



Cycle de formation des cadres d'AREF

MODULE : CHIMIE

Présentation sous le thème :

CHIMIE ORGANIQUE 2

Année formatrice :2022/2023



PLAN

1 Introduction

2 Alcènes et alcynes

3 Dérivés halogénés

4 Groupes fonctionnels

5 Composés aromatiques

1

2

3

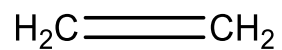
4

5

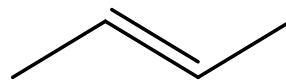
Introduction

La réactivité en chimie organique fait référence à la tendance d'une molécule à réagir avec d'autres molécules et à subir des transformations chimiques. La réactivité dépend des groupes fonctionnels présents dans une molécule, de la nature des réactifs utilisés, des conditions réactionnelles, ainsi que des effets stéréo électroniques. Comprendre la réactivité des composés organiques est essentiel pour prédire les produits de réaction et développer des voies de synthèse efficaces.

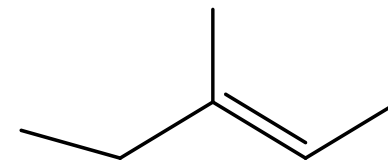
1 Rappel sur la nomenclature



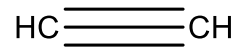
éthène



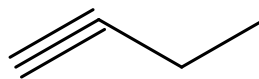
but-2-ene



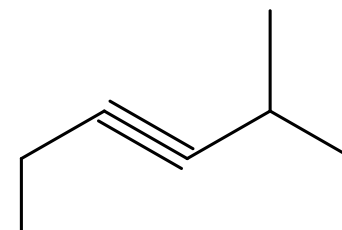
3-methylpent-2-ene



éthyne



but-1-yne



2-methylhex-3-yne

DÉFINITION

- Les alcènes, également connus sous le nom d'oléfines, sont des composés qui possèdent une liaison double (π ; σ) entre les atomes de carbone.
- Formule brute : C_nH_{2n}
- Les alcènes possèdent des propriétés physiques distinctes, notamment des points d'ébullition légèrement inférieurs à ceux des alcanes correspondants ayant le même nombre d'atomes de carbone.
- Les alcènes présentent des caractéristiques telles qu'une plus grande volatilité, une plus faible densité et une plus grande solubilité dans certains solvants organiques.

2

Alcènes

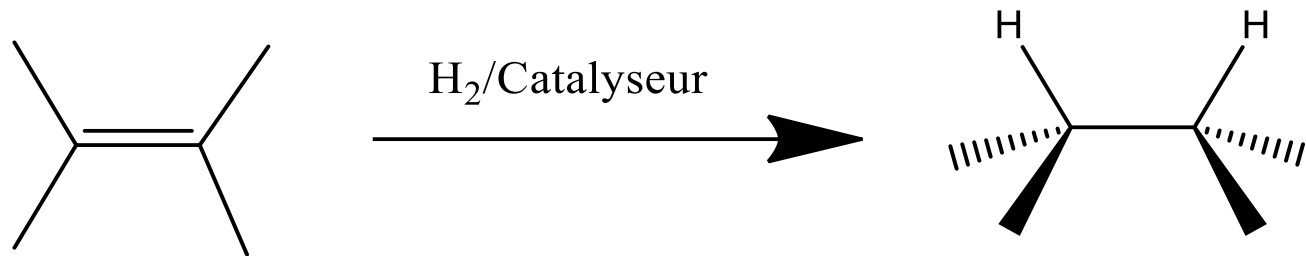
3

4

5

RÉACTIVITÉ

Addition catalytique : Hydrogénation



➡ L'Hydrogénation est **stéréospécifique** . Les deux hydrogènes s'additionnent du même côté de la double liaison

2

Alcènes

3

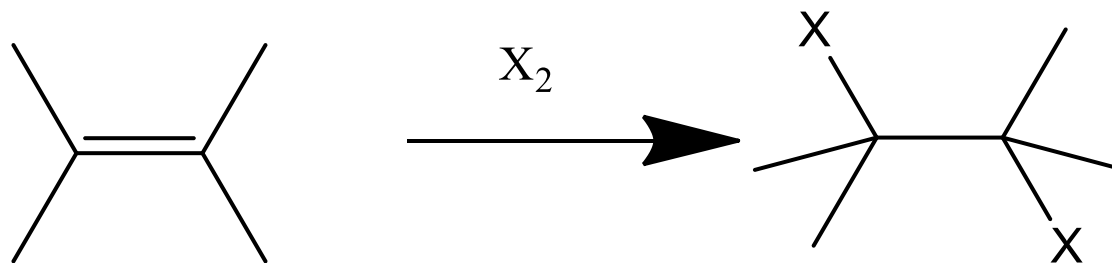
4

5

- Halogénéation :

La halogénéation des alcènes est une réaction chimique dans laquelle un ou plusieurs atomes d'halogène (généralement chlore, brome ou iode) sont ajoutés à un alcène pour former un dihalogénure d'alcane.

Cette réaction est une réaction d'addition électrophile, dans laquelle l'alcène réagit avec un réactif d'halogénéation pour former un carbocation intermédiaire, qui est ensuite attaqué par l'halogénure.



2

Alcènes

3

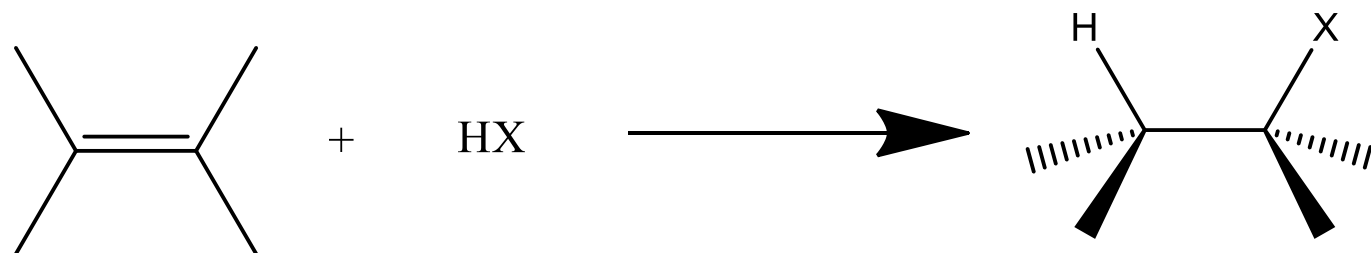
4

5

- Addition des hydracides HX :

Le mécanisme de cette réaction est une addition électrophile, dans laquelle l'acide halogénhydrique se dissocie en un proton (H^+) et un ion halogénure (X^-). L'alcène, étant un nucléophile, attaque l'ion halogénure, formant ainsi un carbocation intermédiaire.

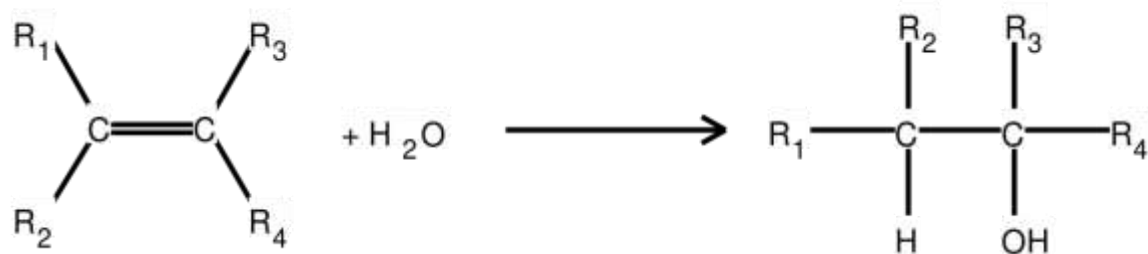
Ensuite, l'ion halogénure se lie au carbocation, donnant ainsi le produit d'addition, qui est un halogénoalcane.



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

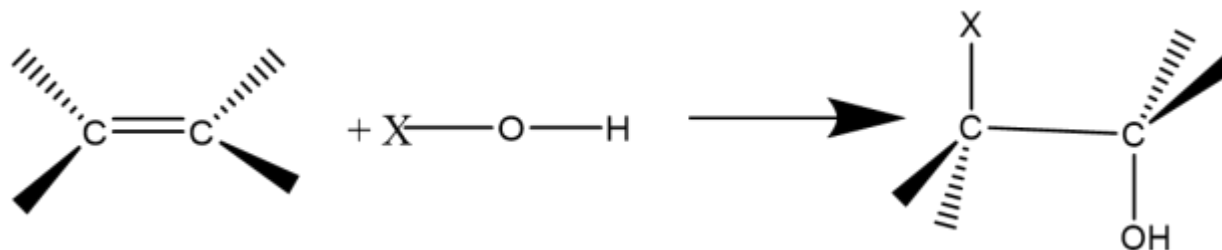
- Hydratation :

L'hydratation des alcènes est une transformation importante en chimie organique, car elle permet la conversion d'une double liaison carbone-carbone insaturée en une fonction alcool saturée.



- Addition d'acide hypohalogéneux H-O-X :

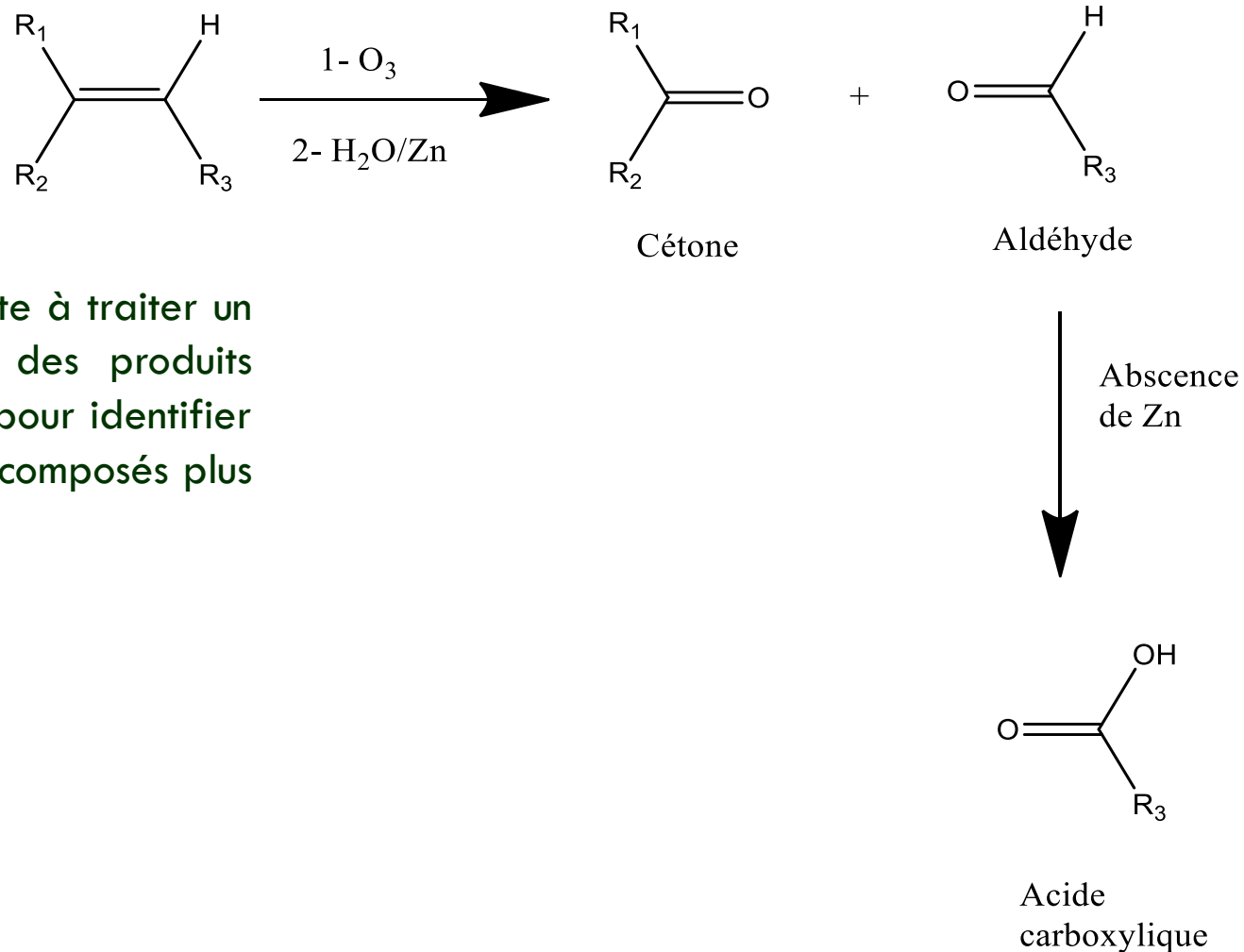
Les acides hypohalogéneux sont des acides ayant pour formule X-OH (X=Cl, Br).



Alcènes

- Ozonolyse :

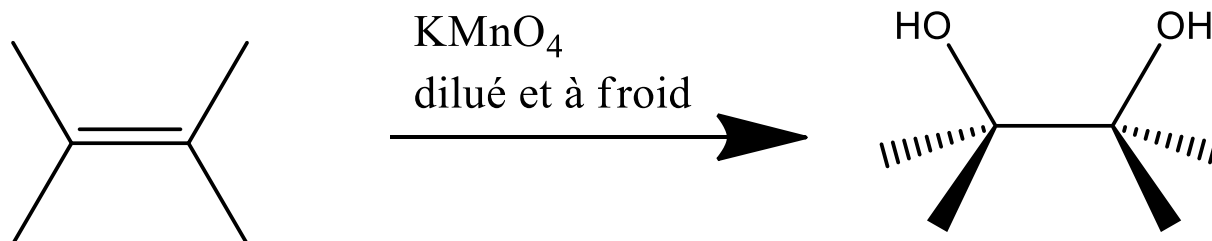
L'ozonolyse est une réaction chimique qui consiste à traiter un alcène avec de l'ozone (O₃) pour obtenir des produits d'oxydation. Cette réaction est souvent utilisée pour identifier la structure d'un alcène ou pour synthétiser des composés plus complexes à partir d'alcènes simples.



- Oxydation ménagée :

L'oxydation ménagée des alcènes en diols est une transformation courante en synthèse organique. Elle permet d'introduire deux groupes hydroxyle (-OH) sur les deux carbones de la double liaison de l'alcène, formant ainsi un composé appelé diol.

Pour réaliser cette oxydation, différents réactifs oxydants peuvent être utilisés. Les plus couramment employés sont l'oxyde d'osmium (OsO_4) et le permanganate de potassium (KMnO_4). Cependant, l'oxyde d'osmium est souvent préféré car il offre une plus grande sélectivité pour l'oxydation des alcènes.



Alcynes

DÉFINITION

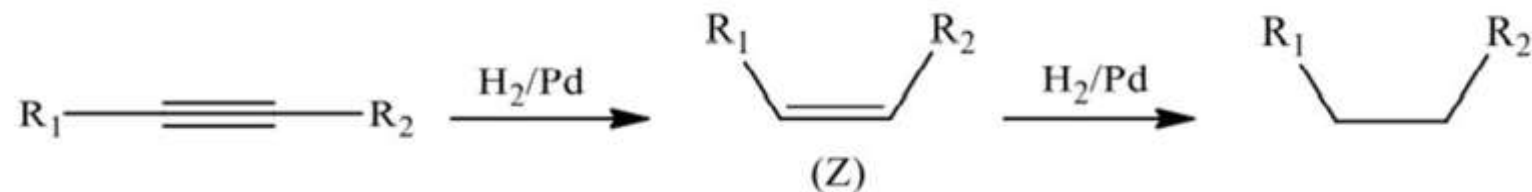
- Les alcynes, appelés également acétyléniques, sont des hydrocarbures qui présentent des liaisons triples carbone-carbone.
- Formule brute C_nH_{2n-2}
- Types d'alcynes :

Alcynes vrais	Alcynes di substitués
	

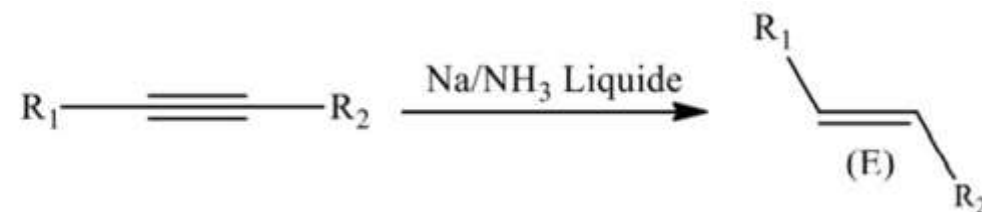
RÉACTIVITÉ

- Reduction des alcynes :

Réduction catalytique de Lindlar :

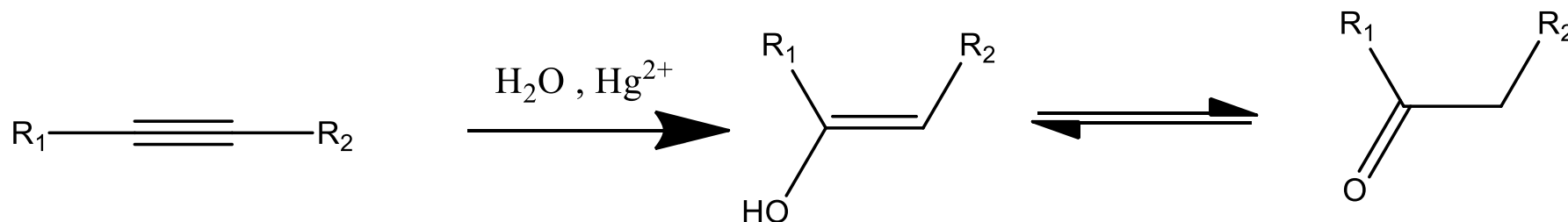


Réduction de Birch :



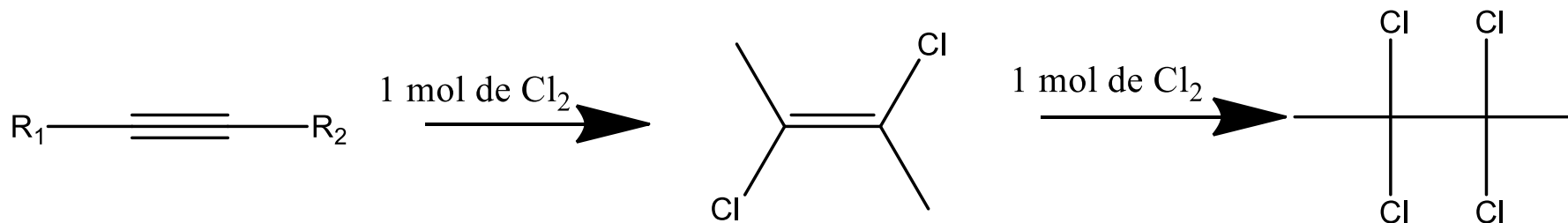
- Hydratation des alcynes :

L'hydratation des alcynes est une réaction chimique dans laquelle un alcyne (une molécule contenant une triple liaison carbone-carbone) réagit avec de l'eau (H_2O) pour former un composé carbonylé, généralement un aldéhyde ou une cétone.



- Addition des halogènes :

L'addition des halogènes sur les alcynes est une réaction chimique dans laquelle un halogène, tel que le chlore (Cl_2) ou le brome (Br_2), réagit avec un alcyne pour former un dihalogénoalcane



3

Les dérivés halogénés

4

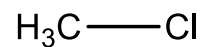
5

DÉFINITION

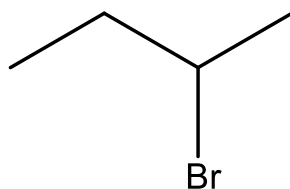
Un dérivé halogéné est un hydrocarbure (précisément un alcane) portant un atome d'halogène X à la place d'un proton H.

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

Exemples :



Chloromethane



2-Bromobutane

3

Les dérivés halogénés

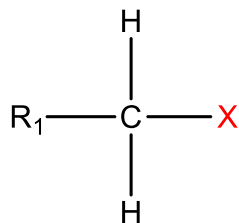
4

5

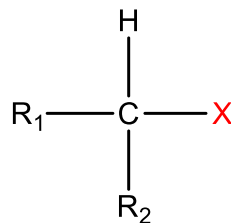
CLASSES DE DÉRIVÉS HALOGÉNÉS

Il existe trois types d'halogénure d'alkyle :

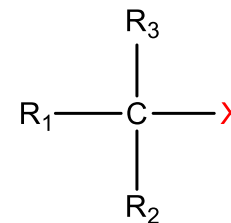
- Halogénures d'alkyle de classe primaire (l'halogène est porté par un CH_2)
- Halogénures d'alkyle de classe secondaire (l'halogène est porté par un CH)
- Halogénures d'alkyle de classe tertiaire (l'halogène est porté par un C)



primaire



secondaire



tertiaire

3

Les dérivés halogénés

4

5

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)

3

Les dérivés halogénés

4

5

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)

3

Les dérivés halogénés

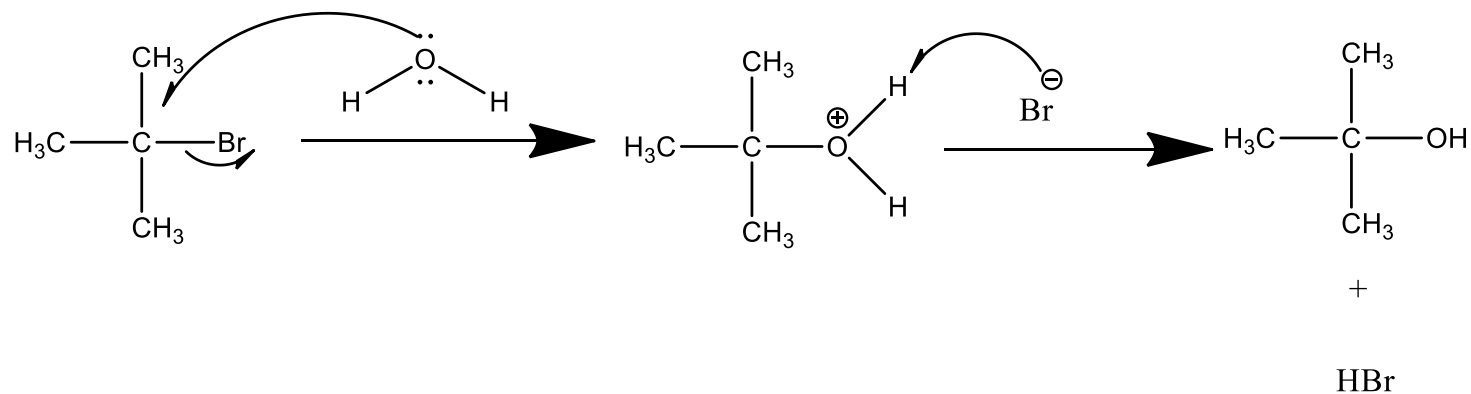
4

5

RÉACTIVITÉ

• 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.



3

Les dérivés halogénés

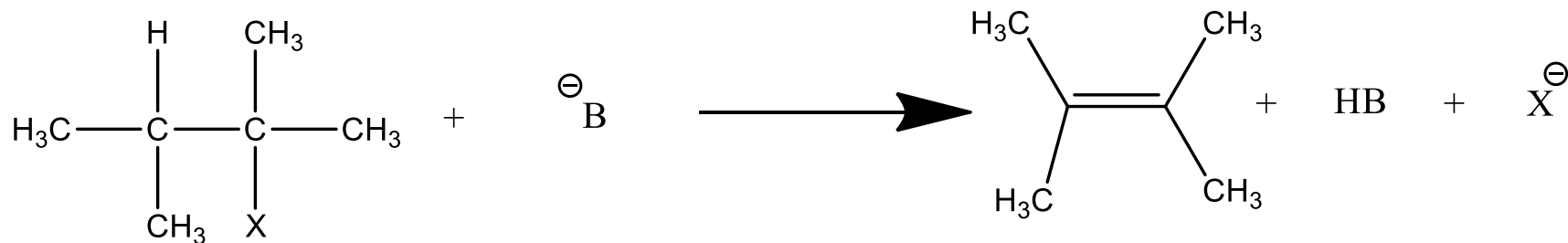
4

5

RÉACTIVITÉ

• 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.



3 Les groupes fonctionnels

4

5

Rappel sur les groupes fonctionnel

Fonction	Nomenclature	Prioritaire (suffixe)	Non prioritaire (préfixe)
Acide carboxylique $R-CO_2H$	Acide alcan oïque	-oïque	carboxy
Aldéhyde $R-CHO$	Alcan al	-al	formyl
Alcool $R-CH_2-OH$	alcan-indice- ol	-ol	Hydroxy
Cétone $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R'$	Alcan-indice- one	-one	oxo
Ester $R-CO_2R'$	alcan oate d'alkyle	-oate	Alkyloxycarbonyle
Amine $R-NH_2$	Alcan-indice- amine	Amine	Amino

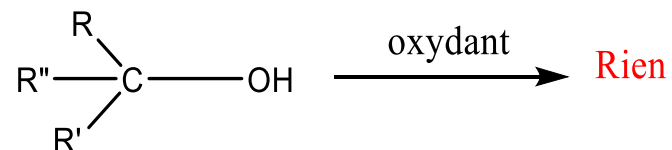
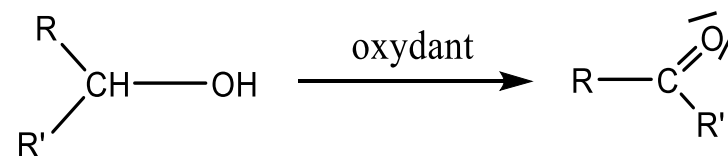
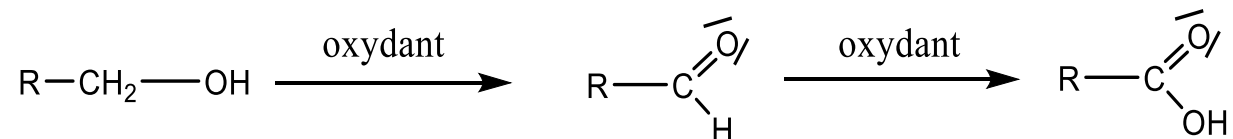
3 Les groupes fonctionnels

Synthèse de quelques groupes fonctionnels

• Oxydation des alcools

D'une manière tout à fait générale, l'oxydation de la fonction alcool pourra mener à un **aldéhyde** puis un **acide carboxylique** et aussi une **cétone**

- L'oxydation des **alcools primaires** donne un **aldéhyde** puis un **acide carboxylique**
- L'oxydation des **alcools secondaires** donne une **cétone**.
- Un **alcool tertiaire** ne sera pas oxydé.



3 Les groupes fonctionnels

4

5

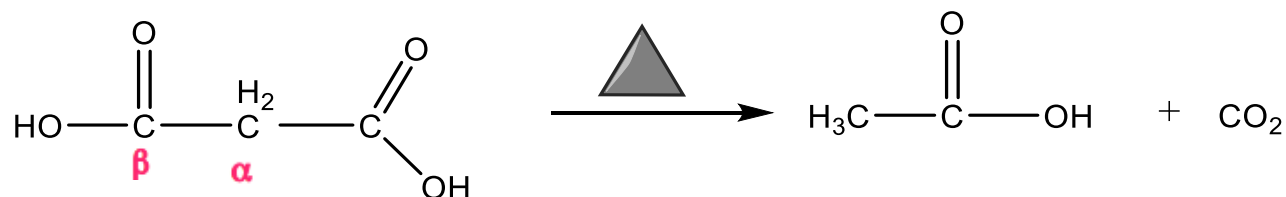
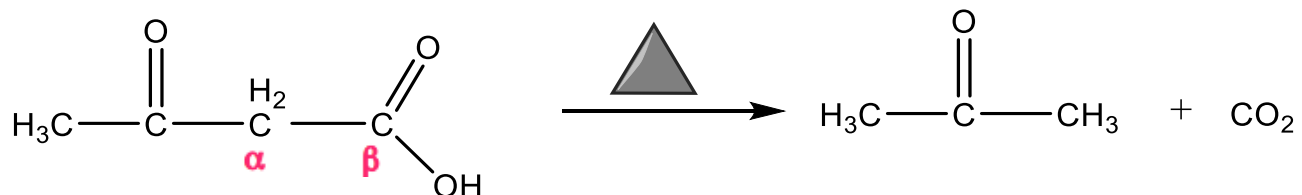
Synthèse de quelques groupes fonctionnels

• **Décarboxylation :**

La réaction de décarboxylation correspond à la perte du groupement carboxyle :

$$R-COOH \longrightarrow RH + CO_2$$

- La réaction est extrêmement difficile avec les acides possédant une chaîne alkyle.
- Elle peut se faire par contre facilement par simple chauffage si la chaîne porte un substituant attracteur sur le carbone situé en position α ou β du carbonyle de la fonction acide.



3 Les groupes fonctionnels

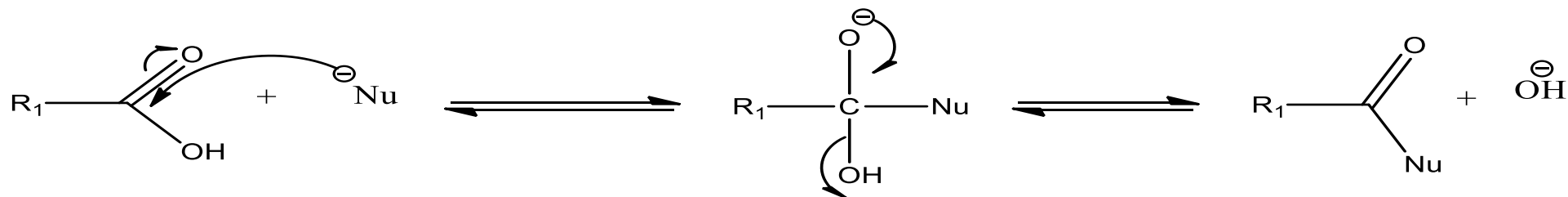
4

5

Synthèse de quelques groupes fonctionnels

• Réactions des réactifs nucléophiles :

- ✓ L'attaque du nucléophile Nu se fait avec basculement du doublet de la double liaison vers l'oxygène ; il y a ensuite départ du groupement hydroxyle et retour de la double liaison.
- ✓ La réaction globale est une substitution nucléophile.

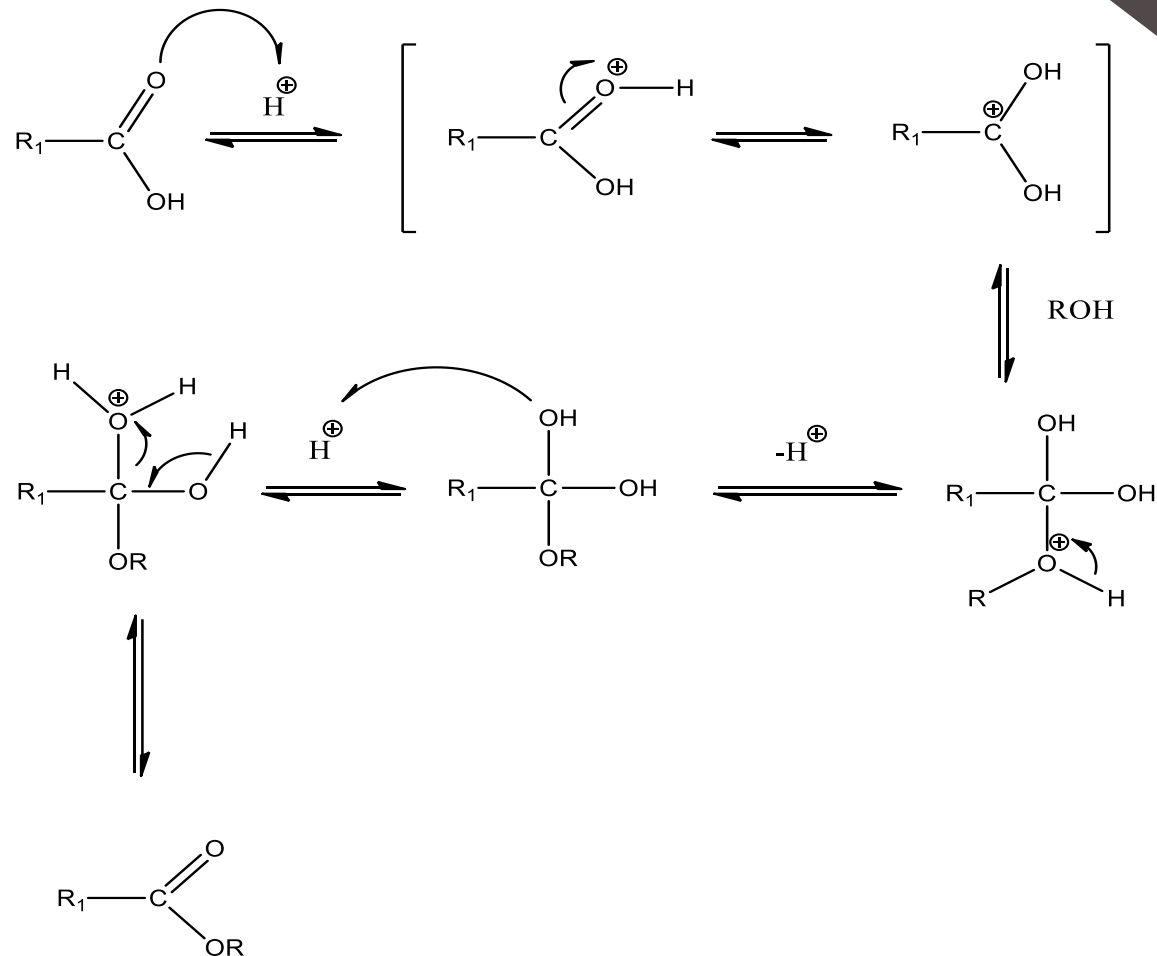


3 Les groupes fonctionnels

Synthèse de quelques groupes fonctionnels

• L'estérification :

- ☐ L'estérification est l'action d'un alcool sur un acide carboxylique pour mener à **un ester** et **de l'eau**
- ☐ Cette réaction peut être accélérée en présence d'une quantité catalytique d'acide (acide sulfurique par exemple).
- ☐ Le mécanisme fait intervenir un intermédiaire, qui présente une charge positive entière

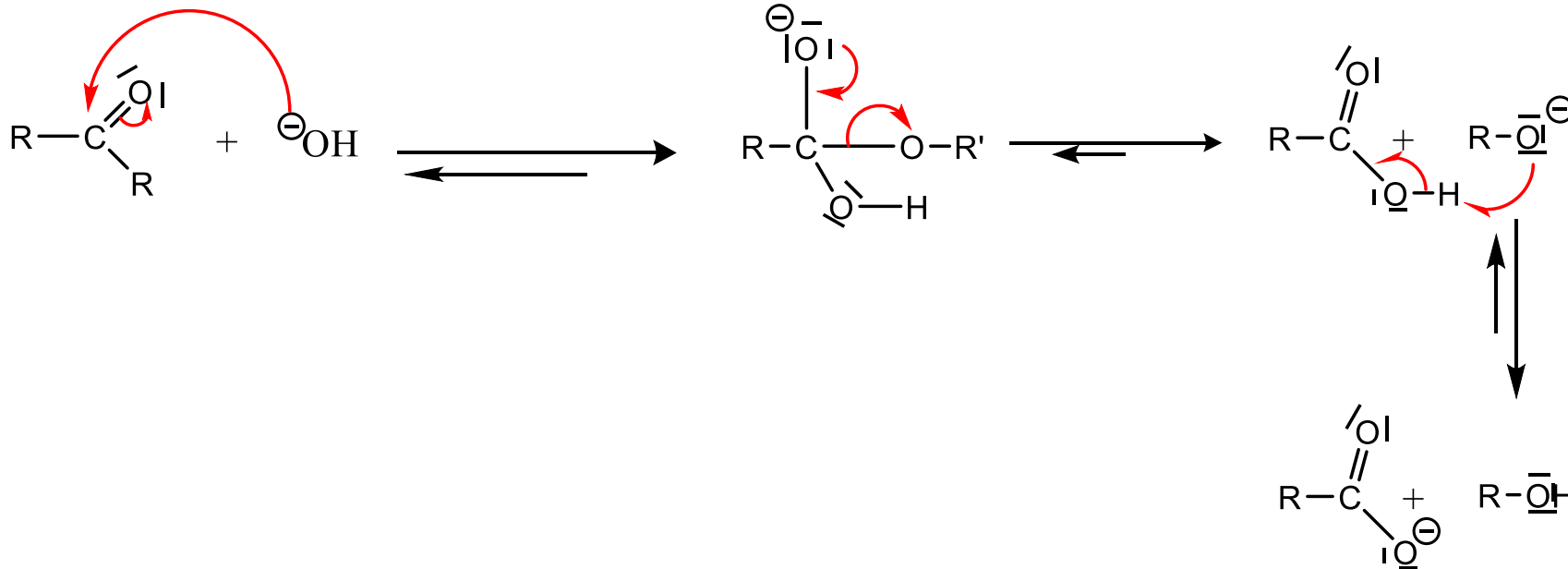


3 Les groupes fonctionnels

Synthèse de quelques groupes fonctionnels

- Réaction d'hydrolyse ou saponification :

- ❑ La réaction d'hydrolyse est le résultat de l'action de l'eau sur un ester. Elle mène à la formation **d'un acide** et **d'un alcool**.
- ❑ Cette réaction est très lente en milieu neutre. les meilleurs résultats sont obtenus lorsque cette réaction est réalisée en milieu basique ; elle est alors appelée réaction de saponification.

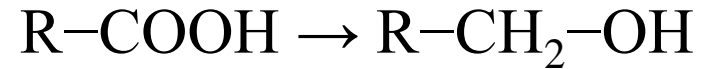


3 Les groupes fonctionnels

Synthèse de quelques groupes fonctionnels

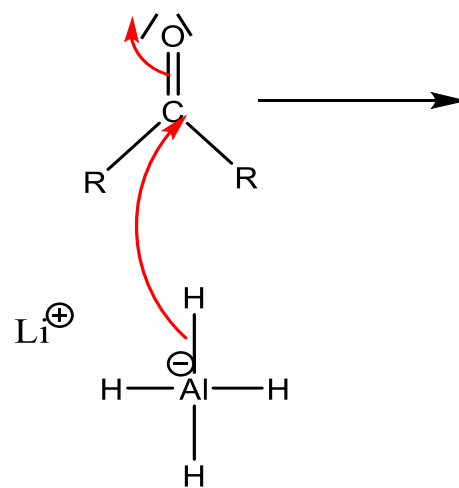
• Action des hydrures — Réduction :

□ En présence d'hydrures tels que LiAlH_4 , LiBH_4 , B_2H_6 un acide carboxylique est converti en alcool primaire.

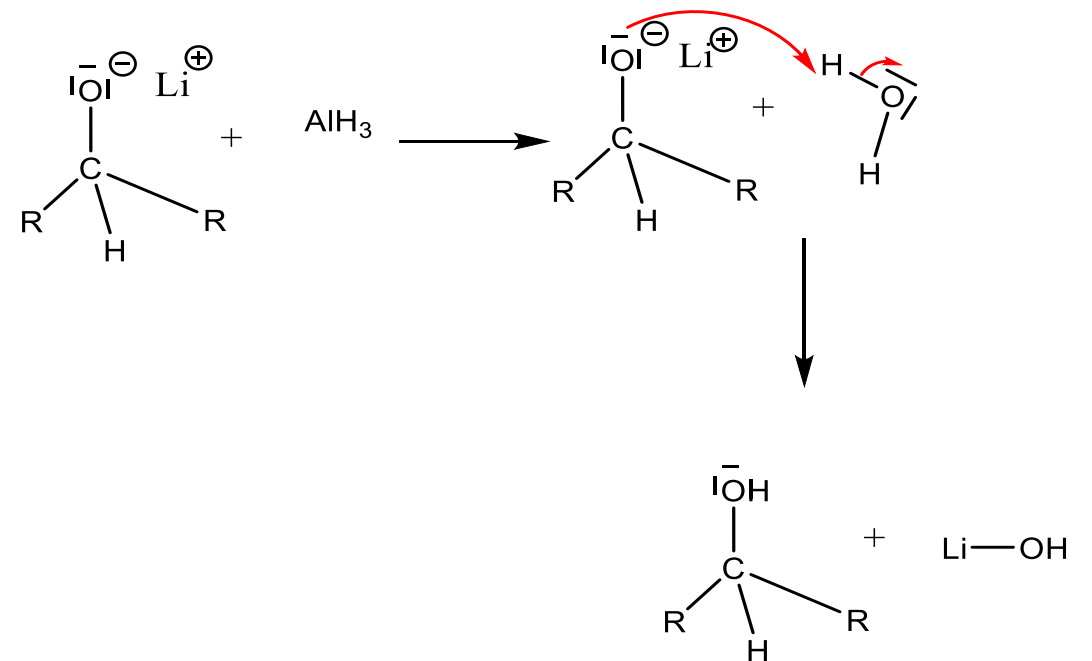


Mécanisme

1) Attaque nucléophile par l'anion hydrure



2) L'alkoxyde est protoné



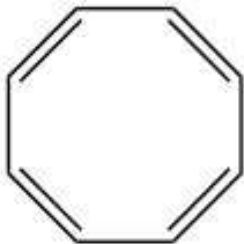
5 Les composés aromatiques

Un composé est dit aromatique s'il vérifie les conditions suivantes :

- ❖ *cyclique*
- ❖ *avoir une géométrie plane*
- ❖ *avoir $4n+2$ électrons qui se délocalise sur tout le système cyclique (avec n entier)*
- ❖ *possèdent une odeur caractéristique, souvent agréable.*

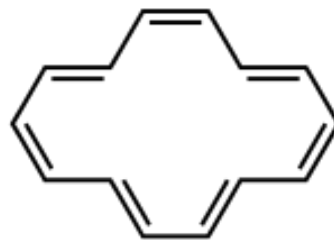


cyclobutadiene

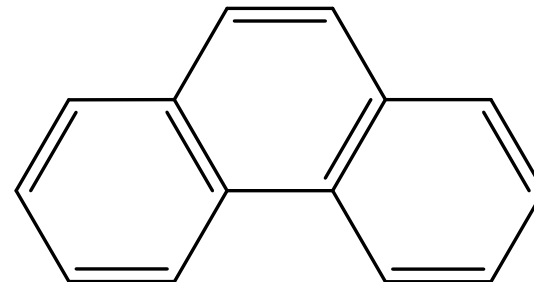


cyclooctatetraene

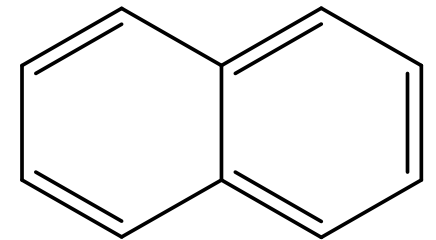
← NON AROMATIQUE →



1,4-annulene



Phénanthrène



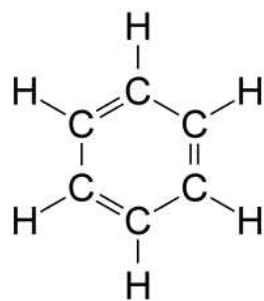
Naphtalène

← AROMATIQUE →

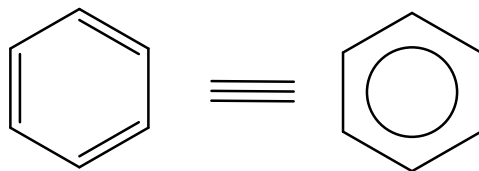


Le Benzène

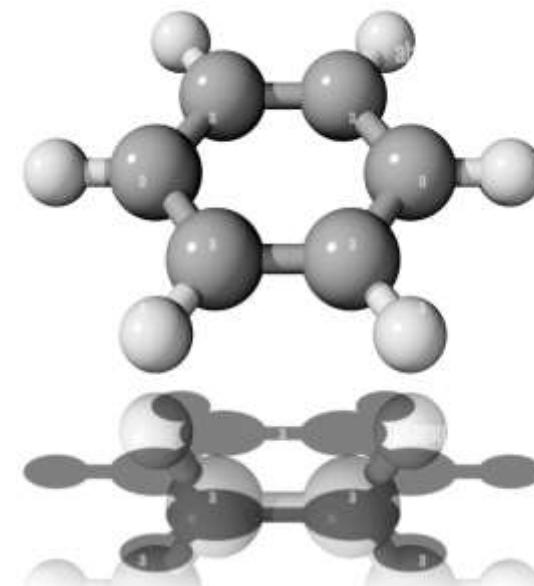
- Est un hydrocarbure cyclique insaturé de formule brute : C_6H_6 ,
- Le cycle est plan et parfaitement hexagonal sa formule développée



- La structure du benzène peut être représentée par les deux formes mésomères :

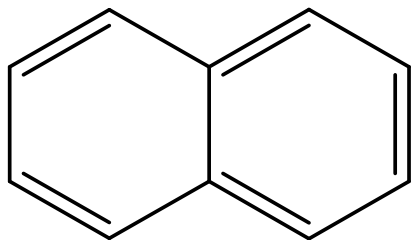


- La délocalisation des électrons π conduit à une diminution de l'énergie électronique, donc à une stabilisation de la molécule.

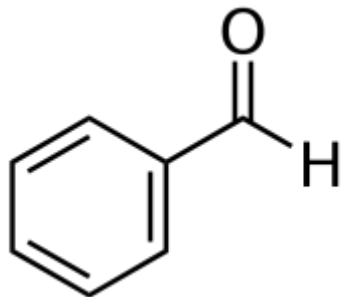


Exemples des composés aromatiques

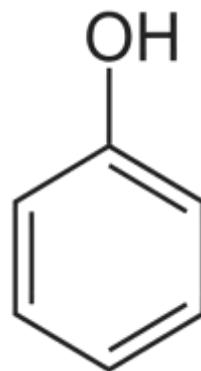
5



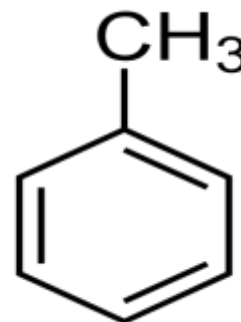
Naphtalène



Benzaldehyde



Phenol



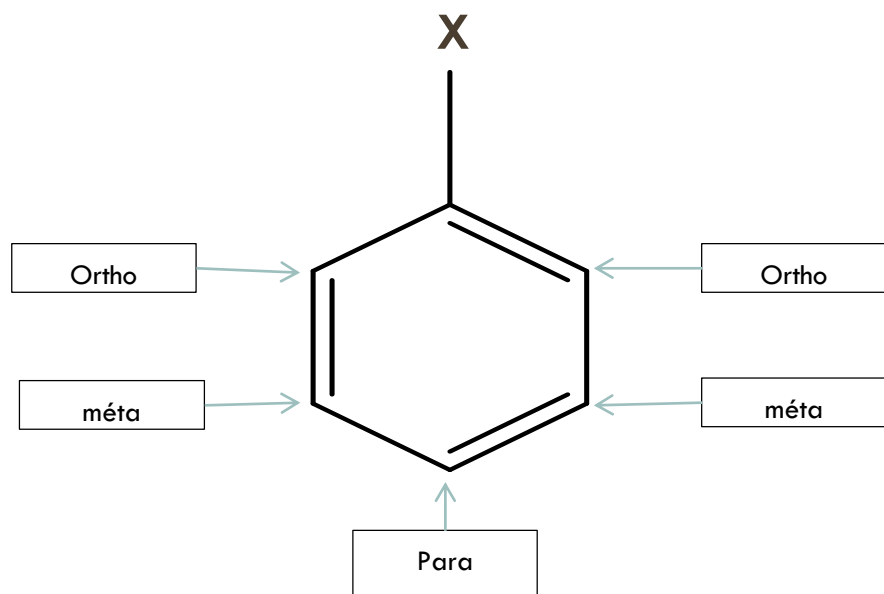
Toluene

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

Position des substituants sur le benzène

5

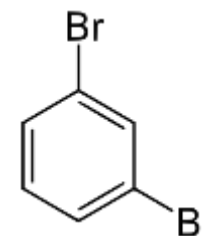
Pour repérer la position des substituant sur les noyaux benzénique on utilise une nomenclature particulière soit **X** un substituant sur le benzène



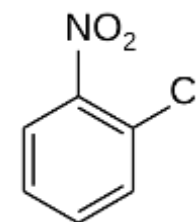
Exemples



p-hydroxytoluène
4-hydroxytoluène



m-dibromobenzène
1,3-dibromo benzène



o-chloronitrobenzène
2-chloronitrobenzène

Réactivité

5

Les composés aromatiques ont des réactivités différentes des alcènes : ceci est due à la grande stabilité provoquée par la conjugaison.

Le noyau aromatique est riche en électrons et peut réagir comme un nucléophile pour attaquer les électrophiles.

Les additions électrophiles (AE) sont très difficiles à cause de la perte de stabilité par conjugaison.

Les substitutions électrophiles (SE) sont faciles (l'aromaticité est conservée).

Réactions de substitution nucléophiles

Réactions difficiles



Perte d'aromaticité

Réactions de substitution électrophile

réactions faciles



Conservation d'aromaticité

Réactions d'addition

Réactions difficiles

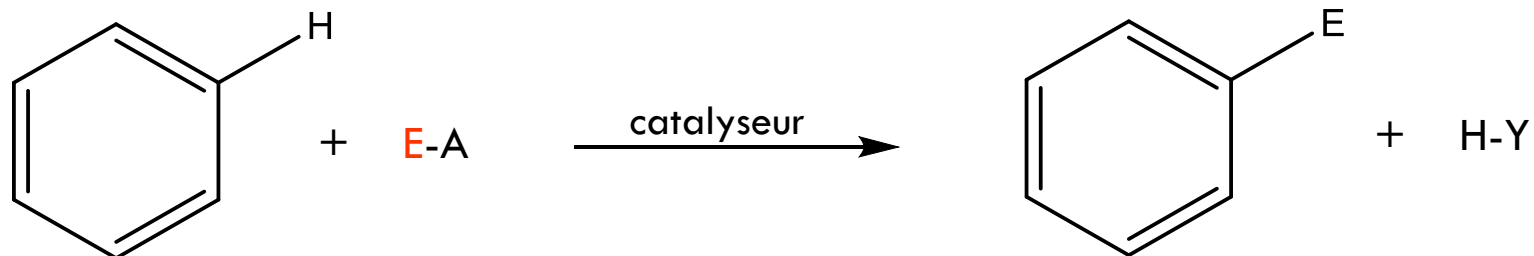
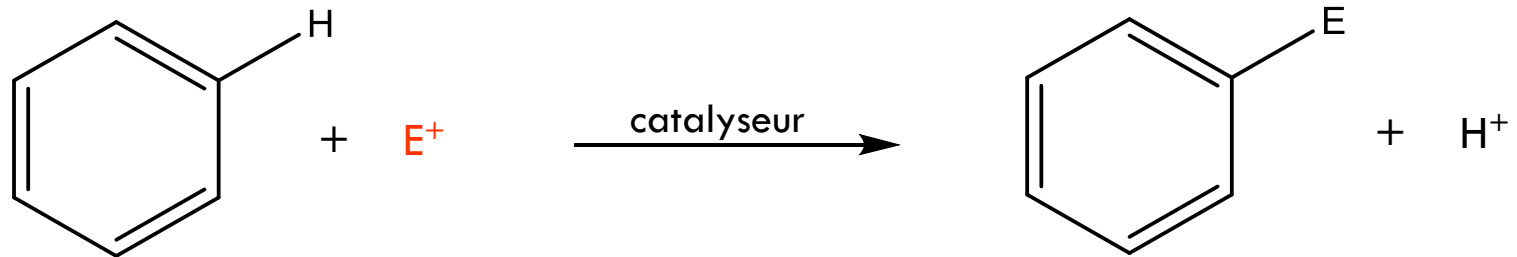


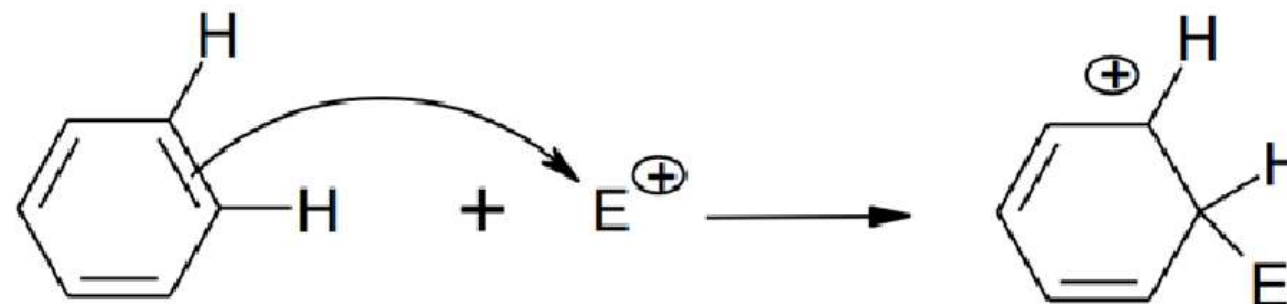
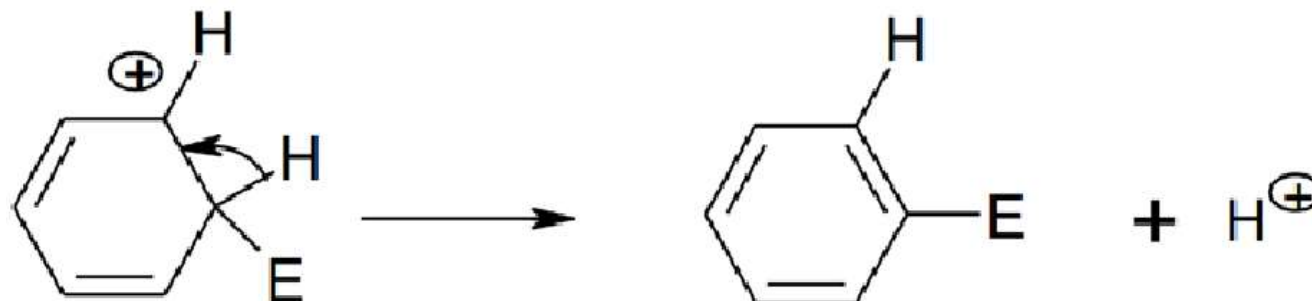
Perte d'aromaticité

monosubstitution électrophile sur le benzène

Définition:

- La **substitution électrophile aromatique** est une réaction chimique, au cours de laquelle un atome d'hydrogène, fixé à un cycle aromatique, est substitué par un groupement électrophile (**E**) selon le schéma suivant :



Mécanisme:**1^{ere} étape :****2^{eme} étape :**

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.

Sulfonation

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

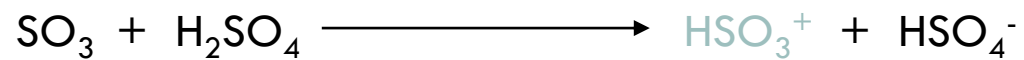
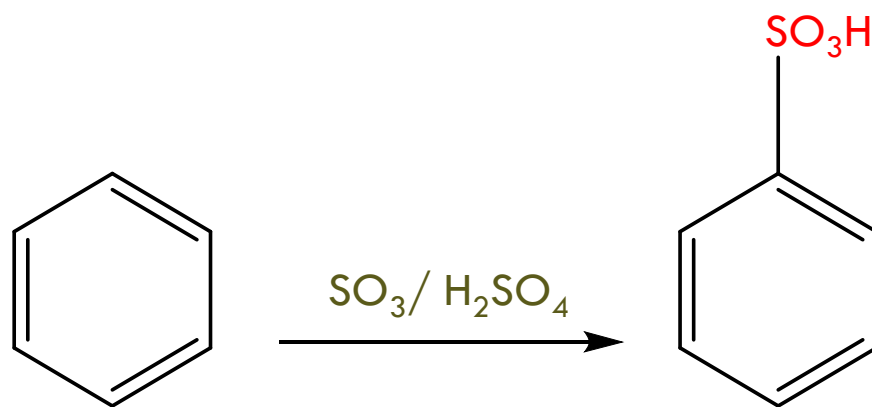
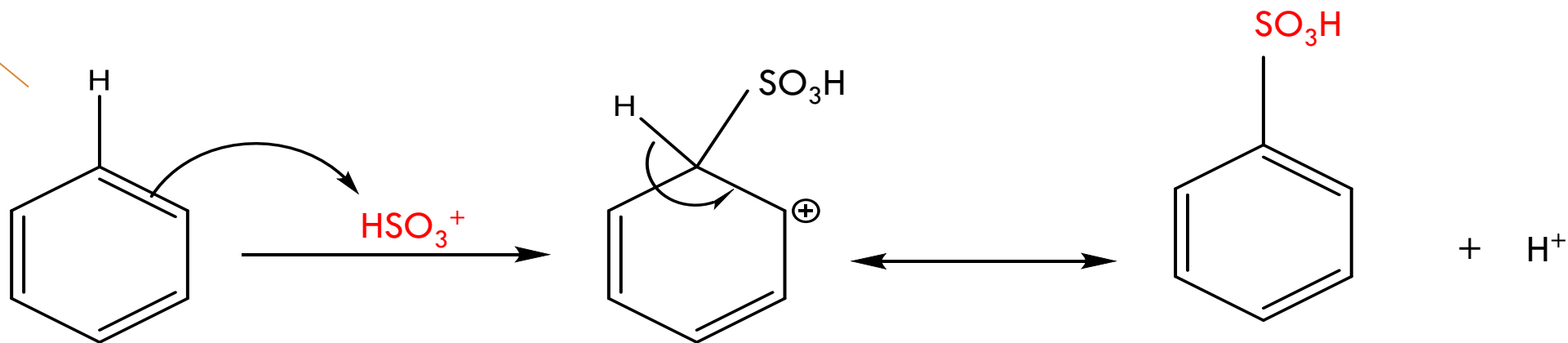


Schéma générale:



Mécanisme:



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

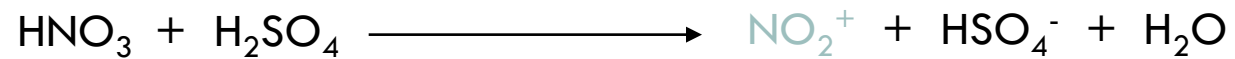
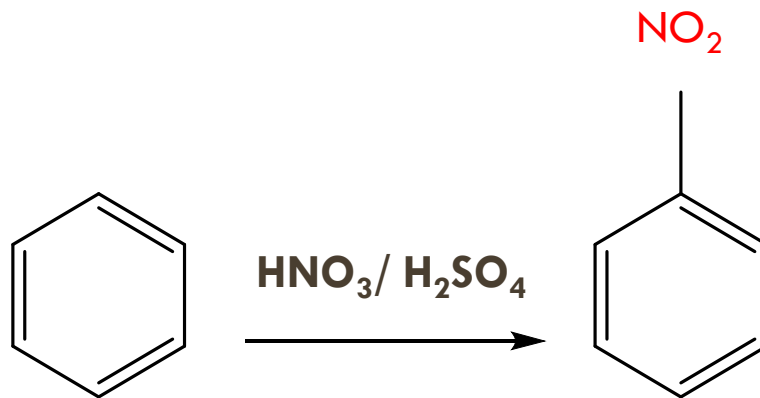


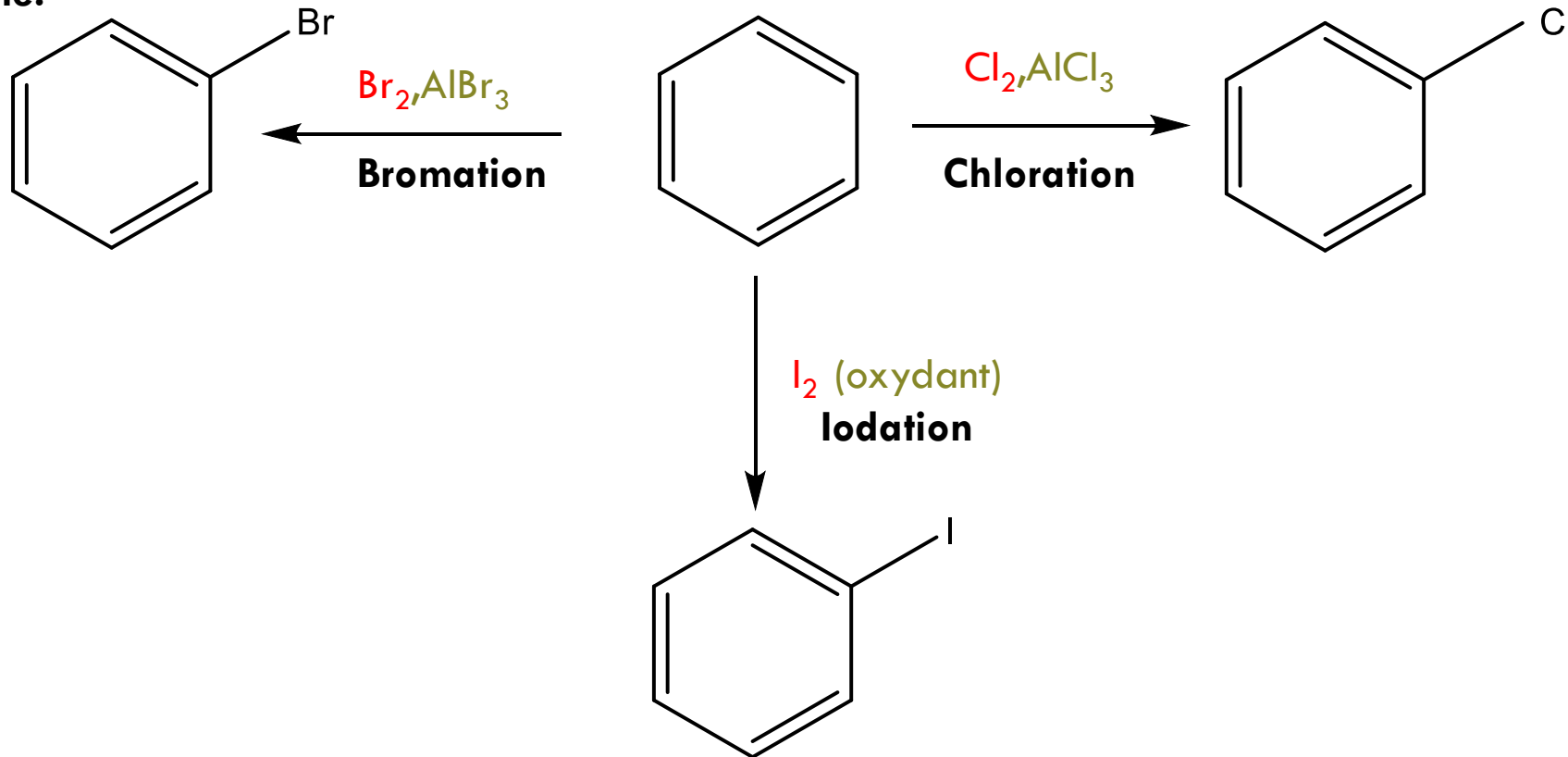
Schéma générale:



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:

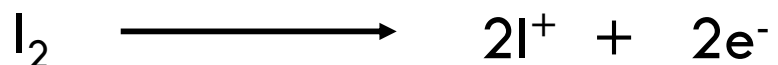
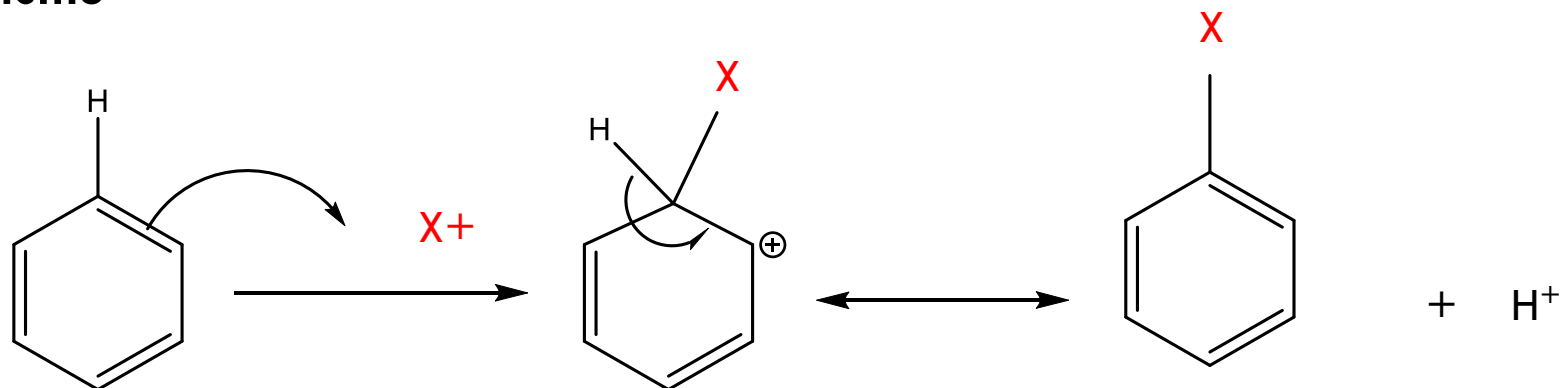


le mécanisme de formation des électrophiles halogénés :

Chloration l'électrophile est formé par l'action d'un acide de Lewis sur dihalogène Cl_2



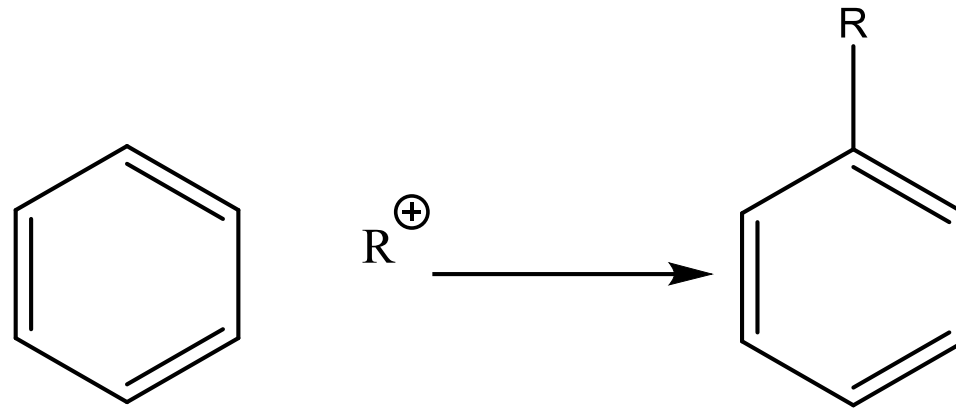
Iodation la formation de l'électrophile est réalisée par oxydation de diiode I_2

**Mécanisme**

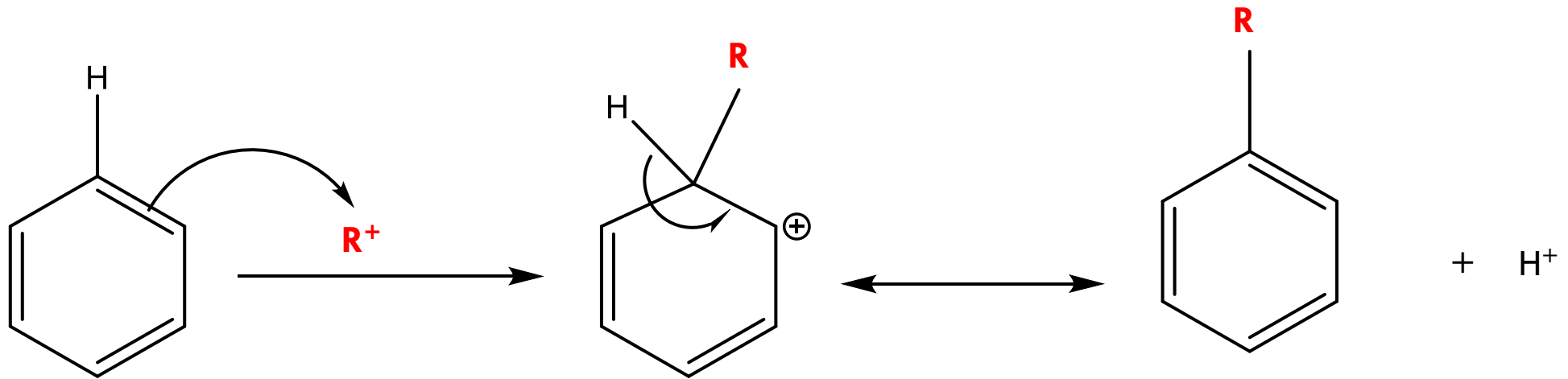
- Il s'agit d'une réaction de création de liaison carbone-carbone.
- L'agent alkylant est un **halogénure d'alkyle** (il est possible toutefois d'utiliser d'autres réactifs comme les alcools ou les alcènes).
- La réaction nécessite la plupart du temps l'emploi d'un acide de Lewis comme catalyseur.
- L'électrophile E^+ est un **carbocation** et le produit obtenu est un **benzène alkylé**.



Schéma générale:

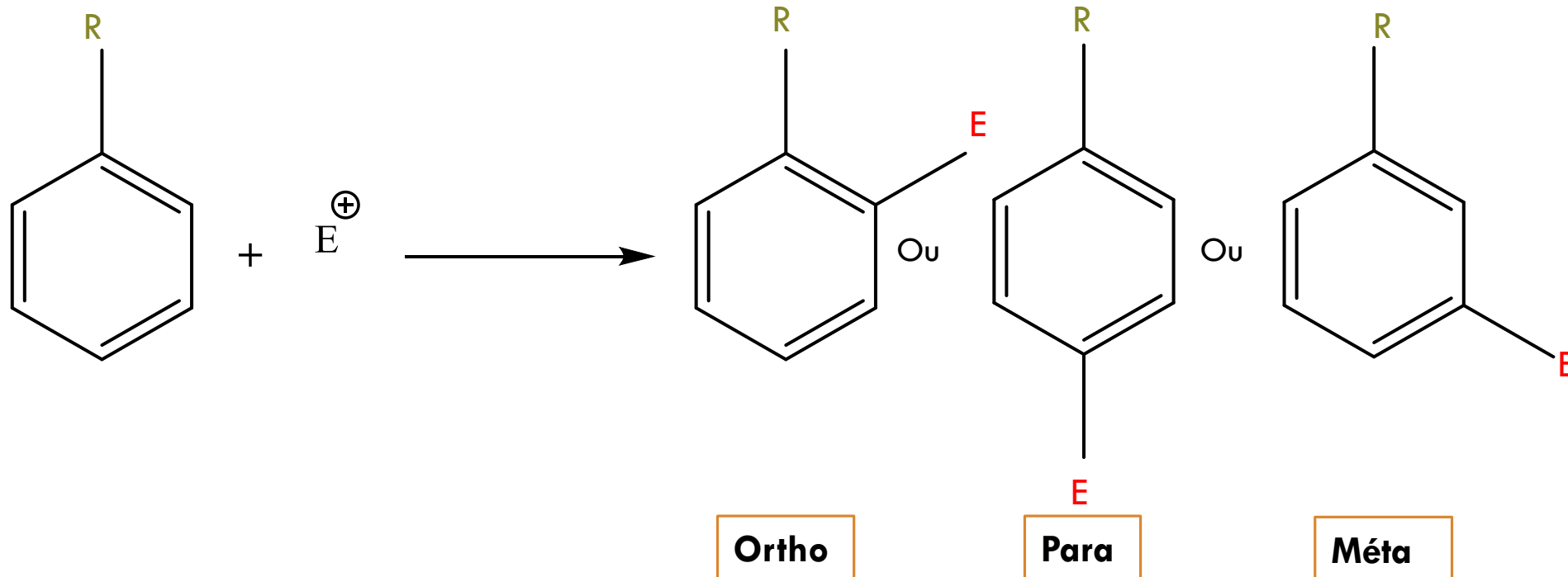


Mécanisme:



Orientation des SE

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**,
- Si **R** a un effet inductif (**+I**) ou un effet mésomère (**+M**), la densité électronique sur le noyau aromatique est augmentée, la SE sera facilitée = **Effet activant**.
- Si R a un effet inductif (**-I**) ou un effet (**-M**), la SE sera plus difficile = **Effet désactivant**

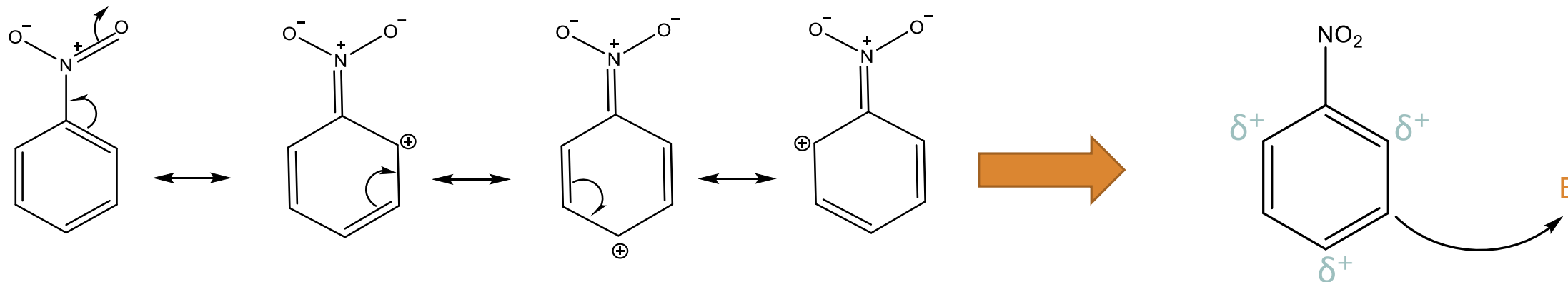
Influence du substituant sur la réactivité (activation/désactivation):

- 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.

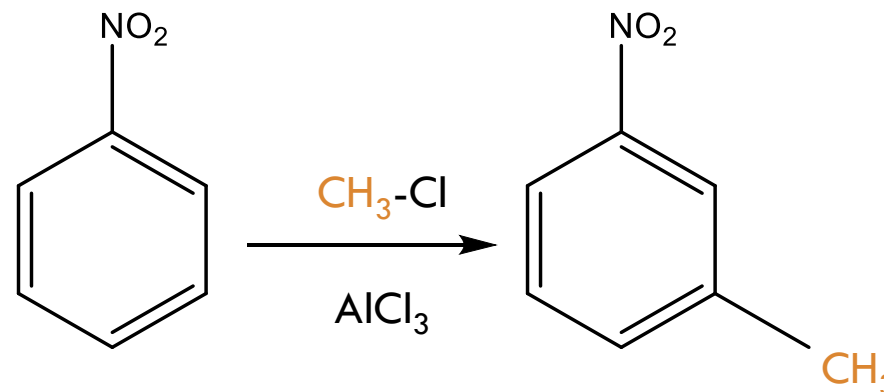
Substituant attracteur (NO_2)

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**.

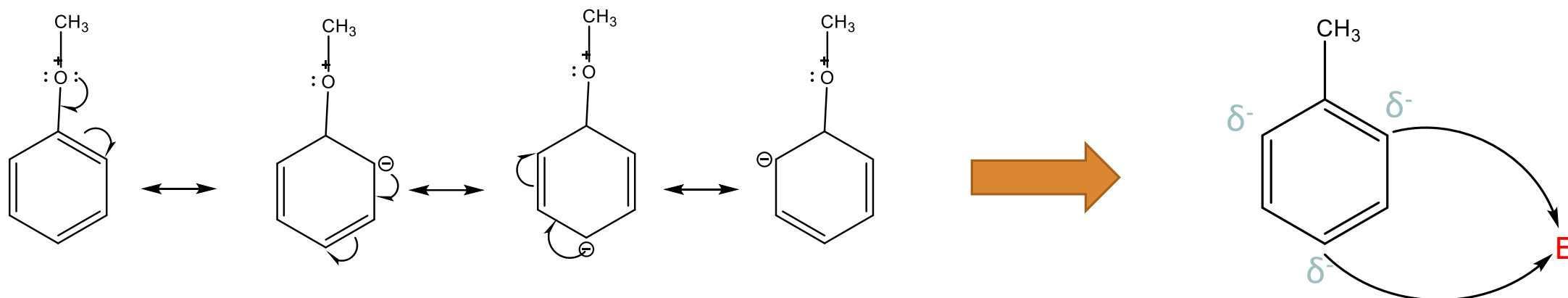


NO_2 est un groupement **attracteur** donc oriente en **méta**

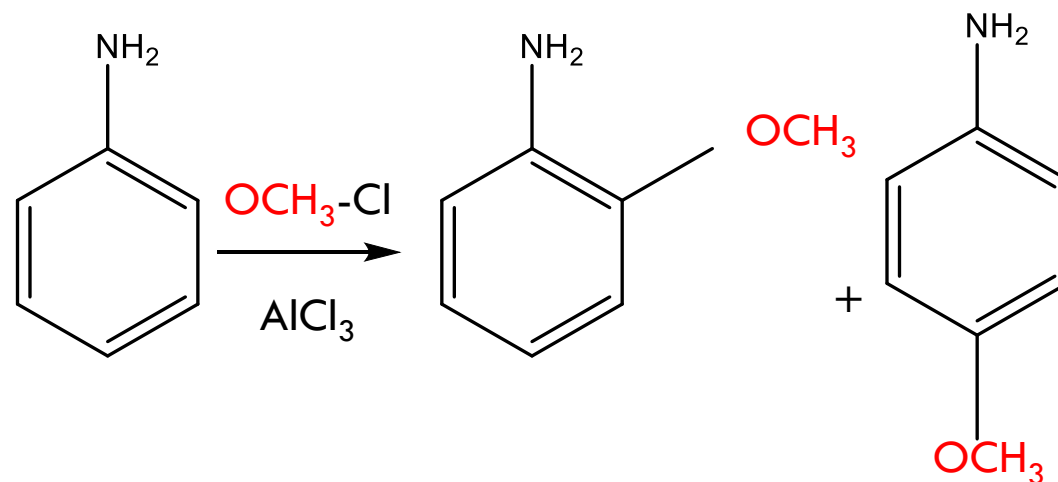


Substituant donneur (OR)

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



OCH_3 est un groupement **donneur** donc orientent en **ortho** et **para**.



**MERCI
POUR
VOTRE
ATTENTIO
N**

