الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique
—
Université
Yahia FARES de MEDEA

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
—
جامعة يحي فارس بالمدية

Faculté des Sciences

كليـة العلـوم

N°:.../CSF/2020

POLYCOPIE DE COURS

CHIMIE ORGANIQUE APPROFONDIE (I)

Auteur :

YAHOUM Madiha Melha

Destiné aux étudiants de

Discipline : Chimie

Spécialité : Chimie pharmaceutique ,

Niveau : 3ème Année Licence (L3),

Année : 2020/2021

Approuvé par le Conseil Scientifique de la Faculté en date du : 02/12/2020

“The element carbon stands out as the central

luminary in the great mystery of life.”

L'élément carbone s'impose comme le luminaire central

dans le grand mystère de la vie.

H. E. ARMSTRONG

PREAMBULE

La chimie a pour objet de décrire, expliquer et prévoir les transformations de la matière, qui peuvent s'observer lorsque des substances différentes sont en présence, et qu'il se produit réagissent entre elles. Elle se divise essentiellement en trois grandes parties : chimie générale, chimie inorganique et chimie organique.

La chimie organique traite des composés du carbonées à la description des propriétés des composés organiques naturels ou synthétiques. D'un point de vue historique, la chimie organique aurait pour objet l'étude des substances qui constituent les organismes vivants (végétaux et animaux) d'où le nom organique. Bien que le développement formel de cette branche de la chimie ait commencé au milieu du dix-huitième siècle, les composés organiques ont été utilisés tout au long de l'histoire humaine.

Tous les matériaux vivants, les aliments que nous mangeons et les matériaux fossiles que nous brulons contiennent tous des composés organiques. Différentes substances organiques ont été préparées par les civilisations anciennes comportant les alcools, les encres, les savons, les cires et les acides organiques. Depuis son modeste commencement au début des années 1800, un nombre grandissant de composés organiques ont été isolés, synthétisés et identifiés. Actuellement, il existe plus de vingt millions de composés organiques qui constituent 80% des composés chimiques connus.

Le domaine de la chimie organique est beaucoup plus vaste que celui de la chimie minérale. En effet, le carbone peut se lier à lui-même de façon presque indéfinie, pour former des enchaînements extrêmement variés. Il suffit alors de se lier à quelques autres éléments (le plus souvent H, O et N seulement) pour former des millions de molécules différentes.

Les applications pratiques de la chimie organique sont innombrables et l'industrie correspondante, qui va de la production des grandes matières premières par millions de tonnes/an à la chimie « fine » des médicaments ou des parfums, tient une place économique considérable.

La chimie organique est donc constamment présente dans notre vie quotidienne (santé, vêtements, habitation, énergie et transports, alimentation, etc.) sans oublier qu'en outre elle est fondamentalement impliquée dans la vie elle-même, puisqu'elle règle tout le

fonctionnement cellulaire des organismes vivants : activité musculaire et nerveuse, digestion, respiration, reproduction, odorat, goût, et même activité cérébrale.

Le présent polycopié de cours est dédié à l'étude de chimie organique approfondi I. Il s'agit d'un support pédagogique, destiné à la base aux étudiants de troisième année licence suivant une formation de chimie pharmaceutique, mais ce cours peut également être utile aux étudiants d'autres disciplines de la chimie.

Ce cours aborde l'étude de trois sujets principaux :

- ✓ Les mécanismes réactionnels
- ✓ Les composés aromatiques
- ✓ Les composés hétérocycliques

Un premier chapitre, intitulé constitue un rappel de quelques préalables indispensables que l'étudiant a due acquérir en deuxième année licence. Cependant il s'agit d'une étude simple de quelques points essentiels, tels que les bases de la nomenclature, les différents types de schématisation des molécules organiques, et l'isomérie de constitution. On y retrouve également, une étude non exhaustive de quelques fonctions chimiques principales comme les alcanes, les alcools,…

Le deuxième chapitre quant à lui, s'intéresse à l'étude des mécanismes réactionnels de base en chimie organique, notamment : la substitution nucléophile, l'addition électrophile et l'élimination.

La chimie des composés aromatiques fait l'objet du troisième chapitre où on retrouve une étude détaillée sur le benzène. Certains de ses dérivés qui trouvent une application dans la chimie pharmaceutique, comme les dérivés phénoliques et quinones, les dérivés de l'aniline sont également abordés.

Enfin, le quatrième chapitre est consacré aux hétérocycles qui constituent aussi une grande famille de composé très diversifiée et qui joue un rôle majeur dans la synthèse des principes actifs médicamenteux.

CHAPITRE I : RAPPEL DES NOTIONS DE BASE EN CHIMIE ORGANIQUE

I.1.INTRODUCTION **01**

I.2.FONCTIONS ORGANIQUES **01**

I.3.REGLES DE NOMENCLATURE **02**

I.5.REPRESENTATION DES STRUCTURES DE COMPOSES ORGANIQUES **04**

I.6.LES ISOMERES **05**

I.7. PROPRIETES CHIMIQUES DES QUELQUES FAMILLES DE COMPSES ORGANIQUES **06**

I.7.1. Alcanes **06**

1) **Nomenclature** **06**

2) **Propriétés physiques** **08**

3) **Propriétés chimiques** **08**

I.6.2.Alcènes et Alcynes **08**

1) **Nomenclature** **09**
2) **Propriétés physiques** **09**
3) **Propriétés chimiques** **09**

I.6.3.Alcools **11**

1) **Propriétés Physiques** **12**
1) **Propriétés chimiques** **12**

I.6.4. Aldehydes et cétones **13**

1) **Nomenclature** **13**
2) **Propriétés physiques** **14**
3) **Propriétés chimiques** **14**

I.6.5.Acides carboxyliques **15**

1) **Nomenclature** **15**
2) **Propriétés physiques** **15**
3) **Propriétés chimiques** **16**

I.6.6. Amines **16**

4) **Nomenclature** **16**

5) **Propriétés physiques** 16
6) **Propriétés chimiques** 16
CHAPITRE II : MECANISMES REACTIONNELS 18
II.1.INTRODUCTION 18
II.2.DIFFERENTS TYPES DE REACTIONS 18
II.2.1.Réactions d'addition 18
II.2.2. Réactions de substitution 19
II.2.3.Réactions d'élimination 19
II.2.4. Réactions de transposition ou réarrangement 19
II.3.ASPECT ELECTRONIQUE DES REACTIONS 20
II.3.1.Rupture des liaisons 20
1) **Rupture homolytique ou homopolaire** 20
2) **Rupture hétérolytique ou hétéropolaire** : 22
a) **Formation d'un carbocation** 22
b) **Formation d'un carbanion** 25
II.3.2.Réactifs électrophiles et nucléophiles 27
II.4.ASPECT ENERGETIQUE DES REACTIONS 28
II.4.1. Réactions élémentaires 28
II.4.2.Processus complexe 30
II.5.ASPECT CINETIQUE DES REACTIONS 31
II.5.1. Cinétique d'ordre 1 32
II.5.2. Cinétique d'ordre 2 32
II.6. CLASSIFICATION DES REACTIONS CHIMIQUES 33
1- **Réactions d'addition** 33
2- **Réactions de substitution** 33
3- **Réactions d'éliminations** 33
II.7. ETUDE DES PRINCIPAUX MECANISMES RENCONTRES DANS LES REACTIONS ORGANIQUES. 34
II.7.2. Réactions d'addition 34
1/ Addition Electrophile (AE) 34
2/ Addition Nucléophile 36
3/ Addition Radicalaire 37

II.7.2. Réactions de substitution **39**

1/ Substitution radicalaire **39**

2/Substitution nucléophile **40**

3/Substitution électrophile **41**

II.7.3. Réactions d'élimination **43**

1) ***Réaction d'élimination d'ordre1 (E1)*** **43**

2) ***Réaction d'élimination d'ordre2 (E2)*** **43**

CHAPITRE III : CHIMIE DES COMPOSES AROMATIQUES **45**

III.1.LE CARACTERE AROMATIQUE **45**

III.2.NOMENCLATURE **45**

III.3.STRUCTURE ET STABILITE DU BENZENE **47**

III.4.REACTIVITE DES COMPOSES AROMATIQUES **48**

III.4.1.Réactions d'addition **48**

III.4.1.1. Hydrogénation catalytique du benzène **48**

III.4.1.2. Hexachloration du benzène **48**

III.4.2.Substitution électrophile **48**

III.4.2.1. Halogénation **50**

III.4.2.2.Nitration **51**

III.4.2.3.Sulfonation **51**

III.4.2.4.Alkylation de Fridel-Craft **52**

III.4.3.Substituion nucléophile aromatique **53**

III.4.4.Oxydation **54**

III.4.5.Effet des substituants sur la substitution **54**

III.5. ETUDE DU PHENOL **55**

III.6. ETUDE l 'ANILINE **61**

III.7. ETUDE DIAZOÏQUE **64**

III.8. ETUDE QUINONES **68**

CHAPITRE IV : LES HETEROCYCLES **71**

IV.1.INTRODUCTION **71**
IV.2.REGLES DE NOMENCLATURE **72**
IV.3.REACTIVITE **74**
IV.4. HETEROCYCLES A 5 CHAINONS (A 5 SOMMETS) **74**
IV.4. 1. Nomenclature **74**
IV.4. 2. Méthode d'obtention **74**
iv.4. 2. Etude du Furane **75**
iv.4.3. Etude du Furfural **77**
iv.4.4. Etude du Thiophène **79**
iv.4.5. Etude du pyrrole **81**
iv.4.6. Etude des Indoles **84**
IV.5.HETEROCYCLES A 6 CHAINONS (A 6 SOMMETS) **85**
IV.5.1. Etude de la Pyridine **85**
IV.5.2.Etude des Picolines **88**
IV.5.3.Etude des Quinoléines **89**

CHAPITRE I : RAPPEL DES NOTIONS DE BASE EN CHIMIE ORGANIQUE

I.1.INTRODUCTION

La chimie organique est une branche de la chimie qui s'intéresse à l'étude de la structure, la synthèse, les propriétés et la réactivité des composés du carbone. Au sein de la chimie, la chimie organique occupe une place prépondérante, du fait de la variété et du nombre presque illimité de composés à base de carbone. Les composés organiques ne renferment qu'un très petit nombre d'éléments différents pouvant être classés par ordre de fréquence décroissant comme suit :

- les quatre éléments : C, H, O, N
- des non métaux tels que : Cl, Br, I, S...
- des métaux tels que : Na, Li, Mg, Zn...

L'objectif du présent chapitre est de passer en revue d'une manière non-exhaustive des notions de base indispensables à la compréhension de la chimie organique approfondie.

Parmi ces notions de base à n'en citer que quelques-unes: Les effets inductifs, l'effet mésomère les différentes fonctions organiques ou encore la nomenclature des composés à base de carbone.

I.2.FONCTIONS ORGANIQUES

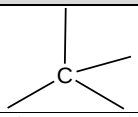
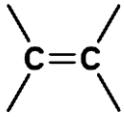
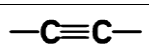
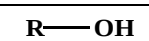
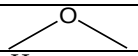
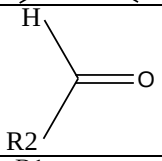
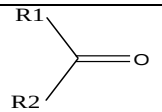
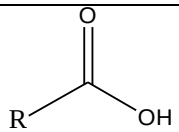
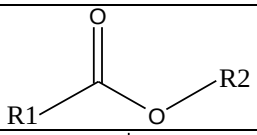
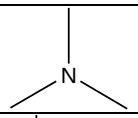
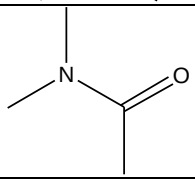
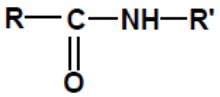
Une fonction organique ou groupement fonctionnel est un atome ou groupe d'atomes possédant des propriétés physico-chimiques spécifiques.

Ces caractéristiques spécifiques sont souvent dues à la présence d'hétéroatomes autres que le carbone et l'hydrogène tels que l'oxygène, le chlore, l'azote ou encore la présence de liaisons π (double ou triple liaisons).

La réactivité d'une molécule dépend essentiellement des fonctions chimiques qui la composent.

Les composés organiques sont divers et variés, et sont classés en familles suivant le groupement fonctionnel qu'ils comportent (TableauI.1).

Tableau I.1. Formule et structure générale de différents groupes fonctionnels.

Nom	Structure	Formule générale
Alcane		C_nH_{2n+2}
Alcène		C_nH_{2n}
Alcyne		C_nH_{2n-2}
Alcool		$C_nH_{2n+1}\mathbf{OH}$
Ether		$C_nH_{2n}\mathbf{O}$
Aldéhyde		R-COH
Cétone		R1-CO-R2
Carboxyle		R-COOH
Ester		R1-COO-R2
Amine		$R\text{-}NH_2$
Amides		

I.3.REGLES GENERALES DE NOMENCLATURE

Un nom chimique se compose typiquement de quatre parties, selon les régies de l'IUPAC : un **préfixe** qui indique la position et la nature des substituants présents sur la molécule, un **parent** qui définit le nombre de carbones (la taille de la chaine carbonique), un **indice de position** de la fonction principale et enfin un **suffixe** indiquant la nature du groupement fonctionnel principal.

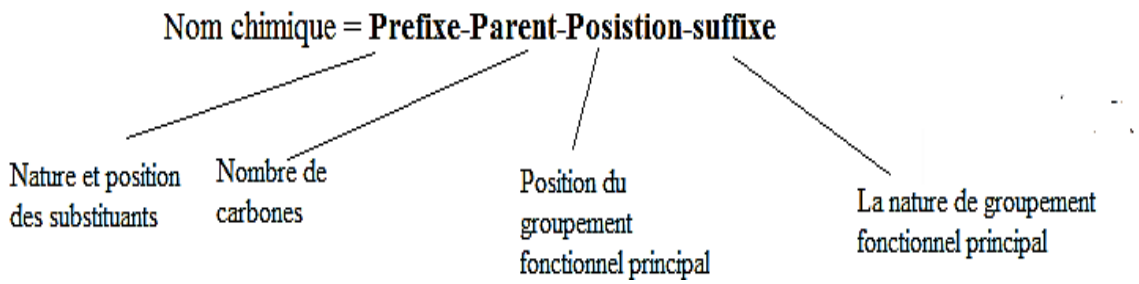


Schéma I.1. Compostion d'un nom chimique selon l'IUPAC.

Trois règles doivent être appliquées pour déterminer le nom correspondant à une structure chimique:

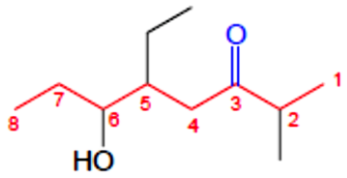
1. Chercher la chaîne hydrocarbonée la plus longue qui comprend le groupement fonctionnel ayant le nombre d'oxydation le plus élevé.
2. Numéroter les atomes de carbone de la chaîne de façon à ce que l'indice le plus petit soit imparti au groupement fonctionnel principal ayant le nombre d'oxydation le plus élevé.
3. Les substituants et leurs positions sur la chaîne sont ajoutés sous forme de préfixes ou de suffixes.

Les préfixes/suffixes des groupes fonctionnels les plus importants sont décrits dans le tableau I.2:

Tableau I.2. Classement des fonctions organiques par ordre de préséance.

Nom	Fonction	Préfixe	Suffixe
Acides carboxylique	RCOOH	Acide……	….oique
Acide sulfonique	RSO_3H	Acide……	…-sulfonique
Anhydride d'acide	RCO-O-COR	Anhydride……	…-oique
Esters	R-COO-R'		…-Oate de R'
Halogénures d'acide	RCOX	Halogénure de……	…-oyle
Amide	$RCONH_2$		……-amide
Nitrile	RCN	Cyano-	-Nitrile
Aldéhydes	RCHO	Oxo-	-al
Cétones	RCOR'	Oxo-	-one
Alcools	ROH	Hydroxy-	-ol
Amines	RNH_2	Amino-	-ylamine
Organométalliques	R-métal		-métal
Ethyléniques			-ène
Acétyléniques			-yne
Halogénures	RX	Halogéno/halogénure de	
Etheroxyde	R-O-R'	R-oxy-R'	
Nitrés	RNO2	Nitro-	
Nitrosés	RN=O	Nitroso-	
Alcanes			-ane

Exemple :



5-éthyl-6-hydroxy-2-méthyl-octan-3-one

Dans les molécules polyfonctionnelles, c'est-à-dire comportant plusieurs fonctions à la fois, on classe chacune de ces fonctions par ordre de préséance et c'est la fonction prioritaire qui sera considéré comme le groupement fonctionnel principal (Tableau I.2).

I.5.REPRESENTATION DES STRUCTURES DE COMPOSES ORGANIQUES

Les composés chimiques peuvent être représentés par différentes formules :

i. La **Formule brute,** également appelée **formule générale,** indique uniquement la nature ainsi que le nombre d'atomes constituants la molécule mais ne donne aucune précision sur la structure du composé.

Exemple :

$\mathbf{C_4H_{12}}$

ii. **La Formule semi-développée**, est une représentation simplifiée mais plus claire et précise que la formule générale. La formule développée laisse apparaitre uniquement les liaisons C-C, et les H sont regroupés à coté de chaque carbone.

Exemple:

$\mathbf{CH_2=CH_2}$	$\mathbf{CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH}3$
Ethylene	Propane

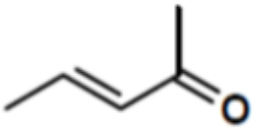
iii. La **Formule développée,** comme l'indique son nom, c'est la représentation la plus claire de la molécule où toutes les liaisons sont apparentes. Cette représentation reste tout de même très encombrante ce qui fait qu'elle soit souvent remplacée par la représentation topologique.

La **Représentation topologique,** appelée aussi écriture en zigzag est une représentation où les atomes d'hydrogènes ne sont pas du tout apparentes et les carbones sont représentés par les sommets.

Exemples :

CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-Cl S'écrit 

1-chlorobutane

CH_3-CH=CH-C(=O)-CH_3 S'écrit 

Pent-3-en-2-one

I.6.LES ISOMERES

Les isomères sont des composés ayant une même composition atomique, qui possèdent donc une même formule brute, mais dont les structures semi-développées ou développées sont différentes.

On distingue différents types d'isomères de constitution :

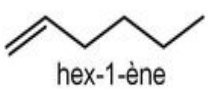
1) **Isomères de chaine :** Modification de la ramification de la chaine.

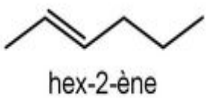
C_4H_{10} 



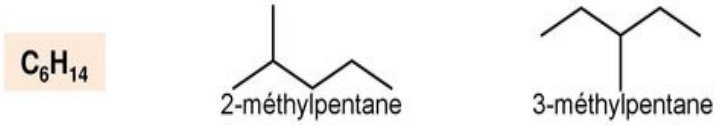
2) **Isomères de position :**

✓ *Position des insaturations*

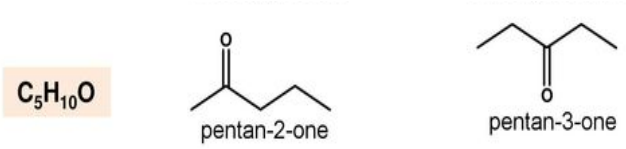
C_6H_{12} 



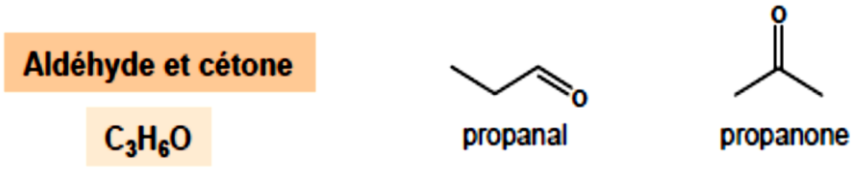
✓ *Position des ramifications*



✓ *Position des fonctions*



3) **Isomères de fonction :** Modification de la fonction principale



4) Isomères d'insaturation :



I.7. PROPRIETES CHIMIQUES DES QUELQUES FAMILLES DE COMPSES ORGANIQUES

I.7.1. Alcanes

Les alcanes sont définis comme des hydrocarbures saturés comportant uniquement des atomes de carbones hybridés (Sp3) et d'hydrogènes reliés entre elles par des liaisons covalentes (σ). La formule chimique générale des alcanes est : C_nH_{2n+2}. On distingue les alcanes aliphatiques ramifiées et non ramifiés ainsi que les alcanes cycliques dont la formule générale est : C_nH_{2n}.

1) **Nomenclature**

La nomenclature des alcanes suit la régie de l'IUPAC :

Préfixe définissant le nombre de carbones dans la chaine + le suffixe **ane**

Les groupes univalents qui dérivent d'un alcane par perte d'un atome d'hydrogène sont nommés en remplaçant la désinence « ana » par « yle ».

Exemples : -Méthyle pour –CH_3-

-Propyle pour –CH_3-CH_2-CH_2-

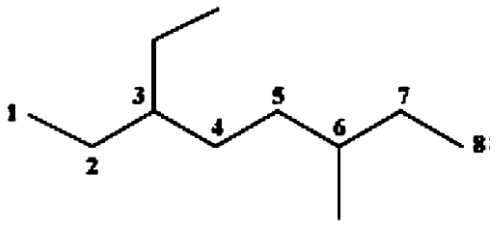
Pour les alcanes ramifiés, il est d'abord nécessaire de déterminer la chaine principale qui doit être la plus longue. Ensuite, les carbones de la chaine sont numérotés de telle sorte que chaque substituant soit doté de l'indice de position le plus bas possible.

Le nom de la chaine principale est précédé par la position et le nom des substituants classés par ordre alphabétique. Le carbone par lequel le substituant s'attache à la chaine principale porte le numéro 1.

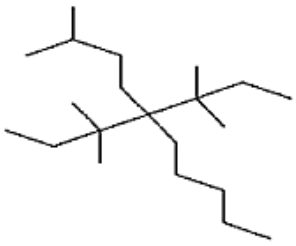
Lorsqu'un même substituant se répète alors on leur attribue les préfixes di, tri, tétra,…

Quand les substituants sont eux même ramifiés leurs noms doit figurer entre des parenthèses et c'est les préfixes « Bis », « Tris » et « Tétrakis » pour les substituants identiques.

Exemples :



3-Éthyl-6-méthyloctane
(*et non*
6-Éthyl-3-méthyloctane)



2-Methyl-5,5-Bis(2-methylbutan-2-yl)décane

Tableau I.3. Nomenclature chimique de quelques alcanes.

Nombre de carbones (n)	Nom	Formule générale	Nombre de carbones (n)	Nom	Formule générale
1	Methane	CH_4	9	Nonane	C_9H_{20}
2	Ethane	C_2H_6	10	Decane	$C_{10}H_{22}$
3	Propane	C_3H_8	11	Undecane	$C_{11}H_{24}$
4	Butane	C_4H_{10}	12	Dodecane	$C_{12}H_{26}$
5	Pentane	C_5H_{12}	13	Tridecane	$C_{13}H_{28}$
6	Hexane	C_6H_{14}	20	Icosane	$C_{20}H_{42}$
7	Heptane	C_7H_{16}	30	Triacontane	$C_{30}H_{62}$
8	Octane	C_8H_{18}			

2) **Propriétés physiques**

Les alcanes sont des hydrocarbures insoluble dans l'eau, mais solubles dans les solvants organiques.

Les points de fusion et d'ébullition d'un alcane sont souvent inférieurs à ceux de ses analogues polaires.

Exemples :

$CH_3CH_2CH_3$	CH_3CHO	CH_3CH_2OH
T_f=-190°C	T_f=-121°C	T_f=-114°C
T_e= -42°C	T_e= 21°C	T_e=79°C

Les valeurs des températures de fusion et d'ébullition sont proportionnelles à la longueur de la chaine principale, car la surface de contact augment. Au contraire la Tf et Te diminuent pour les isomères ramifiés, car la surface de contact est réduite.

3) **Propriétés chimiques**

Les alcanes sont des composés relativement inertes,, cependant, quelques réactions restent tout de même possibles avec les alcanes.

-La **combustion** qui produit essentiellement du dioxyde de carbone et de l'eau et de l'énergie sous forme de chaleur :

$$\mathbf{2\ C_nH_{2n+2} + (3n+1)\ O_2 \rightarrow 2n\ CO_2 + (2n+2)\ H_2O} \qquad \mathbf{(1)}$$

-L'**halogénation radicalaire** qui permet la synthèse d'alcanes halogénés :

$$\mathbf{RH + X_2 \rightarrow RX + HX} \qquad \mathbf{(2)}$$

I.6.2.Alcènes et Alcynes

Les alcènes et les alcynes sont des hydrocarbures possédant respectivement une (ou plusieurs) doubles et triples liaisons.

1) Nomenclature

a. ***Les alcènes :*** Pour les alcènes on emploi le suffixe « ène » à la place de « ane » pour les alcanes et la numérotation commence à partir du carbone le plus proche de la double liaison. Pour le reste, les mêmes règles de nomenclature que pour les alcanes s'appliquent.

b. ***Les alcynes :*** Pour les alcènes on emploi le suffixe « yne » à la place de « ane » pour les alcanes et la numérotation commence à partir du carbone le plus proche de la triple liaison. Pour le reste, les mêmes règles de nomenclature que pour les alcanes s'appliquent.

2) Propriétés physiques

a. ***Les alcènes :*** La plupart des alcènes exhibent de faibles interactions de Van der waals et présentent donc des propriétés comparables à celles des alcanes de même poids moléculaire.

Les alcènes ont des températures de fusion et d'ébullition relativement faibles.

Comme pour les alcanes, les T_f et T_e sont proportionnelles à la longueur de la chaine.

Les alcènes sont solubles dans les solvants organiques et insolubles dans l'eau.

b. ***Les alcynes :*** les alcynes présentent des propriétés physiques similaires à celles des alcènes.

3) Propriétés chimiques

La présence des liaisons π, qui représentent un site riche en électrons, fait que les molécules d'alcènes soient plus réactives que les alcanes.

Les principales réactions des alcènes et alcènes sont des réactions d'addition :

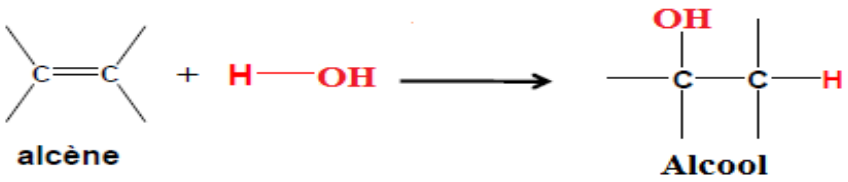
-L'hydro-halogénation par addition d'HX



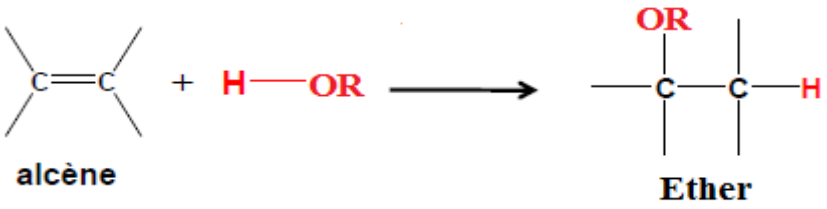
(3)

Pour les alcynes deux équivalents de HX sont nécessaires

-L'addition d'H-OH conduit à un alcool et l'addition de H-O-R conduit à un éther. Ces deux réactions se produisent en présence d'un acide comme H_2SO_4.

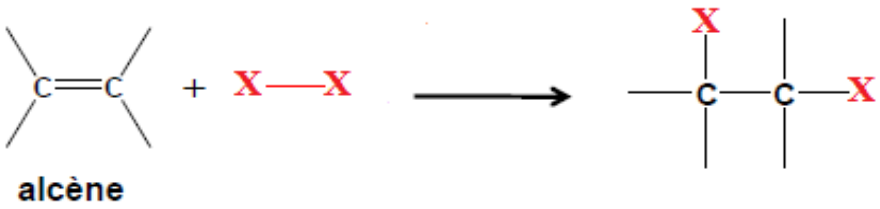


(4)



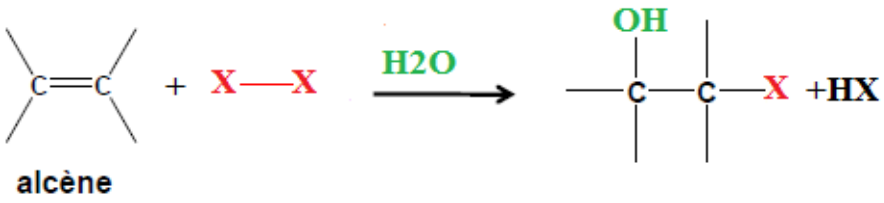
(5)

-Halogénation



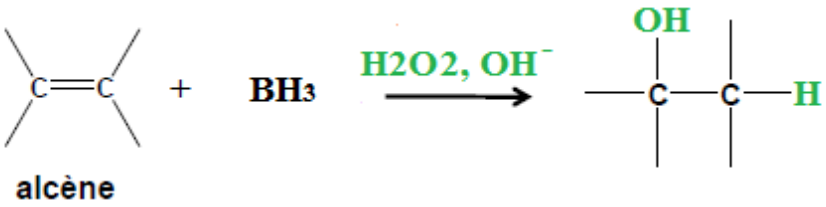
(6)

-Hydrohalogénation



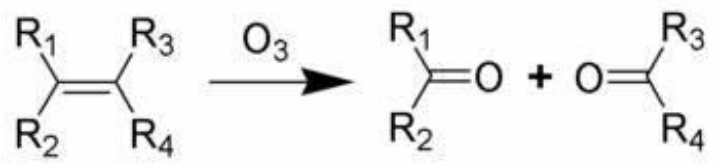
(7)

-Hydroboration



(8)

-Ozonolyse



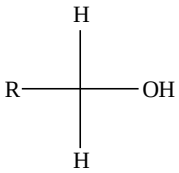
(9)

I.6.3.Alcools

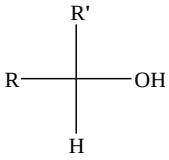
Les alcools sont des composés contenant au moins une fonction hydroxyle (-OH) reliée à un carbone hybridé sp3 par une liaison σ (C-OH).

On distingue essentiellement trois classes d'alcool :

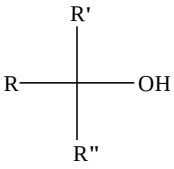
- ✓ Les alcools primaires :



- ✓ Les alcools secondaires :

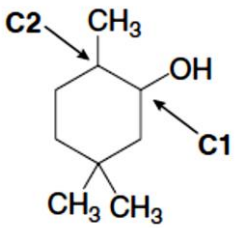


- ✓ Les alcools tertiaires :



La nomenclature des alcools comporte le suffixe « ol », lorsque c'est la fonction principale, et le préfixe « hydroxy », lorsque c'est une fonction secondaire.

Exemple :



2,5,5-trimethylcyclohexanol

1) Propriétés Physiques

Les températures de fusion et d'ébullition augmentent avec la force d'interactions par des liaisons hydrogène. Donc, les alcools primaires présentent de plus grande Tf et Te par rapport aux secondaires et tertiaires.

Les Tf et Te des alcools sont supérieurs à celles des éthers de même taille.

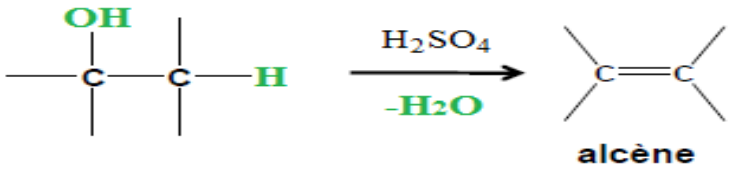
Les alcools ayant un nombre de carbones <10 sont liquides, au-delà c'est des solides.

Les alcools ayant un nombre de carbones inférieur à 5 sont solubles dans l'eau.

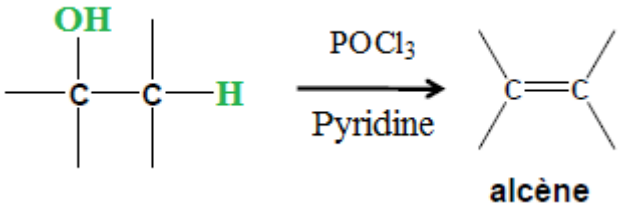
Tous les alcools sont solubles dans les solvants organiques.

2) Propriétés chimiques

a. Déshydratation pour former des alcènes

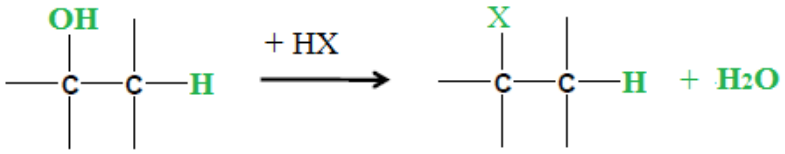


(10)

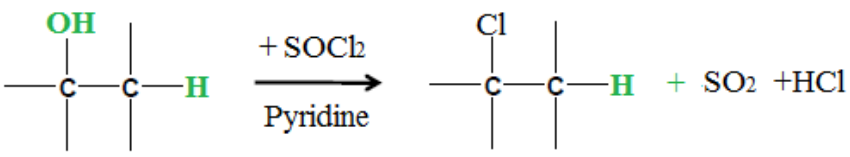


(11)

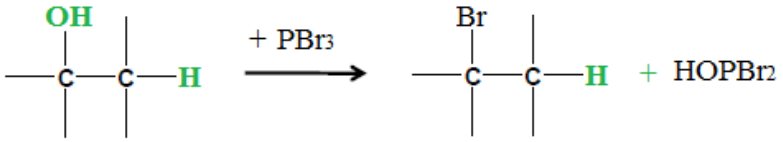
b. Réaction avec H-X ou d'autres réactifs pour former un halogénure d'alkyle



(12)



(13)

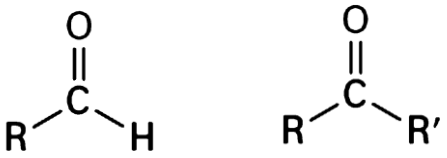


(14)

I.6.4.Aldehydes et cétones

Les aldéhydes et cétones sont des molécules organiques caractérisés par la présence d'un groupement carbonyle (double liaison *C* = *O*) au sein de leur structure.

Dans les aldéhydes l'atome de carbone porte un radical hydrogénocarboné et un atome d'hydrogène, et dans les cétones les deux radicaux portés par l'atome de carbone sont hydrogénocarbonés.



Aldéhyde **Cétone**

1) **Nomenclature**

a/Les aldéhydes :

[1] Si la fonction CHO est liée à une chaine hydrocarbonée, trouver la plus longue chaine comportant le groupement CHO, et changer le ***-e*** terminal de l'alcane parent par le suffixe ***-al.*** ***Si le*** CHO est lié à une chaine cyclique, nommer le cycle et ajouter le suffixe ***-carbaldéhyde.***

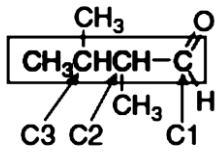
[2] Numéroter la chaine ou le cycle et octroyer le numéro 1 au carbone de la fonction aldéhyde. Toutes les autres règles de nomenclature usuelles restent valables.

b/Les cétones:

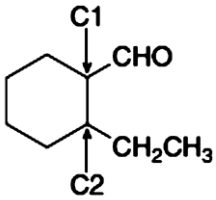
[1] Trouver la plus longue chaine comportant le groupement C=O, et changer le ***-e*** terminal de l'alcane parent par le suffixe ***-one.*** Pour les cétones cycliques le numéro 1 est donné au carbone porteur du groupement C=O**.**

[2] Numéroter la chaine et octroyer l'indice le plus petit au carbone porteur de la fonction cétone. Toutes les autres règles de nomenclature usuelles restent valables.

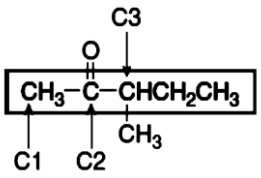
Exemples :



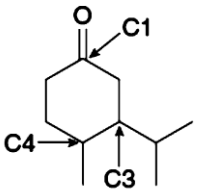
2,3-dimethylbutanal



2-ethyl cyclohexanecarbaldehyde



3-methyl-2-pentanone



3-isopropyl-4-methylcyclohexanone

2)Propriétés physiques

Les variations des températures de fusion et d'ébullition pour des composés de poids moléculaires comparables, dépendent des interactions intermoléculaires. Plus les interactions sont importantes et plus les Tf et Te sont élevées.

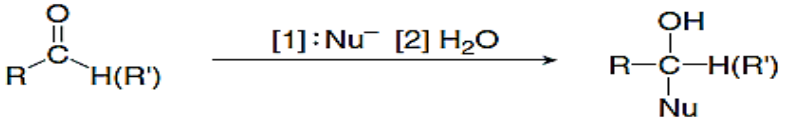
Les aldéhydes et les cétones ayant un nombre de carbones inférieur à 5 sont solubles dans l'eau.

Tous les aldéhydes et les cétones sont solubles dans les solvants organiques.

3)Propriétés chimiques

a. Réaction du groupement carbonyle : Addition nucléophile

Les aldéhydes et les cétones réagissent avec les nucléophiles grâce à leur fonction carbonyle.



(15)

b.Réaction du carbone en α : Les aldéhydes et les cétones forment des anions énolates pouvant réagir avec les électrophiles.

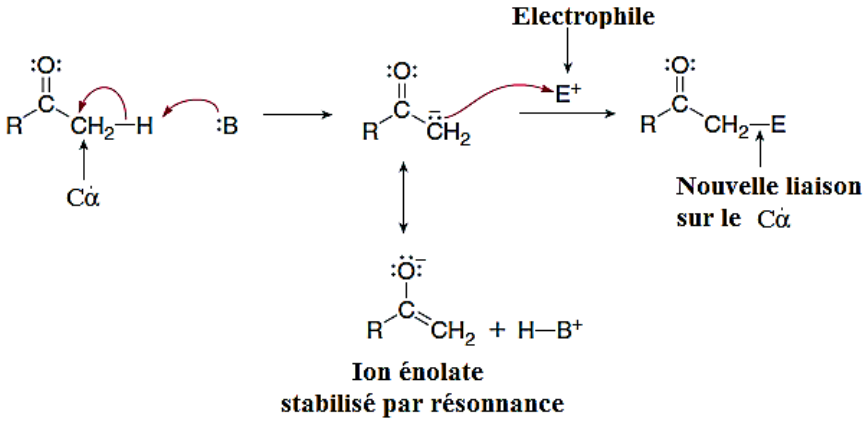


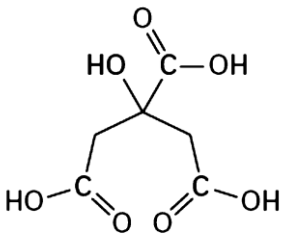
Schéma I.2.

I.6.5.Acides carboxyliques

Les acides carboxyliques forment la famille la plus importante d'acides organiques. Ils sont caractérisés par la présence d'une fonction –COOH. Ce sont des composés polaires pouvant avoir des interactions par des liaisons hydrogène.

On retrouve les acides carboxyliques dans plusieurs produits naturels comme les fruits.

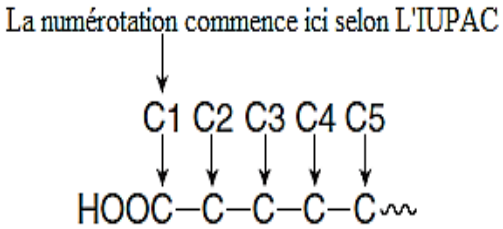
L'acide citrique présent dans le citron et les oranges est un acide carboxylique.



Acide citrique

2) **Nomenclature**

Le nom commun s'écrit : Acide …oïque



3) **Propriétés physiques**

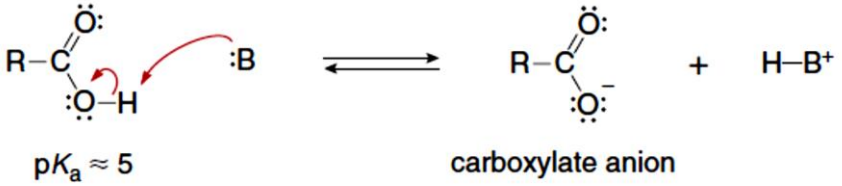
Les acides carboxyliques ont des points d'ébullition et de fusion plus élevés que les autres composés de poids moléculaire comparable.

Les acides carboxyliques sont solubles dans les solvants organiques quelle que soit leur taille.

Les acides carboxyliques ayant un nombre de carbones ≤ 5 sont solubles dans l'eau car ils peuvent former des liaisons hydrogène avec H_2O.

Les acides carboxyliques ayant un nombre de carbones > 5 C sont insolubles dans l'eau car la partie alkyle non polaire est trop grande et donc difficile à dissoudre dans le solvant polaire H_2O. Ces acides «gras» se dissolvent dans une graisse non polaire.

3)Propriétés chimiques



(16)

I.6.6. Amines

Les amines sont des composés organiques comportant un atome d'azote avec une paire de doublet non-liant et qui ont pour formule générale : RNH_2 pour les amines primaires, R_2NH pour les amines secondaires, et R_3N, pour les amines tertiaires.

Toutes les amines ont une liaison polaire C-N.

1)Nomenclature

Les Amines sont nommées avec le suffixe -*amine*.

2)Propriétés physiques

Les amines primaires et secondaires comportent des liaisons polaires N – H capables d'avoir des interactions intermoléculaires par des liaisons hydrogènes. Par conséquent, les amines primaires et secondaires ont des Tf et Te supérieures aux éthers (incapables d'établir des liaisons hydrogènes) mais inférieurs aux alcools.

Les amines tertiaires ont des Tf et Te inférieures aux amines primaires et secondaires.

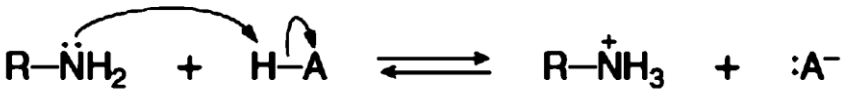
Les amines ayant un nombre de carbones inférieur à 5 sont solubles dans l'eau.

Toutes les amines sont solubles dans les solvants organiques.

3)Propriétés chimiques

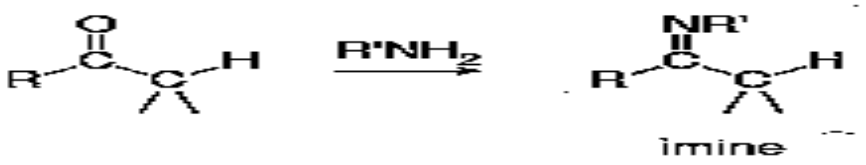
a.Le caractère basique : Le doublet non-liant sur l'atome d'azote N octroi aux amines un caractère basique important, ce sont des bases fortes. Les amines sont donc considérées comme de nucléophiles forts.

Les arylamines sont des bases plus fortes que l'ammoniaque (NH_3).



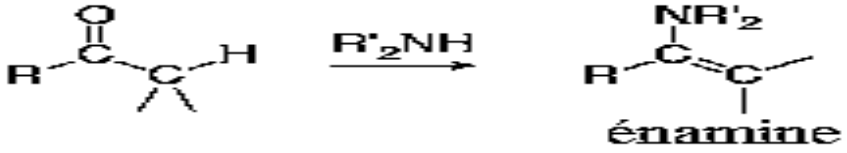
(17)

b.Addition nucleophile sur des aldehydes ou des cétones: Cette reaction conduit à des imines avec les amines primaires.



(18)

Avec les amines secondaires, on obtient des énamines :



(19)

CHAPITRE II : MECANISMES REACTIONNELS

II.1.INTRODUCTION

Une réaction se produit lorsque le rapprochement de certaines molécules, ou la réalisation de certaines conditions (Température, pression, …) donne la possibilité de se former à de nouvelles substances. Une réaction consistera donc en une rupture de certaines liaisons et la formation de nouvelles liaisons.

Les réactions peuvent s'effectuer soit par un processus direct en une seule étape avec passage par une étape intermédiaire dite de transition, soit en plusieurs étapes successives avec formations de substances intermédiaires tels que : les carbocations, les carbanions ou les radicaux.

Le mécanisme réactionnel a pour but d'étudier les étapes franchies par le système chimique pour passer de l'état initial à l'état final, afin de comprendre l'évolution du système sur les plans électronique, géométrique, énergétique ou encore cinétique.

Une réaction chimique peut être envisagée sous trois aspects essentiels :

- ✓ Aspect électronique : Rupture et formation des liaisons.
- ✓ Aspect géométrique ou stérique : changement des configurations des molécules.
- ✓ Aspect énergétique et cinétique : variation de l'énergie des molécules et vitesse de transformation du système chimique.

II.2.DIFFERENTS TYPES DE REACTIONS

Si on considère une réaction globalement, i.e en ne tenant compte que des substances de l'état initial et final, on peut instituer une classification des réactions organiques en quatre groupes.

II.2.1.Réactions d'addition

La réaction d'addition est une réaction où deux molécules s'unissent pour en produire une seule ; deux atomes ou groupes d'atomes se fixent sur deux atomes joints par une liaison multiple (double ou triple). L'équation 1 ci-dessous en est un exemple concret qui représente l'addition du brome sur la molécule de propène et où la liaison π carbone-carbone se transforme en liaison σ carbone-brome.

$$CH_3\text{-}CH{=}CH_2 + Br\text{-}Br \rightarrow CH_3\text{-}CHBr\text{-}CH_2Br \quad (1)$$

L'addition du cyanure sur le propanone représente un autre exemple illustré par l'équation 2. Dans ce cas la liaison π carbone-oxygène se transforme en liaison σ (Carbone-Carbone), (Carbone-Cyanure) et (Oxygène-Hydrogène).

$$(CH_3)_2C{=}O + HCN \rightarrow (CH_3)_2\text{-}C(CN)\ OH \quad (2)$$

II.2.2. Réactions de substitution

Lorsqu'un atome ou un groupe d'atomes est remplacé par un autre atome ou groupe d'atomes on parle de réaction de substitution, comme le montre l'exemple ci-dessous (Eq. 3) où un atome de chlore remplace un atome d'hydrogène dans la molécule de méthane:

$$CH_4 + Cl\text{-}Cl \rightarrow CH_3Cl + HCl \quad (3)$$

La réaction du chlorure de méthanoyle (eq 4) en est un autre exemple de la réaction de substitution, où il y a rupture de la liaison σ (Carbone-carbone) et formation de la liaison (Carbone –Oxygène), le groupement O-CH_3 se substitue ainsi au chlore.

$$CH_3\text{-}COCl + CH_3\text{-}OH \rightarrow CH_3COOCH_3 + HCl \quad (4)$$

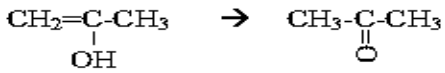
II.2.3.Réactions d'élimination

La réaction d'élimination est une réaction où un des atomes ou groupe d'atomes liés à des carbones adjacents sont éliminés. C'est l'inverse d'une réaction d'addition. Contrairement aux réactions d'addition, il y a rupture de liaisons σ et apparition d'une liaison multiple (Eq. 5).

$$CH_3CHOH\text{-}CH_3 \rightarrow CH_3\text{-}CH{=}CH_2 + H_2O \quad (5)$$

II.2.4. Réactions de transposition ou réarrangement

C'est une réaction où plusieurs atomes changent de position dans la molécule, tel que illustré dans l'équation (6) suivante :



(6)

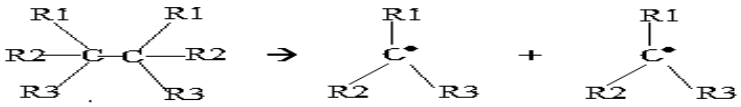
II.3.ASPECT ELECTRONIQUE DES REACTIONS

II.3.1.Rupture des liaisons

Au cours d'une réaction chimique, des liaisons se brisent et d'autres se forment pour produire de nouvelles substances. Une liaison est assurée par une ou plusieurs paires d'électrons, sa rupture implique donc un déplacement des électrons. Deux cas sont possibles :

1) **Rupture homolytique ou homopolaire**

Quand une liaison est très peu polarisée, la rupture se fait symétriquement sous l'influence de la chaleur ou d'un rayonnement (Ultraviolet) qui apportent l'énergie nécessaire. Ceci est réalisé généralement en phase gazeuse. Ce type de rupture conduit à la formation de deux radicaux, atomes ou groupe d'atomes, où chaque radical (Eq 7) porte un électron non apparié libre (sans charge électrique).



(7)

Le carbone est hybridé Sp2 et les trois liaisons qu'il partage sont coplanaires, comme le montre le schéma II.1. L'électron célibataire occupe une orbitale « *2p* » non hybridée (orbitale pure) perpendiculaire à ce plan:

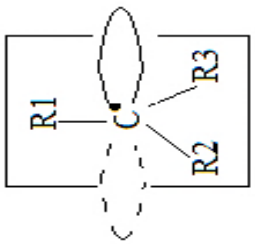


Schéma II.1. Représentation d'un radical coplanaire.

Une notion très importante à prendre en considération, est la stabilité du radical qui dépend essentiellement des groupements R. Plus Les groupements alkyles sont volumineux plus la stabilité du radical augmente. On dit qu'il y a stabilisation par encombrement stérique. La réaction produit de préférence le radical le plus stable, et d'une façon générale, les radicaux tertiaires sont plus stables que les secondaires, qui sont eux-mêmes plus stables que les primaires (Schéma II.2).

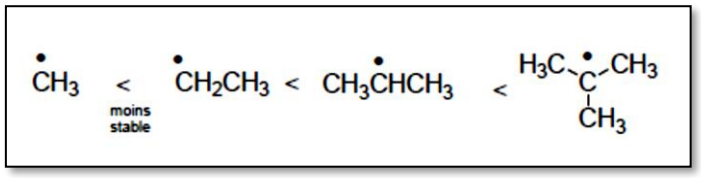


Schéma II.2. Stabilité comparée des radicaux :
Un radical est d'autant plus stable qu'il est substitué.

Lorsque l'électron non apparié fait partie d'un système délocalisé, il favorise alors la stabilité du radical comme le montre l'exemple ci-après (Schéma II.3) :

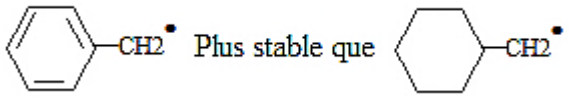


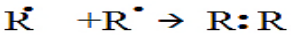
Schéma II.3. Stabilité comparée des radicaux :
Un radical est d'autant plus stable qu'il est conjugué.

Les réactions radicalaires sont souvent des réactions en chaine, où trois phases sont le plus souvent rencontrées :

- ✓ Phase d'initiation
- ✓ Phase de propagation
- ✓ Phase d'arrêt

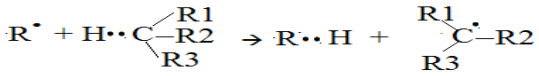
Les radicaux peuvent participer aux réactions suivantes :

-Les réactions de duplication :



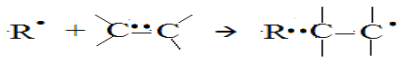
$$R^{\bullet} + R^{\bullet} \rightarrow R:R \qquad \textbf{(8)}$$

-Les transferts électroniques :



$$R^{\bullet} + H{-}C(R1)(R2)(R3) \rightarrow R{-}H + C^{\bullet}(R1)(R2)(R3) \qquad \textbf{(9)}$$

-L'addition sur une double liaison :



(10)

2) **<u>Rupture hétérolytique ou hétéropolaire</u>** :

a. Formation d'un carbocation :

Dans une liaison polarisée comportant un atome de carbone, l'atome plus électronégatif que le carbone emporte le doublet électronique lors de la rupture de la liaison. L'atome de carbone possède alors un orbital vide et sera par conséquence, chargé positivement.

$$A\text{-}B \rightarrow A^{+} + B^{-} \qquad \textbf{(11)}$$

La flèche dont le sens indique celui du déplacement des électrons, représente cette rupture de liaison appelée hétérolytique ou ionique qui résulte en la formation de produits carbonés intermédiaires instables :

-les carbocations : ion positif dont la charge + est portée par un carbone.

-les carbanions : ion négatif dont la charge – est portée par un carbone.

Etant donné que le carbocation est coplanaire, ce dernier peut être attaqué d'un côté ou de l'autre du plan, lors d'une réaction chimique come illustré dans la figure II.3, ci-dessous :

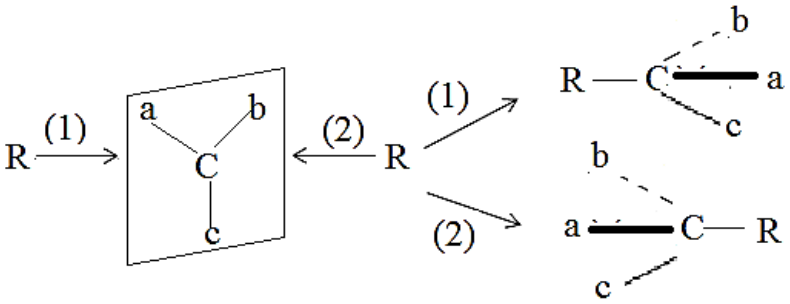


Schéma II.4. L'attaque du carbocation.

La stabilité des carbocations est fortement influencée par la nature des groupes a, b, c qui l'entourent (Schéma II.4), où ce dernier est stabilisé par l'encombrement stérique car un réactif atteint d'autant plus difficilement le centre positif que le volume de substitution est plus important. La stabilité est d'autant plus grande que cet entourage peut assurer une

neutralisation partielle (effet inductif ou délocalisation des charges par résonnance ou mésomérie).

L'effet inductif donneur des groupes alkyles compense la charge positive du carbocation et le stabilisent (Schéma II.5).

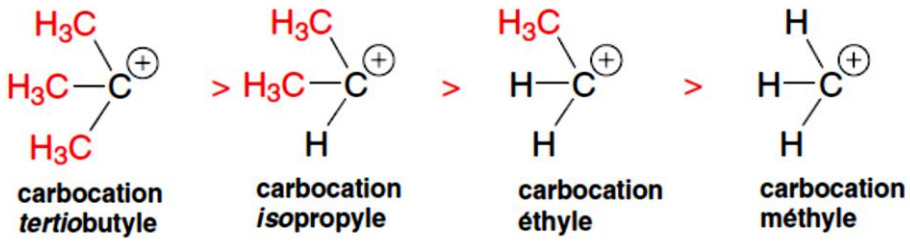


Schéma II.5. Classement des carbocations.

Le carbocation **CH_3-CH^+-CH_3** est plus stable que **CH_3-CH_2-CH_2^+.**

L'effet inductif attracteur déstabilise le carbocation en augmentant la charge positive.

Le carbocation R-CH=CH-CH_2^+ est stabilisé par résonnance

L'effet inductif donneur des groupes alkyles compense la charge positive du carbocation et le stabilise (Schéma II.6) :

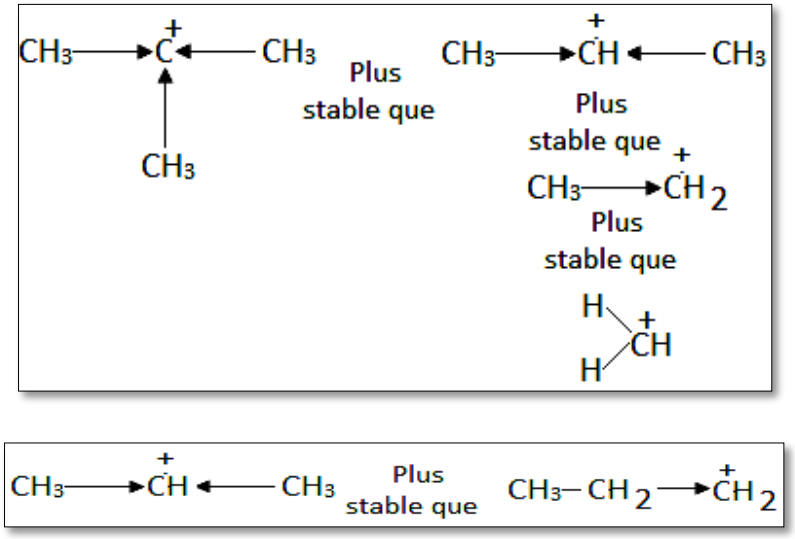


Schéma II.6 Stabilité comparée des carbocations à des groupes alkyl à effet inductif donneur :

Un carbocation tertiaire est d'autant plus stable que le secondaire que le primaire.

Par contre l'effet inductif attracteur déstabilise le carbocation en augmentant sa charge positive (schéma II.7).

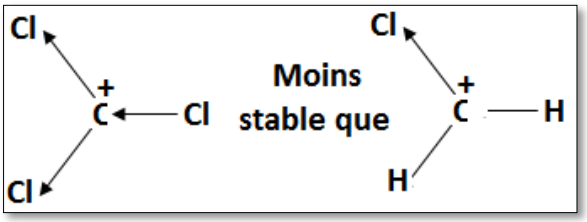


Schéma II.7 Stabilité comparée des carbocations à des groupes à effet inductif attracteur :
Un carbocation primaire est d'autant plus stable que le secondaire que le tertiaire.

Le carbocation R-CH=CH-CH_2^+ ou le carbanion R-CH^--CO-CH_3 sont particulièrement stabilisés par résonnance, comme illustré sur le schéma ci-après :

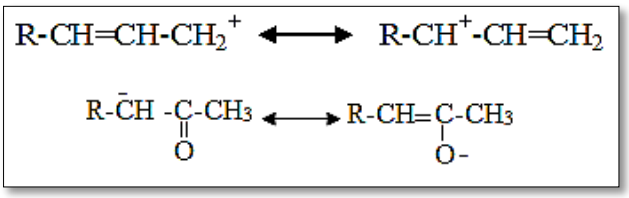


Schéma II.8. Carbocation ou carbanion stabilisés par résonnance

Un carbocation possédant un déficit électronique tend à réagir avec un réactif riche en électrons (Une molécule possédant une orbitale saturée et libre) :

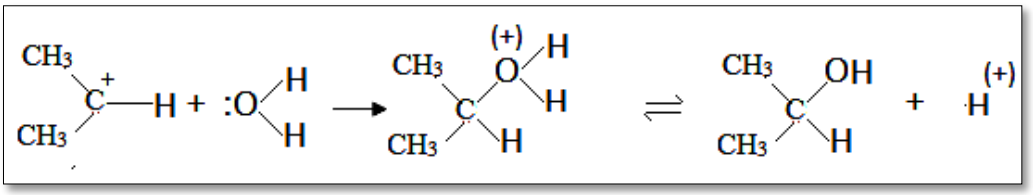


Schéma II.9. Carbocation à un déficit électronique.

Un carbocation primaire étant moins stable qu'un carbocation tertiaire aura tendance à donner ce dernier par une réaction de transposition ou de réarrangement :

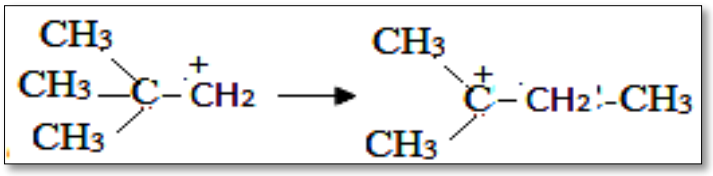


Schéma II.10. Réarrangement d'un carbocation primaire.

b) Formation d'un carbanion

Lorsque l'atome de carbone se lie à un atome plus électropositif que lui, il a tendance à attirer le doublet électronique vers lui et se charge négativement. Ceci résulte en la formation d'un carbanion, (atome de carbone chargé négativement) issu d'une rupture hétérolytique de la liaison (Voir schéma ci-dessous).

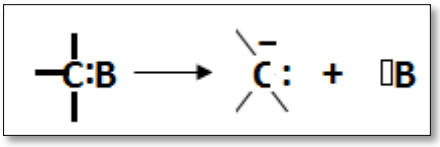


Schéma II.11. Formation d'un carbanion

L'exemple le plus connu est le cas des organomagnésiens, comme illustré ci-après :

$$CH_3 : MgX \longrightarrow CH_3^- + MgX^+ \qquad (12)$$

Le carbone étant hybridé sp3 dans le carbanion, ce dernier présente alors une géométrie pyramidale. On observe deux formes qui s'interconvertissent très rapidement d'où la racémisation permanente, comme décrit dans le schéma ci-après :

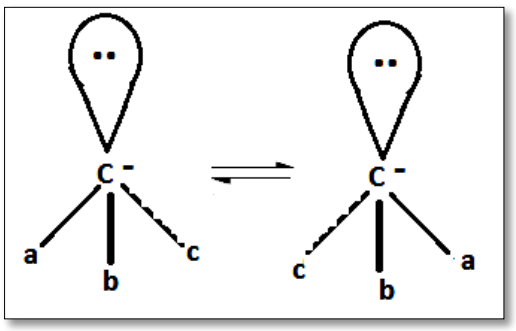


Schéma II.12. Deux formes de carbanion hybridé sp3 dans la géométrie pyramidale.

Quand un doublet est engagé dans un effet de délocalisation le carbanion est plan, tout se passe comme si le doublet était engagé dans une liaison double.

Tout groupe donneur d'électrons, augmente la charge négative du carbanion qui augmente sa réactivité et diminue sa stabilité. L'effet (+I) ou (+M) rend les carbanions instables.

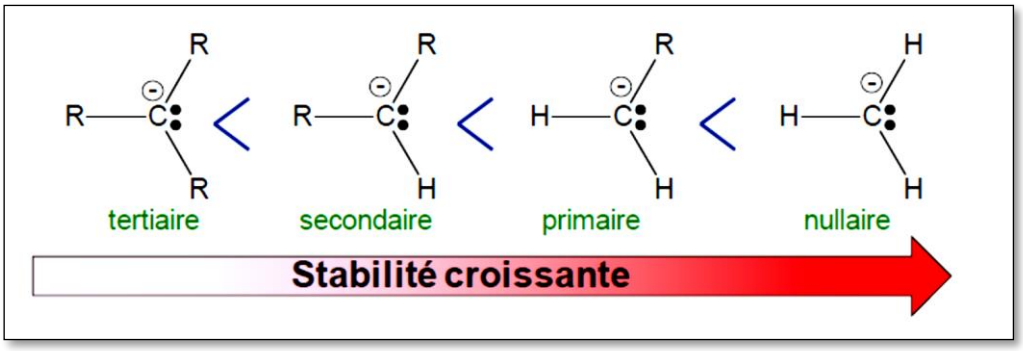
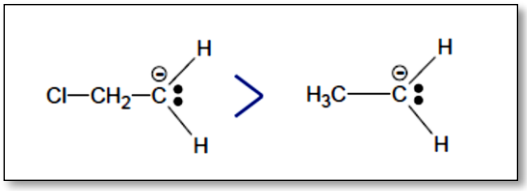


Schéma II.13 Classement des carbanions.

Les groupements attracteurs d'électrons diminuent la charge du carbanion et le stabilisent :



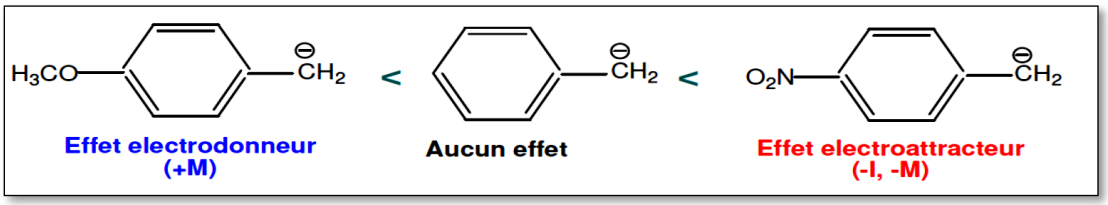


Schéma II.14. Un carbocation à un effet électroattracteur est d'autant plus stable qu'un carbocation à un aucun effet qu'un carbocation à un effet électrodonneur.

La réactivité du carbanion est liée à sa charge négative. Les réactifs pauvres en électrons auront tendance à réagir avec les carbanions. En particulier, les ions positifs comme les fonctions carbonyles, les centres à déficit électronique et les molécules à orbitales atomiques vides, comme BF_3, $FeCl_3$, $AlCl_3$,...

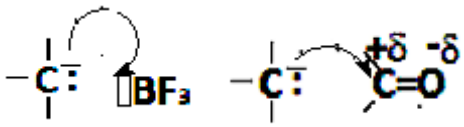


Schéma II.15. Réaction des réactifs pauvres en électrons avec des carbanions.

II.3.2.Réactifs électrophiles et nucléophiles : Acides et bases de Lewis

La rupture d'une liaison chimique ne s'effectue pas spontanément, elle est le résultat de collisions avec des substances qui déclenchent ou amorcent cette rupture.

Parmi les réactions qui peuvent donner les carbanions et les carbocations on retrouve :

- les réactifs à déficit électronique réagissent avec les carbanions
- Les réactifs possédant un excédent d'électrons réagissent avec les carbocations

On distingue deux types de substances :

Le premier type de substances s'appelle réactif électrophile, c'est une substance déficiente en électrons, donc attirée par les centres riches en électrons. Ces réactifs manifestent une affinité pour les électrons et donc pour les carbanions. Possédant un orbital vide, ils tendent à le combler en saturant leur couche externe. Ils sont accepteurs d'électrons et sont couramment appelés : **Acides de Lewis**. L'électrophile déficitaire en électrons procède au cours d'une réaction à la capture d'électrons d'un centre négatif d'une molécule.

Quelques électrophiles :

-Acides de Lewis : **$AlCl_3$, BF_3, $MgCl_2$, $ZnCl_2$ …**

-Cations chargés positivement $E^{\oplus}$: **X^+, NO_2^+, H^+,…**

Le deuxième type de substances s'appelle réactif nucléophile. C'est une entité riche en électrons, avec au moins une paire d'électrons libres qui cherche à se fixer sur un site positif ou électrophile comme les carbocations. Les carbanions possèdent une orbitale atomique saturée et libre et sont appelés : **Bases de Lewis.**

L'exemple le plus courant est celui de l'atome d'azote avec son doublet d'électrons ou encore, l'ion hydroxyle, les carbanions, les amines…

Tableau II.1: Les principaux groupes nucléophiles.

Atome porteur de	Nucléophile

doublet libre	
Halogène	Cl^-, Br^-, I^-
Oxygène	H_2O, OH^-, R-OH, RO^-, RCOOH, $RCOO^-$,$C=CO^-$,$HONO_2$, NO_3^-
Soufre	H_2S, HS^-, R_2S
Azote	NH_3, RNH_2, R_3N, NH_2-NH_2, NO_2^-, N_3^-
Phosphore	R_3P
Carbone	R_3C^-, R-C≡C^-, CN^-
Hydrogène	$LiAlH_4$

En pratique, un réactif électrophile, accepteur d'électrons est un acide de Lewis. Un réactif donneur d'électrons est une base de Lewis. La définition repose donc sur une notion d'échange d'électrons.

$$A + 2e^- \longrightarrow A: \quad \textbf{(13)}$$

$$A: \longrightarrow A + 2e^- \quad \textbf{(14)}$$

Par contre, la définition selon Brönsted est basée sur un échange de protons, où l'acide (HA) est un donneur de proton et la base (B) est un accepteur de protons :

$$HA \rightarrow A^- + H^+ \quad \textbf{(15)}$$

$$B + H^+ \rightarrow BH^+ \quad \textbf{(16)}$$

En résumé, selon Lewis (1875-1946) les réactions « acide-base » ne consistent pas nécessairement en un échange de proton : un acide est une substance contenant un atome susceptible de se fixer sur un doublet électronique libre, et une base est une substance portant un doublet libre.

Cette nouvelle définition des acides est beaucoup plus générale, elle s'applique à toute substance comportant un atome avec une orbitale libre. A titre d'exemple, en plus du proton, on a peut citer les acides le Lewis comme BF_3, $AlCl_3$,…

Si on revient aux mécanismes réactionnels du type « polaires » ou hétérolytiques, on constate donc que:

- Le caractère « électrophile » correspond au caractère **acide**

- Le caractère « nucléophile » correspond au caractère **basique.**

Contrairement aux réactifs nucléophiles, les électrophiles, eux sont attirés par les points à grande densité électronique.

II.4.ASPECT ENERGETIQUE DES REACTIONS

II.4.1. Réactions élémentaires

Les produits d'une réaction ne contiennent habituellement pas la même quantité d'énergie que les réactifs. C'est la raison pour laquelle, au cours d'une réaction, de l'énergie est échangée (cédée ou absorbée) par le système avec le milieu extérieur et les sont accompagnées de chaleur calorifique (exothermique ou endothermique).

Généralement pour avoir lieu une réaction doit être amorcée par un apport d'énergie venant de l'extérieur ; (même si la réaction totale correspond à une libération d'énergie).

Soit le système Suivant :

$$\mathbf{S + R \longrightarrow P} \qquad \mathbf{(17)}$$

Si on appelle :

-Substrat (S) le composé initial

-Réactif (R) le composé qui provoque la réaction

-Produits (P) les composés d'arrivée

Où le Substrat et le Réactif représentent le Système chimique initial et les Produits le Système chimique final. La courbe de variation de l'énergie du système chimique au cours de la réaction passe par un maximum avant d'arriver à l'état final (Figure II.1).

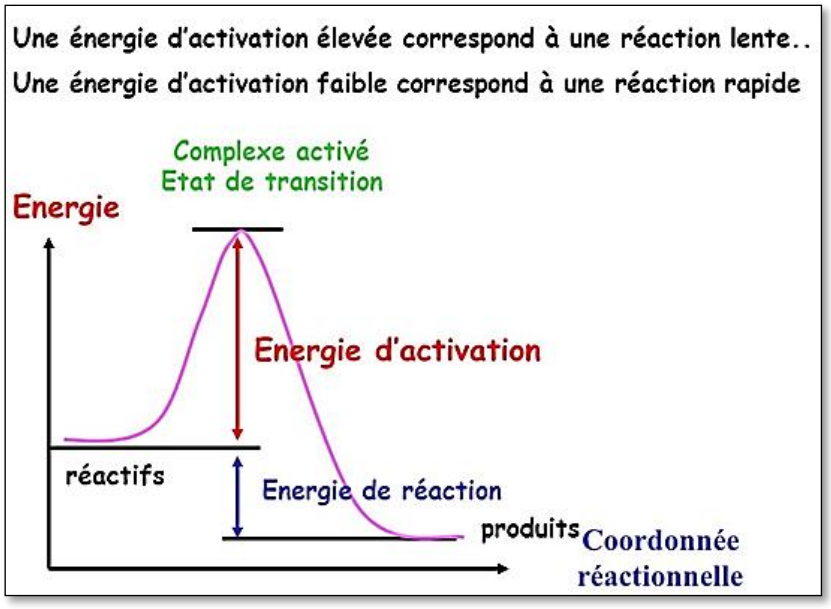


Figure II.1 : Diagramme énergétique d'une réaction élémentaire.

L'état de transition n'est pas un état réel, stable, ni métastable, il n'a pas de durée de vie finie et comme son nom l'indique, il ne constitue qu'une transition, c'est-à-dire un passage entre deux états stables.

Exemple :

Dans l'action de la soude sur le bromure de méthyle pour donner de l'alcool méthylique, l'ion hydroxyle commence par se lier au carbone avant même que le brome ne se détache totalement, donc l'état de transition peut être représenté comme suit :

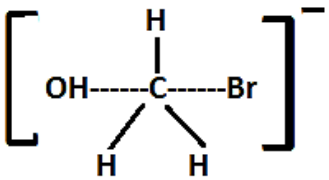


Schéma I.16. Un état de transition

II.4.2.Processus complexe

Le schéma précédent correspond à une réaction élémentaire ne comportant qu'une étape. Souvent, les réactions sont plus complexes et la transformation observée est la somme de plusieurs réactions élémentaires successives. Il existe entre les réactifs et les produits de réaction des intermédiaires dont la durée de vie peut être extrêmement courte mais qui ont à la différence d'un état de transition une existence réelle. Ces intermédiaires sont le plus souvent, des carbocations, des cabanions ou des radicaux.

Le profil énergétique d'un tel processus est illustré sur la figure (II.2) suivante:

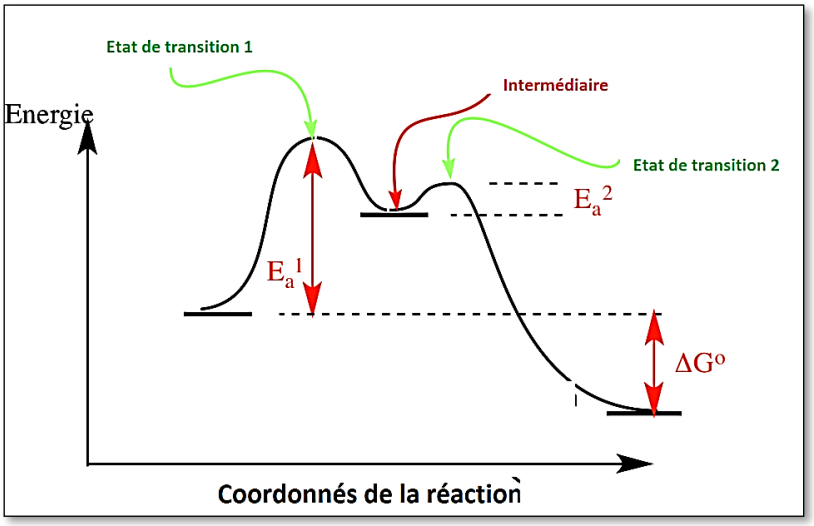


Figure II.2 : Diagramme énergétique d'un système complexe : Ea 1 et Ea2 correspondent respectivement à l'Energie d'activation de l'étatpe 1 et de l'étape 2.

L'étape 1 est la plus lente, car elle nécessite une plus grande quantité d'énergie pour être amorcée que la deuxième étape.

L'énergie d'activation peut être modifiée par l'emploi d'un catalyseur, ce dernier aura pour rôle d'abaisser l'énergie d'activation nécessaire à une réaction, c'est-à-dire qu'il modifie la vitesse de transformation sans réagir avec les réactifs. Donc, le catalyseur doit rester intact à la fin de la réaction pour qu'il puisse être récupéré en tant que tel. Une réaction catalysée a une énergie d'activation plus faible et se déroule donc plus rapidement (Figure II.3).

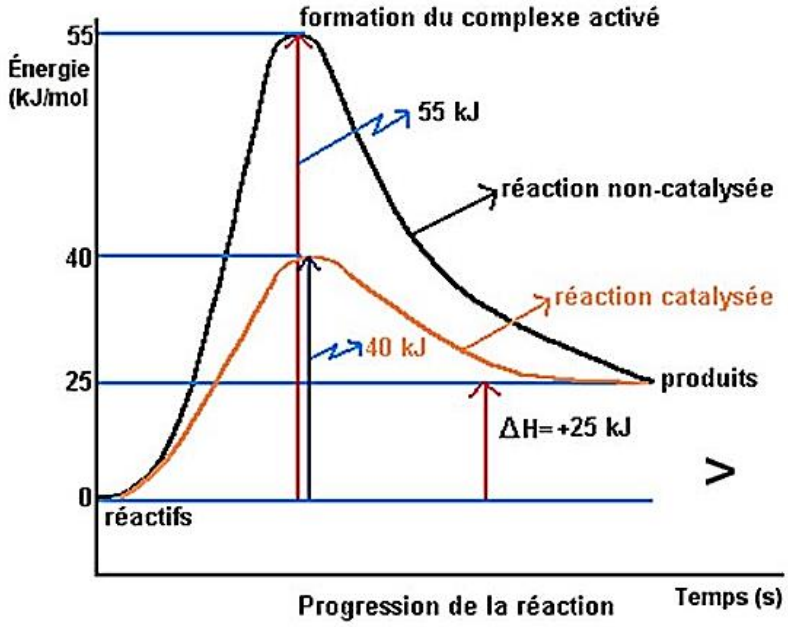


Figure II.3: Diagramme d'énergie d'une réaction en présence et en absence de catalyseur.

II.5.ASPECT CINETIQUE DES REACTIONS

En chimie la cinétique concerne les vitesses de réactions et tous les facteurs pouvant les modifier ou avoir une quelconque influence sur elles, tels que la concentration, la température, la pression, nature du solvant et tente d'expliquer en termes de mécanismes de réaction les vitesses observées.

Si l'on reprend l'équation (17) comme suit :

$$S+R \rightarrow P$$

Cette réaction nous renseigne uniquement sur les entrées et les sorties du système, telle une boite noire. Le passage par le complexe activé n'est pas mis en évidence.

D'un point de vue cinétique, ce passage peut se faire en gros de deux manières :

II.5.1. Cinétique d'ordre 1

La présence du solvant induit une évolution du substrat vers la formation d'un complexe, à une vitesse qui ne dépend pas de la concentration du réactif, mais uniquement de celle du substrat. Donc, la concentration du complexe ne dépend pas de celle du substrat :

$$V= K [Substrat] \quad (18)$$

K : Constante de vitesse.

L'étape de formation du complexe de transition est l'étape la plus lente et impose sa vitesse à la réaction globale.

La réaction est dite **mono-moléculaire**, le complexe intermédiaire une fois formé est rapidement attaqué par le réactif. La réaction est dite d'ordre avec un mécanisme réactionnel en deux étapes, comme décrit ci-après :

$$\mathbf{S} \longrightarrow \mathbf{X} \quad \text{Etape lente} \qquad \mathbf{(19)}$$

$$\mathbf{R} + \mathbf{X} \longrightarrow \mathbf{P} \quad \text{Etape rapide} \qquad \mathbf{(20)}$$

L'étape lente (Eq 19) constitue la phase de formation de l'intermédiaire X et l'action de R sur X conduit au produit P en une étape rapide (Eq 20). La réaction globale a la même vitesse que l'étape lente.

II.5.2. Cinétique d'ordre 2

L'action du réactif sur le substrat suppose tout d'abord une rupture de liaison, puis la formation de nouvelles liaisons. Or, le réactif peut se lier avec le substrat sans que dans ce dernier des liaisons soient rompues. Il se forme alors, un complexe intermédiaire dont la vitesse de formation dépend à la fois des concentrations du réactif et du substrat. Comme la réaction est lente, elle impose encore sa vitesse à la réaction globale. La loi de vitesse s'écrit dans ce cas comme suit :

$$\mathbf{V = K\,[Substrat]\,[Réactif]} \qquad \mathbf{(21)}$$

Il s'agit donc d'une réaction bimoléculaire d'ordre total deux. Elle se produit par simple collision entre le substrat et le réactif.

II.6. CLASSIFICATION DES REACTIONS CHIMIQUES

Après l'étude des différents modes de rupture des liaisons ainsi que les entités engendrées par ces ruptures, on peut distinguer une réaction de substitution provoquée par un réactif électrophile d'une réaction de substitution où intervient un réactif nucléophile. On est donc à

présent, en mesure d'apporter des précisions dans la classification des réactions chimiques comme suit :

1- Réactions d'addition :

On distingue trois types de réactions d'addition :

- ✓ Addition Electrophile (AE)
- ✓ Addition Nucléophile (AN)
- ✓ Addition Radicalaire (AR)

2- Réactions de substitution :

On distingue trois types de réactions :

- ✓ Substitution Electrophile (SE)
- ✓ Substitution Nucléophile (SN)
- ✓ Substitution Radicalaire (SR)

3- Réactions d'éliminations :

Dans cette classe, on retrouve également les réactions:

- ✓ Elimination Electrophile (EE)
- ✓ Elimination Nucléophile (EN)
- ✓ Elimination Radicalaire (ER)

D'autres classes de réactions existent également, telles que les réactions d'oxydation, de réarrangement ou encore de polymérisation, qui ne seront pas abordés dans le présent chapitre.

Au cours d'une réaction chimique des liaisons sont rompues pour en former des nouvelles. Le chemin suivi par le système chimique dépend éventuellement de la stabilité relative des intermédiaires réactionnels. Si plusieurs chemins sont possibles, la réaction choisira celui où l'intermédiaire réactionnel est le plus stable.

Exemple :

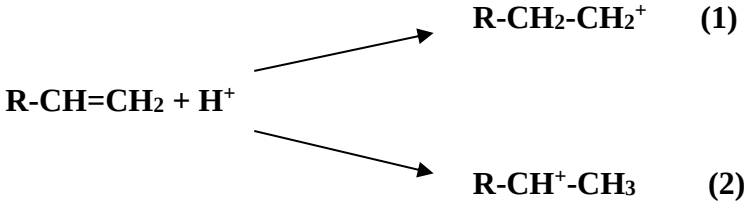


Schéma II.17

Dans cet exemple, l'alcène (possédant un site nucléophile : la liaison π) peut former deux produits intermédiaires (carbocations). Deux chemins sont à priori possibles, mais le produit 2 est favorisé car le carbocation y est plus stable.

II.7. ETUDE DES PRINCIPAUX MECANISMES RENCONTRES DANS LES REACTIONS ORGANIQUES.

II.7.2. Réactions d'addition

1/ Addition Electrophile (AE)

Les réactions d'addition électrophile se passent sur des substrats porteurs d'au moins une liaison multiple qui constitue un centre riche en électrons. C'est donc le cas des alcènes et des alcynes qui réagissent aisément avec les réactifs électrophiles pour former des produits d'addition. Dans ces réactions, le réactif **(E-N)** se brise pour former une entité électrophile **(E^+)** et un fragment nucléophile **(N^-)**, chacun de ces deux fragments se fixe par la suite sur chaque atome de carbone de part et d'autre de la liaison multiple en suivant la règle de Markovnikov.

-Règle de Markovnikov

L'atome hydrogène d'une molécule dissymétrie se fixe sur le carbone le plus électronégatif qui est le carbone le plus hydrogéné de la double liaison.

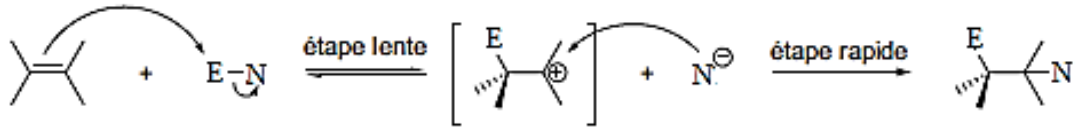
L'équation générale peut s'écrire comme suit :



(22)

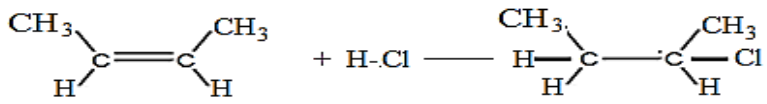
En général, **(E^+)** se fixe sur le carbone le plus électronégatif, donc le plus hydrogéné. C'est la règle de Markownikov.

Le mécanisme :



(23)

Exemple : Addition d'HCl sur le but-2-ène.

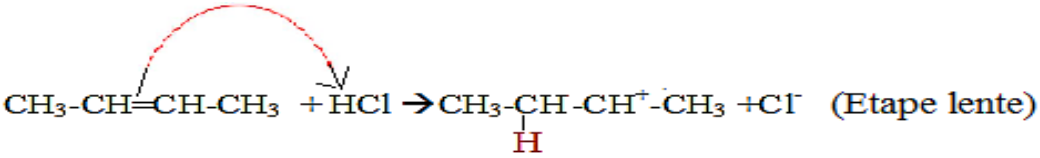


(24)

La réaction (24) permet la formation du chloro-2 propane comme produit majoritaire avec possibilité de formation de chlor-1propane comme produit secondaire.

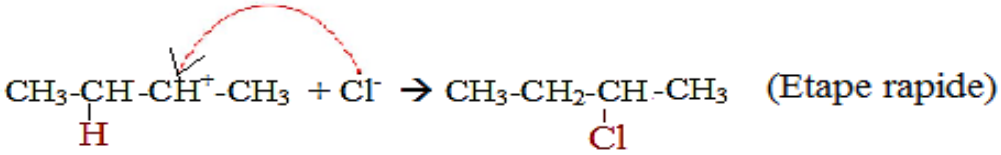
Le mécanisme d'addition d'HCl sur le butène-2, présente 2 étapes :

Etape 1: Formation d'un carbocation.



(25)

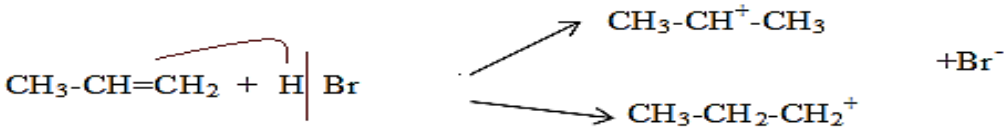
Etape 2:



(26)

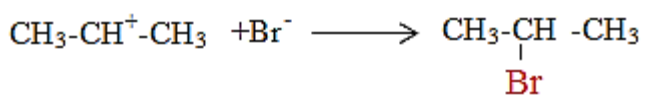
La première étape, la plus lente, est l'étape limitante qui contrôle la vitesse de toute la réaction. La deuxième plus rapide, indique que le carbocation formé s'unit rapidement avec Cl^-.

Un autre exemple peut facilement expliquer la règle de Markownikov. L'addition du bromure d'hydrogène (HBr) sur le propène conduit à deux étapes (Eq.27).



(27)

La première, conduit à la formation de deux carbocations, dont l'un (l'isopropyle), est plus stable que l'autre (propyle, donc le carbocation le plus stable se forme en plus grande quantité. C'est pourquoi, dans la deuxième étape, l'ion bromure se fixe sur le carbocation isopropyle (Eq.28).



(28)

Le résultat de l'addition sur un alcène dépend donc de la facilité avec laquelle les carbocations se forment.

Le mécanisme d'addition des halogènes est une *trans* addition. Dans la première étape, les e^- (π) de l'alcène attaquent la molécule d'halogène (X-X) pour former un complexe.

La molécule de X_2 se polarise dans le champ des e^- (π) de l'alcène lorsqu'elle s'y rapproche. Les électrons de la molécule X-X se rapproche vers l'atome d'halogène le plus éloigné de l'alcène (répulsion) comme le démontre le schéma. II.18, ci-après :

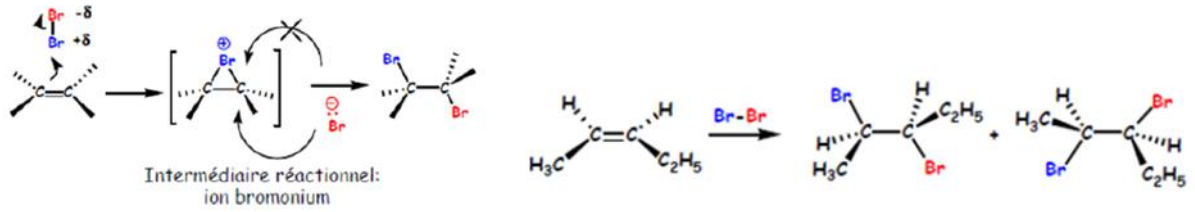
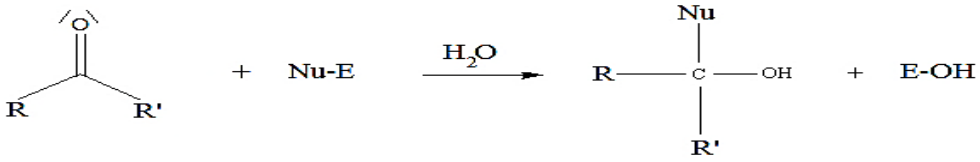


Schéma II.18.Mécanisme d'addition du dibrome sur un alcène.

2/ Addition Nucléophile

L'addition nucléophile est une réaction d'addition qui se produit sur les carbonyles, les aldéhydes et les cétones. La différence d'électronégativité entre le carbone et l'oxygène provoque la polarisation de la liaison C-O, le carbone de la liaison carbonyle qui porte une charge positive partielle (il est donc électrophile) sera la cible de molécules nucléophiles et celles-ci peuvent donc facilement se fixer sur ce carbone.

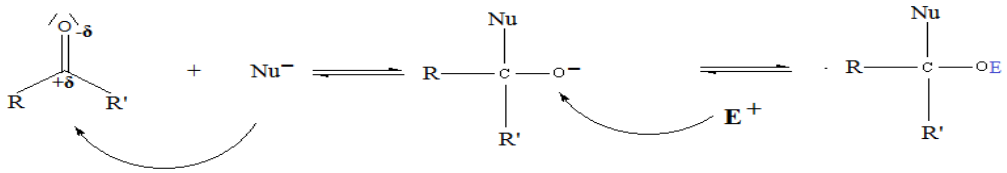


(29)

Mécanisme:

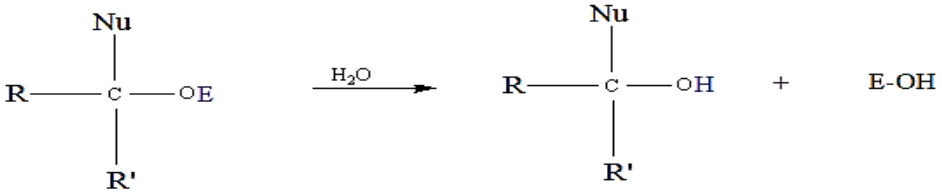
La réaction d'addition nucléophile se produit selon un mécanisme qui comporte deux étapes:

Etape 1 : La plus lente.



(30)

Etape 2 : Rapide.



(31)

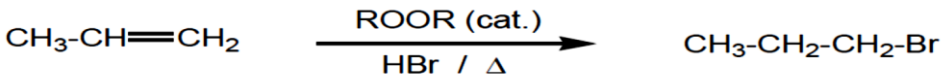
Remarque:

L'addition préalable de l'électrophile sur la fonction carbonyle peut également se produire suivie par l'attaque du nucléophile sur le carbone.

Ceci est possible lorsque l'électrophile est plus fort que son homologue dans le mécanisme 1. Il est donc possible d'avoir une addition catalysée par une base ou un acide. Il faut noter que la réaction, conserve son nom d'"addition nucléophile sur un carbonyle", quel que soit le mécanisme mis en jeu.

3/ Addition Radicalaire

En présence de peroxydes (R-O-O-R) ou d'hydro-peroxydes (R-O-O-H), les alcènes réagissent avec le bromure d'hydrogène par un mécanisme d'addition radicalaire pour former un produit appelé anti-Markonikow. Si on prend l'exemple du propène, la réaction s'écrit comme suit (Eq.22):



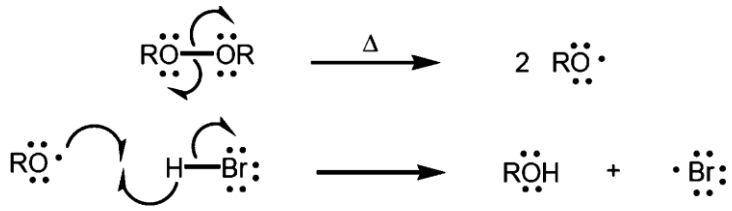
(32)

Le mécanisme comporte trois phases, dont la première (phase d'initiation) consiste en la formation du radical par l'initiateur (R-O-O-R) de la réaction qui, une fois formé, attaque le substrat et forme un nouveau radical (Phase de propagation). La réaction peut se terminer si

deux radicaux se combinent pour donner une molécule stable (phase de terminaison). Une description détaillée du mécanisme peut être présentée comme suit :

i. Phase d'initiation

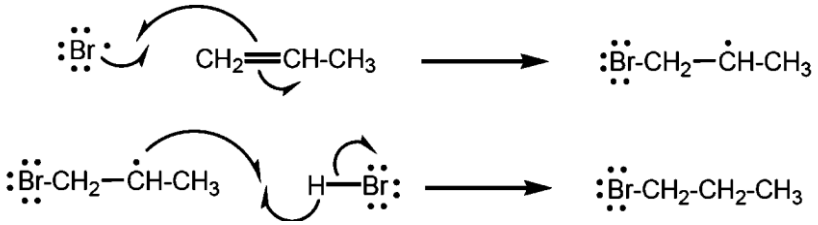
Formation du radical sous l'effet de la chaleur (Δ) qui provoque la rupture homolytique de la liaison faible oxygène-oxygène.



(33)

(34)

ii. Phase de propagation



(35)

(36)

Le radical alkoxyle arrache un atome d'hydrogène au HBr et produit un atome de brome qui va se fixer sur la liaison double pour générer un radical secondaire plus stable.

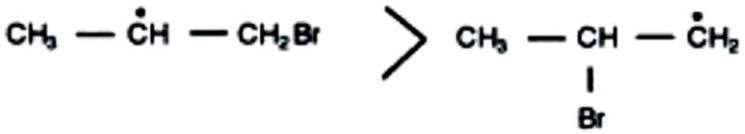


Schéma II.19. Regénération un radical plus stable

Ce radical va à son tour arracher un atome d'hydrogène à HBr pour donner le produit désiré et former à nouveau un atome de brome. Il s'agit d'une réaction en chaine où le radical (Br•) à nouveau formé, réagit sur une autre molécule d'alcène.

iii. Phase d'arrêt

Phase de terminaison de la réaction en chaine, tout couplage entre deux radicaux.



(37)

II.7.2. Réactions de substitution

1/ Substitution radicalaire

Les halogènes réagissent avec les alcanes en présence de lumière (hν), pour former les halogénoalcanes correspondants. Il s'agit d'une réaction de substitution radicalaire en chaine.

$$R\text{-}H + X_2 \xrightarrow{\text{Lumière (h}\nu\text{)}} R\text{-}X + HX \qquad \textbf{(38)}$$

Le mécanisme de cette réaction se compose de trois phases :

a. Phase d'initiation

Sous l'action de la lumière, il y une homolyse de la liaison halogène-halogène qui donne le radical X•.

$$X\text{-}X \longrightarrow 2\,X^{\bullet} \qquad \textbf{(39)}$$

b. Phase de propagation

Dans cette phase, le radical X• induit ensuite la coupure de la liaison C−H de l'alcane conduisant à la formation du radical C•, qui réagit à son tour avec une molécule d'halogène X_2 pour donner l'halogénoalcane.

Comme c'est une réaction en chaine, ce processus se poursuit jusqu'à la consommation de l'alcane.

$$R\text{-}H + X^{\bullet} \longrightarrow R^{\bullet} + H\text{-}X \qquad \textbf{(40)}$$

$$R^{\bullet} + X_2 \longrightarrow R\text{-}X + X^{\bullet} \qquad \textbf{(41)}$$

c. Phase de terminaison

$$X^{\bullet} + X^{\bullet} \longrightarrow X_2 \qquad \textbf{(42)}$$

$$R^{\bullet} + R^{\bullet} \longrightarrow R\text{-}R \qquad \textbf{(43)}$$

Exp: La chloration du méthane :

$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl \qquad \textbf{(44)}$$

$$Cl\text{-}Cl \longrightarrow 2\,Cl^{\bullet} \qquad \textbf{(45)}$$

$$CH_4 + Cl\bullet \longrightarrow CH_3\bullet + H\text{-}Cl \quad \textbf{(46)}$$

$$CH_3\bullet + Cl_2 \longrightarrow CH_3\text{-}Cl + Cl\bullet \quad \textbf{(47)}$$

$$Cl\bullet + Cl\bullet \longrightarrow Cl_2 \quad \textbf{(48)}$$

$$CH_3\bullet + CH_3\bullet \longrightarrow CH_3\text{-}CH_3 \quad \textbf{(49)}$$

2/Substitution nucléophile

La substitution nucléophile est une réaction ionique qui se produit selon l'équation générale suivante :

$$\mathbf{C^{+\delta}\text{–}Y^{-\delta} + Nu^- \rightarrow C\text{–}Nu + Y^-} \quad \textbf{(50)}$$

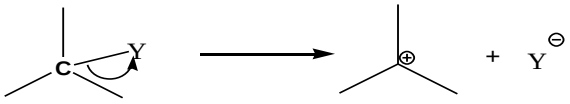
Dans cette réaction, un groupement partant appelé nucléofuge (Y) est remplacé par un autre groupement nucléophile (Nu).

Exemple : L'hydrolyse d'un halogénure d'alkyle par une base (soude)

$$\mathbf{R\text{-}X + (Na^+, OH^-) \rightarrow R\text{-}OH + (Na^+, X^-)} \quad \textbf{(51)}$$

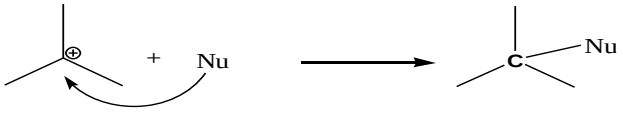
Il existe deux types de substitution nucléophile la substitution nucléophile d'ordre 1 (SN_1) et la substitution nucléophile d'ordre 2 (SN_2).
La **SN_1** s'effectue en deux étapes selon un mécanisme monomoléculaire

1er étape : formation d'un carbocation.



(52)

2éme étape : formation d'une liaison C-Nu.



(53)

Ce mécanisme est souvent favorisé par les facteurs suivants :
- Nucléophile faible : H_2O ; RCO_2^-
- Bon nucléofuge
- RX tertiaire, secondaire encombré
- Stabilité des carbones (+I)

- Solvant polaire protique

La **SN_2** est une réaction d'ordre deux dont le mécanisme se déroule en une seule étape sans la formation d'un carbocation.

$$R–X + OH^- \rightarrow \underset{\text{Étape de transition}}{[HO\ldots..R\ldots\ldots X]^-} \rightarrow R–OH + X^- \qquad (54)$$

Ce mécanisme est souvent favorisé par les facteurs suivants :
-Bonn nucléophile : CN- ; OH^- ; RO^-…
-Bon nucléofuge
- RX primaire, secondaire non-encombré
-Solvants polaire aprotique (Acétone, diméthylsulfoxyde (DMSO), …)

3/Substitution électrophile

Bien que les composés aromatiques soient des composés insaturés, ils donnent difficilement des réactions d'addition (les arènes sont moins réactives que les alcènes). Par contre, les réactions de substitution y sont plus faciles.

La substitution électrophile aromatique se produit selon l'équation générale ci-après :

$$Ar + EA \rightarrow Ar\text{-}E + HA \qquad (55)$$

Le groupement **E** est le substituant du H dans le cycle benzénique

Mécanisme : le mécanisme se déroule en 2 étapes principales, il se résume comme suit (Figure II.):

- Formation d'un complexe sigma entre le **E** et le cycle benzénique
- Elimination du **H** (substitué), qui restore l'aromaticité du cycle

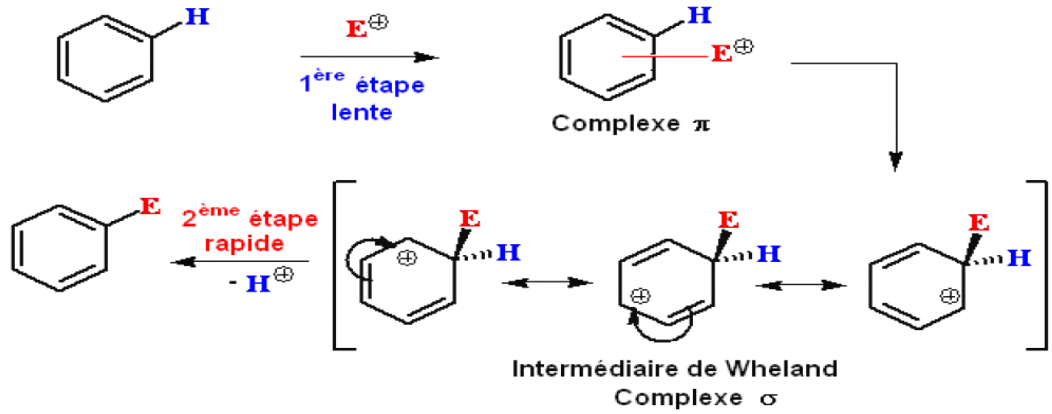


Schéma II.20. Mécanisme réactionnel d'une réaction de substitution électrophile aromatique

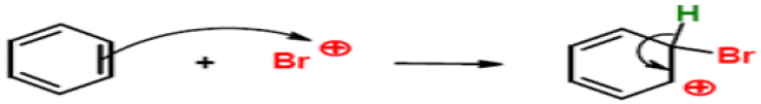
Exemple : Réaction d'halogénation du benzène

$$C_6H_6 + Br_2 \rightarrow C_6H_5\text{-}Br + HBr \qquad (56)$$

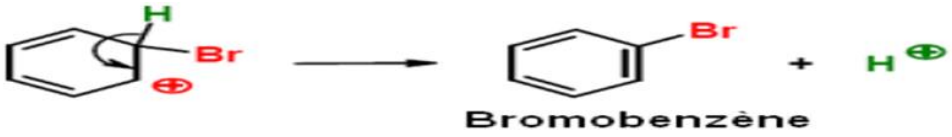
- ***Mécanisme*** **:**



(57)



(58)



(59)

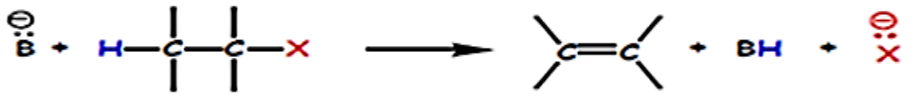


(60)

La substitution électrophile sera abordée de façon plus exhaustive dans le chapitre III.

II.7.3. Réactions d'élimination

Les réactions d'élimination comportent la perte par une molécule de deux atomes, ou groupes d'atomes, portés par deux carbones adjacents.
Une réaction d'élimination est une transformation au cours de laquelle un alcane substitué (halogéno-alcane, alcool...) est transformé en alcène.
Exemple : Une réaction d'élimination sur un halogénoalcane



(61)

Il existe deux catégories de réactions d'élimination :La E1 et la E2

1) Réaction d'élimination d'ordre1 (E1)

Le mécanisme de la réaction d'ordre 1 suit deux étapes avec la formation du carbocation.

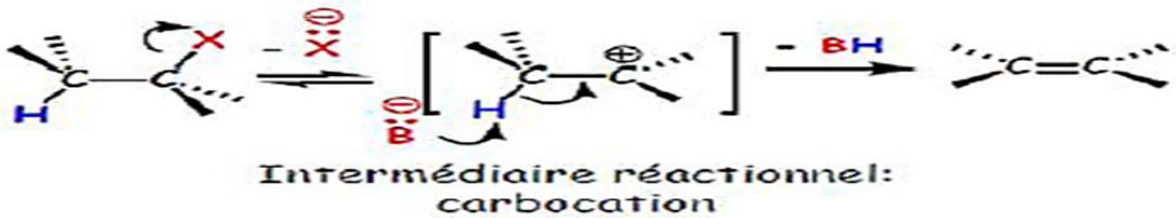


Schéma II.21. Mécanisme d'une E1

Paramètres influençant la réaction :

- Base faible : H_2O ; RCO_2^-….
- Carbocation stable (RX tertiaire, secondaire)
- Solvant polaires portiques : H_2O, ROH

2) Réaction d'élimination d'ordre2(E2)

Le mécanisme de la réaction d'ordre 2 suit une seule étape au cours de laquelle la formation de la double liaison $C = C$ et la rupture des liaisons $C - H$ et $C - X$ s'effectuent simultanément.

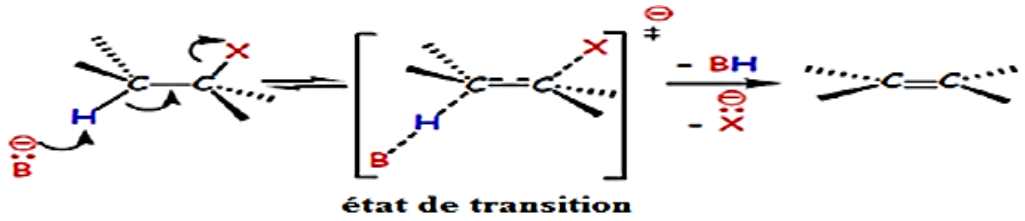


Schéma II.21. Mécanisme d'une E2

Paramètres influençant la réaction :

- Base faible : OH^- ; RO^- ; NH_2^-…
- Bon nucléofuge
- Encombrement stérique (RX tertiaire, secondaire)
- Solvant polaires aprotiques : DMF, DMSO

Règle de Zaitsev :

Elle stipule que lors d'une réaction d'élimination, l'alcène le plus stable est le produit majoritaire. La double liaison est nécessairement créée à partir de l'atome de carbone porteur du groupement éliminé. Le carbone en alpha qui a le plus de chance de « gagner » la double liaison et de s'hybrider sp2 est celui qui est le plus substitué, et donc le moins hydrogéné.

Remarque :

Les réactions d'élimination et de substitution nucléophile sont des réactions compétitives. Ceci est dû aux conditions opératoires analogues. Afin de favoriser l'élimination, il est souvent indiqué de travailler à des températures élevées.

CHAPITRE III : CHIMIE DES COMPOSES AROMATIQUES

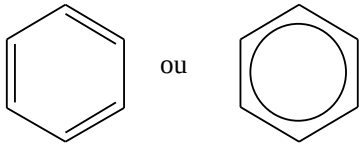
III.1.LE CARACTERE AROMATIQUE

Pour qu'une molécule soit qualifiée d'aromatique elle doit répondre à certains critères :

- Molécule cyclique
- Présence d'électrons délocalisables
- Satisfaire la règle de Hückel : 4n+2 électrons délocalisables où **n** est un nombre entier.

Une énergie dite de résonnance ou de délocalisation permet de stabiliser un système aromatique.

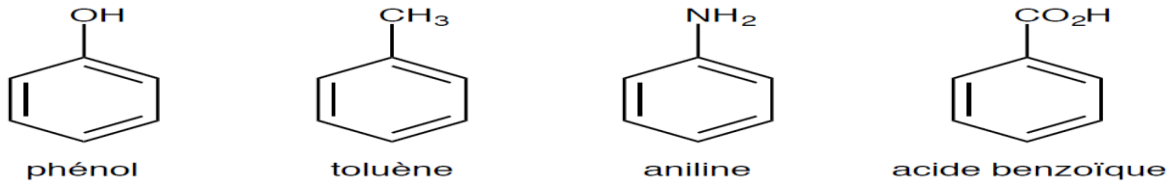
La molécule aromatique la plus connue est le benzène (C_6H_6). Il s'agit d'une molécule cyclique à six sommets (hexagonale), présentant six électrons délocalisables (n=1).



Shéma III.1. Le benzène

III.2.NOMENCLATURE

Pour les composés, monosubstitués la nomenclature selon l'IUPAC est utilisée où, le mot benzène est souvent précédé d'un préfixe décrivant le nom du groupement substituant. Des noms courants ou triviaux sont aussi souvent employés, tel que décrit sur le schéma III.2.



Hydroxybenzène Méthylbenzène Aminobenzène Carboxybenzène

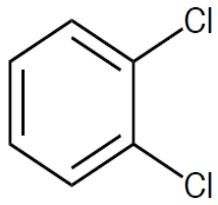
Schéma III.2. Dérivés de benzène

Lorsque le groupement benzénique est lui-même considéré comme substituant, on lui attribue le nom **phényl**. Le mot **benzyl** est également utilisé pour le groupement (C_6H_6-CH-).

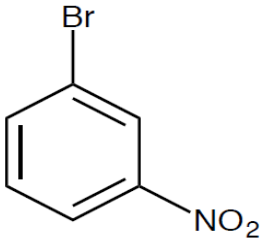
Dans le cas du benzène bi-substitué, il existe des préfixes spécifiques décrivant la position d'un substituant par rapport à l'autre. On distingue principalement trois préfixes :

- ✓ ***Ortho*** : pour les positions (1,2)
- ✓ ***Méta*** : pour les positions (1,3)
- ✓ ***Para*** : pour les positions (1,4)

Exemples :



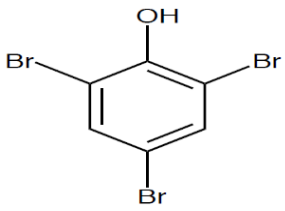
1,2-dichlorobenzène
ou *ortho*-dichlorobenzène



Méta-bromonitrobenzène

Pour le benzène poly-substitué, les substituants sont indiqués par ordre alphabétique, précédés d'un numéro relatif à leur position sur le cycle.

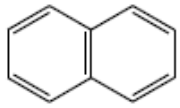
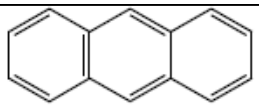
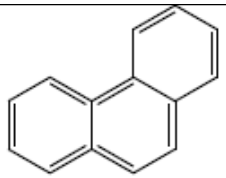
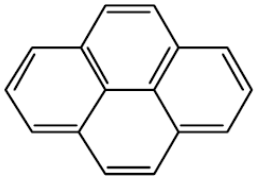
Exemple :



1-Hydroxy, 2,4,6-tribromobenzène

Les molécules polycycliques portent quant à elles des noms spécifiques comme indiqué sur le tableau III.1:

Tableau III.1: Nomenclature de quelques molécules benzéniques polycycliques.

Structure	Nomenclature
	Naphtalène
	Anthracène
	Phénanthrène
	Pyrène

III.3.STRUCTURE ET STABILITE DU BENZENE

La molécule de benzène est une molécule cyclique sous forme d'un hexagone régulier. C'est une molécule plane, dont les centres des noyaux des douze atomes se trouvent dans un même plan.

Les longueurs des liaisons carbone-carbone et carbone- hydrogène mesurent respectivement, 140 pm et 105 pm. Tous les angles de liaison sont égaux à 120°.

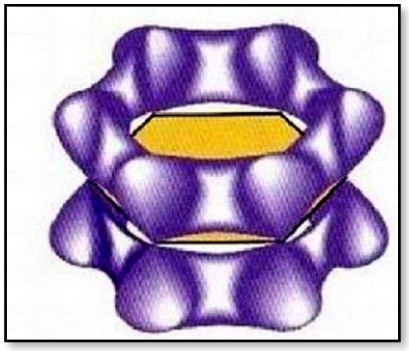


Figure III.1. Représentation schématique des orbitales p dans la molécule de benzène.

Le benzène est un liquide incolore avec une odeur assez forte caractéristique. Sa densité par rapport à l'eau est de 0.9. Ses températures de fusion et d'ébullition sont respectivement égales à 5°C et 80°C.

Le benzène n'est pas miscible à l'eau mais il est miscible aux solvants organiques.

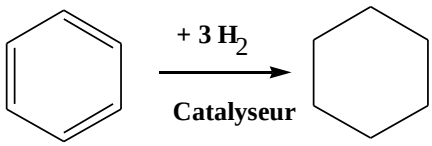
III.4.REACTIVITE DES COMPOSES AROMATIQUES

La délocalisation des électrons dans la molécule de benzène sont responsable de sa grande réactivité. Les molécules aromatiques sont très réactives et peuvent donc réagir très facilement en présence d'électrophiles.

III.4.1.Réactions d'addition

III.4.1.1. Hydrogénation catalytique du benzène

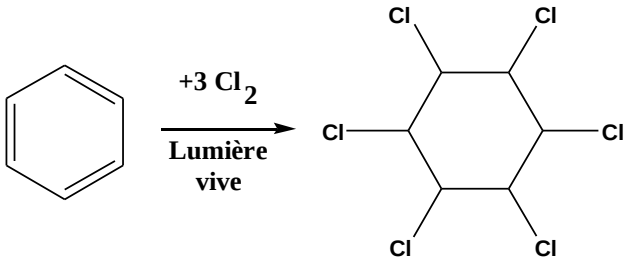
La réaction d'hydrogénation sur une molécule de benzène conduit à la formation du cyclohexane, par fixation de trois molécules d'hydrogène contenu dans un courant gazeux riche en hydrogène. Un catalyseur d'hydrogénation est indispensable pour ce type de réaction.



(1)

III.4.1.2.Hexachloration du benzène

La réaction du benzène avec du dichlore gazeux en présence de lumière, conduit à la formation du 1,2,3,4,5,6-hexachlorobenzène.

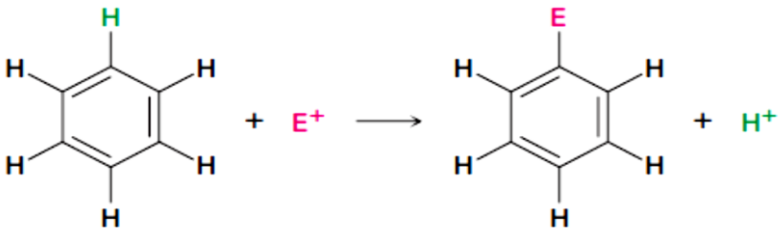


Benzène **1.2.3.4.5.6-hexachlorocyclohexane**

(2)

III.4.2.Substitution électrophile

La substitution électrophile aromatique est une réaction dans laquelle un atome d'hydrogène est remplacé par un autre atome ou groupe d'atomes électrophile.



(3)

Le cycle benzénique riche en électrons est très attiré par la présence d'une substance électrophiles déficitaire en électrons. Cette dernière se lie avec un des atomes de carbone du cycle et conduit à la formation d'un intermédiaire appelé ion arénium de charge positive qui nécessite une importante quantité d'énergie (Figure III.2).

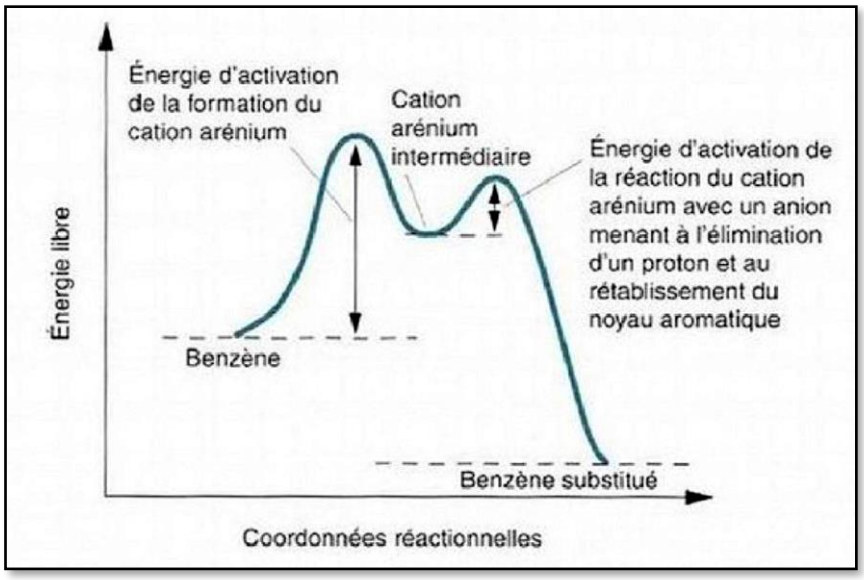


Figure III.2. Diagramme énergétique des réactions des réactions de substitution électrophile aromatique.

Cet ion arénium qui a fait perdre son aromaticité au cycle benzénique, est donc très instable. Il va donc chercher à restituer sa stabilité par la perte d'un atome d'hydrogène et rétablir ainsi l'aromaticité du cycle.

Les réactions de substitution électrophile comptent les réactions de:

- Halogénation
- Nitration
- Sulfonation
- Alkylation
- Acylation

III.4.2.1. Halogénation

$$C_6H_5 + X_2 \rightarrow C_6H_5X + HX \text{ (base de Lewis)} \quad (4)$$

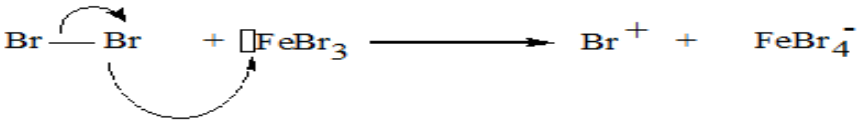
C'est la base de Lewis qui provoque la formation de X^+ et favorise donc la substitution du H^+ par X^+.

Le chlore, le brome et l'iode peuvent réagir avec le cycle benzénique par des mécanismes de substitution électrophile, cependant le fluor est rès réactif et ne permet pas d'obtenir des rendements important en benzène mono-fluoré.

Avec le chlore et le brome, la réaction est catalysée par le **$FeCl_3$** et le **$FeBr_3$**, respectivement.

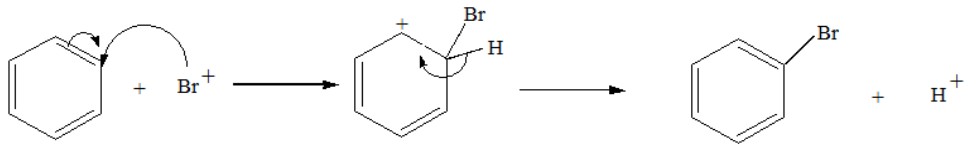
Exemple : Réaction de bromation du benzène

Etape 1 : Formation de l'entité électrophile



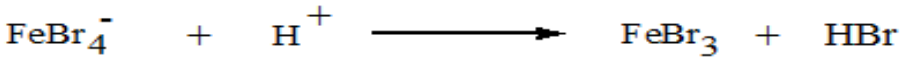
(5)

Etape 2 : Formation de l'ion arénium



(6)

Etape 3 : Régénération du catalyseur

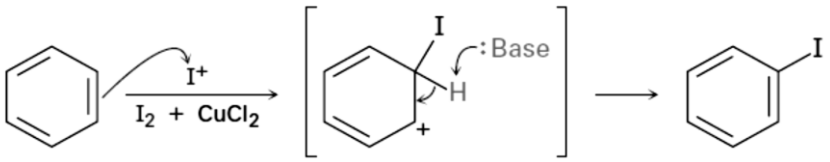


(7)

La substitution avec l'iode, qui au contraire du fluor est peu réactif, il est nécessaire d'utiliser des substances oxydantes tel que le peroxyde d'hydrogène (**H_2O_2**) ou un sel de cuivre tel que le **$CuCl_2$**, comme catalyseurs. Ces molécules vont permettre de former le I^+ par oxydation de la molécule du di-iode **I_2** et accélérer ainsi la réaction.



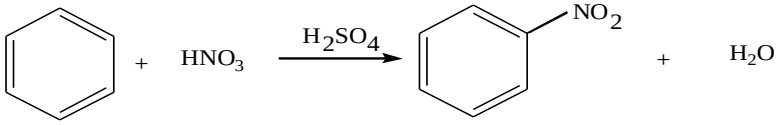
(8)



(9)

III.4.2.2.Nitration

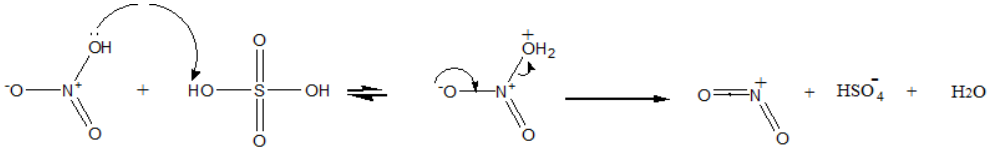
La réaction de l'acide nitrique concentré avec le benzène en présence de l'acide sulfurique, conduit à la formation du nitrobenzène. L'équation générale de la nitration s'écrit comme suit:



(10)

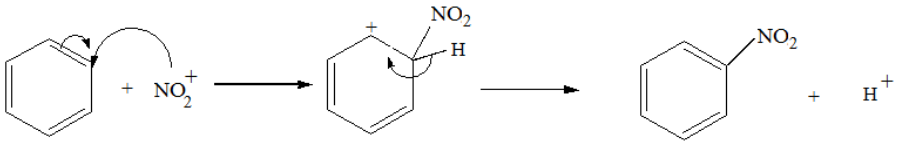
Mécanisme :

Etape 1 : Formation de l'ion nitronium



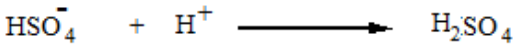
(11)

Etape 2 : Formation de l'ion arénium



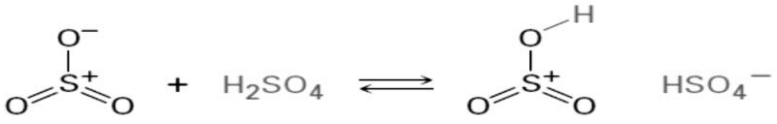
(12)

Etape 3 : Régénération du catalyseur

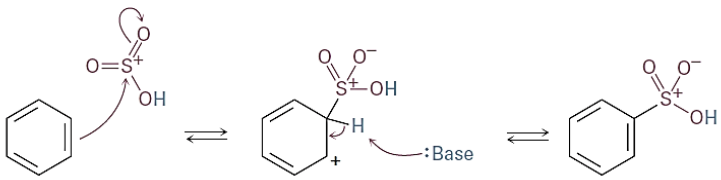


(13)

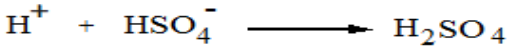
III.4.2.3.Sulfonation



(14)



(15)



(16)

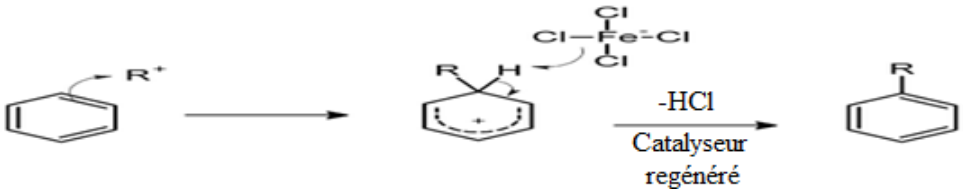
III.4.2.4.Alkylation de Fridel-Craft

L'alkylation des composés aromatiques se produit par une réaction de substitution électrophile entre un halogénure d'alkyle (**R-X**) et le benzène. L'électrophile dans ce type de réaction est un carbocation. L'association de **R-X** avec une base de Lewis (**$AlCl_3$**, **$FeCl_3$,** **$FeBr_3$**,…) va favoriser sa dissociation et faciliter ainsi la formation du carbocation (R^+).



(17)

Le carbocation formé va être attaqué par une liaison du cycle benzénique et se fixe sur l'un des carbones du cycle. La base $FeCl_4^-$ fixera un hydrogène et permet non seulement de rétablir l'aromaticité du cycle mais aussi la régénération du catalyseur.



(18)

III.4.2.5.Acylation

La réaction d'acylation se déroule selon le même mécanisme que l'alkylation. La seule différence réside dans la nature du réactif et du composé obtenus (Ester).

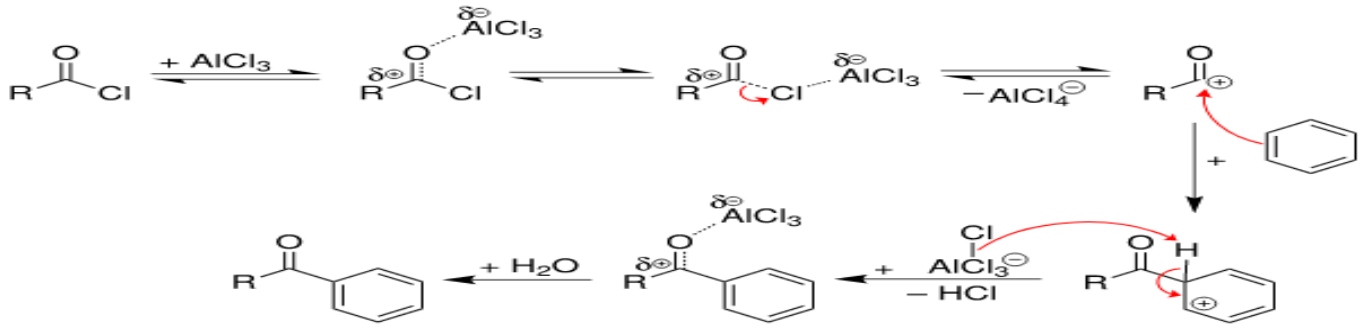


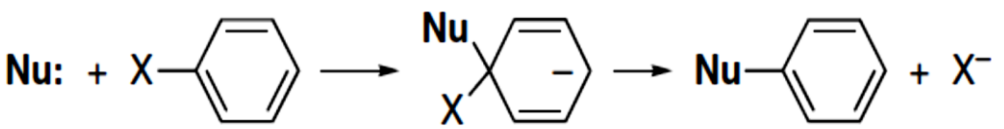
Schéma III.3. Acylation du benzène

III.4.3.Substituion nucléophile aromatique

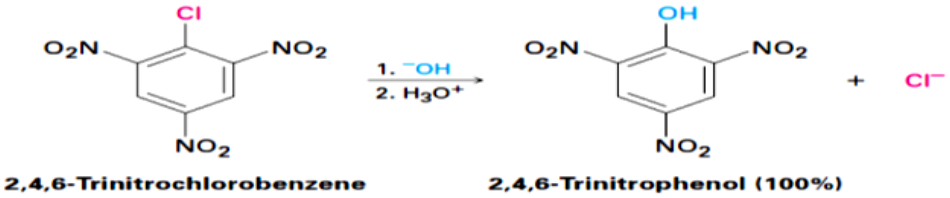
La substitution nucléophile aromatique (SNAr) diffère de la substitution nucléophile sur les composés saturés.

On distingue deux types de mécanismes de SNAr :

1) Addition-élimination : Ce type de mécanisme est favorisé par la présence de substituants électro-attracteurs en plus du nulcéofuge.



(19)



(20)

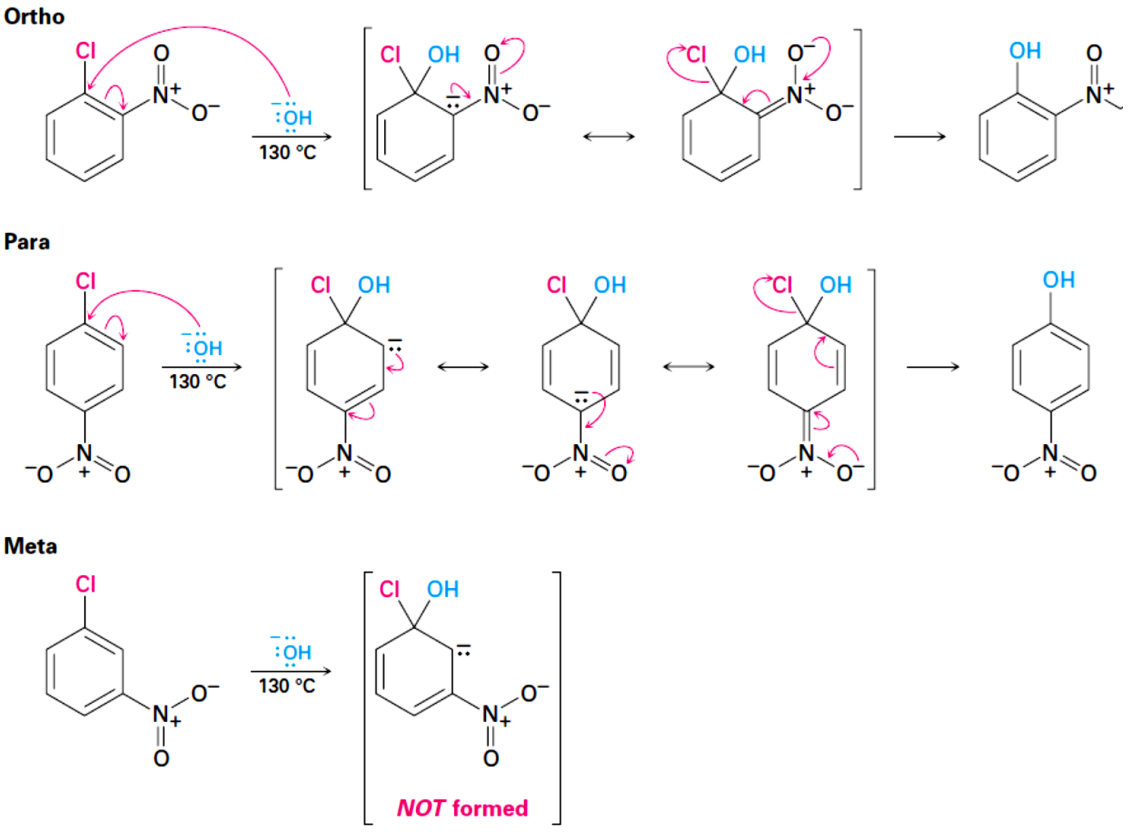
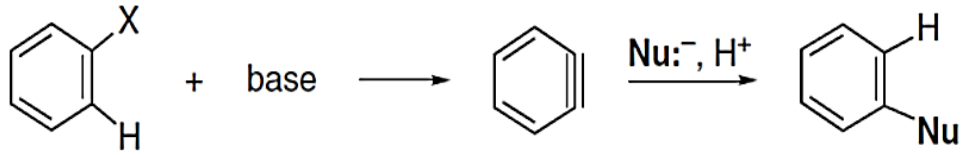


Schéma III.4.Mécanisme de nitration du chlorobenzène.

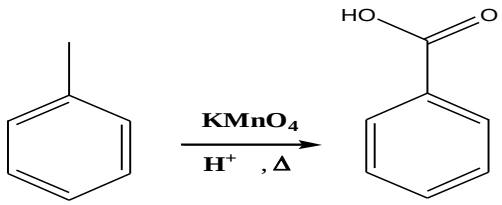
2) Elimination-addition : Ce type de mécanisme est caractérisé par la formation d'un intermédiaire particulier appelé déhydrobenzène



(21)

III.4.4.Oxydation

Les groupements alkyles portés par le benzène, comme par exemple le cas pour le méthyl benzène, sont oxydés en acide carboxylique par un chauffage en présence de permanganates de potassium.



(22)

III.4.5.Effet des substituants sur la substitution

Lorsque le composé de départ comporte déjà un substituant, trois isomères peuvent être théoriquement obtenus : l'isomère ortho, para et méta. Cependant, sur le plan pratique cela dépend de la nature du substituant présent sur la molécule.

Les groupements donneurs d'électrons, appelé activateurs du cycle sont des groupements ortho-para directeurs. C'est le cas du phénol, par exemple.

Les groupements attracteurs d'électrons, qui eux au contraire sont désactivateurs du cycle, favorisent la formation de l'isomère méta. Ils sont méta directeurs.

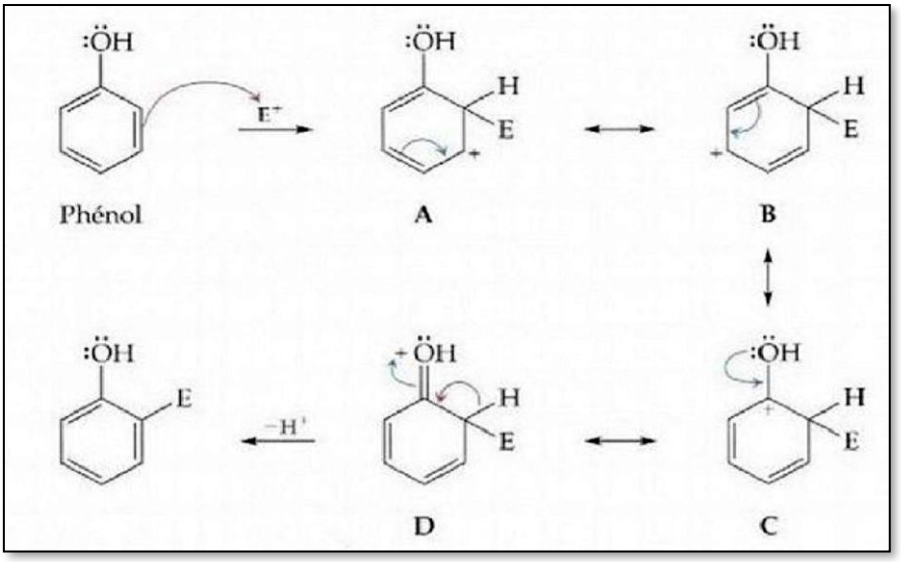


Schéma III.5. Formes limites dans le cas d'un groupement électro-donneur

Tableau III.2 : Effet des substituants sur une substitution électrophile aromatique.

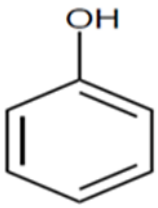
Groupements ortho-para directeurs			Groupements méta directeurs		
Activateurs puissants	$-NH_2$	Amino	**Désactivateurs puissants**	$-NO_2$	Nitro
	-OH	Hydroxyle		$-^{+}NR_3$	Ammonium
Activateurs modérés	$-NHCOCH_3$	Acétamido		$-CX_3$	Trihalométhyle
	$-OCOCH_3$	Acétoxy	**Désactivateurs modérés**	-CN	Cyano ou nitrile
	-OR	Alcoxy		$-SO_3H$	Acide sulfonique
				-CHO	Aldéhyde
Activateurs Faibles	-CH3	Méthyle		-COR	Cétone
	-C6H5	Phényle		-COOH	Carboxyle

III.5. ETUDE DU PHENOL

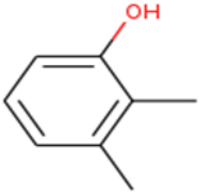
III.5.1Généralités

C'est la substitution d'un hydrogène d'un carbone par un groupement OH dans un benzène

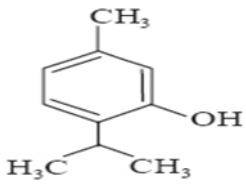
Le nom de l'hydrocarbure + préfixe hydroxy + benzène



Hydroxybenzène



2,3-diméthyle-phénol



2- isopropyl, 5- methyl,
1- hydroxybenzène

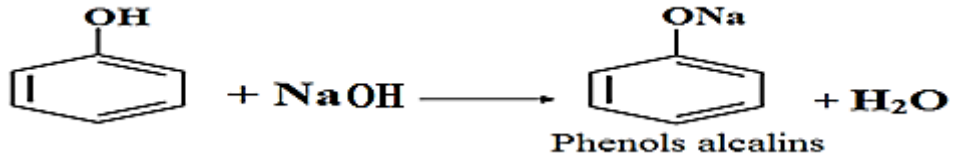
Etat naturel

- **Source végétale** : essences des plantes (huiles essentielles)
- **Source animales** : avec certaines molécules biologique : tyrosine, tyramine, stéroïdes.

III.5.2.Préparation

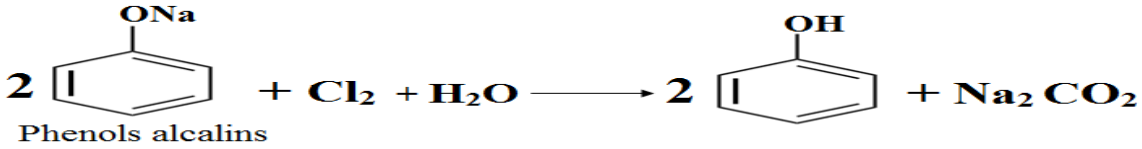
- **Par extraction** : certaine phénols sont extraits à partir de matières végétales en milieux basique (extraction alcaline)

➢ Phénols alcalins solubles dans l'eau



(23)

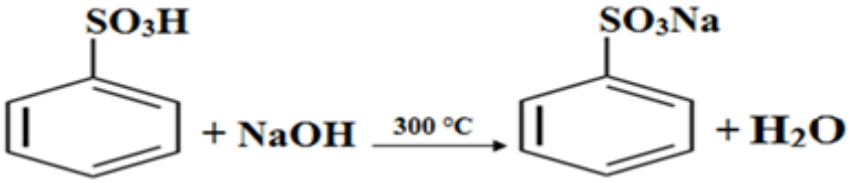
Traitement acide



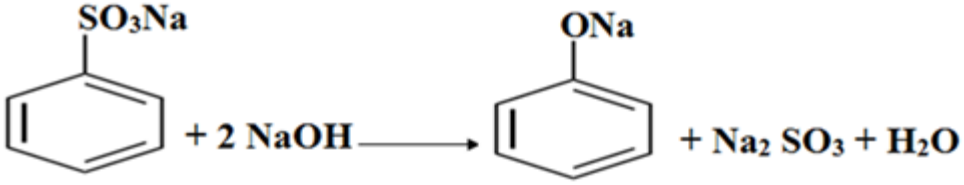
(24)

- **Par synthèse**

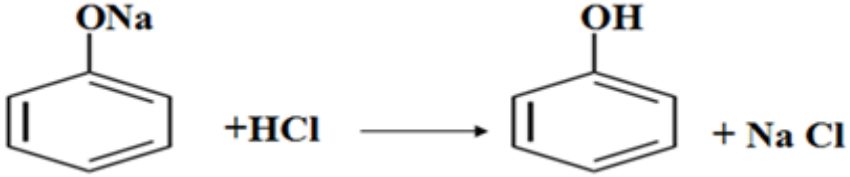
1) Fusion des acides sulfonique : acide sulfonique est chauffée avec la soude NaOH



(25)

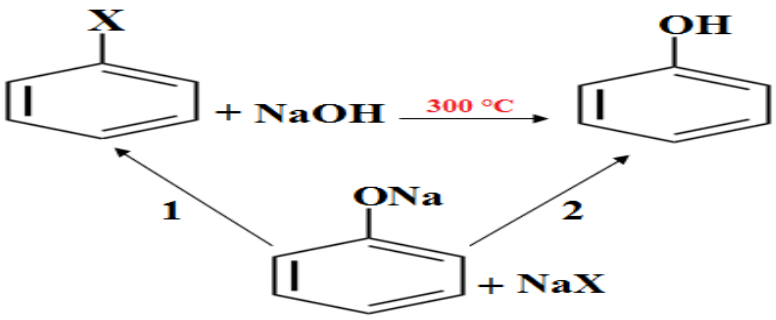


(26)



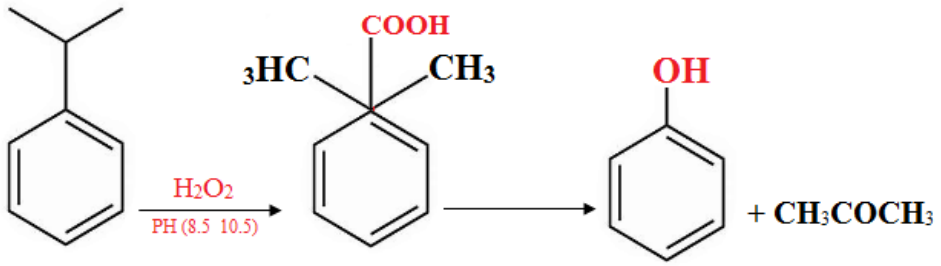
(27)

2) Hydrolyse d'alcaline des halogénure d'alkyle :



(28)

3) A partir du cuméne (isopropyl benzène) :



(29)

III.5.3.Propriétés physique

- Oxydant.
- Forme cristallisée.
- Point de fusion et d'ébullition sont très élevées.
- Faiblement solubles dans l'eau.
- Plus polaire que les alcools.

III.5.4Réactivité chimique

- Groupement fonctionnel OH supporte par le noyau aromatique.
- Plus acide que les alcools.
- C-OH est plus difficile (conjugaison de liaison Ⅱ) la même orientation que les orbitales SP^2 du noyau.

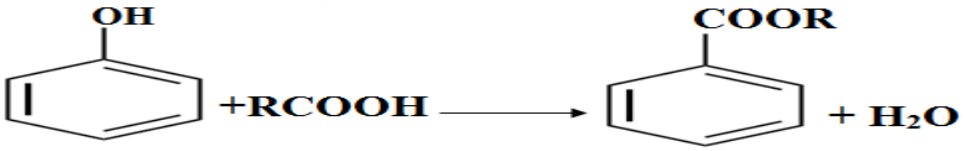
1) Dus à l'hydrogène :

- Formation de phénolates alcalins hydrosolubles

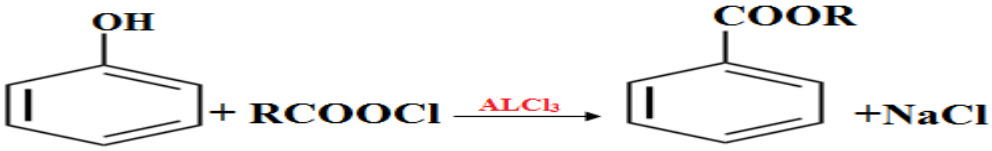
- **Estérification :**



(30)



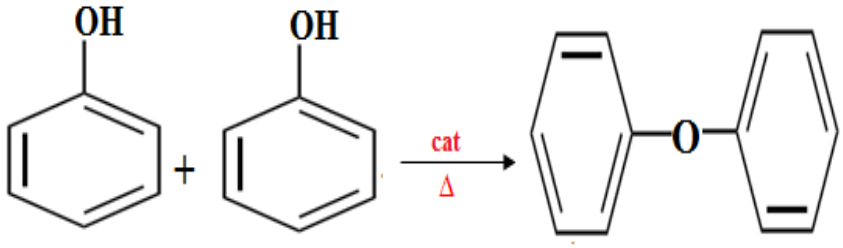
(31)



(32)

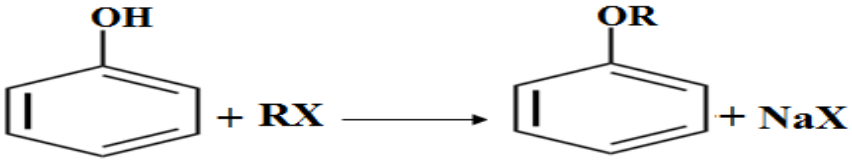
- **Ethérification** :

a) déshydratation de deux phénols



(33)

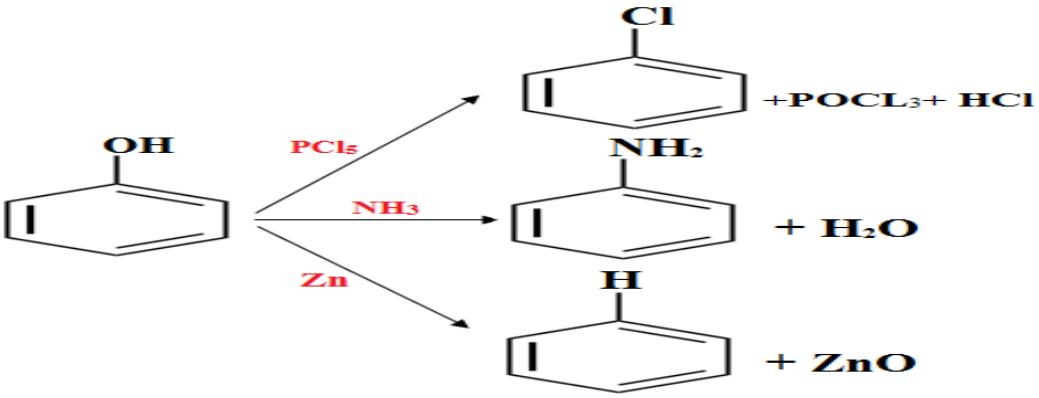
b) substitution nucléophiles des halogénures d'alkyles :



(34)

2) Dus au OH :

Le remplacement du OH est possible mais difficile



(33)

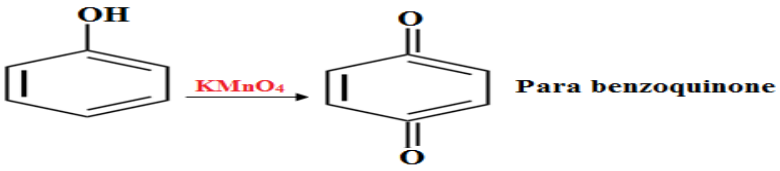
(34)

(35)

La Réduction des phénols par chauffage avec de poudre de zinc mène au benzène.

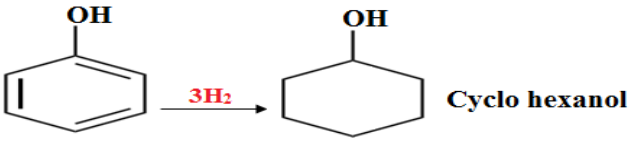
3) Propriétés de réactivités au noyau benzénique :

a) Oxydation



(36)

b) Hydrogénation catalytique :

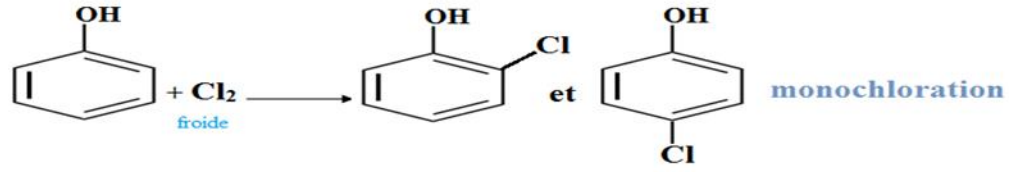


(37)

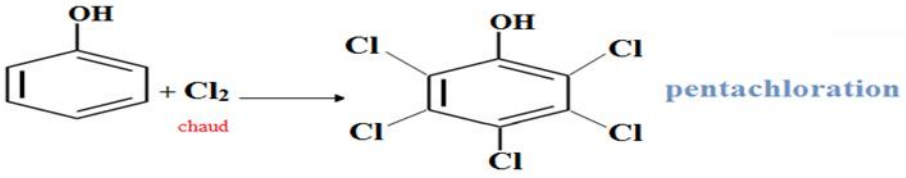
c) Substitution électrophile :

Le OH a un effet donneur sur le noyau

✓ **Halogénation**

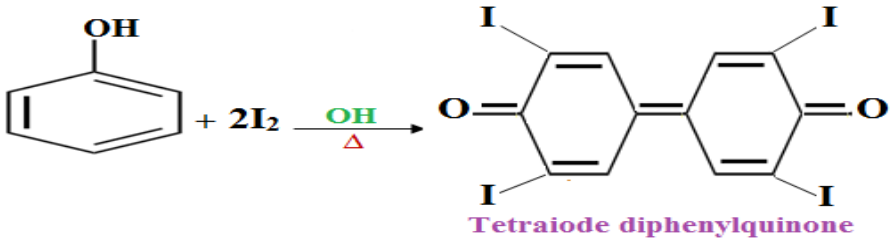


(38)



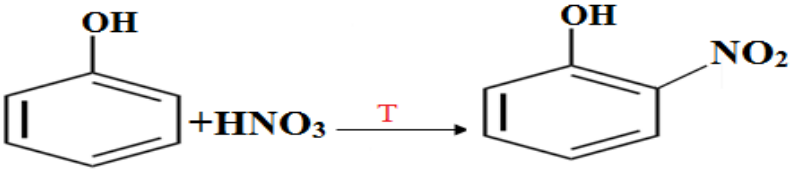
(39)

- **Avec l'iode**



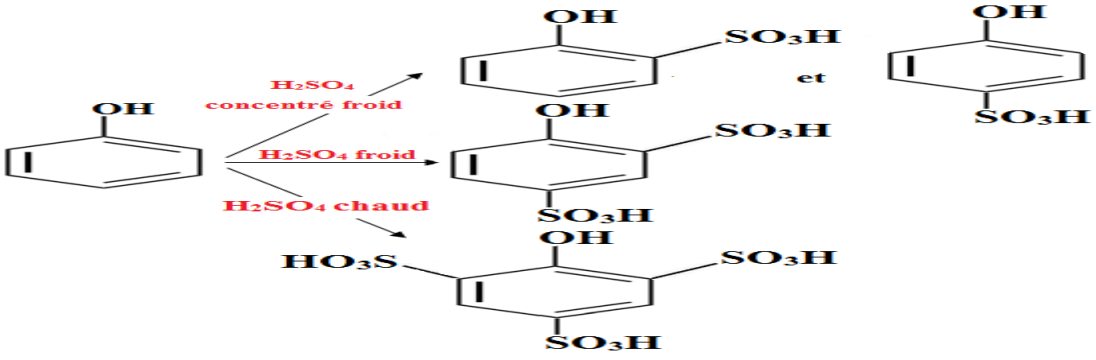
(40)

- **Nitration :**



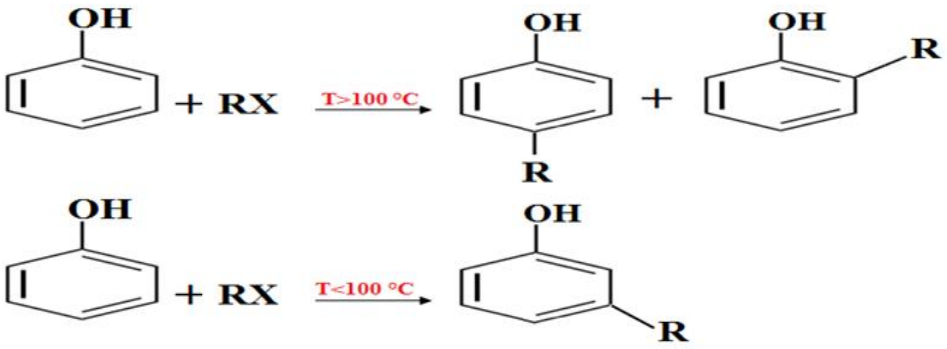
(41)

- **Sulfonation :**

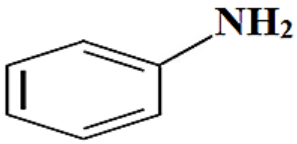


(42)

✓ **Alkylation**



III.6. ETUDE DE l'ANILINE

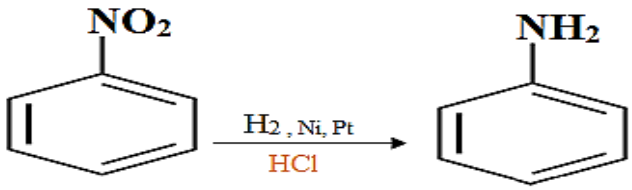


III.6.1.Définition

L'**aniline**, connue également sous les noms d'aminobenzène, phénylamine ou **benzèneamine**, est un composé organique aromatique de formule chimique C_6H_5-NH_2. C'est une amine primaire aromatique dérivée du benzène, toxique pour l'homme et l'environnement. Parmi ses dérivés, on compte les chloroanilines, dichloroanilines, trichloroanilines.

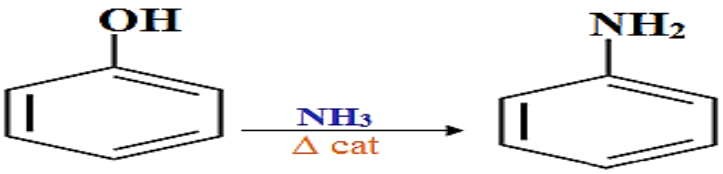
III.6.2.Préparation

➢ La méthode la plus utilisé est la **réduction du nitrobenzène** par H_2 en présence de Ni, Pt en milieu acide



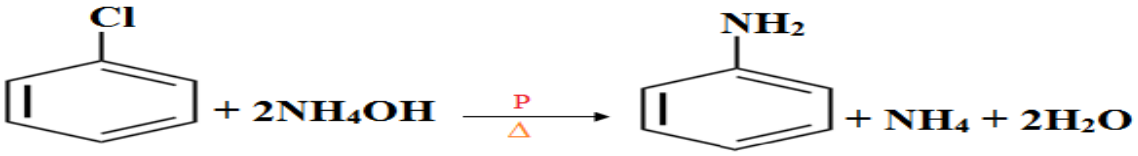
(45)

➢ **Amination du phénol**



(46)

➢ **Amination du chlorobenzène** :



(47)

III.6.3.Propriétés physiques

- Liquide incolore sensible à la lumière.
- Peu soluble dans l'eau.
- Miscible aux solvants organiques.

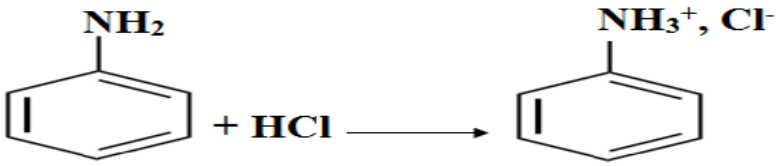
III.6.2.Structure et réactivité

Comme pour les phénols le doublet de l'azote peut prendre la même orientation que les orbitales « p » des carbones du noyau aromatique avec mise on commun des orbitales.

Propriétés chimique :

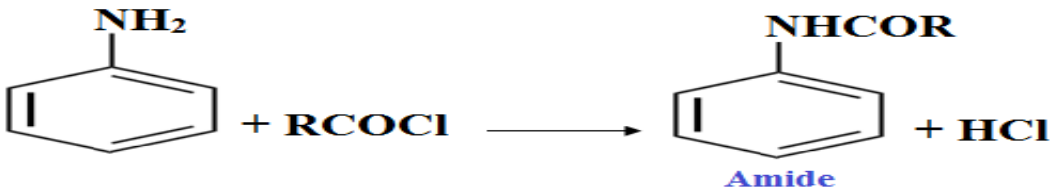
➢ **Dues au NH_2**

1) ***Salification*** : transformation l'aniline en sels soluble dans l'eau.



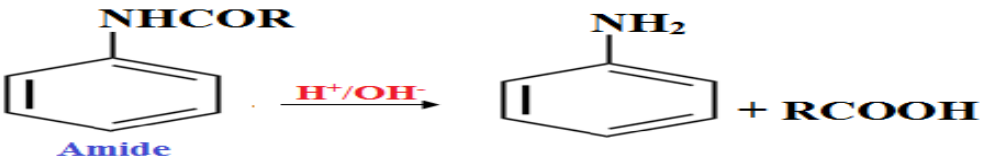
(48)

2) ***Acylation :***



(49)

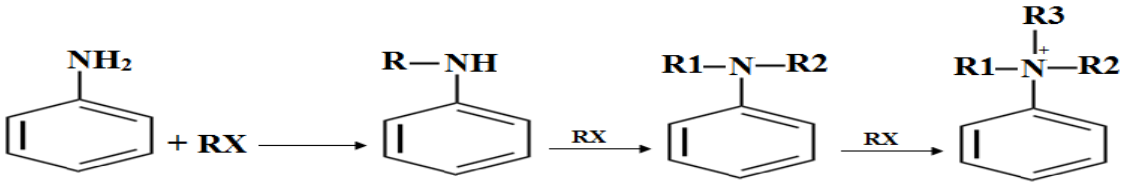
L'hydrolyse à chaud des amides permet de régénère l'amine



(50)

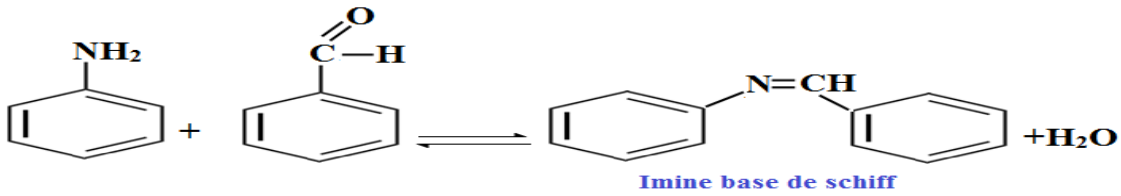
*3) **Alkylation :***

Les halogénures d'alkyles conduisent à amine secondaire puis amine tertiaire puis ammonium quaternaires.



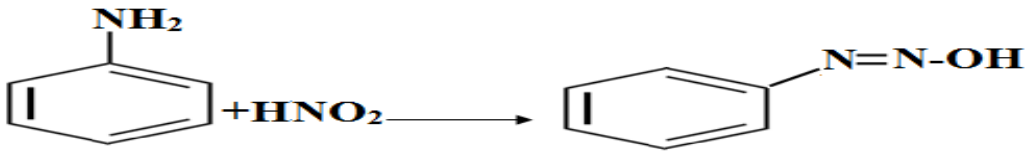
(51)

*4) **Condensation avec les aldéhydes** :*



(52)

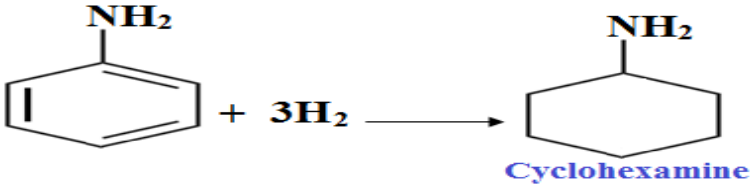
Diazotation : réaction avec HNO_2 à 0°C.



(53)

➢ **Dues au noyau**

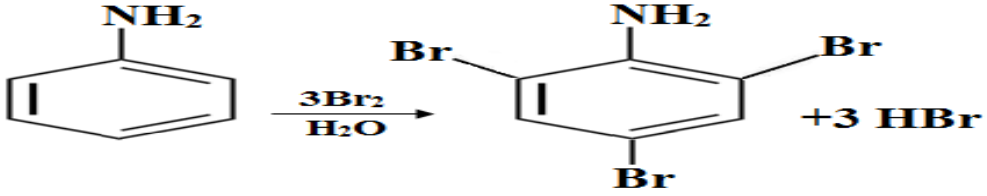
*1) **Hydrogénation***



(54)

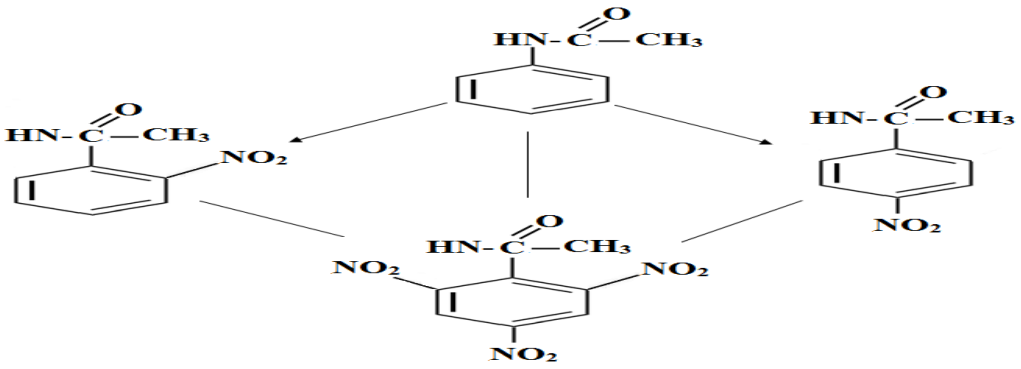
*2) **Substitution électrophile***

❖ *Halogénation*

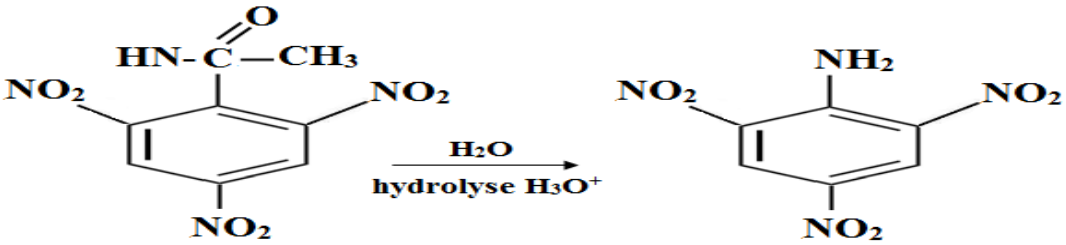


(55)

❖ *Nitration*

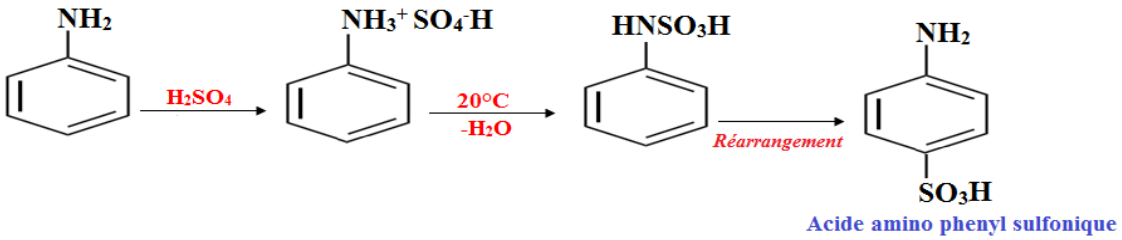


(56)



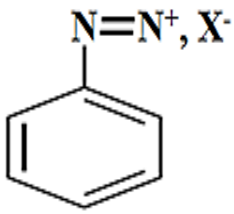
(57)

❖ *Sulfonation :*



(58)

III.7. ETUDE DE DIAZOÏQUE

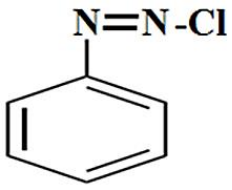


III.7.1.Définition :

Ce sont des composés porté d'un groupement fonctionnelle diazote insaturé directement fixé à un noyau aromatique d'un part et à un X de nature anion d'autre part.

III.7.2.Nomenclature :

1) Nature de liaison
2) Nature du carbone porteur
3) Suffixe diazonium



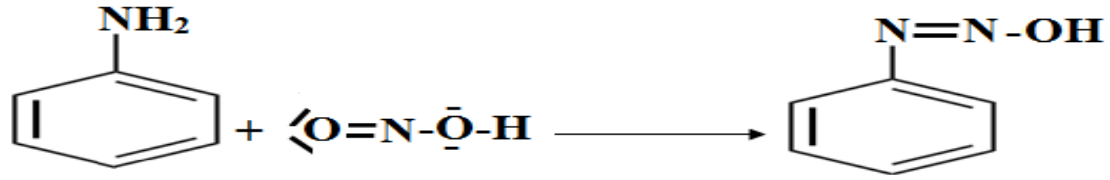
Chlorobenzéne de diazoium

On utilise aussi le suffixe benzéne diazo + subst anionique

- **$C_6H_5\ N_2^+\ OH^-$ benzène diazo hydroxyde.**
- **$C_6H_5\ N_2^+\ CN^-$ benzéne diazo cyanume.**

III.7.2.Preparation

1) ***Diazotation d'aniline :*** action d'acide nitreux sur aniline



(59)



(60)

2) ***Action des esters nitreux sur l'aniline :***

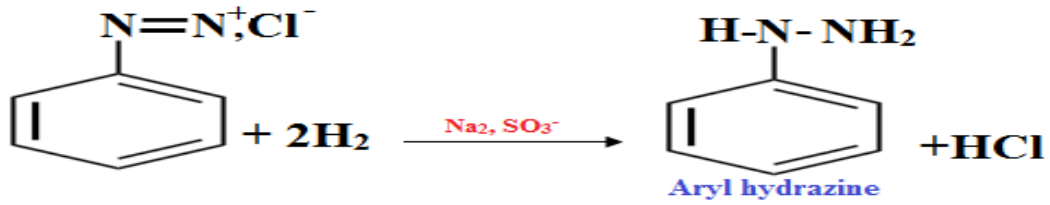


(61)

- **Réaction de départ de N_2X :**

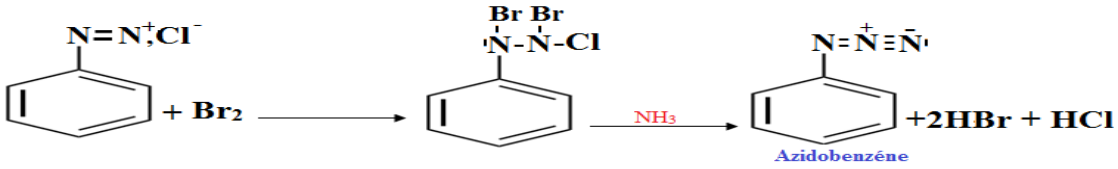
a) Addition :

❖ ***Hydrogénation :***



(62)

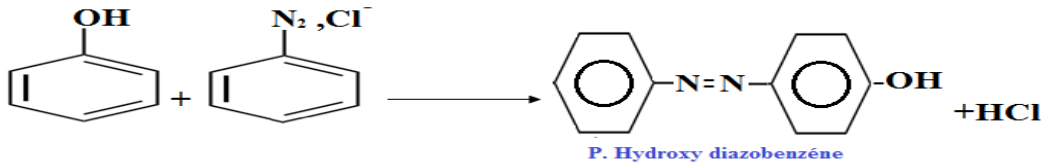
❖ ***Fixation de brome :***



(63)

b) Substitution :

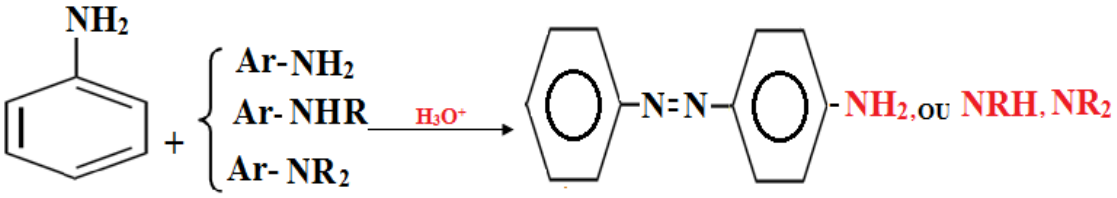
❖ ***Condensation des phénols :***



(64)

❖ ***Condensation avec les anylamine :***

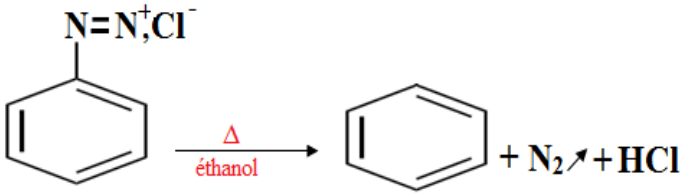
➢ En milieu acide → aminoxynoique



(65)

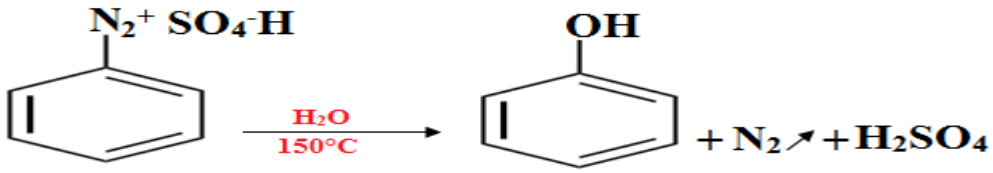
- **Réaction avec le départ de N_2X :**

1) Remplacement N_2X par H :



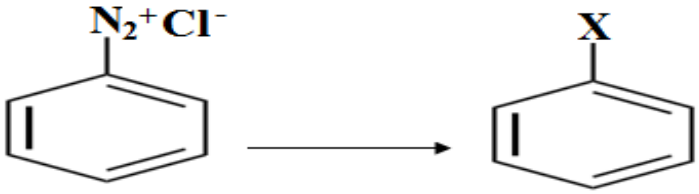
(66)

2) Remplacement $N_2^+ SO_4^-H$ par OH :



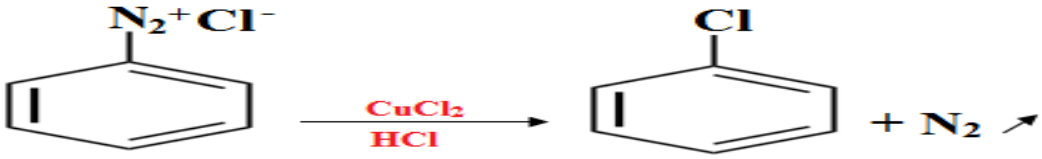
(67)

3) Remplacement N_2X par X :



(68)

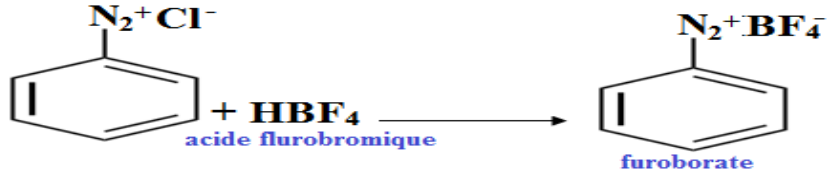
- ***Méthode de SAND Meyer***



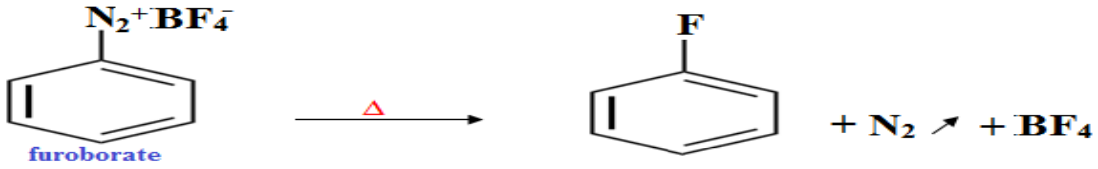
(70)

Pour l'iode on a besoin de chaleur (Δ).

- ***Méthode de schienn :***

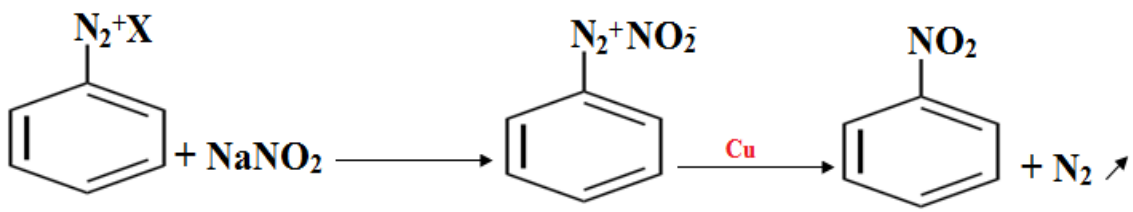


(71)



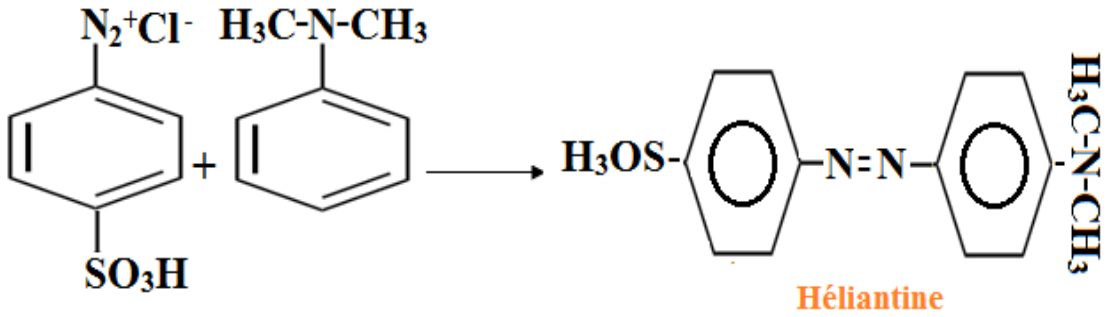
(72)

4) Remplacement N_2 par NO_2 :



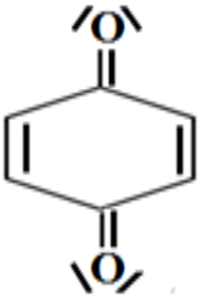
(73)

- **Utilisation :**
  - Intermédiaire de synthèse.
  - synthèse de colorant.



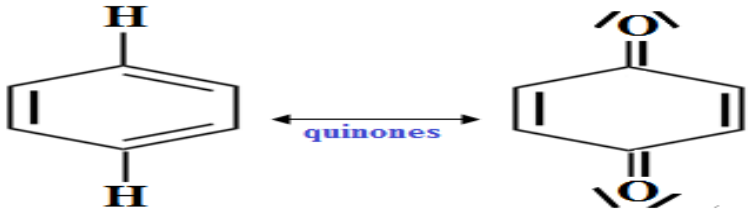
(74)

III.8. ETUDE DE QUINONES



III.8.1.Définition :

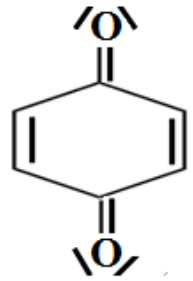
Ce sont des composés aromatiques dans lesquels deux hydrogènes du noyau ont été substitués par deux oxygènes.



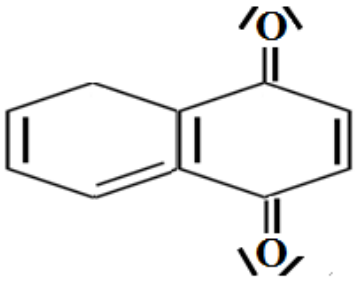
(75)

III.8.2.Nomenclature :

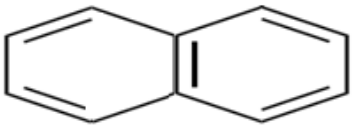
(Nom du carbone support) + (quinones)



p. benzoquinones



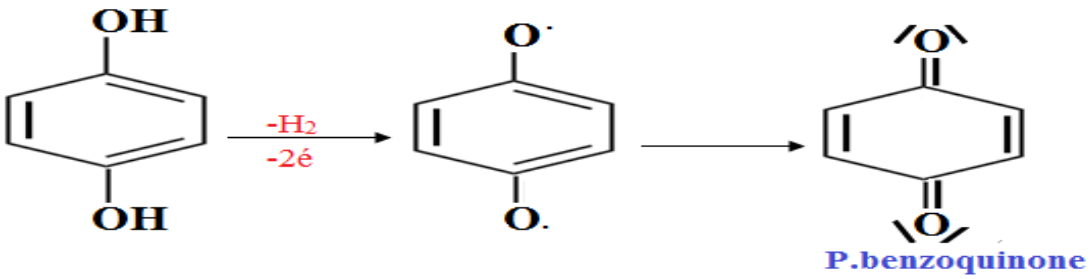
Naphtoquinone



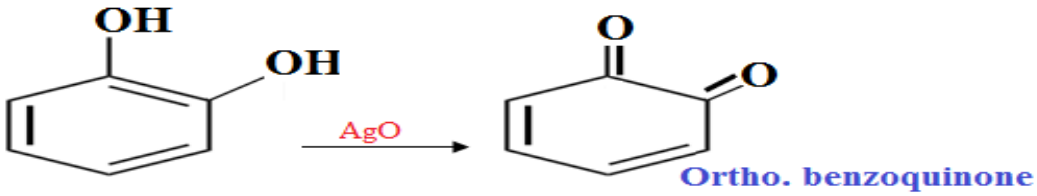
Naphtaline

III.8.3.Préparation :

❖ **L'oxydation ménagée des phénols (p-diphénols).**

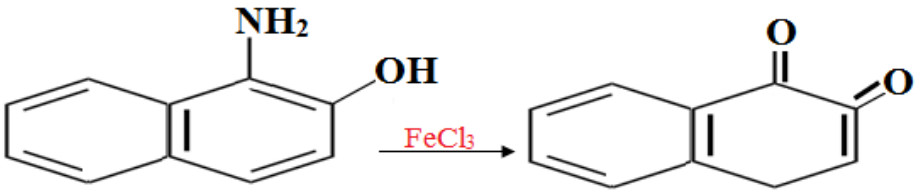


(76)

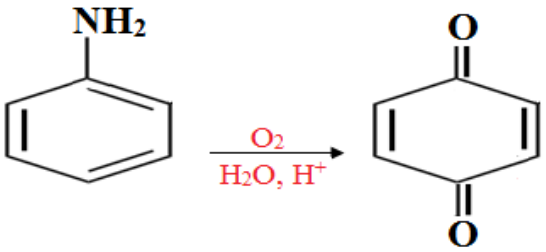


(77)

❖ **Oxydation des dérivés aminés.**



(78)

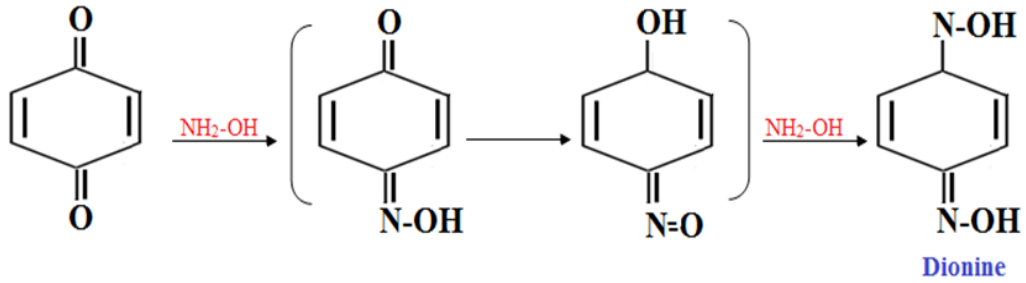


(79)

III.8.4.Réactivité :

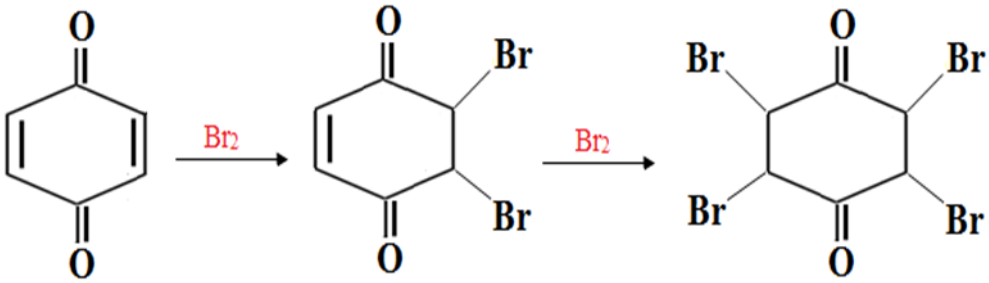
- Caractère cétonique.
- Caractère de composé insaturé conjugué.
- Caractère oxydant (peroxyde).

1)Réaction de type cétonique :



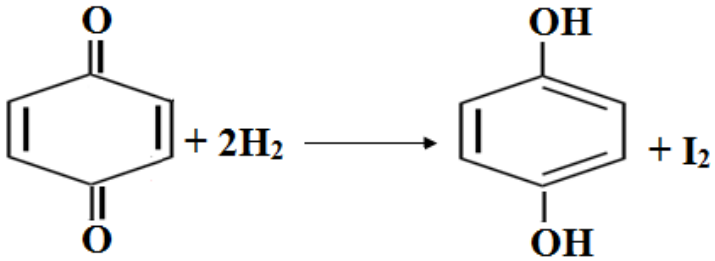
(80)

❖ **Fixation du Brome :**



(81)

❖ **Réduction des quinones :**



(82)

CHAPITRE IV : LES HETEROCYCLES

IV.1.INTRODUCTION

En chimie organique, la classification des molécules est basée sur le nombre et la diversité des atomes qui les composent, mais aussi sur les différents types de liaisons qui constituent leur structure.

Dans le cas où les atomes forment une chaine, les composés correspondants sont dits ***acycliques.*** Au contraire, si l'enchainement des atomes forme un cycle, on dira qu'il s'agit de composés ***cycliques.***

Si le cycle est entièrement composé d'atomes de carbone, il s'agit de ***carbocycle.***

D'une manière générale, si le cycle est entièrement constitue d'un seul type d'atome, carbone ou autre, on ajoute le préfixe iso, **composés *isocycliques.***

Un cycle qui est constitué d'au moins deux types d'atomes est un ***hétérocycle.*** II existe deux groupes d'hétérocycles : ceux qui contiennent un ou des atomes de carbone liés a un ou plusieurs autres éléments comme l'oxygène, le soufre, I 'azote... appelés ***hétéroéléments ou hétéroatomes*** et qui sont les ***composés hétérocycliques organiques,*** et ceux qui ne contiennent pas d'atome de carbone et qui sont les ***hétérocycles inorganiques ou minéraux.***

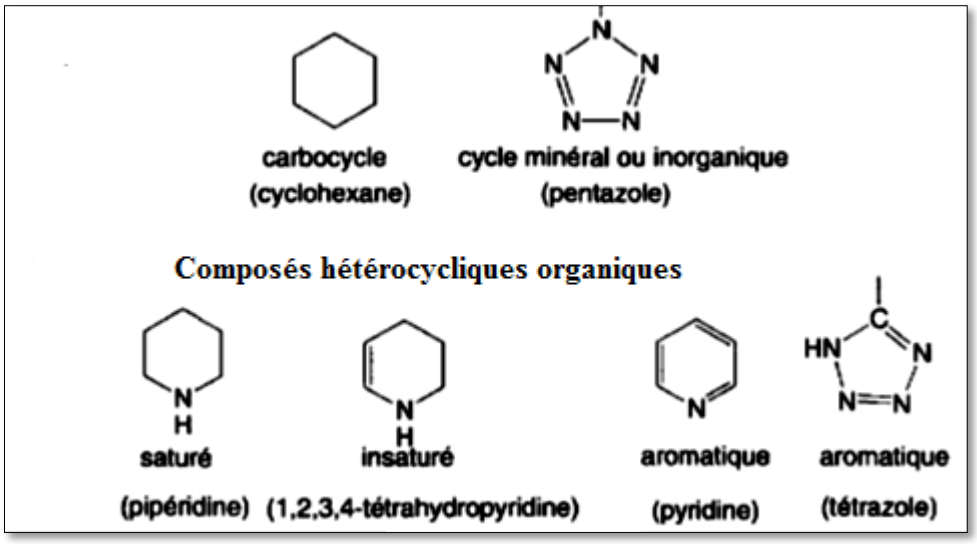


Schéma IV.1. Quelques composés hétérocycliques**.**

La pipéridine est un ***hétérocycloalcane,*** dans la mesure où un atome de carbone d'un cycloalcane, ici le cyclohexane, a été remplacé par un hétéroélément, l'azote.

Cette définition est encore valable si plusieurs hétéroéléments remplacent plusieurs atomes de carbone dans un cycloalcane.

Les hétérocycles aromatiques, comme la pyridine, le thiophène, le pyrrole, le furane, et dont le cycle est inscrit dans un plan (ou proche d'un plan), représentent le groupe des hétéroarènes.

Cette définition peut être étendue à des composés polycycliques comme l'indole, la quinoléine et l'acridine.

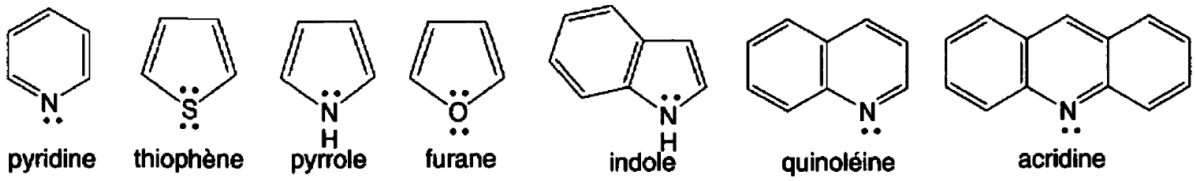


Schéma IV.2. Quelques hétérocycles aromatiques**.**

IV.2.REGLES DE NOMENCLATURE

La nomenclature des hétérocycles est régie par des conventions internationales définies la commission de **I'lUPAC,** International Union of Pure and Applied Chemistry.

Elles permettent aux chimistes de tous pays quelle que soit sa langue, de retrouver la formule d'une molécule à partir de sa dénomination.

Deux principaux types de règles IUPAC sont utilisées : celles de **Hantzsch-Widman** et celles dites **de remplacement.**

Les régies de nomenclature selon Hantzsch-Widman s'appliquent à de nombreux composés et en particulier aux hétérocycles dont le nombre d'atomes du cycle est compris entre trois et dix. Pour les hétérocycles dont le nombre d'atomes cycliques est supérieur à 10, plus rares, une autre nomenclature a été proposée.

A chaque hétéroatome est attribué un préfixe. Ces préfixes sont ordonnés selon une convention pour la dénomination d'un hétérocycle. Dans le tableau IV.1, sont indiqués les préfixes et leur ordre de préséances des atomes (O > S > Se > N...).

Tableau IV.1. Préfixes correspondant aux hétéroéléments.

Hétéroéléments	Préfixes	Hétéroéléments	Préfixes
oxygène (O)	oxa	bismuth (Bi)	bisma
soufre (S)	thia	silicium (Si)	sila
sélénium (Se)	selena	germanium (Ge)	germa
azote (N)	aza	étain (Sn)	stanna
phosphore (P)	phospha	plomb (Pb)	plomba
arsenic (As)	arsa	bore (B)	bora
antimoine (Sb)	stiba	mercure (Hg)	mercura

Par exemple, un hétérocycle qui possède dans son cycle un atome d'azote et un atome d'oxygène aura un nom dans lequel les préfixes seront, successivement, oxa (O), puis aza (N) car O > N. Pour que le nom soit lu plus facilement, on écrira non pas « oxaaza » mais oxaza, avec élision du « a »terminal du préfixe devant une voyelle.

Le nombre de chainons constituant le cycle est indiqué par deux suffixes, l'un pour les composés insaturés, l'autre pour les composés saturés, (tableau IV.2).

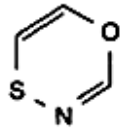
Tableau IV.2. Suffixes correspondant au nombre de chainons constituant le cycle.

Nbre de chaînons du cycle	Cycle insaturé	Cycle saturé	
		non azoté	contenant un ou plusieurs N
3	irène, irine (avec 1 N)	irane	iridine
4	ète	étane	étidine
5	ole	olane	olidine
6 (série A)	ine	ane	
6 (série B)	ine	inane	
6 (série C)	inine	inane	
7	épine	épane	
8	ocine	ocane	
9	onine	onane	
10	écine	écane	

Le suffixe du nom d'un cycle à 6 chaînons totalement insaturé comportant plusieurs hétéroéléments dépend de celui qui a le *rang le plus faible* dans l'ordre de préséance des hétéroatomes. Selon que cet hétéroatome appartient à l'une des 3 séries A, B ou C, le suffixe est **ine** ou **inine** selon le cas.

Série A : O, S, Se, Te, Bi, Hg
Série B : N, Si, Ge, Sn, Ph
Série C : B, F, Cl, Br, I, P, As, Sb

ex. :



cycle insaturé à 6 atomes , O > S > N et N se situe dans la série B donc OXATHIAZINE

(1,4,3-oxathiazine)

Dans certains cas, les dénominations triviales sont préférées à celles des régies énoncées précédemment. C'est le cas, par exemple, pour le furane (oxole), le pyrrole (azole), la pyridine (azine)...

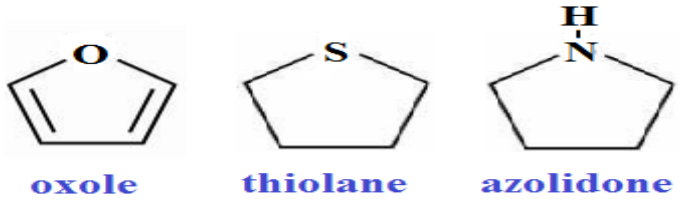
IV.3.REACTIVITE

Dans le cas des composés non aromatiques, la réactivité de la molécule dépend de l'hétéroatome en question. Quant aux hétérocycles aromatiques, ces derniers manifestent une réactivité spécifique. L'hétéroatome participe à la mésomérie et ses propriétés sont souvent atténuées ou même supprimées.

IV.4. HETEROCYCLES A 5 CHAINONS (A 5 SOMMETS)

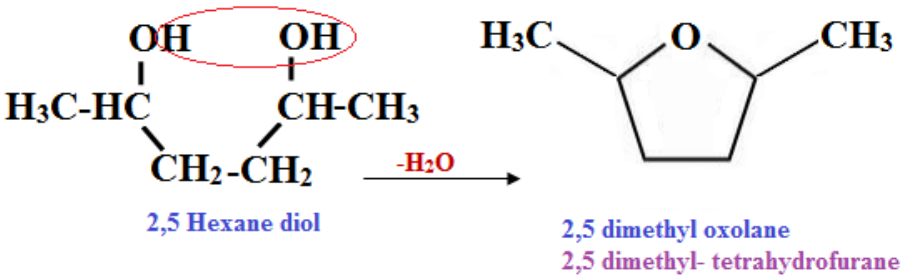
IV.4. 1. Nomenclature

Préfixe définissant l'hétéroatome + olane (saturée), olidone (pour N), ole (insaturées).



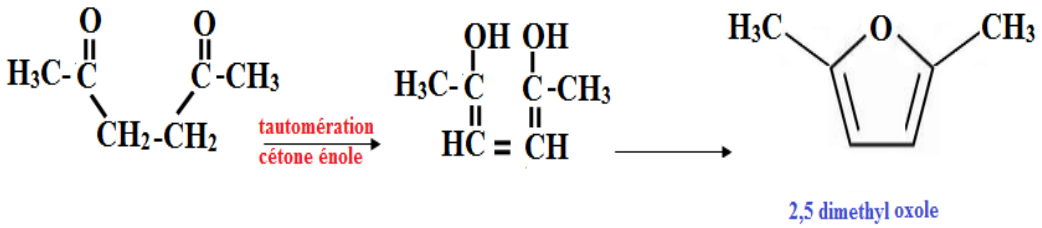
IV.4. 2. Méthode d'obtention

1) **Cyclisation des *x*-glycol**

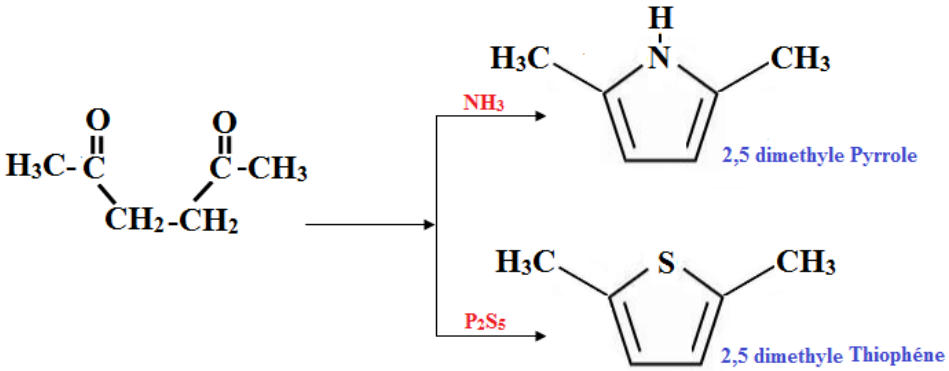


(1)

2) Cyclisation des ɤ-dicétones



(2)



(3)

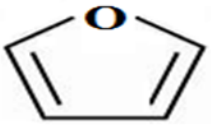
(4)

- Industriellement on obtient le thiophène par la réaction de l'acétylène avec du sulfure d'hydrogène.



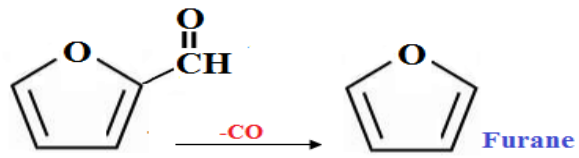
(5)

IV.4. 2. Etude du Furane



1) Préparation :

- **Décarboxylation du furfural**



(6)

2) Propriétés physiques

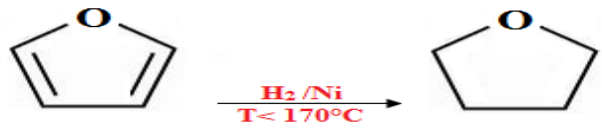
Le furane se présente sous forme d'un liquide incolore, qui dégage une odeur de chloroforme et il est insoluble dans l'eau.

3) Propriétés chimiques

La propriété de l'hétéroatome est la basicité mais le furane possède une basicité plus faible que les étheroxydes. Ceci est la conséquence de la mésomérie au sein de la molécule (mobilité des doublets).

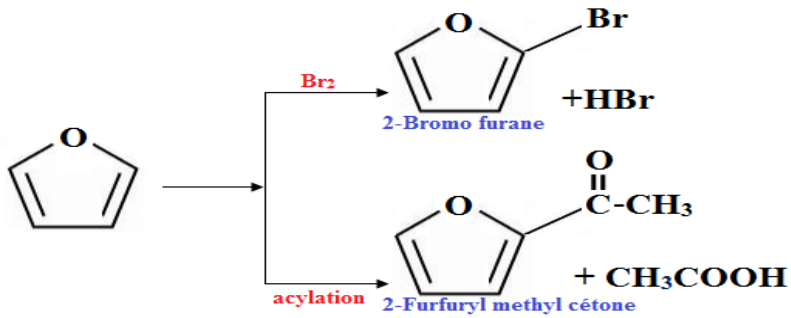
- **Propriétés du noyau**

✓ ***Réaction d'addition :***



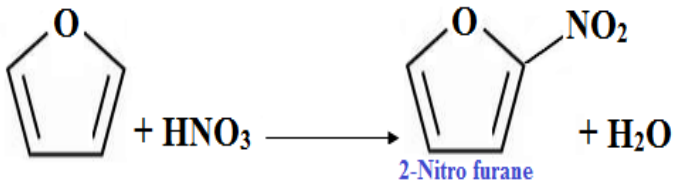
(7)

✓ ***Substitution électrophile :***



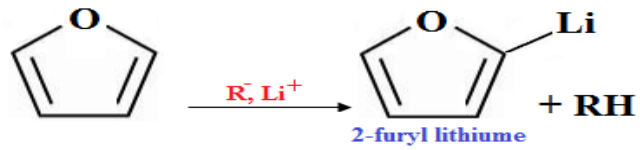
(8)

(9)

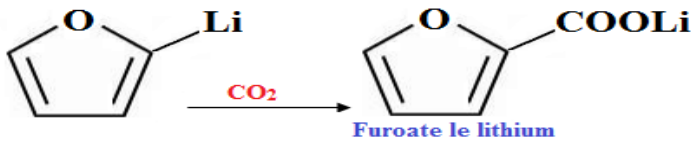


(10)

✓ ***Action d'organo alcalins :***

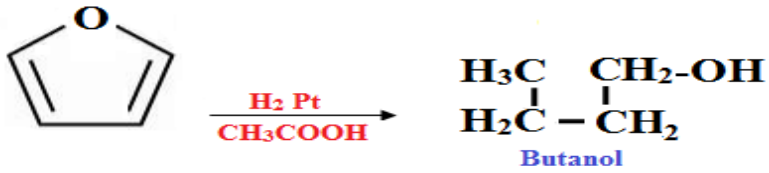


(11)



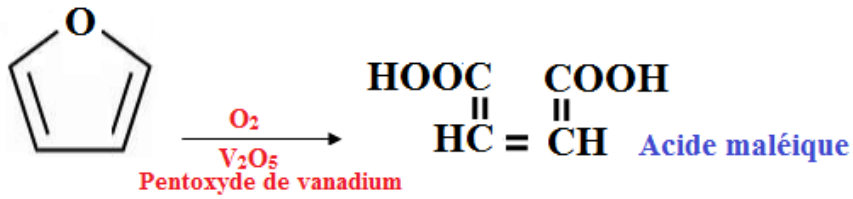
(12)

✓ ***Hydrogénolyse :***



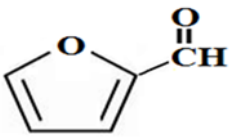
(13)

✓ **Oxydation**



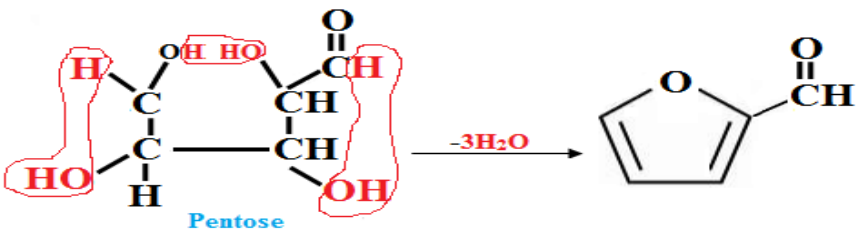
(14)

IV.4.3. Etude du Furfural



1) <u>Préparation</u>

Déshydratation des pentoses en milieu acide



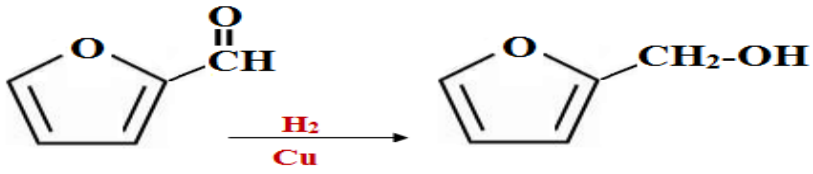
(15)

2) Propriétés physiques

Le furfural se présente sous forme d'un liquide incolore dégageant une odeur semblable à celle du benzaldéhyde.

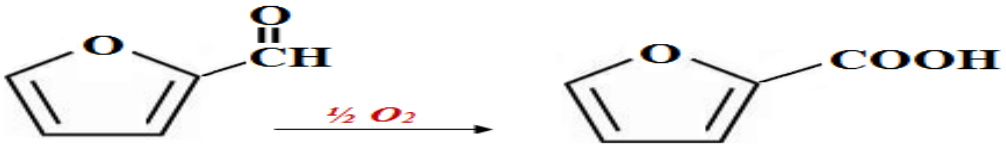
3) Propriétés chimiques

✓ ***Hydrogénation***



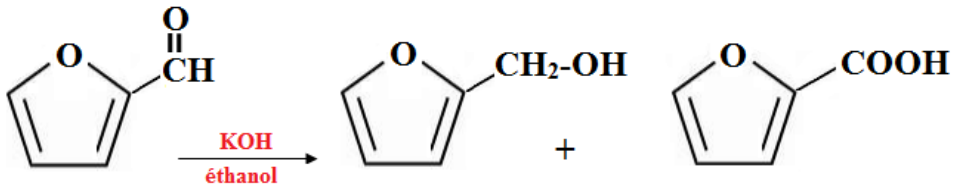
(16)

✓ ***Oxydation***



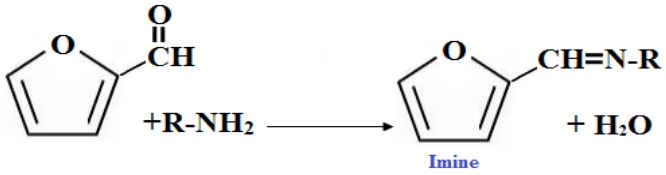
(17)

✓ ***Oxydo-réduction***



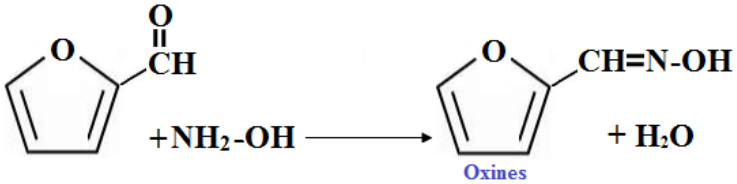
(18)

✓ ***Formation des imines***



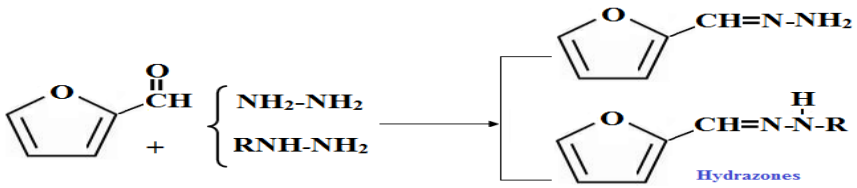
(19)

✓ ***Formation des oximes***



(20)

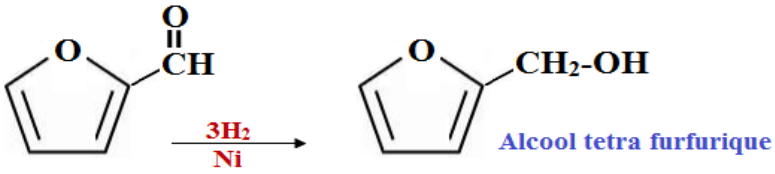
✓ ***Hydrazones***



(21)

4) Propriétés du noyau :

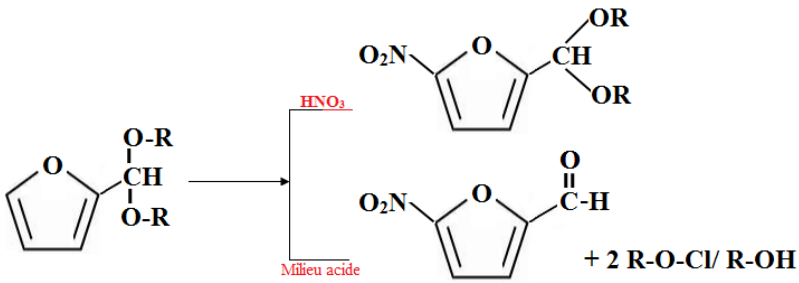
✓ ***Hydrogénation***



(22)

✓ ***Substitution électrophile***

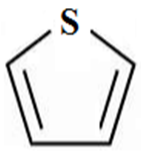
Elle se fait sur le furfural mais avec le marquage préalable de la fonction aldéhyde.



(23)

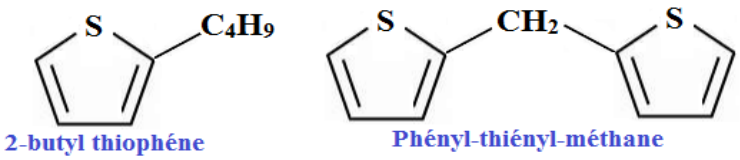
(24)

IV.4.4. Etude du Thiophène



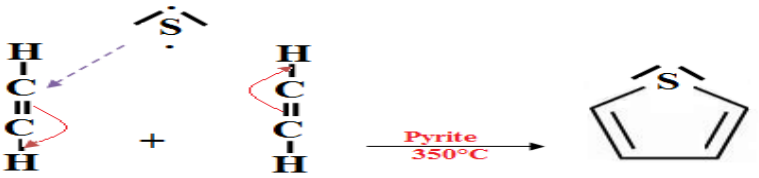
1) Nomenclature

Identiquement que pour le furane, avec le thiofène à la place de furane subst. : **thienyle.**



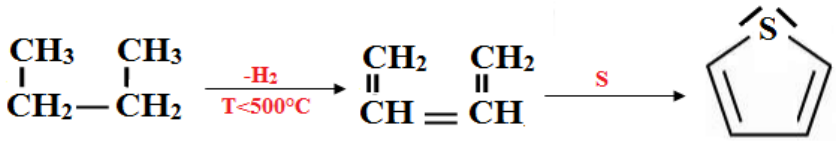
2) Préparation

Synthèse de bertheld :



(25)

Ou bien :



(26)

3) Propriétés physiques

Liquide incolore non miscible dans l'eau, l'odeur désagréable et forte.

4) Propriétés chimiques

- **L'hétéroatome** : le caractère basique est faible (le soufre est moins électronégatif que l'oxygène).
- **Propriétés de noyau :**

Substitution électrophile :

❖ **Halogénation :**



(27)

❖ **Nitration :**



(28)

❖ **Sulfonation :**



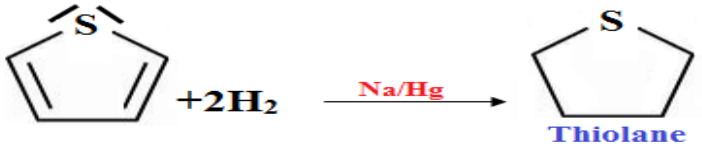
(29)

❖ **Alkylation et acylation :**

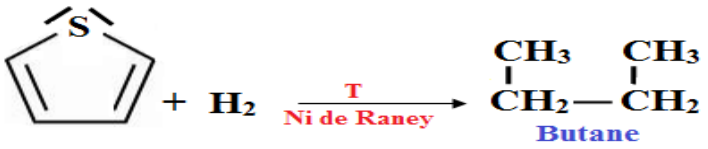


(30)

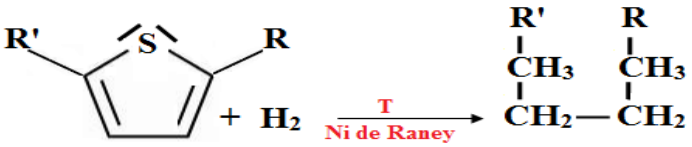
1) Réaction d'addition :



(31)

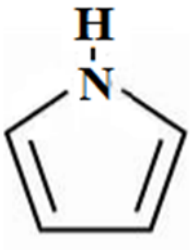


(32)



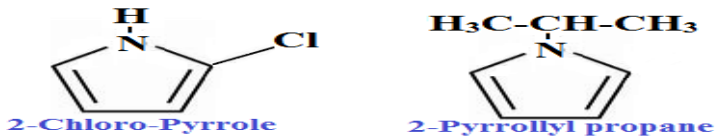
(33)

IV.4.5. Etude du Pyrrole



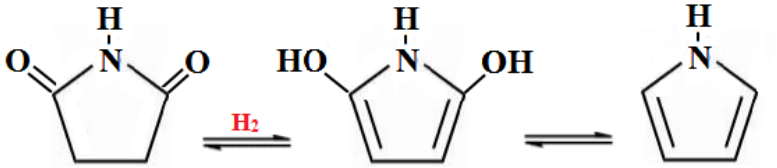
1) Nomenclature

Identique pour le furane et le thiophène (subst + Pyrrole).



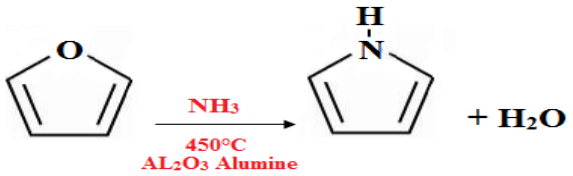
2) Préparation

Réduction de Succinimide



(34)

Action de NH_3 sur le furane



(35)

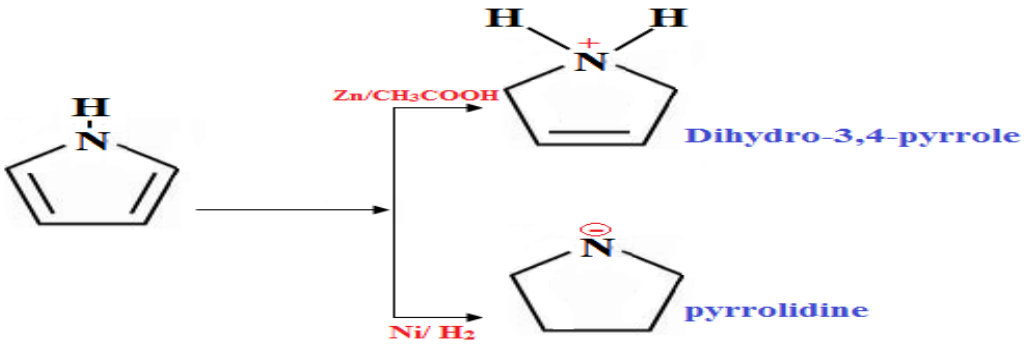
3) Propriétés physiques

Liquide incolore qui noircis à la lumière et qui dégage une odeur caractéristique assez forte.

4) Propriétés chimiques

❖ ***Propriétés dues au noyau***

- **Réduction** :



(36)

(37)

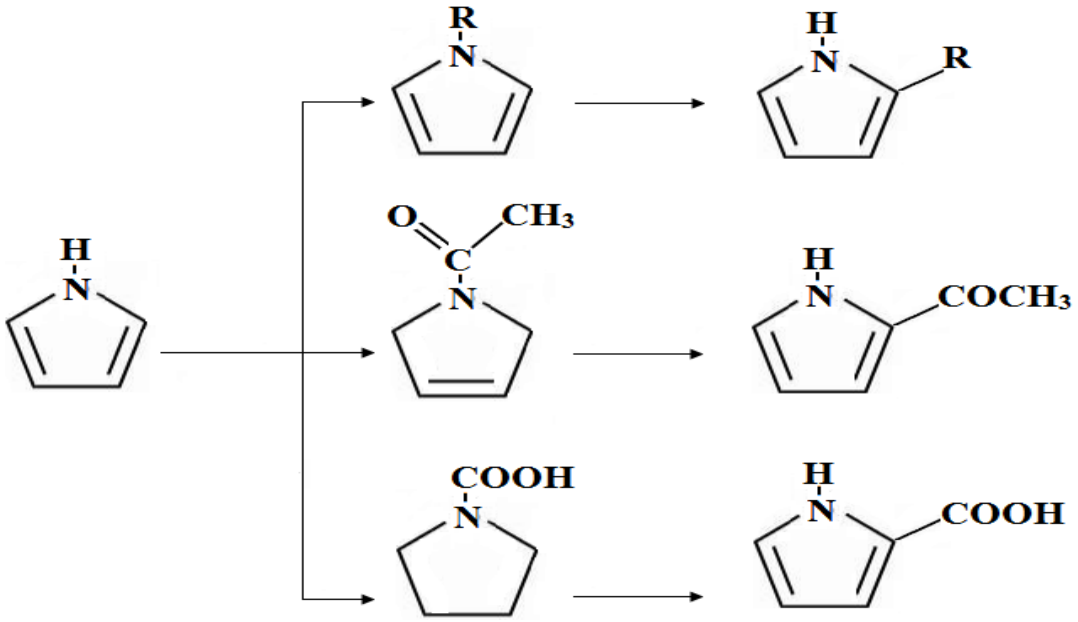
- **Substitution électrophile :**

Les substitutions électrophiles ne sont pas courantes à cause de l'instabilité de pyrrole au milieu acide ou le cycle aromatique est désactivé.

- **Réactions des dérivés magnésiens :**



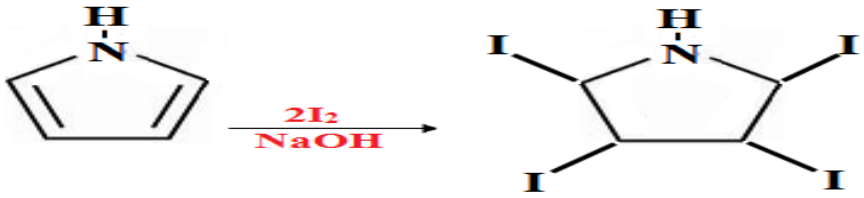
(38)



(39)

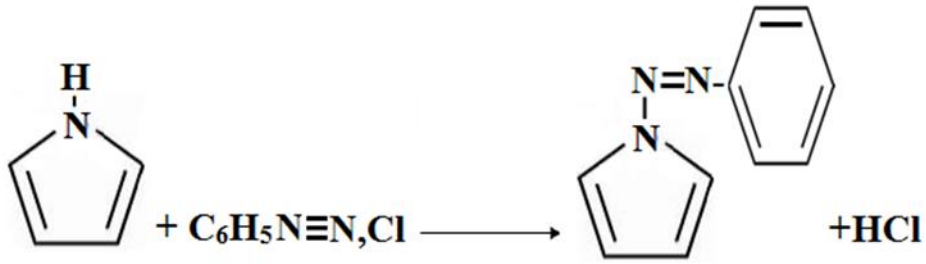
(40)

(41)



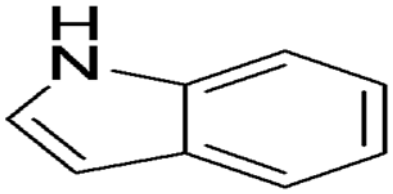
(42)

- **Formation d'azoïque :**



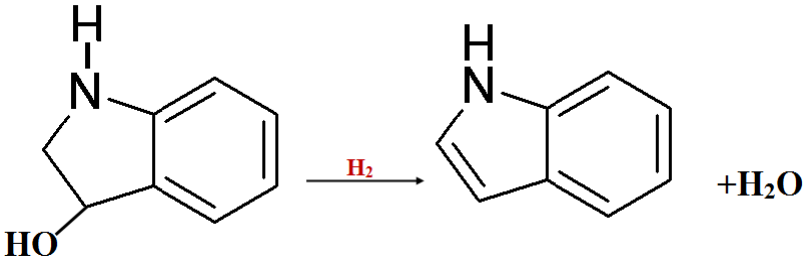
(43)

IV.4.6. Etude des Indoles



1) <u>Préparation</u>

- Réduction de l'indoxyde



(44)

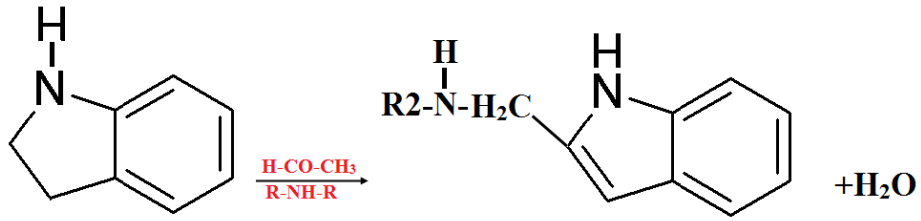
2) <u>Propriétés physiques</u>

- Solide cristallisé.
- Incolore peu soluble en eau.
- Odeur agréable à l'état pure.

3) <u>Propriétés chimiques</u>

Basicité : nulle car aussi bien que le pyrole – l'indole est instable en milieu acide.

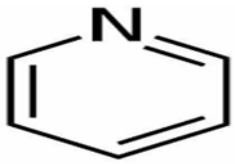
Amino méthylation :



(45)

IV.5.HETEROCYCLES A 6 CHAINONS (A 6 SOMMETS)

IV.5.1. Etude de la Pyridine

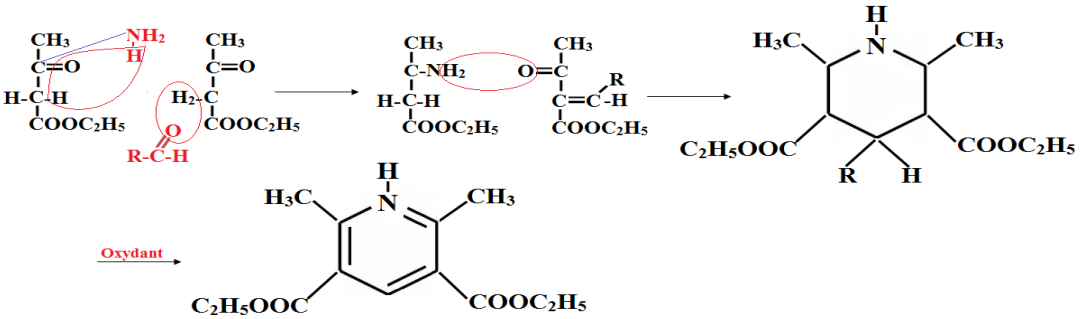


1) <u>Nomenclature</u>

Nom de subst + pyridine (subst = pyridyle).

2) <u>Préparation</u>

La pyridine se prépare à partir de la réaction de condensation d'ester β-cétoniques avec de l'ammoniac.



(46)

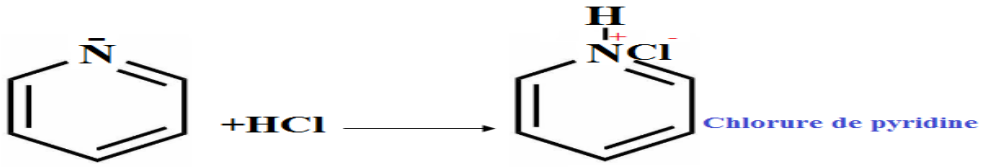
3) <u>Propriétés physiques</u>

Liquide miscible à l'eau incolore et que dégage une odeur désagréable.

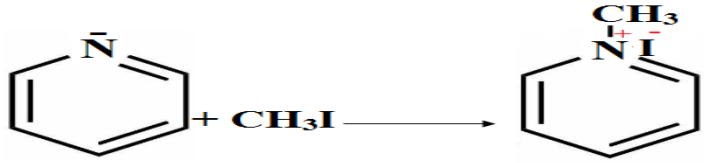
4) <u>Propriétés chimique</u>

- **Dues à l'azote**

La pyridine est une base, elle peut former des sels solubles ou insolubles.

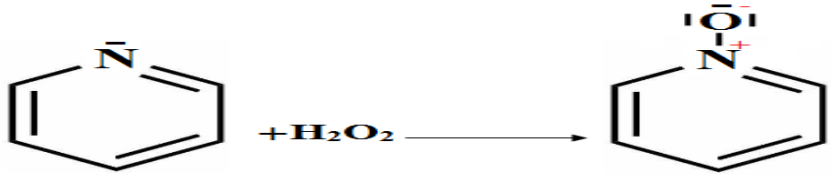


(47)



(48)

❖ **Formation de N-oxyde**



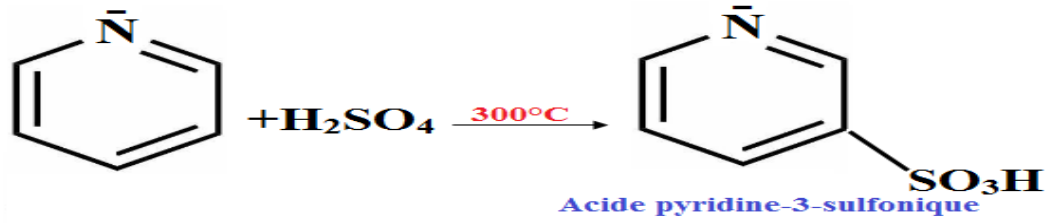
(49)

➢ **Dues au noyau :**

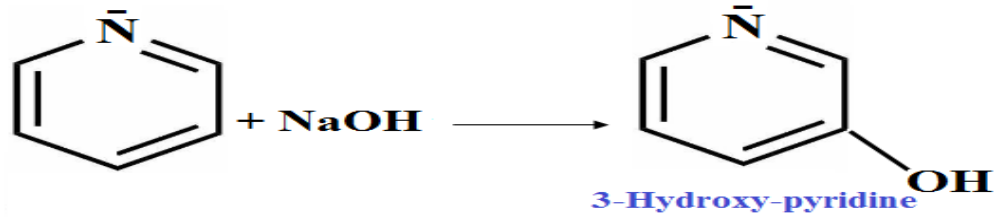
Substitution électrophile :

Elles se font difficilement sur la pyridine et il faut une température élevé (300°C), elles sont par contre plus facile sur la pyridine substitué avec un groupement électro donneur qui va activer le cycle.

❖ **Sulfonation :**

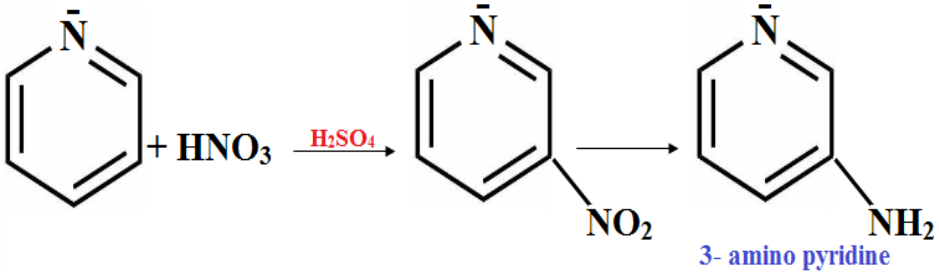


(50)



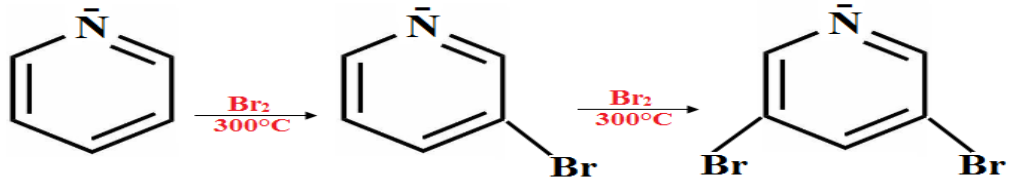
(51)

❖ **Nitration**

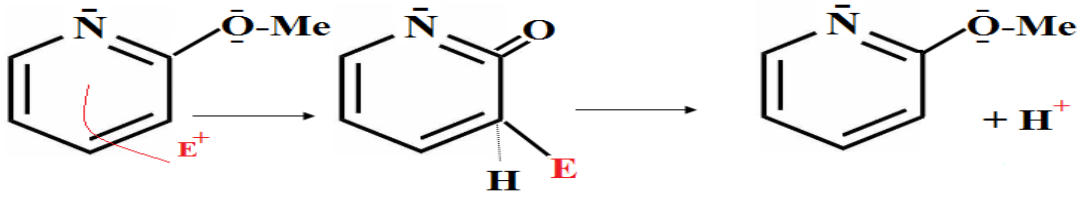


(52)

❖ **Halogénation**

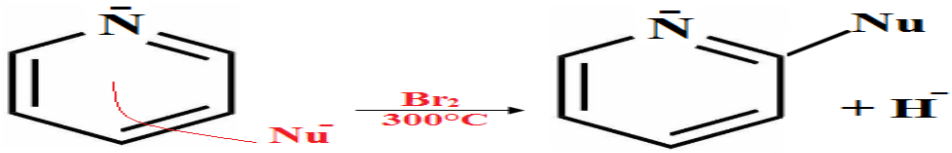


(53)

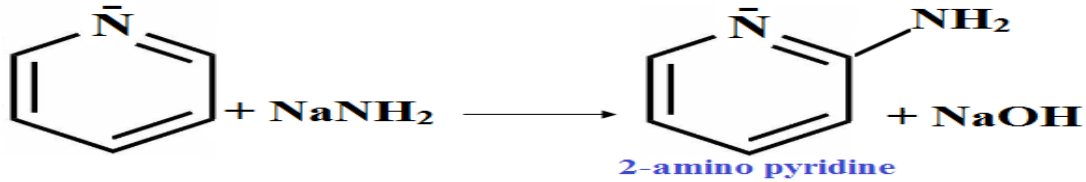


(54)

❖ **Substitution nucléophile**



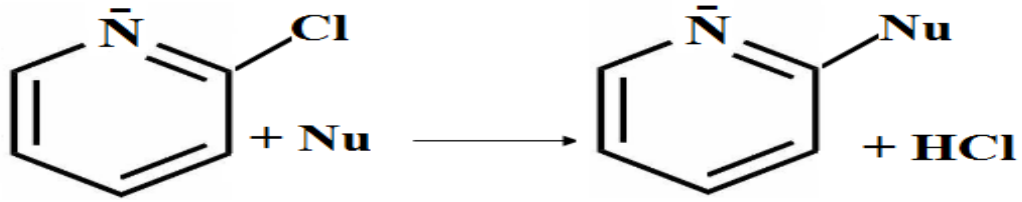
(55)



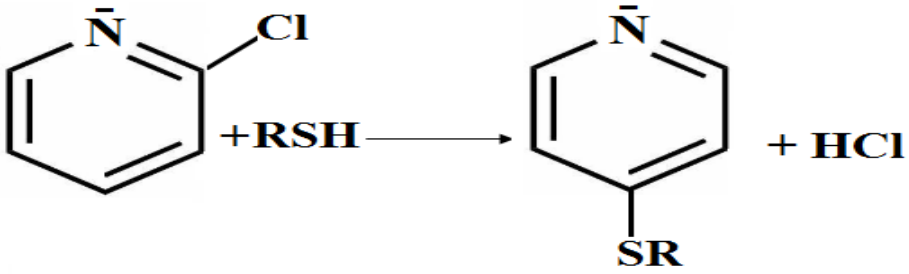
(56)



(57)

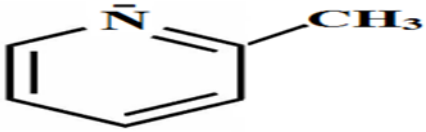


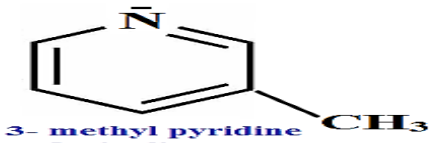
(58)



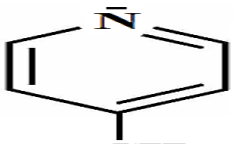
(59)

IV.5.2.Etude des Picolines



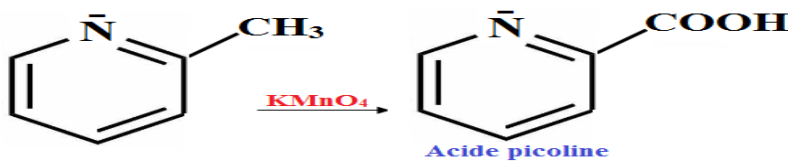


3- methyl pyridine
β-picoline



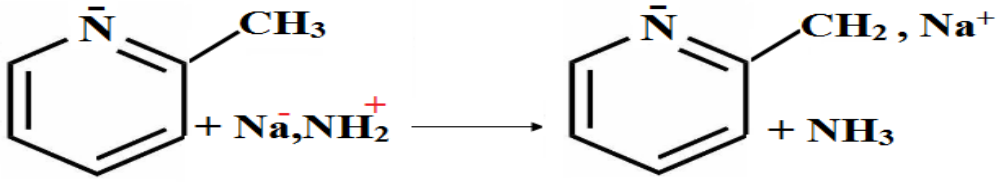
δ-picoline

1)Oxydation :

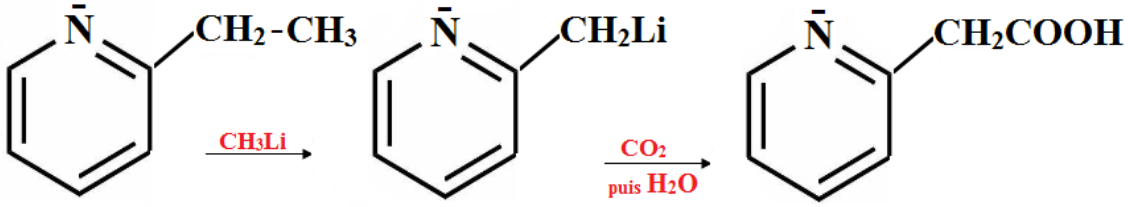


Acide picoline

(60)

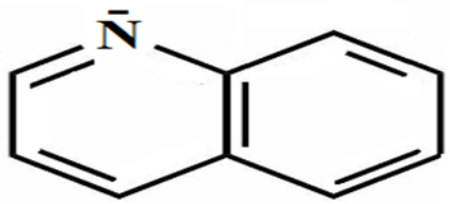


(61)



(62)

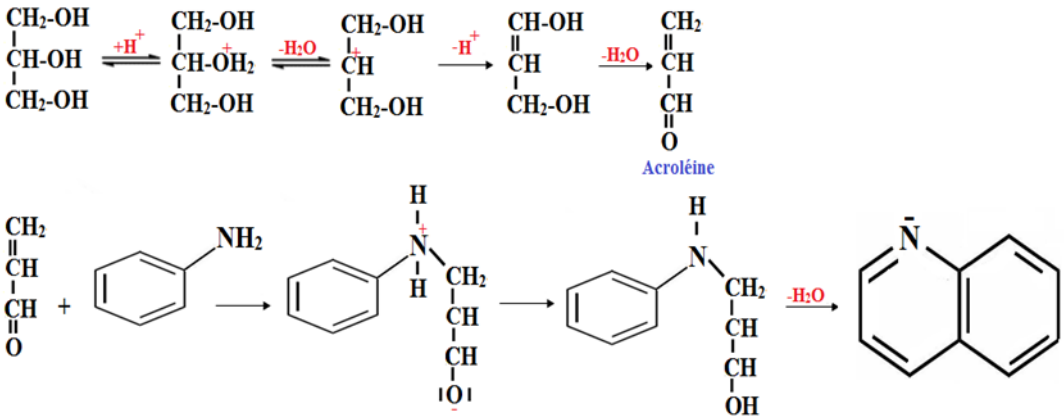
IV.5.3.Etude des Quinoléines



1/ Préparation

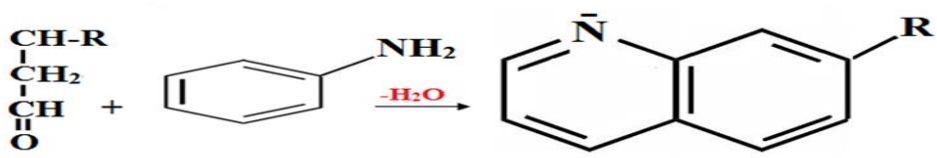
❖ *Synthèse de Skraup*

Il s'agit de la condensation d'une tricarbonile sur l'aniline, le chauffage de l'aniline est de glycérol à la présence d'un oxydant.



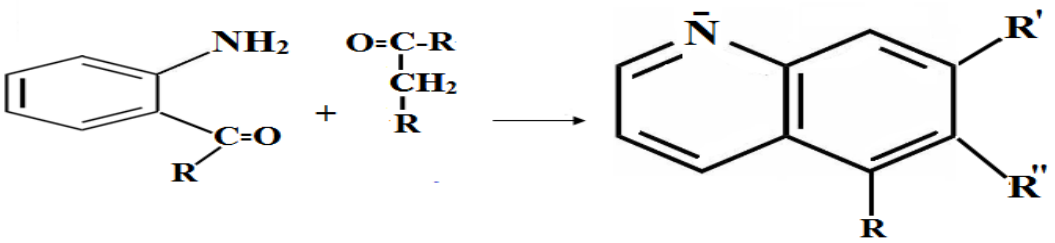
(63)

(63)



(64)

❖ ***Synthèse de Friedländer***



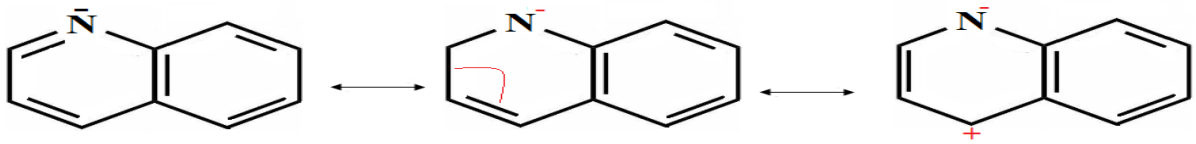
(65)

2/ Propriétés physiques

Liquide incolore soluble dans les liquides organiques.

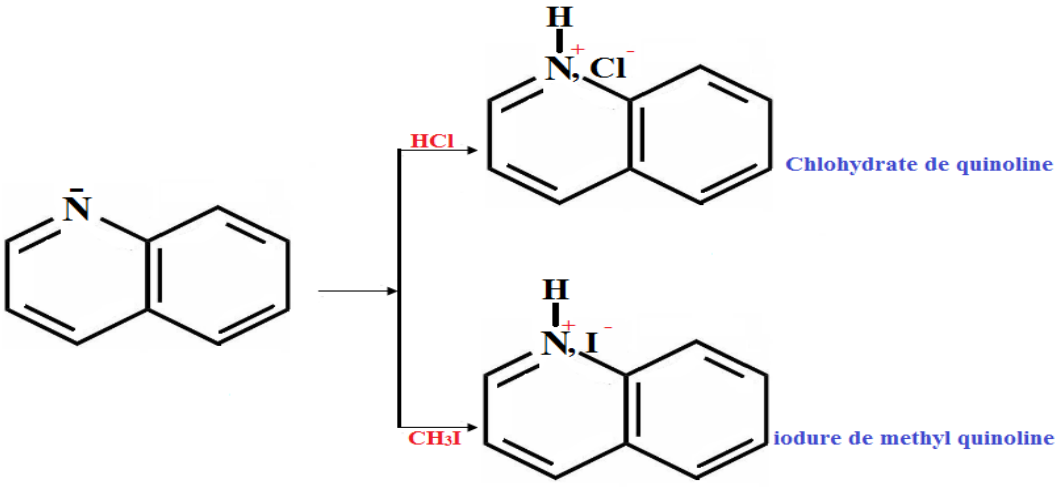
3/ Propriétés chimiques

✓ ***Structure***



Est basique donc la substitution électrophile sont difficiles à favorisé.

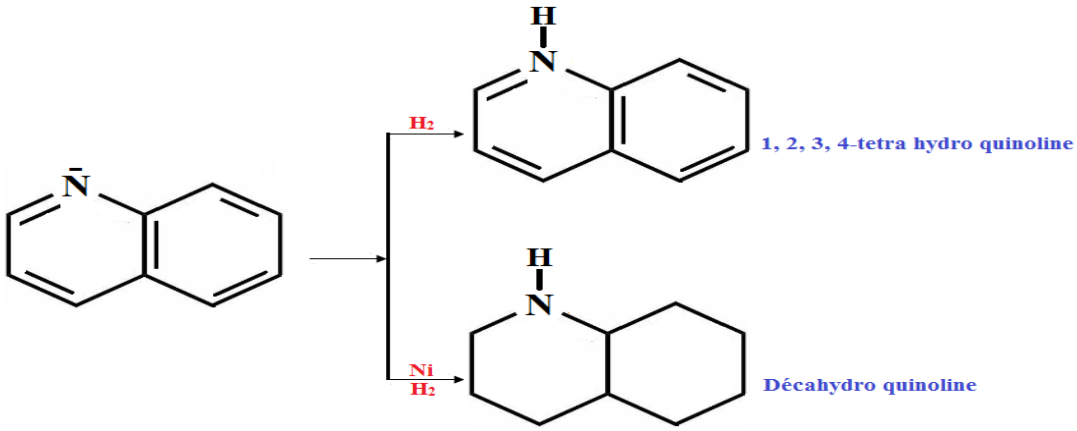
-Propriétés dues à l'azote :



(66)

(67)

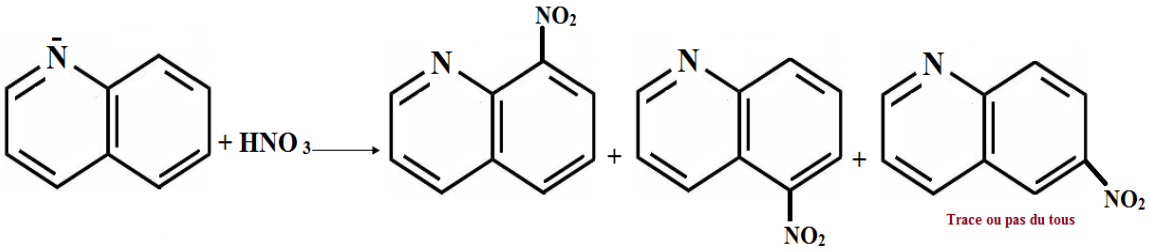
-Propriétés dues au noyau :



(68)

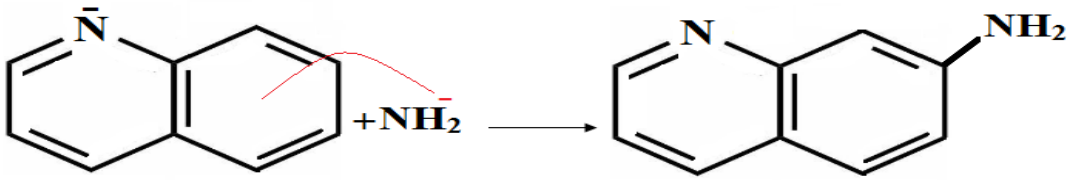
(69)

-Substitution électrophile :



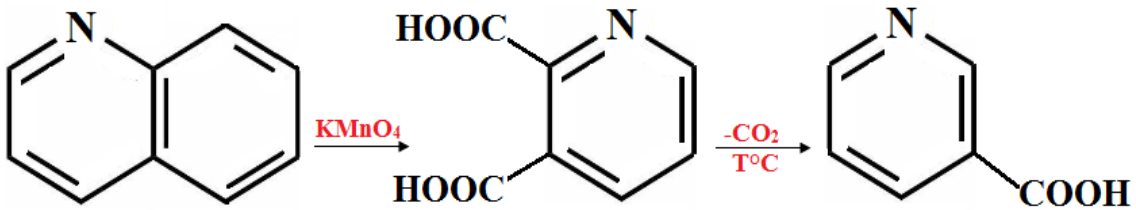
(70)

-Substitution Nucléophile :



(71)

-Action des oxydant :



(72)

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Clayden Greeves et Warren Wothers ; Chimie organique (1ed) ; Edition De Boeck université, Paris, France, 2003.

Hervé Galon; Chimie Organique (5ème éd) ; ÉditionsElsevier Masson, France, 2007

John McMurry ; Organic chemistry (7th ed) ; Thomson learning edition, USA,2008.

John McMurry ; Organic Chemistry (8th ed); Brooks/Cole, Cengage Learning edition, USA,2012.

John McMurry ; Organic Chemistry with Biological Applications (2nd ed); Brooks/Cole, Cengage Learning edition, USA,2011.

Nadège Lubin-Germain et Jacques Uziel ; Chimie organique en 25 fiches. Edition Dunod, Paris, France, 2008.

Pierre Krausz , Rachida Benhaddou et Robert Gran ;Mini manuel de chimie organique(3ème éd) ; Edition Dunod, Paris,France, 2015.

Richard Huot ; Chimie Organique Notions fondamentales (5ème éd) ; Éditions Saint-Martin, Québec, Canada, 2011

William Jhonson ; Invitation à la chimie organique Edition De Boeck université, Paris, France, 2002.