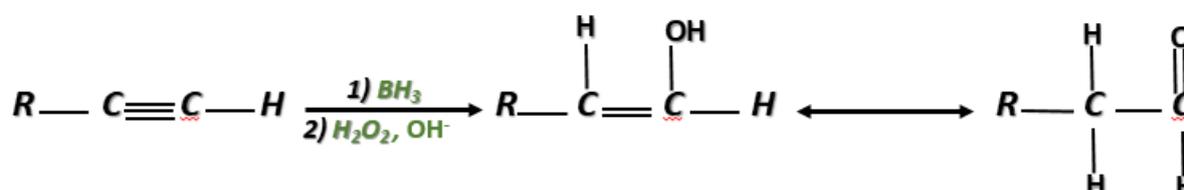
Addition de l'eau

Bien que d'un usage courant, la réaction d'hydratation est assez difficile à réaliser. Elle nécessite, outre l'acide sulfurique, une complexation préalable avec des ions mercuriques Hg^{2+} (HgSO_4 , HgCl_2 ...).

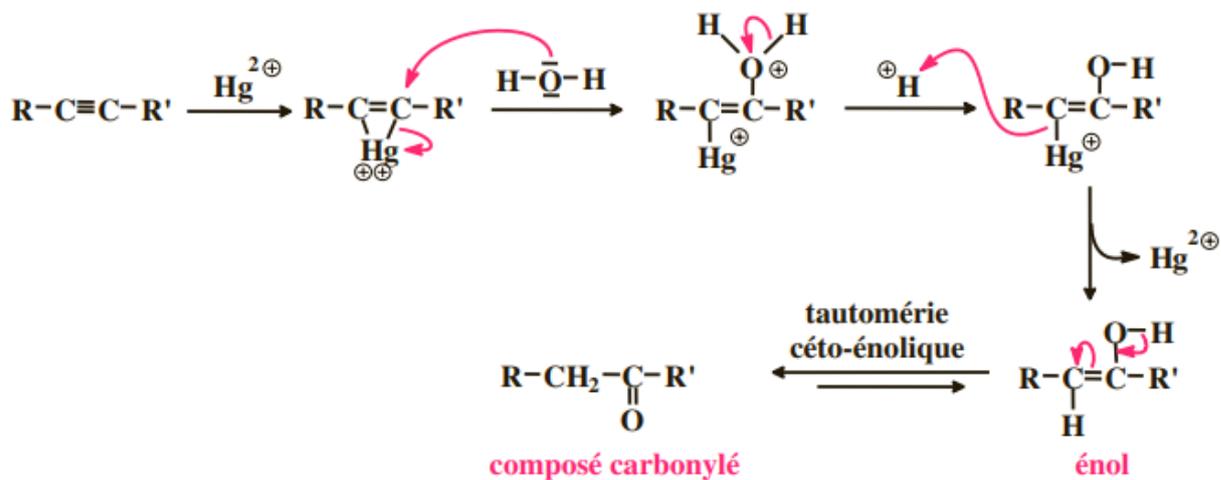


Dans ce cas encore, l'addition d'eau se fait selon la règle de Markovnikov.

Hydroboration



Mécanisme :



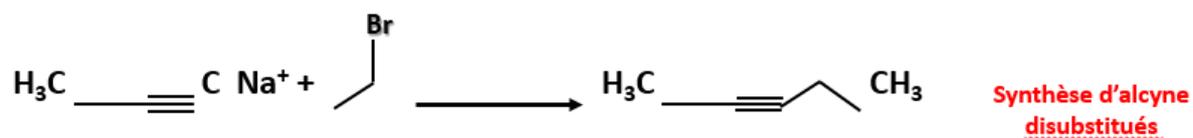
2.3.2 Réactivité des alcynes vrais

L'hydrogène des alcynes vrais est relativement acide, il réagit donc avec les bases très fortes.

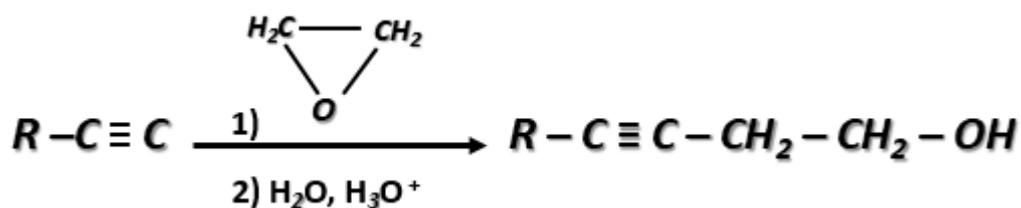
Formation de l'acétylure (ou sel d'alkyne)



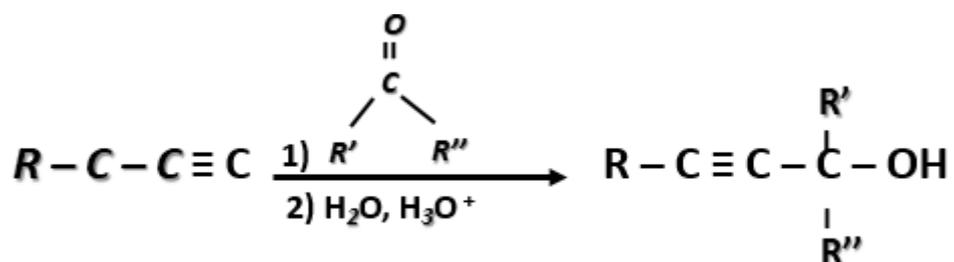
Réaction du sel d'alkyne avec Un composé halogéné



Un
époxyde



Un Aldéhyde ou une cétone



3 Les dérivés halogénés

3.1 Généralité

Un dérivé halogéné est un hydrocarbure (précisément un alcane) portant un atome d'halogène X à la place d'un proton H.

- Avec X : (F, Cl, Br, I ...)

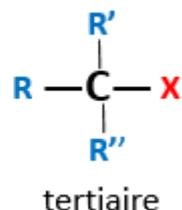
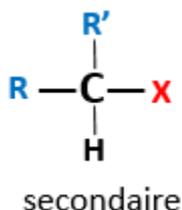
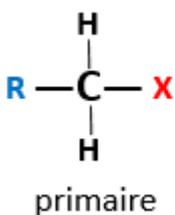
Exemple :



3.1.1 Classes de dérivés halogénés :

Il existe trois types d'halogénure d'alkyle :

- Halogénures d'alkyle de classe primaire (l'halogène est porté par un CH_2)
- Halogénures d'alkyle de classe secondaire (l'halogène est porté par un CH)
- Halogénures d'alkyle de classe tertiaire (l'halogène est porté par un C)

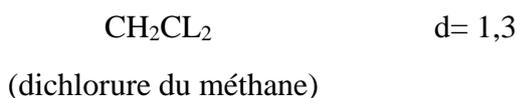


3.1.2 Propriétés des dérivés halogénés :

-Propriétés physiques

- ✓ Ce sont d'une façon générale des composés odorants
- ✓ Ils sont incolores, Insolubles dans l'eau
- ✓ Solubles dans les solvants organiques
- ✓ Densité > 1 (Lorsqu'il comporte deux atomes de carbones et plusieurs halogènes)

Exemple :



-Propriétés chimiques

La liaison C-X est liée à la :

I. Polarisation de la liaison C-X

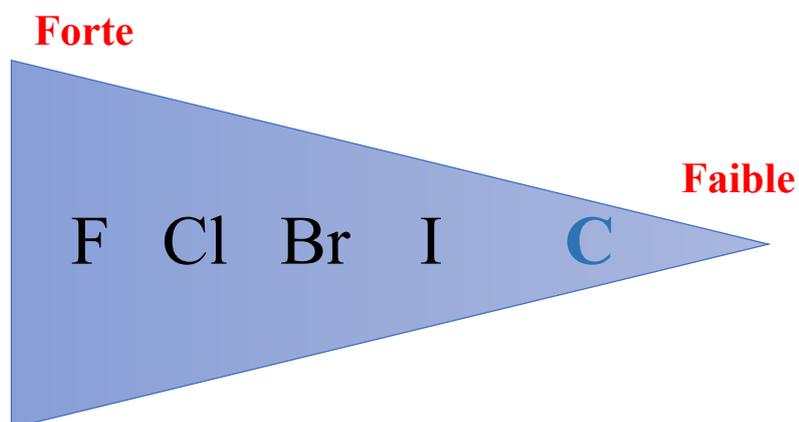
- ✓ la polarisation est liée à la différence d'électronégativité entre les atomes d'halogènes et l'atome du carbone.

(Le fluor, est l'élément le plus électronégatif)

Rappel : Selon l'échelle de Pauling, l'électronégativité de :

$$\text{C} = 2,6 \quad \text{F} = 4 \quad \text{I} = 2,7$$

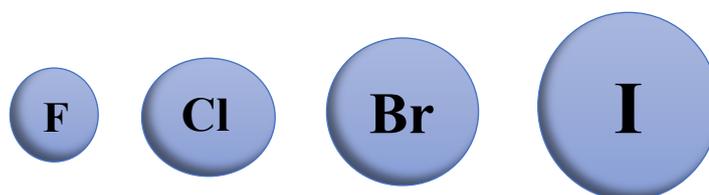
- ✓ La liaison C-F est la plus polarisée, et la liaison C-I est la moins polarisée.



L'électronégativité

II. Polarisabilité de la liaison C-X

- ✓ Plus on descend dans la classification périodique et plus l'atome d'halogène est gros.
- ✓ Plus l'atome d'halogène est gros et plus la liaison carbone-halogène est faible et donc facile à rompre.



Taille (volume)

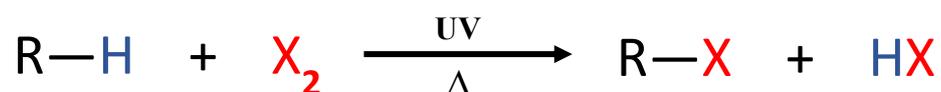
3.2 Synthèse

3.2.1 Halogénéation des alcanes

-Substitution Radicalaire

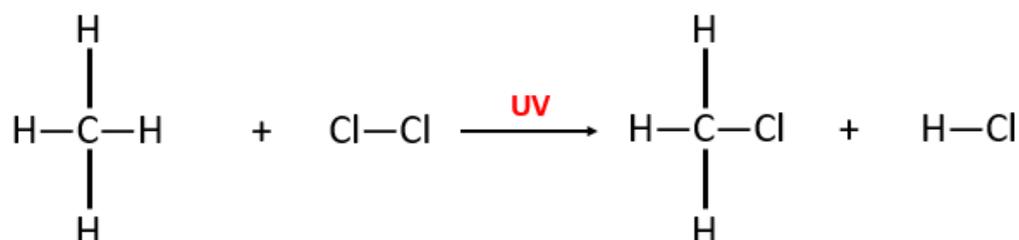
Les alcanes peuvent réagir avec le dichlore (ou autres dihalogènes) en présence de rayons UV ou de chaleur pour former un dérivé halogéné.

Schéma général :



Cependant cette méthode de synthèse possède un inconvénient de taille. En effet, cette substitution radicalaire n'est pas sélective et forme le produit désiré ainsi que des isomères. En conclusion, ce n'est pas une méthode de choix pour la synthèse de dérivés halogénés.

Exemple



methane

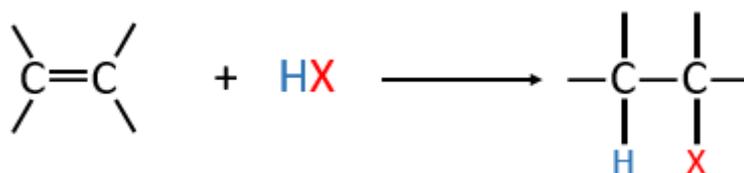
chloromethane

3.2.2 Hydrohalogénéation des alcènes

-Adition d'un hydracide (H-X)

Cette réaction consiste à faire l'addition d'un acide HX sur la double liaison d'un alcène.

Schéma général :

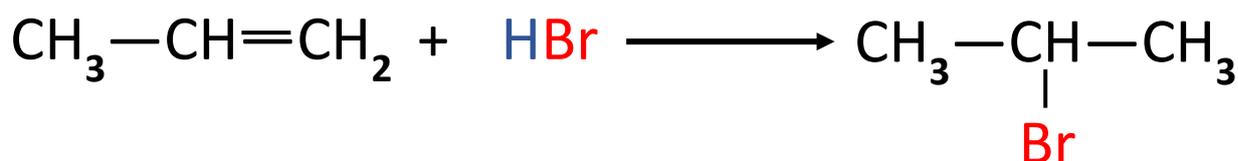


Au cours de réaction d'hydrohalogénéation (addition d'un acide HX), l'hydrogène se porte sur le carbone de la double liaison le plus hydrogéné selon la règle Markovnikov.

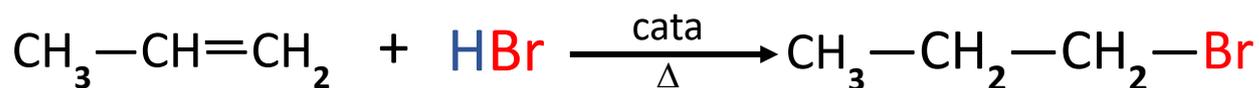
Addition d'un hydracide (H-X)

Pour l'addition d'un hydracide HX sur un alcène, selon les conditions utilisées, on peut avoir deux types d'addition :

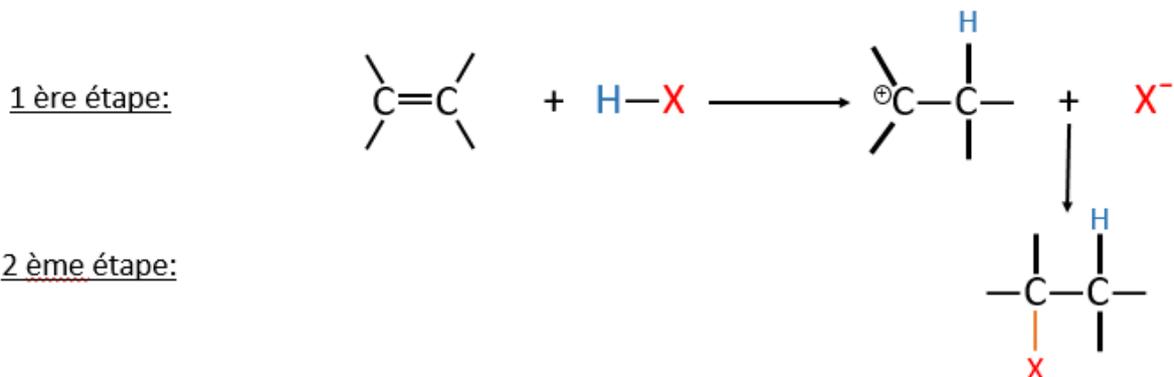
-Une addition ionique classique (**type Markovnikov**)



-Une addition radicalaire (**anti-Markovnikov**)



L'addition classique de HX à des alcènes se déroule en deux étapes avec formation d'un carbocation (étape lente) puis attaque (rapide) du nucléophile

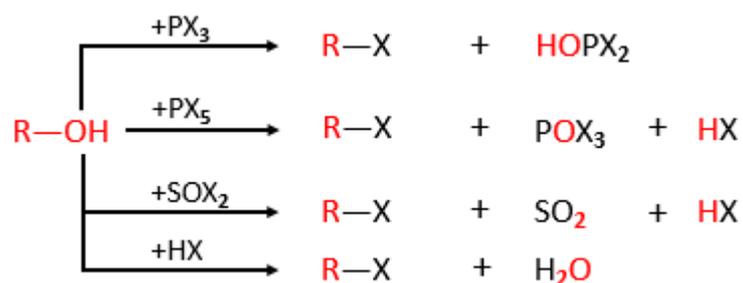


3.2.3 Halogénéation des alcools

La formation des composés halogénés est également possible par action des agents d'halogénéation, tels que le pentachlorure de phosphate (PCl_5), le trichlorure de phosphore (PCl_3) ou le chlorure de thionyle (SOCl_2) sur les alcools.

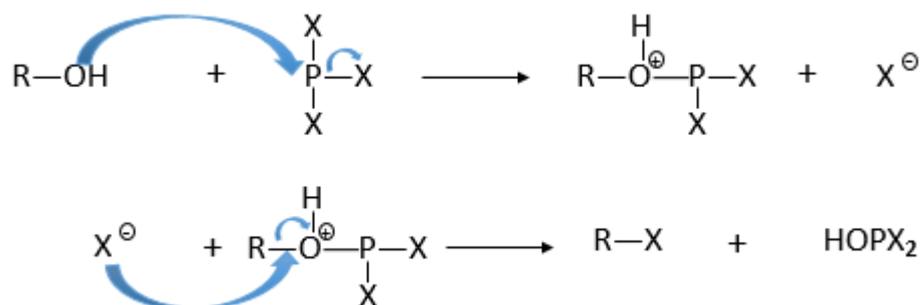
L'obtention des dérivés halogénés se fait aussi par l'action des hydracides (HX) sur les alcools

Schéma général :

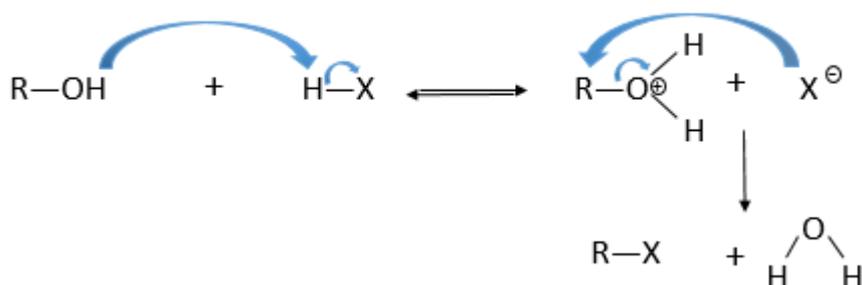


Exemples de mécanisme d'halogénéation par PX_3 :

C'est un mécanisme en deux étapes, dans la seconde étape l'ion X^- formé au cours de la première étape agit comme nucléophile, aidé par HOPX_2 qui est un excellent groupe partant :



Exemples de mécanisme d'halogénéation par HX :

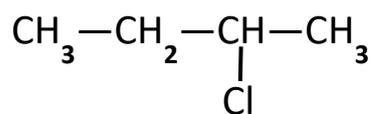


APPLICATION

Le composé suivant peut être synthétisé par [substitution nucléophile](#) d'un alcool

1- Nommer l'alcool de départ responsable à la préparation de ce composé, en donnant sa formule

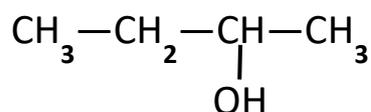
2- Donner les différentes possibilités permettant d'obtenir ce composé



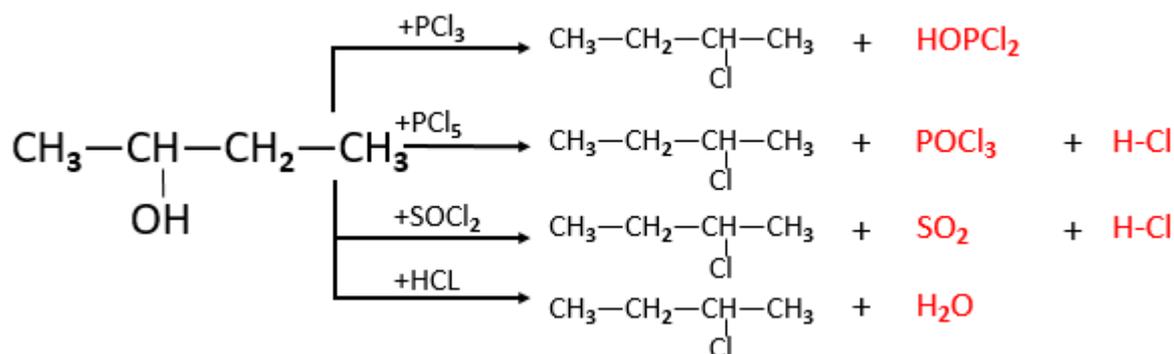
Le 2-chlorobutane

Solution :

1- Le 2-chlorobutane peut être synthétisé par [substitution nucléophile](#) de : Butan-2-ol de formule :



2-



3.3 Réactivité

3.3.1 Réactions de substitutions nucléophiles

Ce sont des réactions au cours desquelles on observe la rupture d'une liaison et la reformation simultanée ou non d'une autre liaison.

Schéma général



Exemples :



Le nucléophile peut être chargé (OH⁻, CN⁻, X⁻) ou neutre (H₂O, ROH, NH₂R,...)

La réaction de substitution peut être séparée selon la vitesse et l'ordre de la réaction en 2 catégories : SN1 et SN2.

3.3.1.1 Réaction SN1 :

Les réactions de substitution nucléophile du premier ordre ont une vitesse qui obéit à la loi de vitesse :

$$V = k * [RX]$$

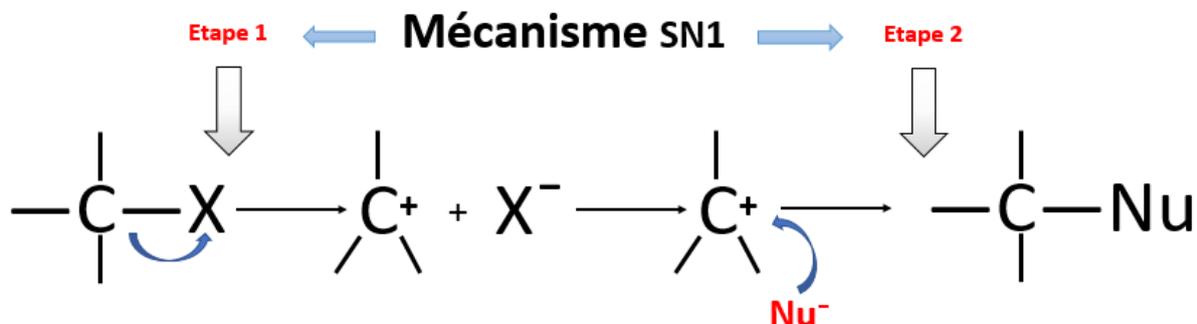


(Départ de l'halogène et formation d'un carbocation)

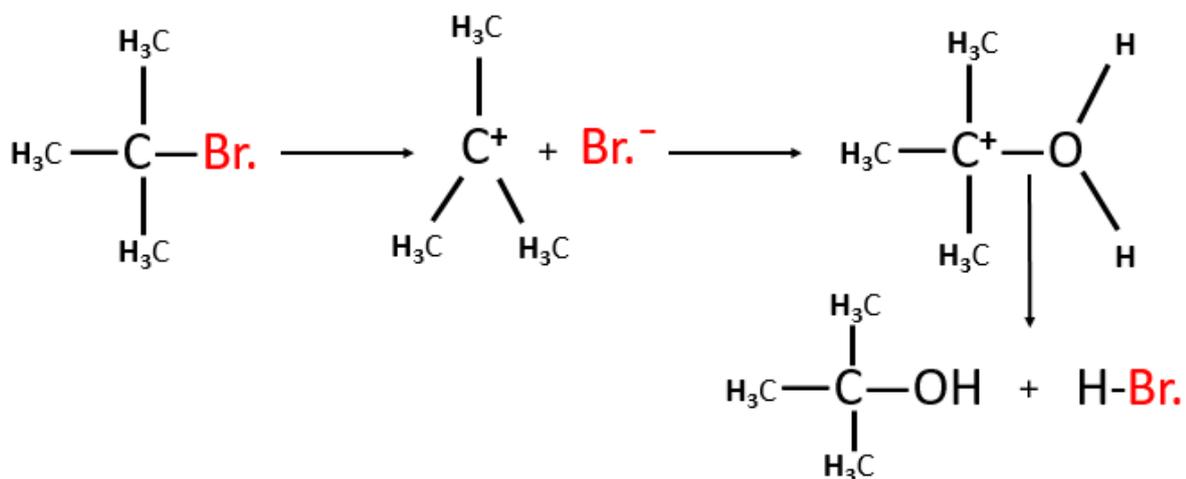


(Attaque du nucléophile (rapide))

Mécanisme

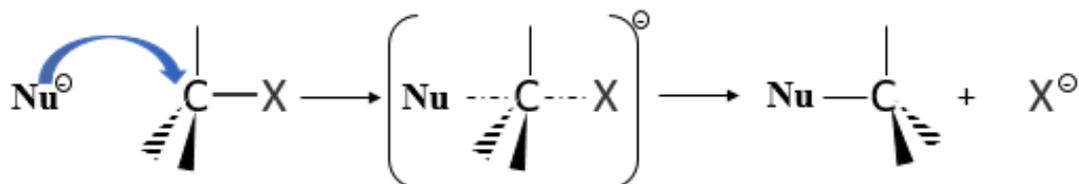


Exemple :



3.3.1.2 Réaction SN2 :

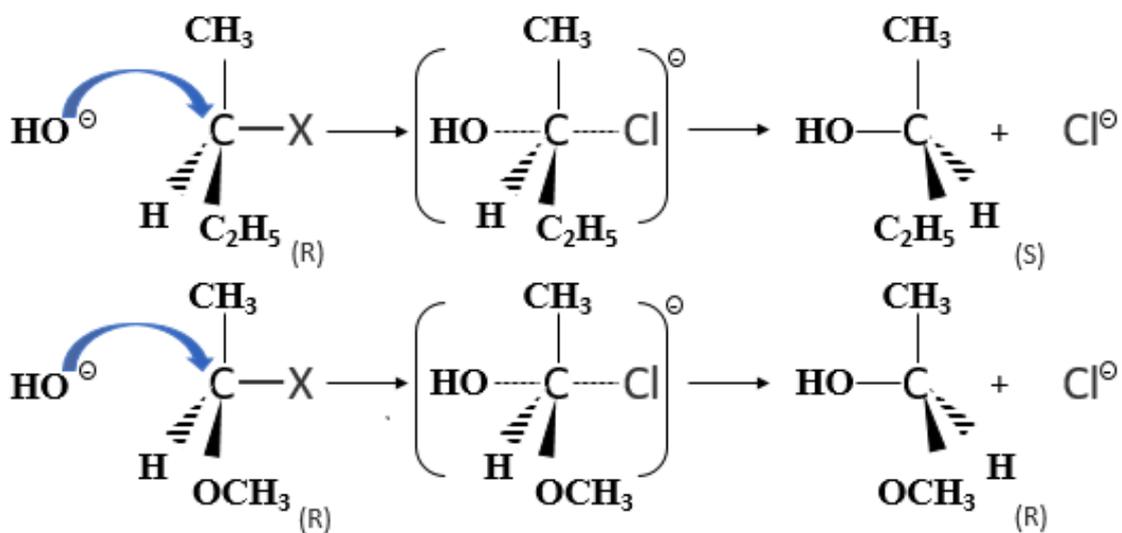
Dans ce cas l'attaque de Nu et le départ nucléofuge de X sont synchrones (1 seule étape), et passe par un état de transition. Le nucléophile attaque le carbone Sp^3 du côté opposé au groupe nucléofuge X.



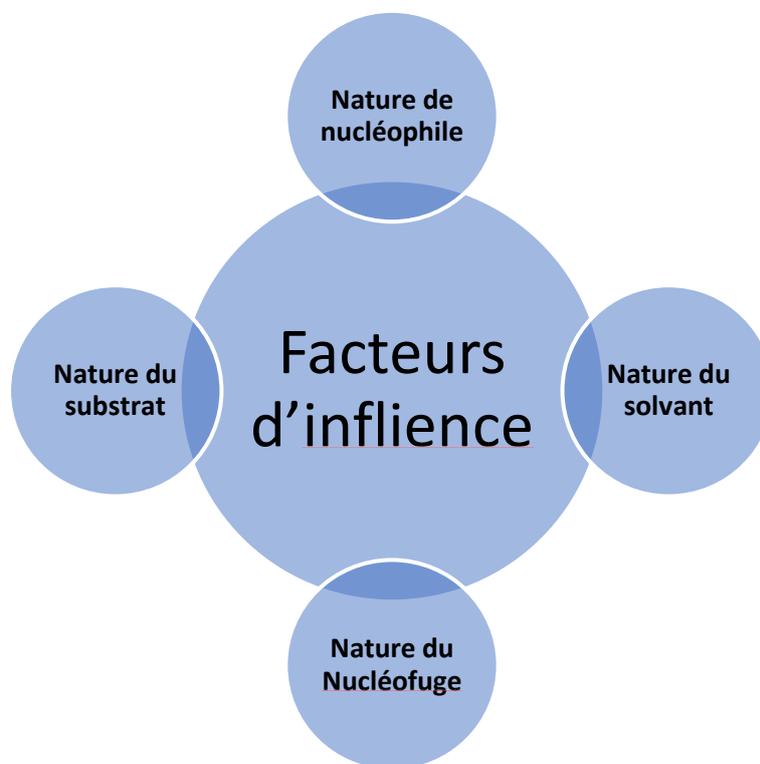
La vitesse de la réaction est proportionnelle aux concentrations des deux réactifs (Nu et l'halogénure d'alkyle). C'est une réaction du deuxième ordre (bimoléculaire). La loi de vitesse s'écrit donc :

$$V = k^*[RX] [Nu]$$

Exemples :



Les facteurs d'influence :



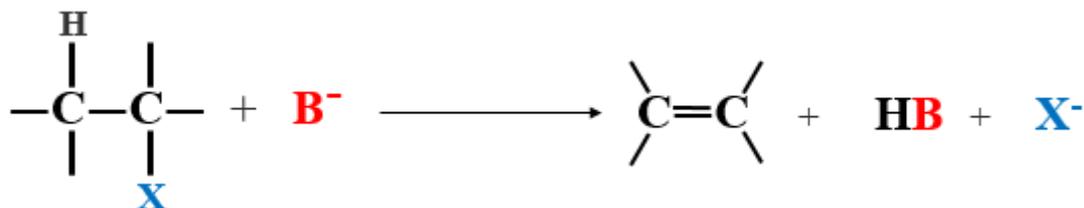
3.3.2 Réactions d'élimination

Une réaction d'élimination est une réaction chimique qui convertit un alcane substitué par un halogène en un alcène en présence d'une base et grâce au chauffage du mélange réactionnel.

C'est une réaction de déshydrohalogénéation selon le schéma :

Schéma général :

Comme dans le cas des substitutions, les réactions d'éliminations sont réparties en réaction



d'élimination **E1** et **E2**.

3.3.2.1 Elimination E1

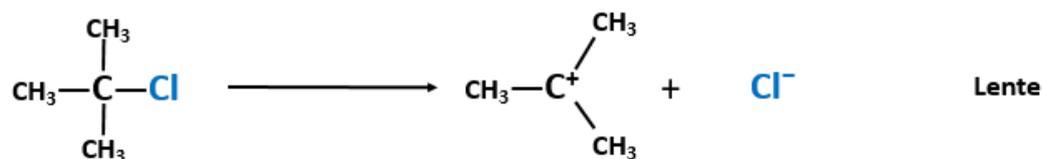
Comme pour SN1, c'est une réaction qui s'effectue en deux étapes avec formation d'un carbocation en première étape. La vitesse de la réaction dépend uniquement de la concentration du substrat, elle est d'ordre 1

Exemple :

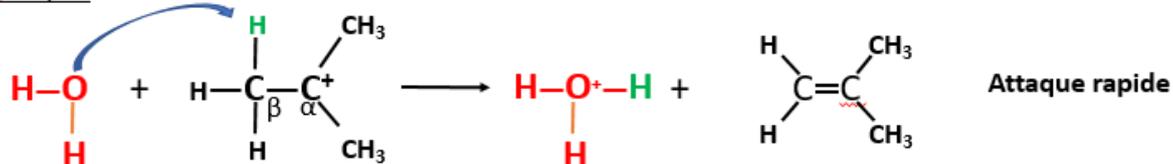


Mécanisme E1 :

1 ère étape :



2 ème étape :

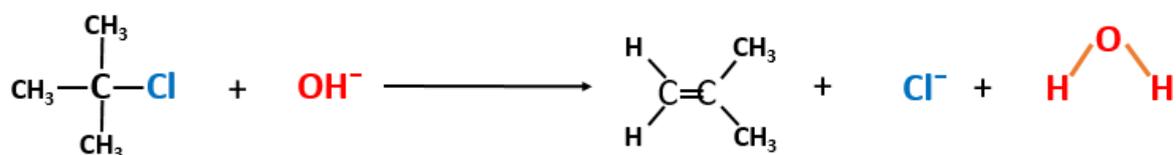


3.3.2.2 -Elimination 2 :

C'est une réaction qui s'effectue en une seule étape.

La vitesse de la réaction dépend de la concentration du substrat et en base. Elle est d'ordre 2

Exemple



4 Les composés aromatiques

4.1 Généralités

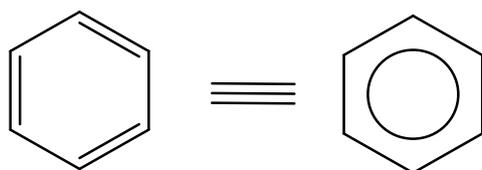
-Définition

Un composé est dit aromatique s'il vérifie les conditions suivantes : 1-cyclique 2-avoir une géométrie plane 3- avoir $4n+2$ électrons qui se délocalise sur tout le système cyclique (avec n entier). Le terme « aromatique » vient du fait que ces composés possèdent une odeur caractéristique, souvent agréable.

NB : Chaque condition est nécessaire mais insuffisante

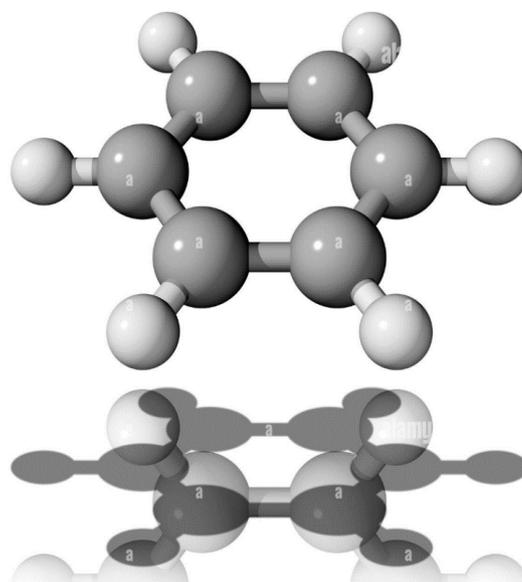
-Le Benzène

- ✓ formule brute : C_6H_6 ,
- ✓ liquide à température ambiante,
- ✓ Le cycle est plan et parfaitement hexagonal,
- ✓ La structure du benzène peut être

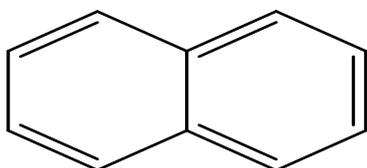


représentée par les deux formes mésomères

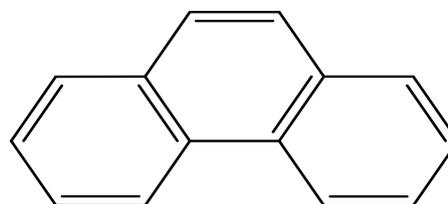
- ✓ La délocalisation des électrons π conduit à une diminution de l'énergie électronique, donc à une stabilisation de la molécule.



Exemples de composés aromatiques:



Naphtalène



Phénanthrène

NB : Si le cycle contient des éléments autres que le carbone et l'hydrogène, on parle d'**hétérocycle** aromatique

4.2 Réactivité

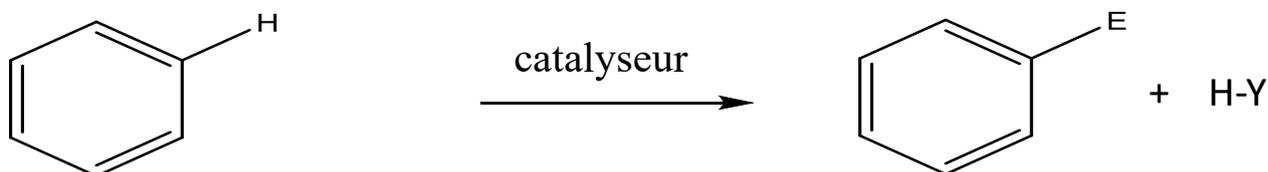
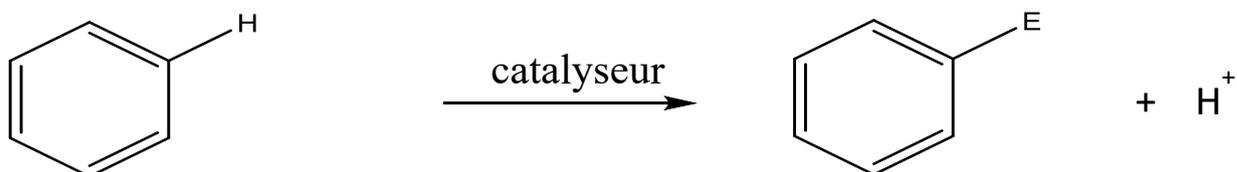
4.2.1 Monosubstitution électrophile sur le benzène

Définition :

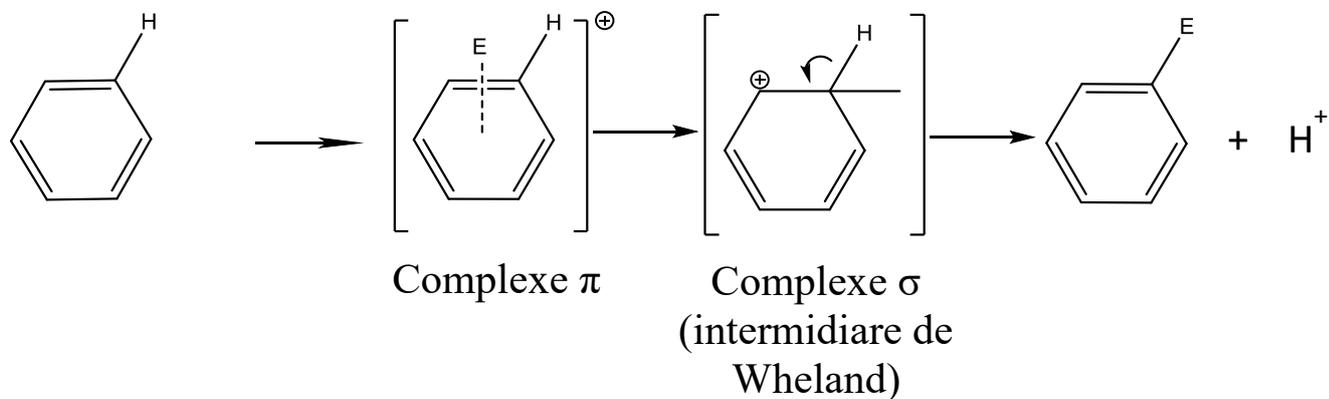
L'action des électrophiles sur les composés aromatiques conduit à des produits de substitution d'un hydrogène par l'électrophile.

Le système conjugué des 3 doublets d'électrons π est conservé.

Schéma générale :



Mécanisme :



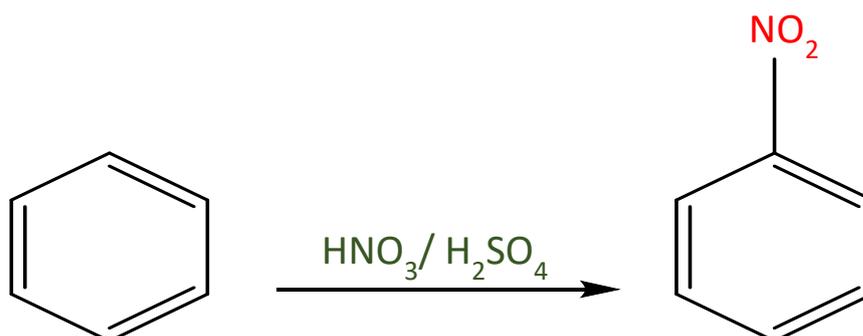
Le mécanisme est quasiment le même pour toutes ces réactions. Ce qui diffère d'une réaction à une autre est la nature de l'électrophile

4.2.2 Nitration du benzène

La réaction de nitration permet d'introduire le groupement NO_2 sur un cycle aromatique.



Schéma générale :

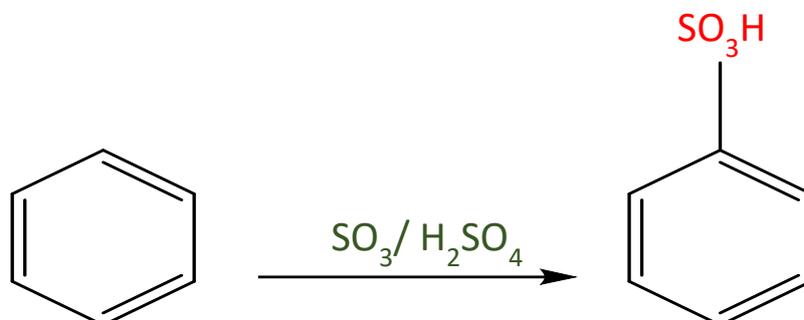


4.2.3 Sulfonation

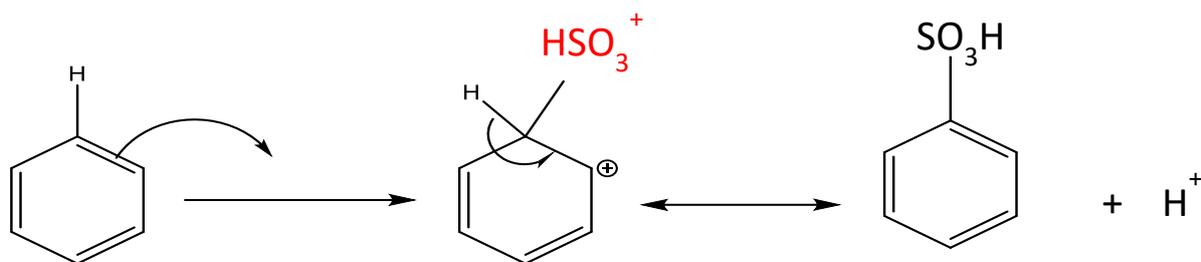
La réaction se fait en présence d'oléum, solution de SO_3 dans l'acide sulfurique.



Schéma générale :



Mécanisme :

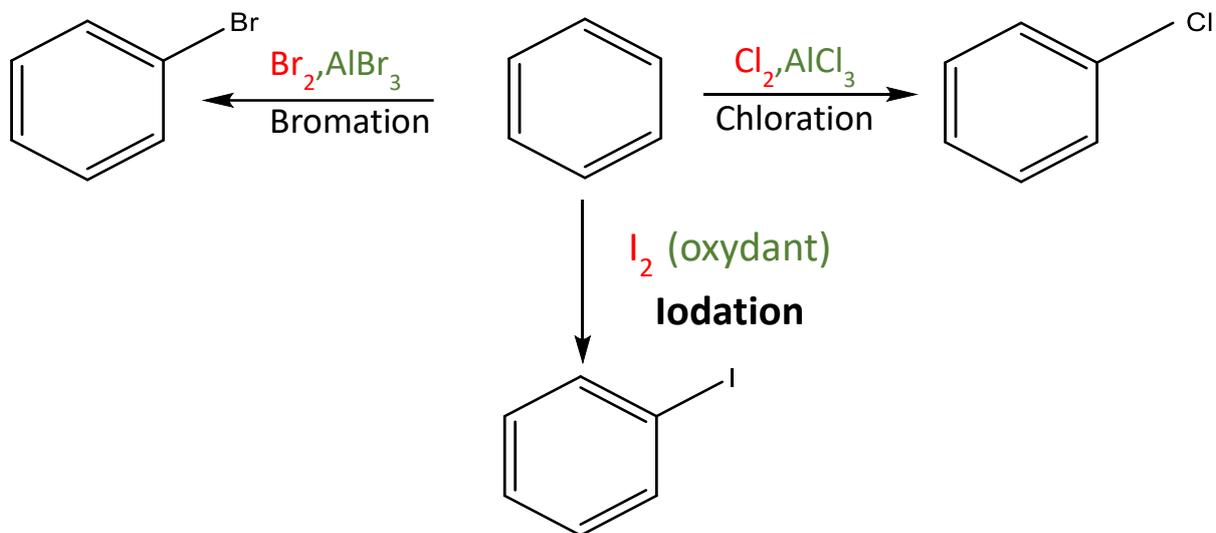


4.2.4 Halogénéation

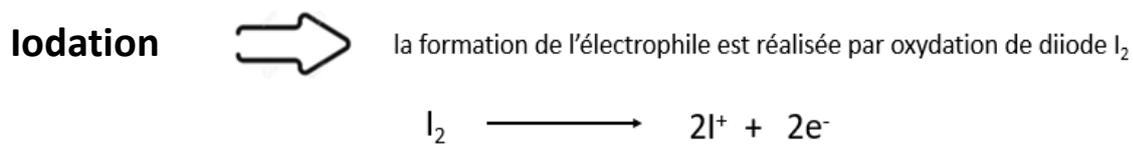
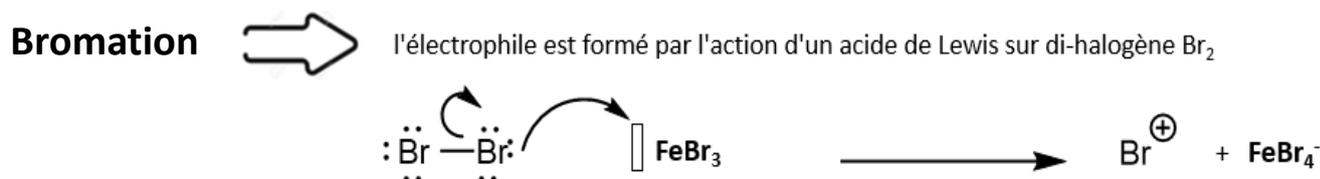
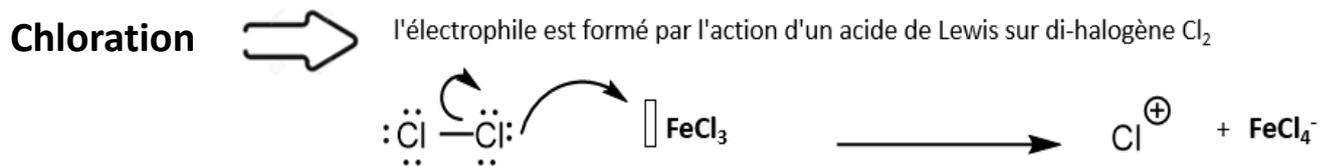
Les électrophiles sont Cl^+ , Br^+ ou I^+ et les produits obtenus seront respectivement le chlorobenzène, le bromobenzène ou l'iodobenzène

Les halogènes ne sont pas assez électrophiles pour pouvoir "rompre" l'aromaticité. On rajoute donc dans le milieu un acide de Lewis (FeCl_3 , AlCl_3 , ...) qui rend l'halogène plus électrophile.

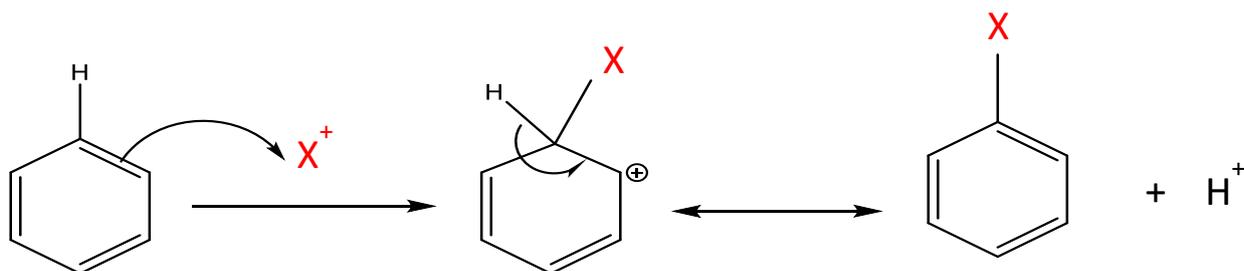
Schéma générale :



Le mécanisme de formation des électrophiles halogénés :



Mécanisme :



4.2.5 Alkylation du benzene

Il s'agit d'une réaction de création de liaison carbone-carbone.

L'agent alkylant est un **halogénure d'alkyle** (il est possible toutefois d'utiliser d'autres réactifs comme les alcools ou les alcènes).

La réaction nécessite la plupart du temps l'emploi d'un acide de Lewis comme catalyseur.

L'électrophile E^+ est un **carbocation** et le produit obtenu est un **benzène alkyle**.

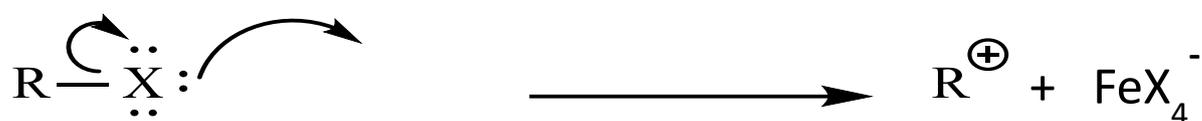
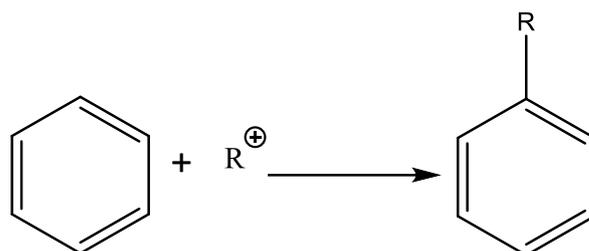
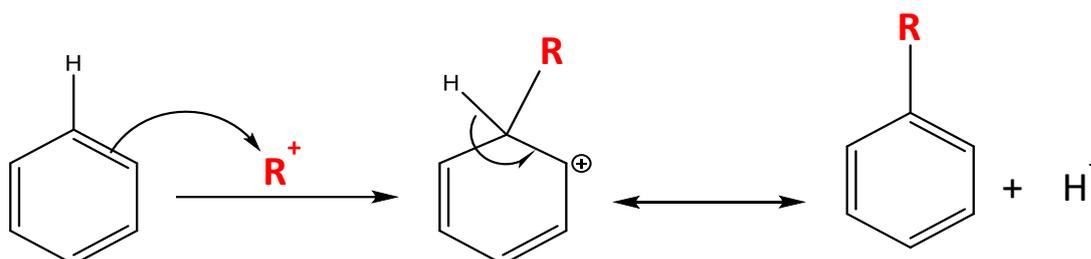


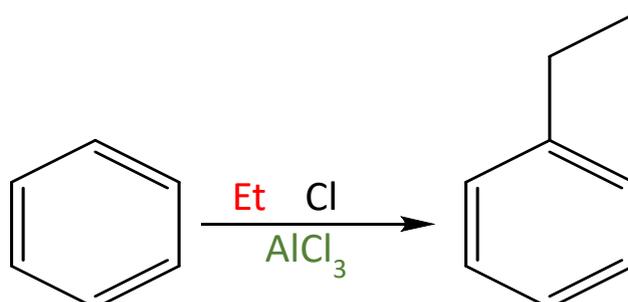
Schéma générale :

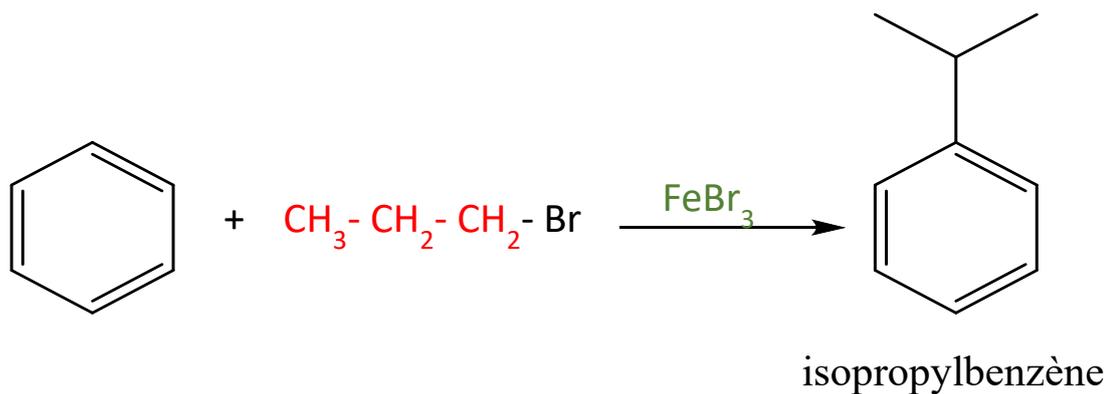


Mécanisme :



Exemples :





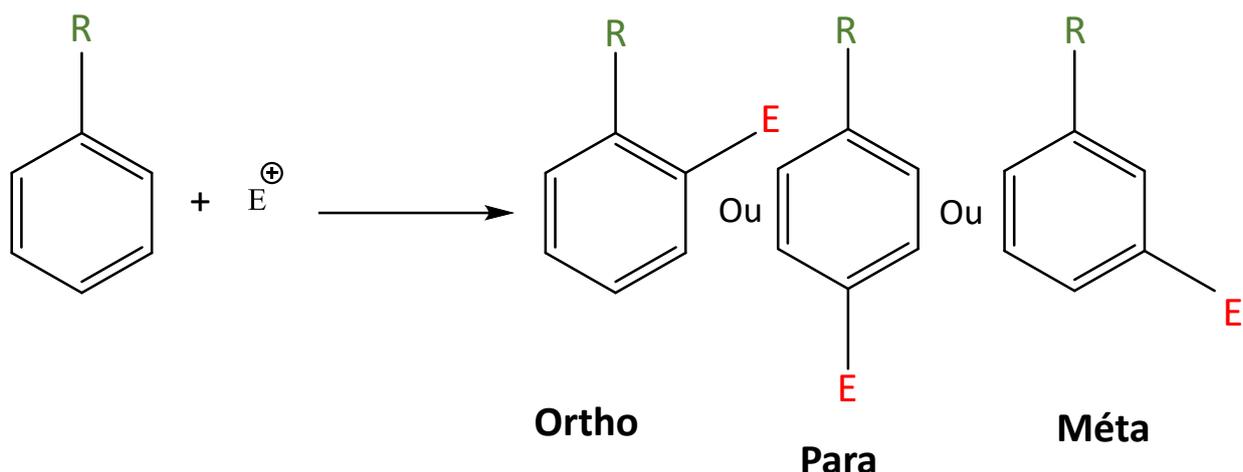
4.2.6 Acylation (acylation de Friedel – Crafts)

La réaction d'un chlorure d'acyle en présence d'un acide de Lewis permet d'obtenir un dérivé acylé du benzène.



a) Effet d'un substituant déjà présent sur le benzène sur la réaction de substitution électrophile

Lorsqu'un substituant est présent sur le cycle aromatique, l'introduction d'un nouveau substituant pose un problème de régiosélectivité. On peut obtenir a priori **trois composés** :



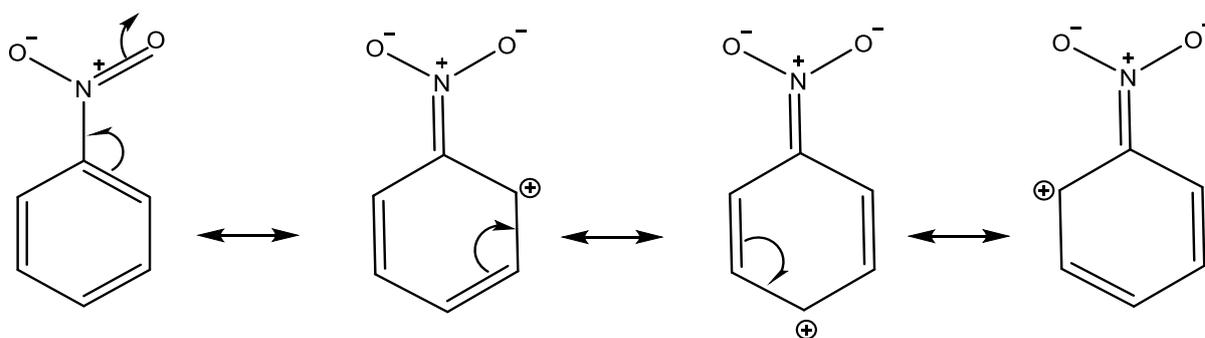
Règles d'Holleman :

- ✓ Si un cycle benzénique porte un substituant **donneur**, il oriente les substitutions électrophiles ultérieures en position ortho ou para.
- ✓ Si par contre il porte un substituant **attracteur**, il oriente les substitutions électrophiles ultérieures en position méta.

Influence du substituant sur la réactivité (activation/désactivation) :

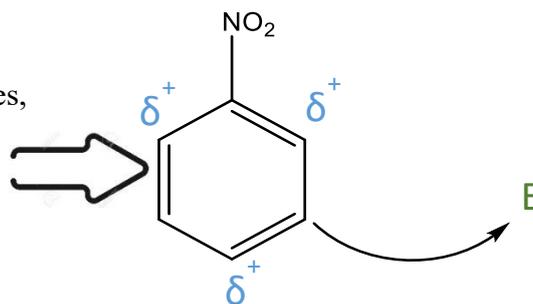
- ✓ Les substituants **donneurs** vont augmenter la densité électronique sur le cycle au niveau des positions ortho et para et, par conséquent, augmenter la vitesse de réaction par rapport au benzène : on dit qu'il y a **activation** du cycle benzénique.
- ✓ Par contre, les substituants **attracteurs** vont **désactiver** le cycle et la vitesse de substitution électrophile diminuera par rapport à la même réaction sur le benzène.

Exemples:

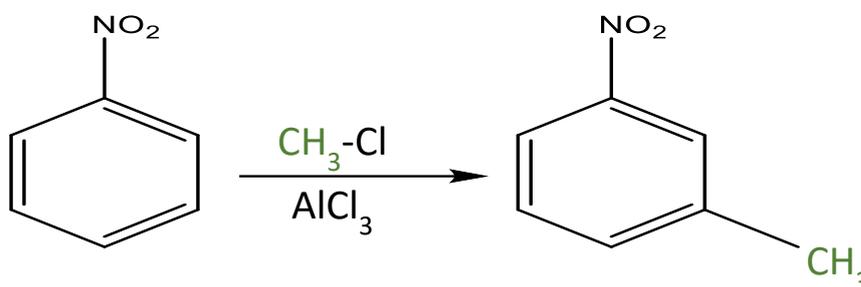


Les sites **ortho** et **para** sont riches en charges positives, donc sont défavorisés par les attaques électrophiles.

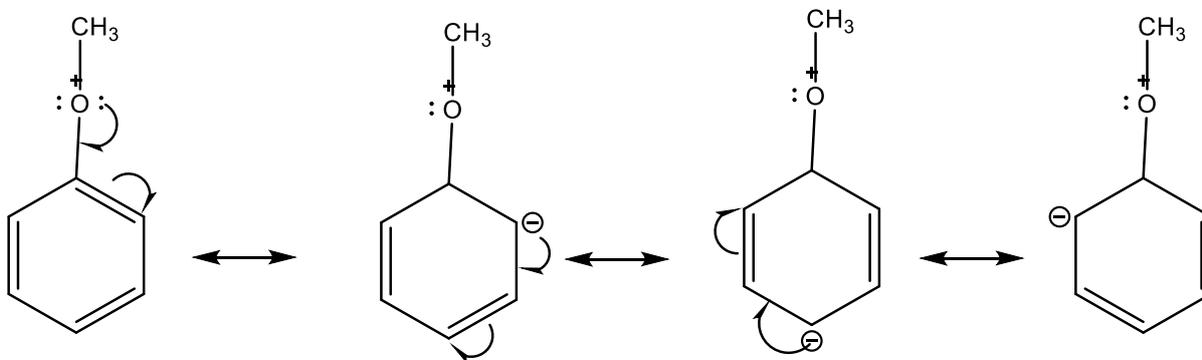
Donc, l'électrophile se fixe alors en position **méta**.



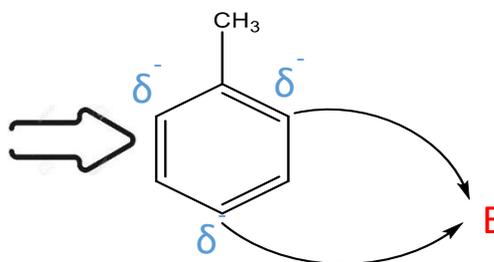
NO₂ est un groupement **attracteur** donc oriente en **méta**



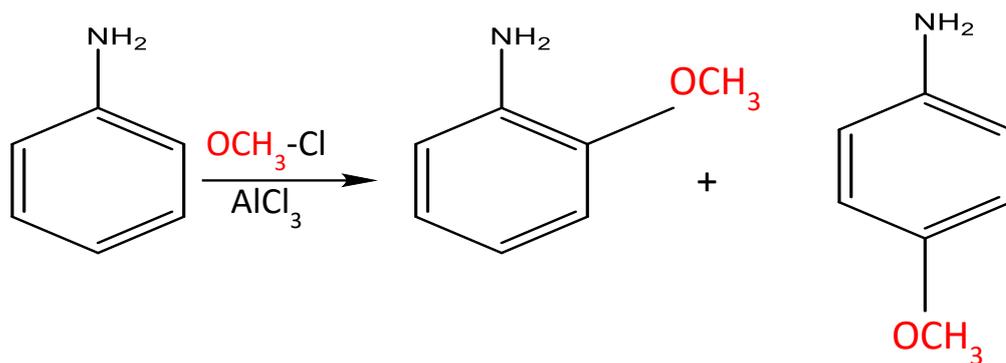
Substituant donneur (OR)



Les positions **ortho** et **para** sont riches en électrons (en charge -), l'électrophile se fixe alors en position **ortho** et **para**.



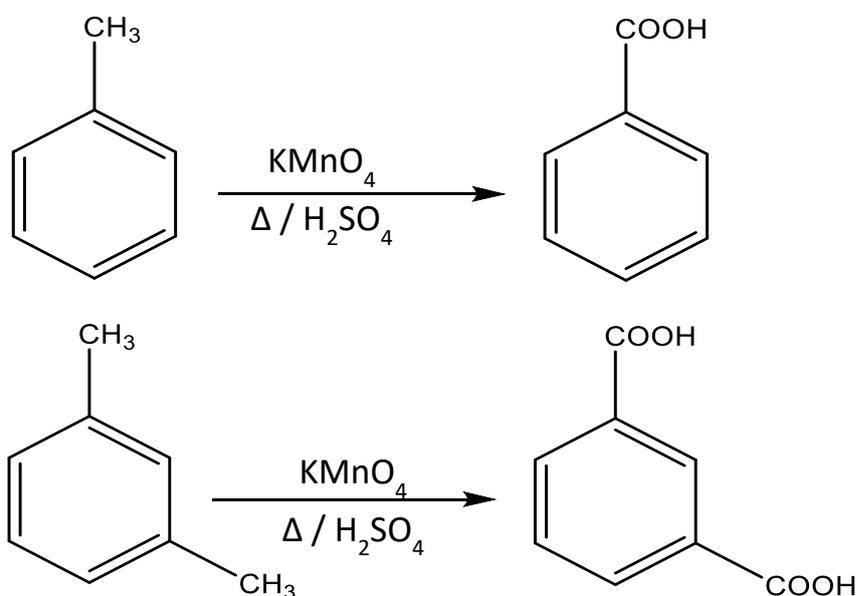
OCH₃ est un groupement **donneur** donc orientent en **ortho** et **para**.



4.2.7 Réactions sur les chaînes latérales

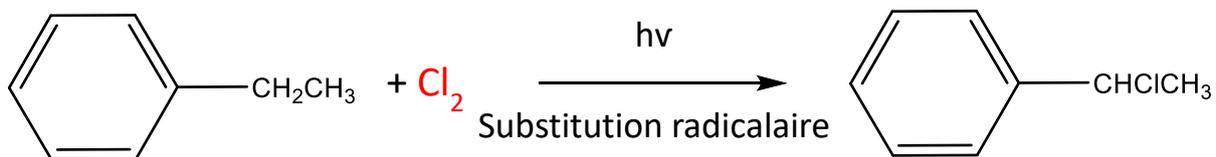
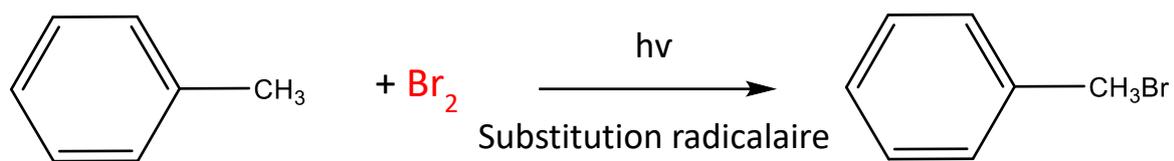
-Oxydation :

La chaîne latérale d'un alkylbenzène est très facilement oxydable par les oxydants usuels.



-Substitution radicalaire de la chaîne latérale :

Cette réaction se déroule selon le même mécanisme que l'halogénéation des alcanes. L'halogénéation a d'abord lieu sur la chaîne latérale. Dans des conditions plus dures, une addition peut avoir lieu également sur le cycle benzénique.



Formation préférentielle du dérivé halogéné issu de la substitution de l'hydrogène lié au **carbone le plus substitué.**