

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR- ANNABA  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE



---

COURS CHIMIE ORGANIQUE II

---



*Destiné aux étudiants de 2ème année Licence*

Réalisé par Dr. HESSAINIA Sihem

Année Universitaire : 2022-2023

## **Avant-propos**

*La chimie organique est un domaine de la chimie qui est consacré à l'étude des molécules contenant du carbone, celle-ci pouvant concerner leurs structures, leurs propriétés, leurs compositions ainsi que leurs réactions et leurs modes de préparation. Elle représente la base de la biochimie qui porte sur l'étude des molécules d'origine naturelle et de leurs interactions. Elle donne lieu à de nombreuses applications dans le monde industriel (industries des matériaux, des colorants, des médicaments...etc), ce qui lui confère un rôle économique de premier plan.*

*La rédaction de ce cours, dédié à la chimie organique, a pour but de présenter les notions de base relatives à la chimie organique. Ce manuel est destiné aux étudiants de deuxième année Licence, filière Chimie. Il intéressera également les étudiants dans d'autres domaines tels que le génie des procédés, l'industrie pétrochimique, la biologie et la pharmacie. La consultation de ce manuel ne nécessite pas de connaissances importantes en chimie organique. Ce cours est structuré en sept chapitres :*

***I. Propriétés électroniques des molécules organiques***

***II. Les hydrocarbures : alcanes, alcènes et alcynes***

***III. Les arènes***

***IV. Les dérivés halogénés***

***V. Les alcools, les phénols et les éthers***

***VI. Les aldéhydes, les cétones et les acides carboxyliques***

***VII. Les amines, imines et amides***

*J'espère que les étudiants trouveront, dans ce cours, un bon support pédagogique susceptible de les initier aux fondements de la chimie organique.*

## SOMMAIRE

<b>CHAPITRE I : Propriétés électroniques des molécules organiques</b>	01
I-1 Aspect électronique	01
I-1-1 Le moment dipolaire	01
❖ Le moment dipolaire d'une molécule	01
I-1-2 : Polarité et Polarisabilité des liaisons	02
a. Polarisaison	02
b. Polarisabilité	03
c. Electronégativité	03
I-1-3 L'effet inductif	03
a. Effet inductif attracteur d'électrons (-I)	03
b. Effet inductif donneur d'électrons (+I)	04
c. Conséquences des effets inductifs	04
✓ Force de base organique	04
✓ Force des acides organiques	05
1) Effet inductif (-I) sur l'acidité	05
2) Effet inductif (+I) sur l'acidité	06
d. Classement des effets inductifs	06
I-1-4 Effet mésomères	07
a. Effet mésomère donneur (+M)	07
b. Effet mésomère attracteur (-M)	07
c. Relation entre effet inducteur et effet mésomère	08
Application	10
<b>CHAPITRE II : Les hydrocarbures : alcanes, alcènes et alcynes</b>	11
II- Introduction	11
II-1 Les alcanes	11
II-1-2 Propriété physicochimique des alcanes	12
II-1-2-1 Point d'ébullition et de fusion	12
II-1-2-2 Solubilité dans l'eau	13
II-1-2-3 Réactivité des alcanes	13
a. Halogénéation des alcanes (substitution radicalaire)	13
b. Mécanisme de l'halogénéation radicalaire	14
c. Régiosélectivité des réactions d'halogénéation radicalaires	15

d. Réaction de combustion des alcanes : oxydation	16
II-2 Les alcènes	16
II-2-1 Définition	16
II.2.2 Les radicaux issus des alcènes	17
II.2.3 Composés monocyclique insaturés	17
II-2-4 Propriétés physiques des alcènes	17
II-2-5 Stabilité des alcènes	18
II-2-6 Structure des alcènes	18
II-2-7 Réactivité des alcènes	19
II-2-7-1 Réaction d'addition	19
a. Addition d'acide	19
➤ Diagramme énergétique	20
b. Hydracides halogénés sur des alcènes asymétriques	20
c. Stéréosélectivité des réactions d'addition polaire des H-X	22
d. Hydratation des alcènes-addition d'eau	22
e. Hydratation des alcènes asymétrique	23
f. Hydroboration-Oxydation	23
g. Hydrobromation radicalaire de type anti-Markovnikov	25
h. Stéréosélectivité des hydrobromations radicalaires (anti-Markovnikov)	26
i. Addition des acides hypohalogénés HOX	27
j. Addition de dihydrogène H <sub>2</sub> gazeux	27
k. Addition de dihalogènes X <sub>2</sub>	28
l. Addition de KMNO <sub>4</sub> dilué et froid (ou de OsO <sub>4</sub> ) (conditions douces)	29
m. Addition de KMNO <sub>4</sub> concentrée ou K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	30
II-2-7-2 Réaction d'oxydation	31
a. Réaction d'ozonolyse (Action de l'ozone O <sub>3</sub> )	31
b. Epoxydation	31
II-3 Les alcynes	31
II.3.1 Groupements dérivant des alcynes	32
II-3-2 Propriétés physicochimiques des alcynes	32
II-3-3 Structures	32
II.3.4 Réactivité des alcynes	32
a. Hydrogénation	33
b. Hydroboration	33

c. Anti-hydrogénation	33
d. Addition de dihalogénures d'hydrogène (H-X)	33
e. Hydratation et hydroboration-oxydation	34
f. Oxydation	34
g. Réaction de Diels-Alder	34
h. Action des bases sur les alcynes terminaux	35
➤ Quelques exemples de réactivité des acétylures	35
<b>CHAPITRE III : Les arènes</b>	<b>38</b>
III-1 Définition et aromaticité	38
III-2 Les composés benzéniques	39
III-2-1- Propriétés physicochimiques du benzène	39
III-2-2- Réactivité du benzène	39
III-3- Réactivité	40
III-3-1- Mécanisme général de la substitution électrophile aromatique SEAr	40
➤ Aspect énergétique de la réaction de substitution électrophile aromatique	41
III-3-2- Nitration	42
III-3-3- Sulfonation	43
III-3-4- Alkylation et Acylation	44
a. À partir d'un composé halogéné en présence d'un catalyseur	44
b. À partir d'un halogénure d'acide (acylation)	44
III-3-5- Deuxième substitution électrophile	45
a. Substituants activants et désactivants	44
b. Substituants orienteurs en <i>ortho</i> et <i>para</i> et substituants orienteurs en <i>méta</i>	44
c. Liste des substituants <i>ortho/para</i> orienteurs et <i>méta</i> orienteurs	45
III-3-6- Troisième substitution électrophile	48
<b>CHAPITRE IV : Les dérivés halogénés</b>	<b>52</b>
IV-1 Les composés halogénés	52
IV-1-1 Définition	52
IV-1-2 Propriétés physico-chimique des halogénoalcane	52
IV-1-3 Réactivité	53
IV-1-3-1 Substitution nucléophile (SN)	53
IV-1-3-1-1 Substitution nucléophile bimoléculaire SN2	54
a. Définition	54
b. Paramètres influençant la réaction	55

c.	Stéréochimie des réactions SN2	55
d.	L'effet stérique dans les réactions SN2	56
e.	Effet de la nature du solvant	56
f.	Effet de la force nucléophile	56
IV-1-3-1-2	Substitution nucléophile monomoléculaire SN1	57
a.	Mécanisme d'une substitution nucléophile d'ordre 1 SN1	57
b.	Paramètres influençant la réaction	58
c.	Stéréochimie des réactions	58
d.	Effet de solvant	58
e.	Effet stérique	59
IV-1-3-2	Réactions d'élimination E : Définition	59
IV-1-3-2-1	Les réactions d'élimination E2	60
a.	Mécanisme bimoléculaire E2	60
b.	Paramètres influençant la réaction	60
c.	Stéréochimie de l'élimination E2	61
d.	L'isomérisation de l'élimination de bimoléculaire E2	61
➤	Règle de <i>Saytzev</i>	62
e.	L'isomérisation de l'élimination de monomoléculaire E1	62
f.	Paramètres influençant la réaction (E1)	63
g.	Conséquence sur la stéréochimie	63
h.	Tableau comparatif des mécanismes SN1, E1, SN2 et E2	65
IV-1-3-3	Compétition entre les réactions de substitution et élimination	65
❖	Un halogène tertiaire	65
❖	Un halogène primaire	66
❖	Un halogène secondaire	66
	<b>Chapitre V : Les alcools, les phénols et les éthers</b>	70
V-1	Les alcools	70
V-1-1	Définition des alcools	70
V-1-2	Caractéristiques des alcools	70
V-1-2-1	Propriétés chimiques	70
a.	Acidité des alcools	70
b.	Basicité des alcools et des phénols	72
V-1-2-2	Caractères physiques et spectroscopiques	72
1. a.	Liaisons hydrogène	73

V-1-3 Modes d'obtention Formation des Alcools	73
V-1-4 Réactivité	74
V-1-4-1 Déshydratation d'alcools	75
a. Déshydratation d'alcools tertiaires	75
b. Déshydratation d'alcools secondaires	75
V-1-4-2 Estérification	76
V-1-4-3 Halogénéation des alcools	77
a. A partir des alcools tertiaires	77
b. A partir des alcools primaires	77
V-1-4-4 Oxydation des alcools	78
V-2 Les phénols	78
V-2-1 Réactivité des phénols	79
V-2-1-1 Réactivité de la fonction	79
V-2-1-2 Réactivité du cycle	79
a. Oxydation des phénols	79
b. Substitution électrophile aromatique des phénols	80
c. Estérification	80
V-3 Les éthers	81
V-3-1 Définition des éthers	81
V-3-2 Propriétés physico-chimiques des éthers	81
V-3-3 Préparation des éthers	82
a. Préparation des éthers symétriques	82
b. Préparation des éthers asymétriques	82
➤ Préparation des éthers asymétriques en milieu acide	82
➤ Préparation des éthers asymétriques par la synthèse de Williamson	83
V-3-4 Réactivité des éthers	83
a. Synthèse d'alcools à partir d'éthers	84
V-3-5 Les époxydes	84
V-3-5-1 Préparation des époxydes	84
a. Ouverture des époxydes en milieu acide	84
b. Ouverture des époxydes en milieu basique	85
V-3-6 Thiols, thiophénols et thioether	86
V-3-6-1 Généralités	86
V-3-6-2 Synthèse	86

V-3-6-3 Réactivité	87
a. Éthérisation	87
b. Addition électrophile sur les alcènes	88
c. Oxydation des thioéthers	88
<b>Chapitre VI : Les aldéhydes, les cétones et les acides carboxyliques</b>	<b>91</b>
VI-1 Les aldéhydes et les cétones	91
VI-1-2 Préparation des composés carbonylés	93
VI-1-2-1 Oxydation des alcools	93
VI-1-2-2 Ozonolyses des alcènes	94
VI-1-2-3 Acylation de Friedel-Crafts	94
VI-1-2-4 Réduction des acides carboxyliques ou de dérivés	94
VI-1-3 Réactivité des aldéhydes et des cétones	94
VI-1-3-1 Réaction d'addition	94
a. Addition d'eau	95
b. Addition d'alcool	95
c. Addition d'organomagnésien	96
d. Alkylation	97
VI-1-3-2 Réaction d'oxydation	98
a. Oxydation des aldéhydes	98
b. Oxydation des cétones	99
VI-1-3-3 Réduction des aldéhydes et des cétones	99
a. Réduction par les hydrures	99
b. Réaction de Wolf-Kishner (réduction en hydrazone)	100
c. Réduction par dihydrogène	100
VI-2 Les acides carboxyliques et leurs dérivés	100
VI-2-1 Structure et propriétés physiques	100
VI-2-2 Propriété chimiques	101
➤ Acidité	101
VI-2-3 Réactivité des acides et de leurs dérivés	102
VI-2-4 Synthèse des dérivés d'acide	103
a. Halogénures d'acide	103
b. Anhydrides	103
c. Esters	103
d. Amides	104

VI-2-5 Synthèse des acides carboxyliques	104
VI-2-5-1 Hydrolyse en acide carboxylique	104
a. Catalyse acide	104
VI-2-3-1 Oxydation des alcènes	105
VI-2-3-2 Oxydation des hydrocarbures benzéniques à chaînes latérales	105
VI-2-3-3 Synthèse organomagnésienne	105
VI-2-4 La réactivité des acides	105
✓ Chlorures d'acyles	106
✓ Réduction	106
✓ Estérification	107
🚧 Application	107
<b>Chapitre VII : Les amines, imines et amides</b>	110
VII-1 Généralité sur les amines	110
VII-2 Structure et Propriétés du doublet libre	110
VII-3 Propriétés physiques	111
VII-4 Le caractère amphotère des amines	111
VII-4-1 Caractère basique	111
VII-4-2 Caractère acide	112
VII-5 Synthèse des amines	112
VII-5-1 A partir d'un alcool	112
VII-5-2 Par réduction d'une autre fonction azotée	112
a. Dérivés nitrés	112
b. Nitriles	112
c. Imines et oximes	113
VII-6 Réactivité des amines	113
VII-6-1 Acylation, synthèse des amides	113
VII-6-2 Réaction d'Élimination d'Hofmann	113
VII-6-3 Sulfonation	115
VII-6-4 Synthèse d'imine	115
VII-6-5 Synthèse d'énamine	116
<b>Chapitre VIII : Les organométalliques</b>	117
VIII Organométalliques	117
VIII-1 Généralités	117
VIII-2 Les organomagnésiens (réactif de Grignard)	117

VIII-2-1 Réactivité	118
a. Basique	118
b. Nucléophile	118
VIII-2-1-1 Réaction d'addition nucléophile	119
a. Addition sur les aldéhydes et les cétones	119
b. Addition sur les ester	119
c. Addition sur les chlorures d'acides	119
d. Addition sur les Dioxides de carbone (CO <sub>2</sub> )	120
e. Addition sur les nitriles	120
VIII-3 Les organolithiens	120
✚ Application	121
Références	

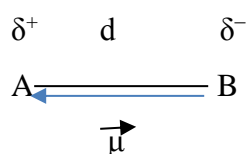
# CHAPITRE I : Propriétés électroniques des molécules organiques

## I-1 Aspect électronique

Lorsque les atomes se rapprochent, le recouvrement de leurs nuages électroniques permet aux électrons de valence de s'échanger et d'apparier leurs spins. Il y a **stabilisation** du système et formation d'une **liaison chimique**. Le type de liaison dépend de l'électronégativité des éléments, lorsqu'une liaison covalente unit deux atomes ne sont pas identiques (H-Cl) celui qui est le plus électronégatif attire plus fortement le doublet, autour duquel la densité électronique est plus forte, on dit que la liaison est polarisée et possède un moment dipolaire.

### I-1-1 Le moment dipolaire

La liaison polaire présente un pôle positif et un pôle négatif, et possède un moment dipolaire. La valeur absolue des charges  $\delta^+$  et  $\delta^-$  dépend de la différence d'électronégativité entre les deux éléments.



Cette différence de répartition naît un moment dipolaire  $\mu$ , défini par la relation  $\mu = q \times d$  ( $q$  : valeur absolue de la charge de chaque atome,  $d$ : longueur de liaison).

L'unité de  $\mu$  est le Debye D ou bien le Coulomb. Mètre (C.m).

(1Debye =  $0,33 \times 10^{-29}$  C.m).

$\mu$  = moment dipolaire

$\delta$  : la charge formelle

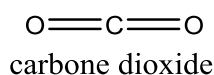
« *Le moment dipolaire est une grandeur vectorielle qui possède une direction, un sens et un module* ».

**Note** : Par convention, on le présente par une flèche parallèle à la liaison orientée du dipôle + vers dipôle -.

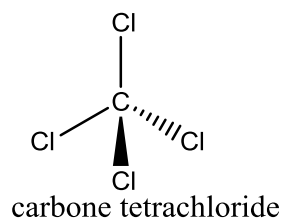
#### ❖ Le moment dipolaire d'une molécule

Pour les molécules qui ont plus d'une liaison covalente, la géométrie de la molécule doit être prise en compte parce que l'amplitude et la direction des moments dipolaires de chaque liaison (la somme vectorielle) détermine le moment dipolaire global de la molécule. Les molécules symétriques n'ont pas de moment dipolaire, bien que ses liaisons soient polarisées. Par exemple, regardons le moment dipolaire du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), puisque l'atome de carbone est lié à deux atomes, il utilise des orbitales sp pour former les liaisons.

Les deux orbitales p restantes sur le carbone forment les deux liaisons. Les moments dipolaires individuels de la liaison carbone-oxygène s'annulent ; parce que les orbitales sp forment un angle de liaison de 180°, en donnant un moment dipolaire du dioxyde de carbone de zéro. Un autre exemple, dans le cas du tétrachlorure de carbone (CCl<sub>4</sub>), les quatre atomes liés à l'atome de carbone hybridé sont identiques, qui résultent quatre vecteurs égaux, ainsi que la symétrie de la molécule provoque l'annulation des moments dipolaires de la molécule.

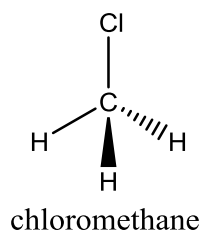


$$\mu = 0 \text{ D}$$

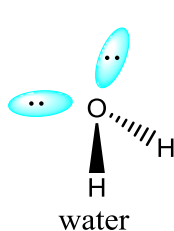


$$\mu = 0 \text{ D}$$

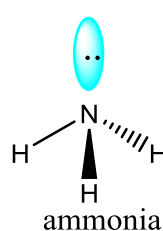
Le moment dipolaire du chloroforme (CH<sub>3</sub>Cl) est supérieur (1,87 D) au moment dipolaire de la liaison (1,5 D). Le moment dipolaire de l'eau (1,85 D) est supérieur au moment dipolaire d'une seule liaison (1,5 D) ; car les dipôles sont orientés de sorte qu'ils renforcent le dipôle de la liaison, ils sont tous dans le même sens relatif. Les électrons libres contribuent également au moment dipolaire. De même, le moment dipolaire de l'ammoniac (1,47 D) est supérieur au moment dipolaire d'une seule liaison (1,3 D).



$$\mu = 1.87 \text{ D}$$



$$\mu = 1.85 \text{ D}$$



$$\mu = 1.47 \text{ D}$$

### I-1-2 : Polarité et Polarisabilité des liaisons

Deux atomes peuvent former des liaisons covalentes en mettant en commun chacun un électron de leur couche de valence afin d'atteindre un niveau énergétique plus stable. Il peut y avoir des liaisons covalentes entre deux mêmes atomes (H-H) ou entre deux atomes différents (H-F) et à ce moment-là, d'après le tableau périodique des éléments les atomes sont plus ou moins électronégatifs (ils ont tendance à plus ou moins attirer les électrons de cette liaison vers eux).

#### a. Polarisation

La polarisation est la capacité d'un atome à attirer les électrons d'une liaison covalente vers lui. Ce déplacement électronique fait apparaître des charges partielles sur les deux atomes

dont la liaison polarisée est le siège d'une polarisation permanente, caractérisée par son moment dipolaire  $\mu$  (D).

La polarité augmente avec l'électronégativité :  $C-F > C-Cl > C-Br > C-I$

### b. Polarisabilité

C'est la capacité à déformer une liaison ou l'orbitale de cette liaison covalente sous l'influence d'un dipôle à proximité. Cette déformation est d'autant plus importante que la liaison est faiblement polarisée. Plus l'orbitale est volumineuse plus elle sera polarisable.

### c. Electronégativité

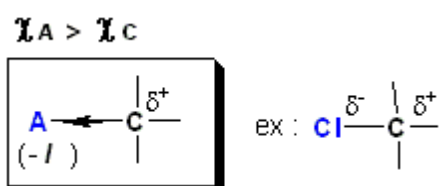
Électronégativité augmente de la gauche vers la droite sur une même période, et du bas vers le haut sur une même colonne.

## II-1-3 : Effet inductif

L'effet inductif est la transmission par des groupes d'atomes de la polarité d'une liaison  $\sigma$ . L'effet donneur (+I) ou l'effet attracteur (-I) des substituants interviennent dans les mécanismes réactionnels.

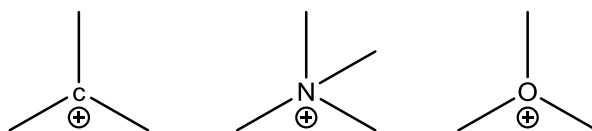
### a. Effet inductif attracteur d'électrons (-I)

Si l'électronégativité de l'atome **A** est supérieure à celle de l'atome de carbone **C**, on dit que **A** exerce **un effet inductif attracteur** sur le carbone **C**. On le note **(-I)**.



Cet effet **(-I)** est exercé par :

1-Tout atome chargé positivement,



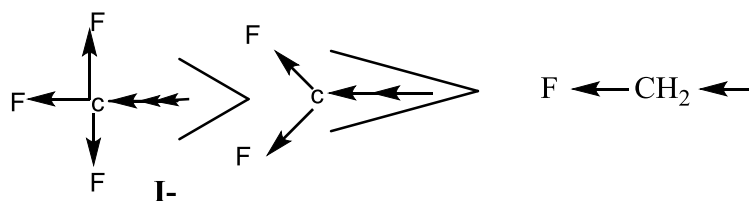
2- les hétéroatomes (O, S, N),

3- les halogènes (Cl, Br, I, F),

4- les carbones hybridés  $sp$  et  $sp^2$ .

Les effets inductifs attracteurs **(-I)** sont additifs.

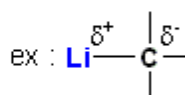
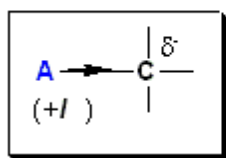
**Exemple :**



### b. Effet inductif donneur d'électrons (+I)

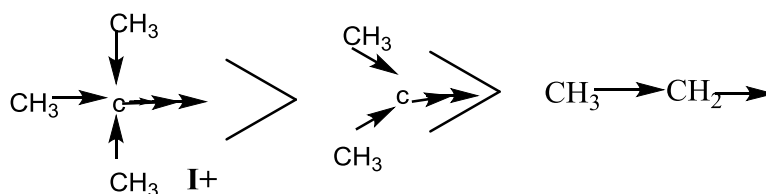
Si l'électronégativité de C est supérieure à celle de A, on dit que l'atome A exerce un **effet inductif donneur** sur C. On le note (+I).

$$\chi_C > \chi_A$$



Cet effet (+I) s'exerce par les atomes les moins électronégatifs que le carbone tels que : les métaux et les radicaux alkyles.

Ces effets inductifs donneurs (+I) sont additifs.

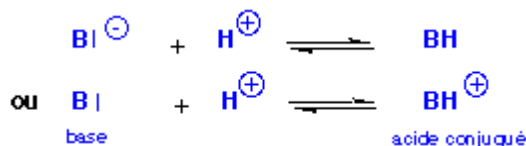


### c. Conséquences des effets inductifs

Ces effets électroniques ont des influences importantes sur les propriétés physiques et chimiques des molécules.

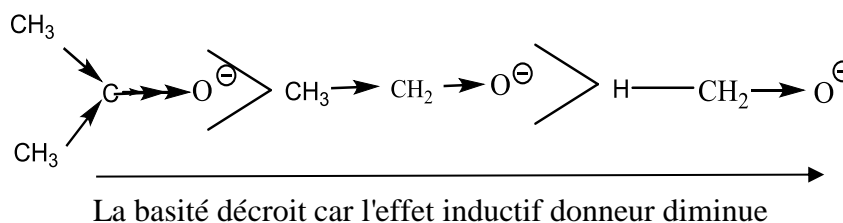
#### ✓ Force de base organique

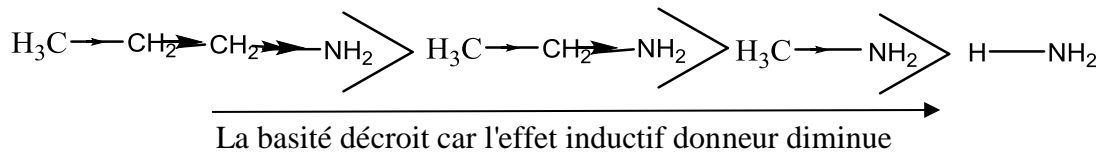
Selon BRÖNSTED, une base est un accepteur de proton.



Une base est d'autant plus forte si elle est soumise à des effets donneurs d'électrons (+I).

**Exemple :**





### ✓ Force des acides organiques

Selon BRÖNSTED, un acide est un donneur de proton.

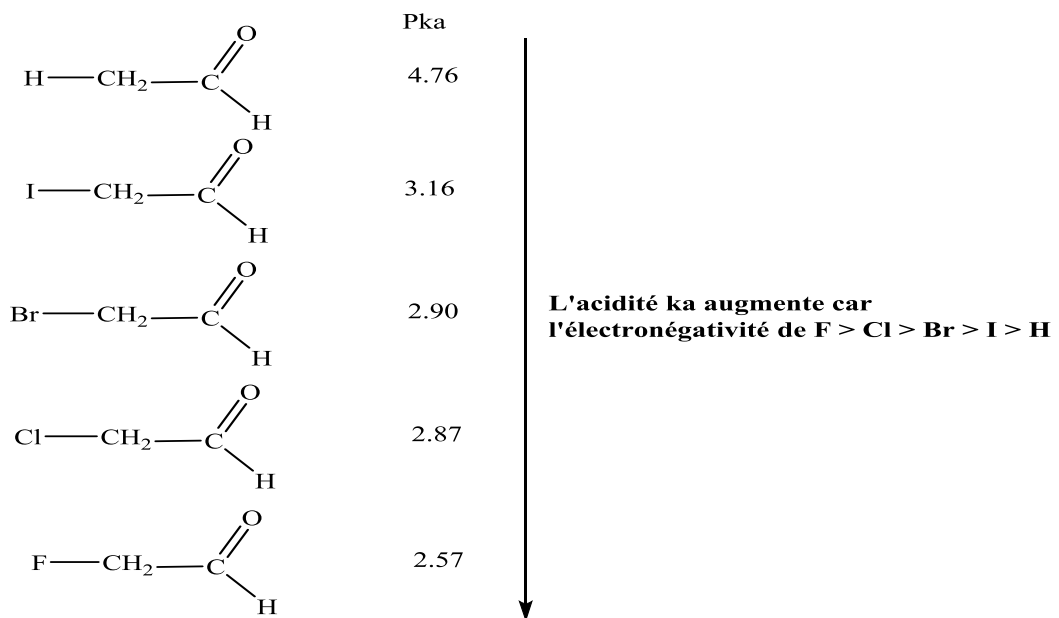


Un acide est d'autant :

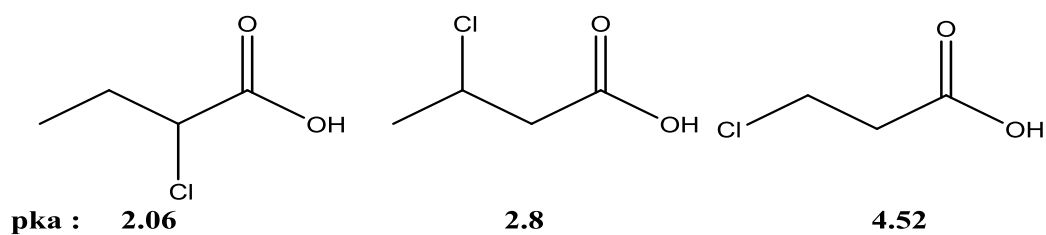
- **plus fort** s'il est soumis à des effets inductifs attracteurs d'électrons (-I),
- **plus faible** s'il est soumis à des effets inductifs donneurs d'électrons (+I).

### 1) Effet inductif (-I) sur l'acidité

- ) L'effet augmente avec l'électronégativité

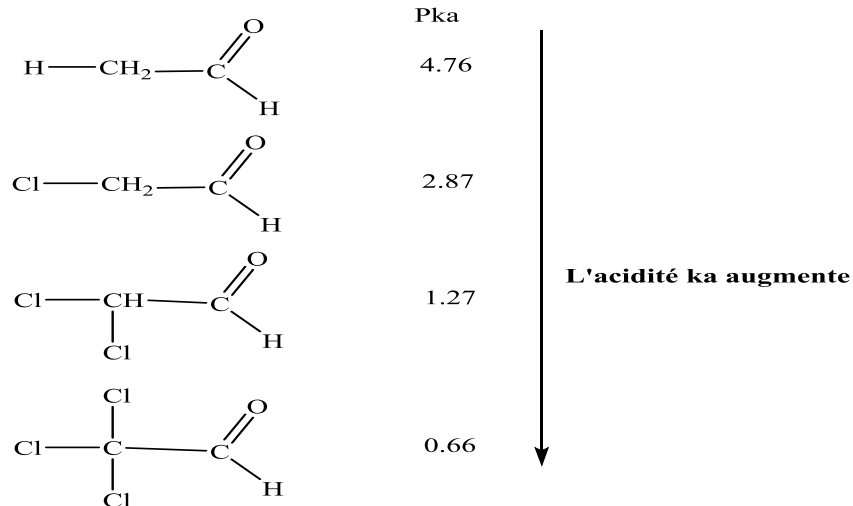


- ) L'effet diminue avec la distance



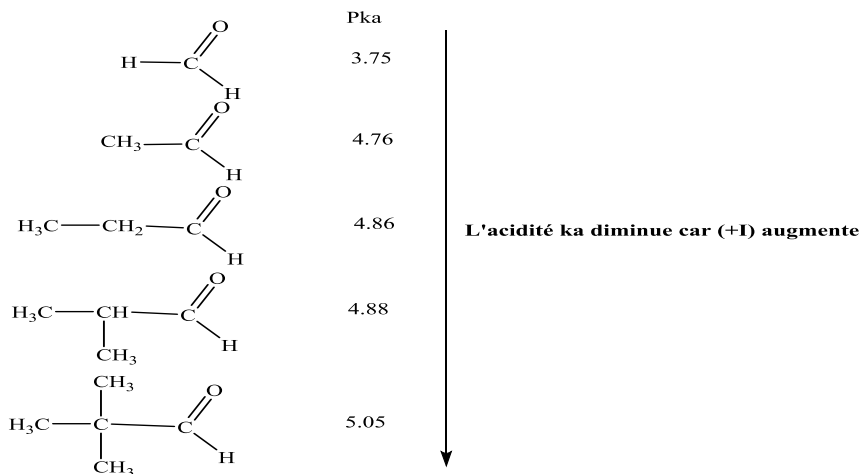
L'acidité ka diminue car la distance entre Cl et la fonction acide augmente.

- ) L'effet inductif est additif



## 2) Effet inductif (+I) sur l'acidité

Inversement, les groupements donneurs d'électrons par effet inductif (+I) **diminuent** l'acidité.



### d. Classement des effets inductifs

On prend hydrogène (H) comme référence avec l'effet inductif nul (0).

L'ordre est le suivant :

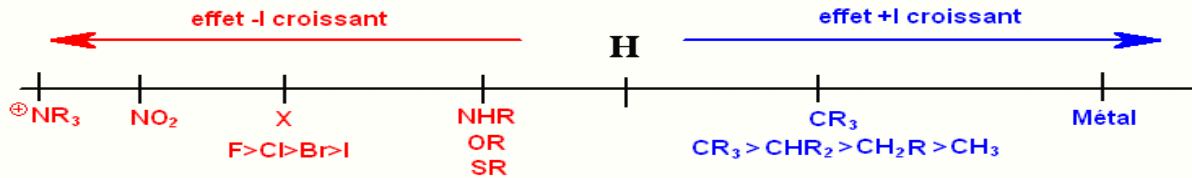
- effet inductif (-I) décroissant :

$\text{NO}_2 > \text{SO}_3\text{H} > \text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I} > \text{OH} > \text{O-CH}_3 > \text{NH}_2 > \text{NHR} > \text{H}$ .

- effet inductif (+I) croissant :

$\text{H} < -\text{CH}_3 < -\text{C}_2\text{H}_5 < -\text{CH}(\text{CH}_3)_2 < -\text{C}(\text{CH}_3)_3 < -\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 < \text{MgX} < \text{Na}$ .

## Classement des effets inductifs

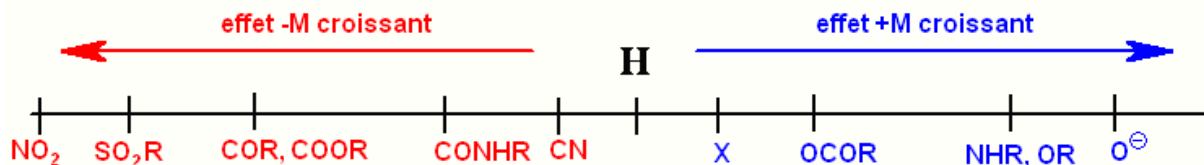
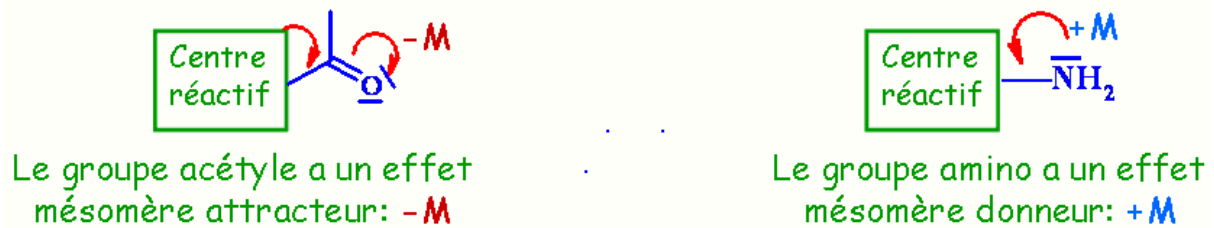


### II-1-4 : Effet mésomère

-L'effet mésomère est un déplacement d'électrons  $\pi$  (liaison multiple) ou  $n$  (doublets non liants) sur un squelette moléculaire.

-A nouveau, on note deux types d'effets mésomères. Les effets **donneurs** d'électrons (+M) et les effets **attracteurs** d'électrons (-M).

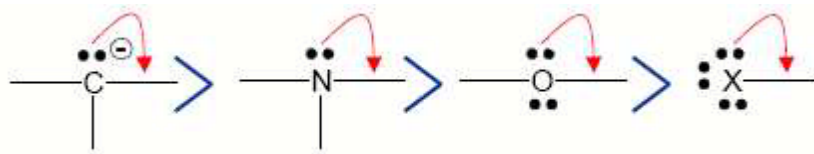
### Classement des effets mésomères:



#### a. Effet mésomère donneur (+M) :

Un substituant porteur d'un doublet non liant peut le céder pour former des formes mésomères.

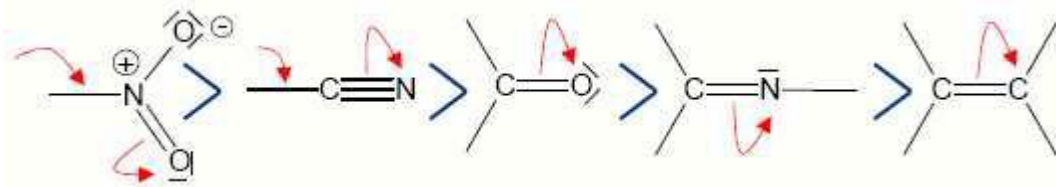
Un tel substituant qui peut céder un doublet et augmenter la densité d'électrons dans les formes mésomères possède un effet mésomère donneur et est noté +M.



Effet mésomère (+M) croissant :  $X < O < N$

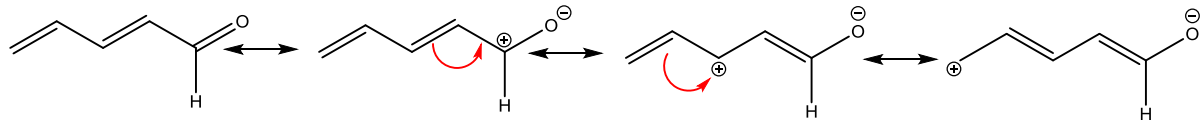
#### b. Effet mésomère attracteur (-M) :

Un substituant capable d'attirer et de porter un doublet non liant et ainsi diminuer la densité d'électrons dans les formes mésomères possède un effet mésomère attracteur, noté  $-M$ .



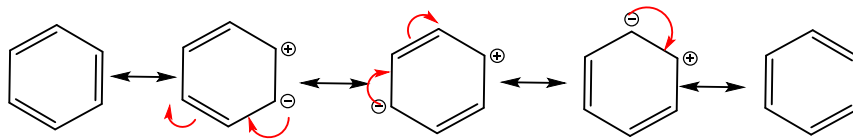
Effet mésomère (-M) croissant :  $C=C < C=S < C=N < C=O$

- Transmission de l'effet mésomère assuré par conjugaison comme montre l'exemple suivant

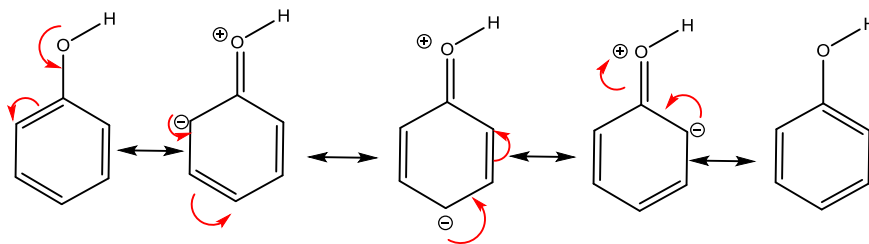


- **Dans un cycle aromatique**, un nucléophile, espèce riche en électrons, réagit sur les positions pauvres en électrons, c'est-à-dire les positions de la charge positive.

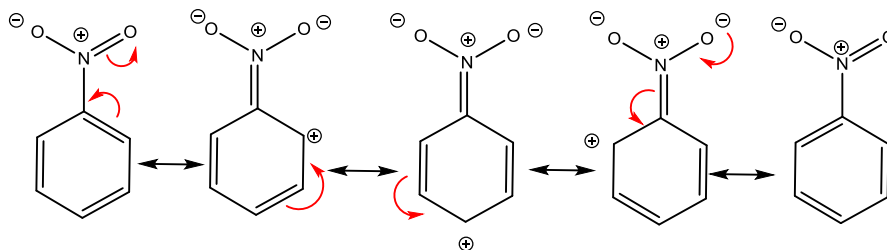
Formes limites mésomère du benzène : l'écriture de ces formes limites permet de mieux comprendre les règles de régiosélectivité lors des substitutions électrophiles aromatiques.



- **Dans le cas du phénol** par exemple : la charge négative apparaît en *ortho* et *para*, ce sont les positions susceptibles de recevoir un électrophile :



- De même, on peut expliquer la substitution électrophile aromatique en position *méta* sur le **nitrobenzène**, qui est apte à recevoir l'électrophile.

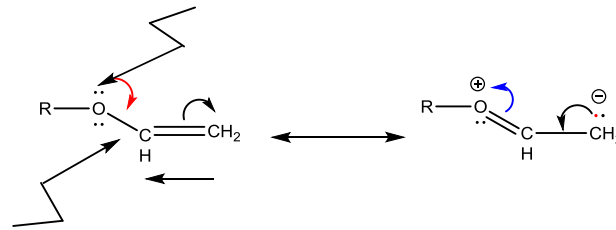


### c. Relation entre effet inducteur et effet mésomère

Les groupes à effet mésomère électrodonneur (+M) exercent aussi un effet inducteur électroattracteur (-I).

- Les groupes à effet électroattracteur (-M) ont aussi un effet (+I).

effet mésomère donneur M+

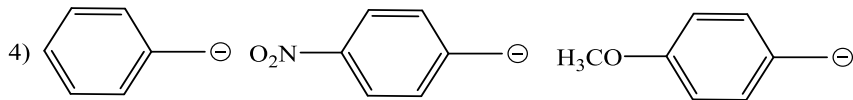
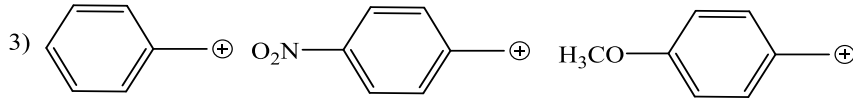
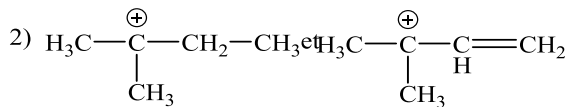
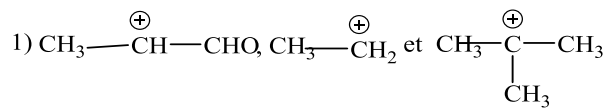


effet inducteur attracteur I-

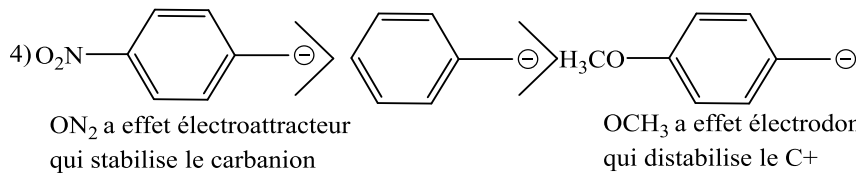
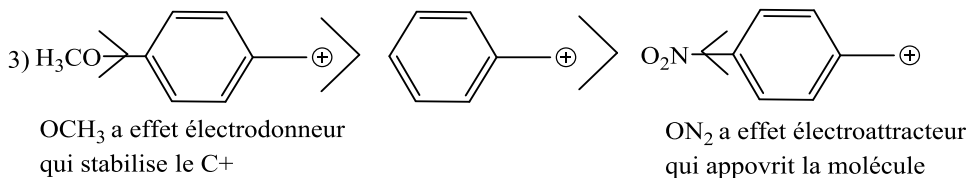
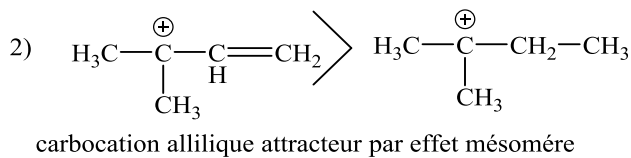
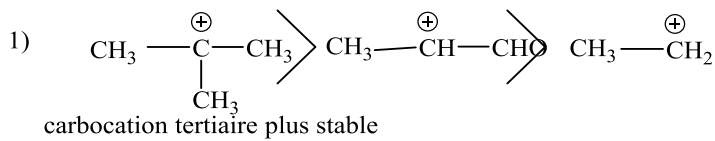
\*Effet mésomère est dans la majorité des cas, plus puissant que l'effet inducteur.

### Application

Classer par ordre de stabilité décroissante les carbocations et carbanions suivants :

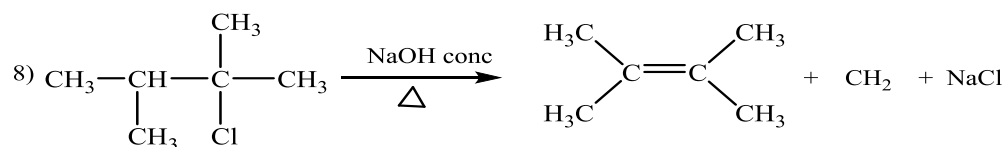
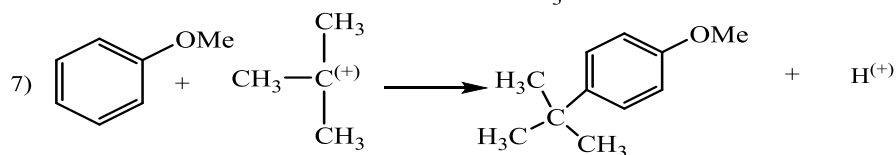
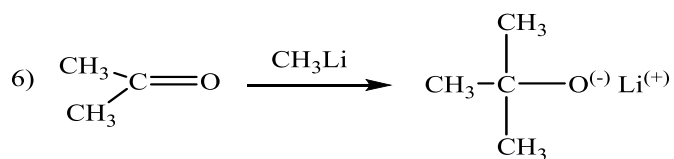
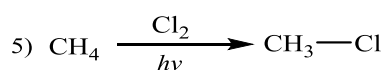
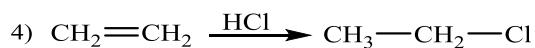
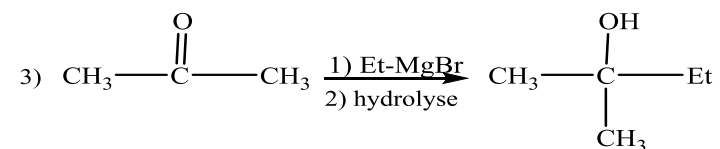
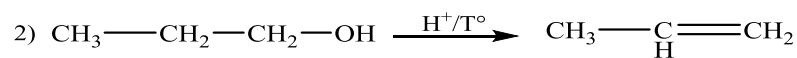


**Solution :**



## Exercice

Identifier les catégories d'une réaction chimique :

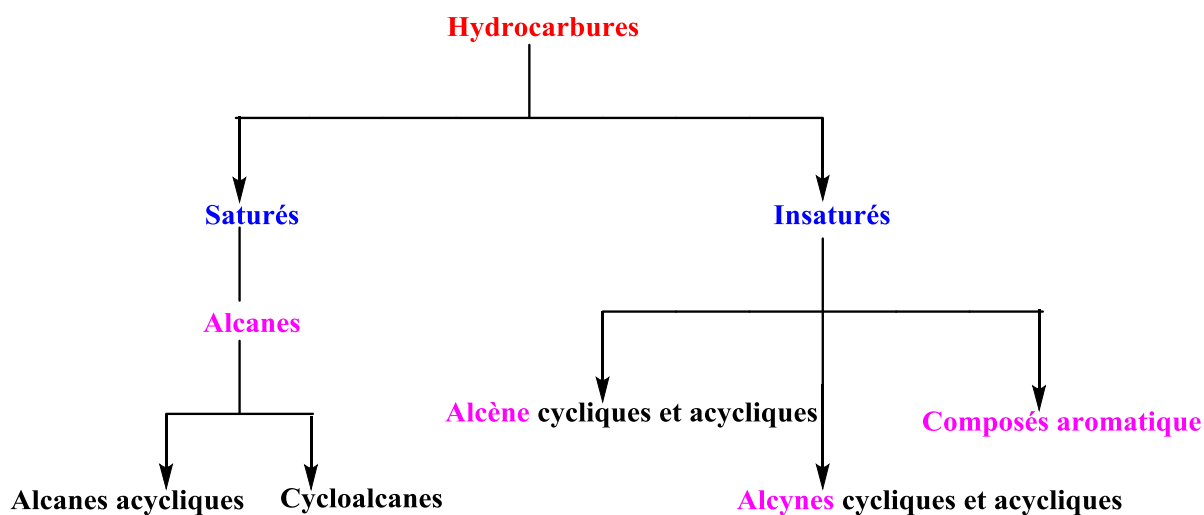


## CHAPITRE II : Les hydrocarbures : alcanes, alcènes et alcynes

### II. Introduction

Les alcanes appartiennent à la famille des hydrocarbures : molécules composées exclusivement de carbone et de l'hydrogène.

Les hydrocarbures se subdivisent en deux catégories de composés, selon leur structure chimique ; saturé et insaturé (**Fig.1**).



**Fig. 1 Classification des hydrocarbures**

### II-1- Les alcanes

Les alcanes sont des molécules composées d'atomes de carbone et d'hydrogène de formule générale  $C_nH_{2n+2}$  (hydrocarbures saturés).

Si la chaîne de carbones est linéaire ou ramifiée, sans cycle ce sont des **alcanes acycliques**.

Ces molécules peuvent être sous forme linéaire ou ramifiée. Les alcanes sont aisément reconnaissables par le suffixe *-ane* contenu dans leurs noms (exemple : méthane, éthane ...).

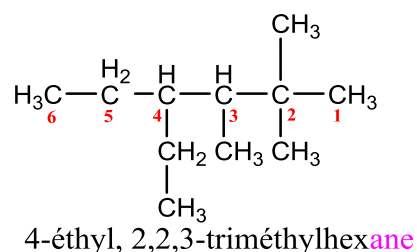
La nomenclature systématique recommandée par l'IUPAC obéit aux règles suivantes :

- Rechercher et nommer la chaîne carbonée continue la plus longue, le nom du composé dérive de celui de l'alcane. Si deux chaînes sont équivalentes, on choisit celle qui a le plus de substituants.
- Nommer tous les groupes attachés à cette plus longue chaîne en tant que substituant alkyle.

- Numérotter les atomes de carbone de la plus longue chaîne en commençant par l'extrémité la plus proche du substituant de façon que les carbones porteurs des substituants aient les indices les plus faibles possible. Si les deux substituants sont à égale distance des deux extrémités de la chaîne, on se base sur l'ordre alphabétique pour décider du sens de numérotage.
- Lorsqu'une molécule contient des substituants identiques, on fait précéder son nom d'un préfixe indiquant la multiplicité du groupe tels que : di-, tri-, tétra-, penta-, ...

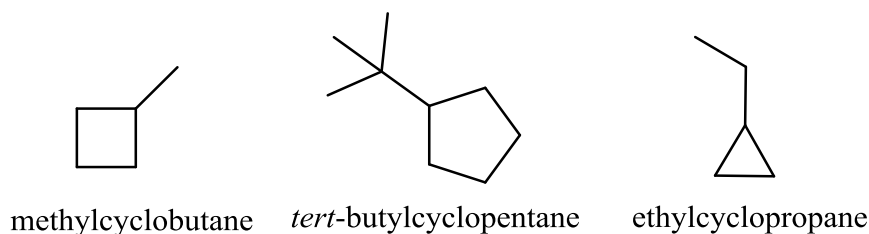
**Exemple :**

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$  de formule brute  $\text{C}_4\text{H}_{10}$   
4 carbones : préfixe but : butane.



Si la chaîne renferme un cycle, ce sont **cycloalcanes**, dont leur structure respect la formule moléculaire  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ .

**Exemple :**



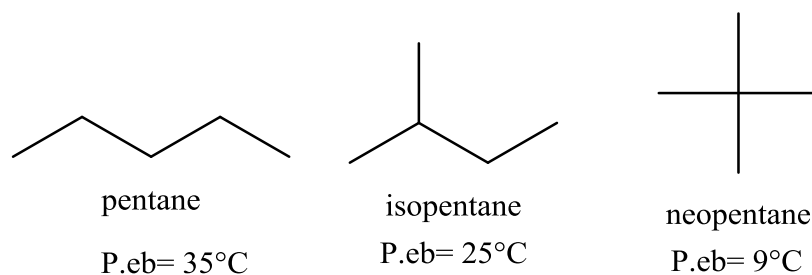
## II-1-2 Propriété physicochimique des alcanes

### II-1-2-1 Point d'ébullition et de fusion

Les points d'ébullition et de fusion augmentent avec la masse moléculaire. Mais à la masse moléculaire égale, le point d'ébullition est d'autant plus bas que la molécule est plus ramifiée.

**Exemple :**

Soit les trois isomères de formule brute  $\text{C}_5\text{H}_{12}$



Dans les conditions normales de température et de pression les alcanes se répartissent comme suit :

C1 à C4 Gaz

C5 à C17 Liquide

C18 et plus Solide

### II-1-2-2-Solubilité dans l'eau

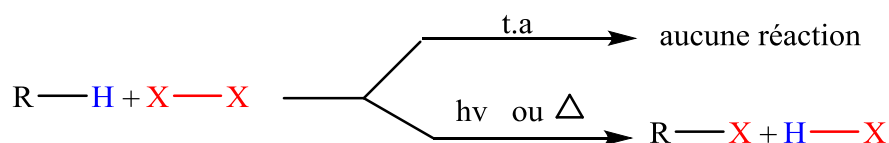
Les alcanes sont des molécules non polaires, ils sont solubles dans plusieurs solvants organiques non polaires. Mais ils sont insolubles dans l'eau, puisque les molécules d'eau sont polaires et qu'elles effectuent des attractions intermoléculaires de type de pont hydrogène, les alcanes sont donc *hydrophobes*.

### II-1-2-3-Réactivité des alcanes

- Les alcanes constituent des liaisons fortes C-C et C-H. Puisque le carbone et l'hydrogène ont des électronégativités peu différentes C (2,5) et H (2,1), ces liaisons sont très peu polarisées, ce qui s'explique clairement la faible mobilité des électrons  $\delta$ , la rupture est donc difficile.
- Les alcanes sont des molécules très stables et peu réactif, ils ne réagissent ni avec les bases, ni avec les acides, ni même avec les agents oxydants ou réducteurs.
- Ils sont souvent utilisés comme solvants pour solubiliser, cristalliser ou l'extraction des produits, et cela grâce à son inertie.
- Les alcanes réagissent avec l'oxygène (combustion) ou avec certains halogènes.

#### a. Halogénéation des alcanes (substitution radicalaire)

Pour qu'une réaction d'halogénéation radicalaire puisse se produire, une source d'irradiation lumineuse ( $h\nu$ ) ou de chaleur ( $\Delta$ ) est indispensable, en l'absence de ces conditions font preuve d'une grande inertie chimique.



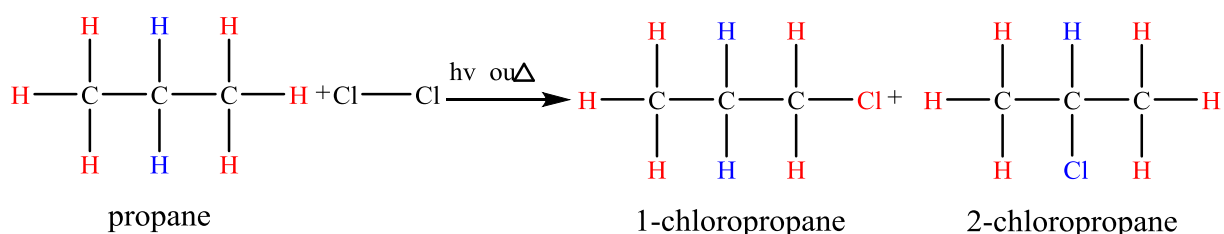
Dans ce type de réaction il s'agit d'une réaction de substitution radicalaire de l'atome d'hydrogène par un halogène pour former une nouvelle liaison C-X.

Les dihalogènes  $\text{X}_2$  ( $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ) n'ont pas tous la même manière pour réagir :

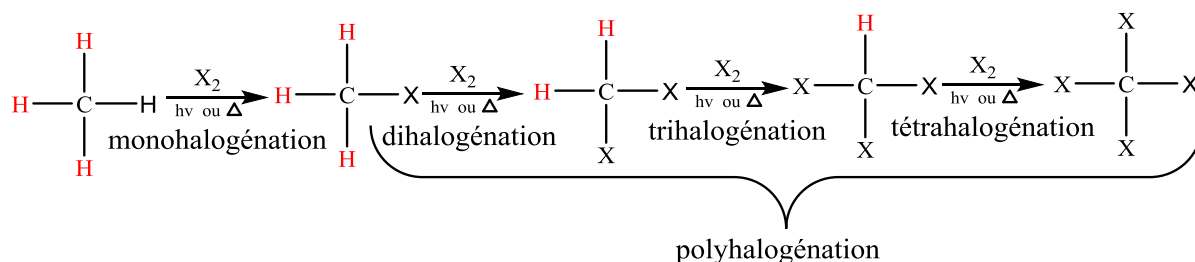
- Cette réaction est possible avec Cl<sub>2</sub> et Br<sub>2</sub>.
- Elle ne réalise pas avec le I<sub>2</sub> Puisqu'elle est endothermique, et donc énergétiquement défavorable.
- Avec F<sub>2</sub>, la réaction est très exothermique, elle provoque une explosion.

Tous les hydrogènes chimiquement équivalents dans une molécule conduisent à un même produit lors d'une réaction chimique.

**Exemple :**



La réaction de substitution peut se poursuivre lorsque le dihalogène est en excès, ce qui conduit à une **polyhalogénéation**.

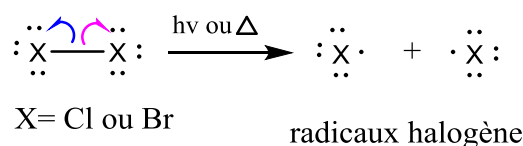


### b. Mécanisme de l'halogénéation radicalaire

Le mécanisme pour ce type de réaction se déroule en trois étapes en entraînant des intermédiaires radicalaires qui sont formés au cours du mécanisme réactionnel.

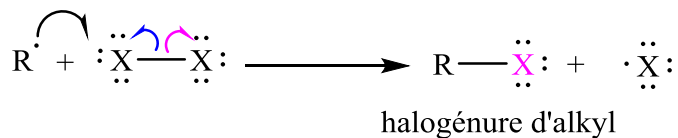
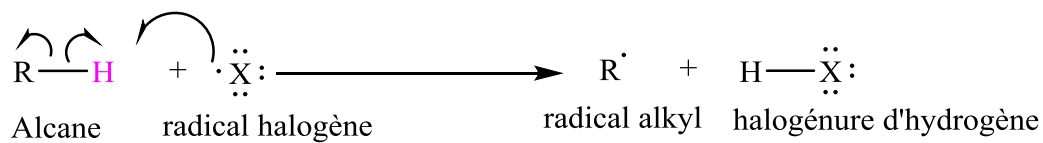
#### ➤ 1er Etape : l'amorçage

Sous l'effet d'un photon ultraviolet, la molécule de dihalogène se dissocie en deux atomes par une rupture homolytique et génère des radicaux.



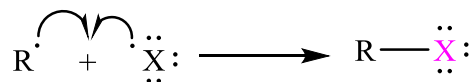
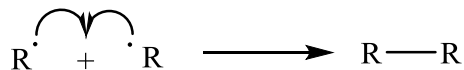
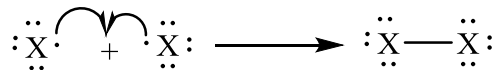
#### ➤ 2ème Etape : propagation

Cette phase se fait en deux étapes ; en premier temps les radicaux formés entre en collision avec l'alcane pour former H-X et un radical alkyle, ensuite ce dernier peut entrer en collision avec une autre molécule d'halogène afin de former un halogénure d'alkyle (R-X).



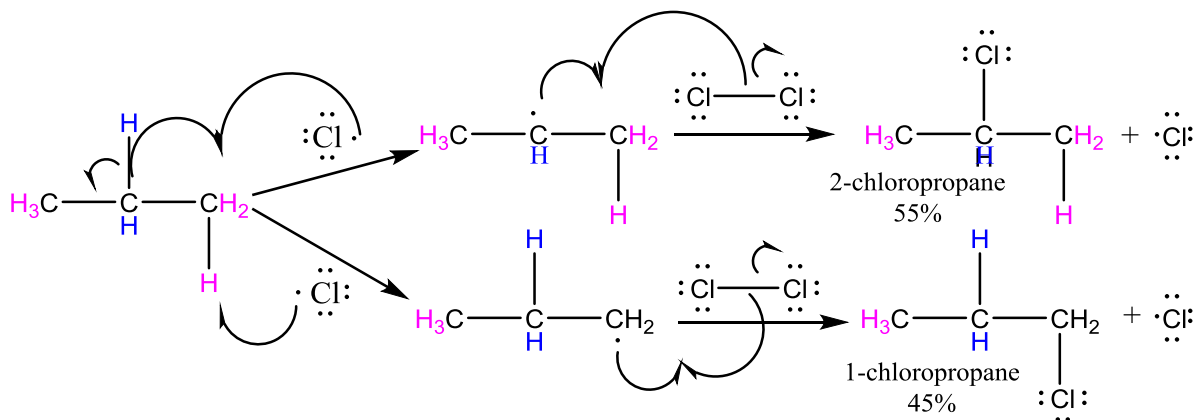
### ➤ 3ème étape : terminaison

La réaction en chaîne s'arrête par rencontre des radicaux libres :



### c. Régiosélectivité des réactions d'halogénéation radicalaires

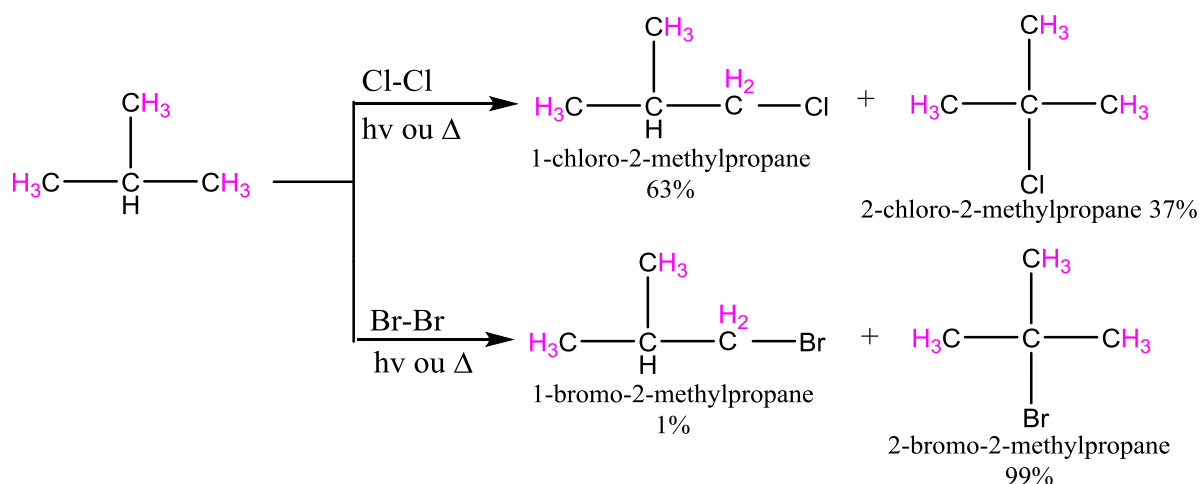
La monochloration d'un alcane produit plusieurs isomères lorsqu'une molécule comporte plusieurs types d'hydrogènes équivalents, comment savoir le majoritaire ?



Les intermédiaires les plus stables conduisent aux produits finaux les plus abondants. Sachant que l'intermédiaire radicalaire le plus stable c'est le plus substitué.

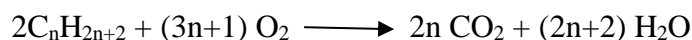
La chloration favorise l'isomère provient du radical le plus stable et en tenant compte le nombre d'hydrogènes équivalents, elle est désignée comme étant faiblement régiosélective.

Pour la bromation seule la stabilité relative des radicaux formés a un effet sur l'isomère obtenu ; la bromation est très régiosélective.

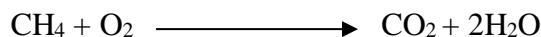


#### d. Réaction de combustion des alcanes : oxydation

En présence d'une étincelle ou d'une flamme, les alcanes réagissent avec l'oxygène ce qui donne une combustion, cette réaction est très exothermique ( $\Delta H < 0$ ).



**Exemple:**



méthane



Butane

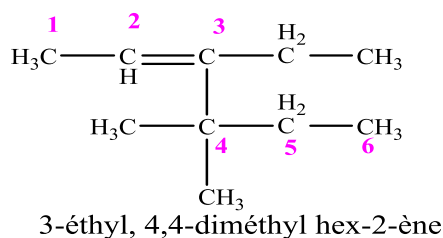
## II-2 Les alcènes

### II-2-1 Définition

La liaison double carbone-carbone est le groupe fonctionnel caractéristique des alcènes. La formule générale est  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ . On trouve les alcènes également désignés sous le nom générique d'oléfines. Pour les nommer, il faut remplacer les suffixe *-ane* de l'alcane correspondant par le suffixe *-ène*. Les règles de base sont :

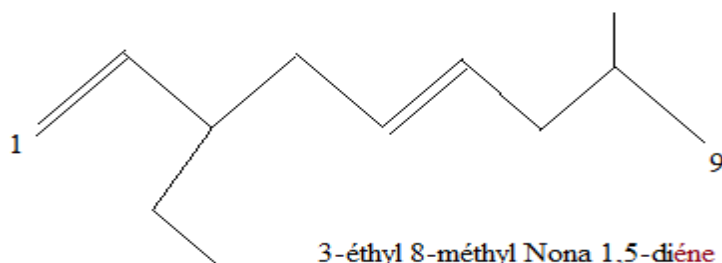
- Rechercher et nommer la plus longue chaîne qui contient le groupe fonctionnel.
- Nommer tous les groupes attachés à cette plus longue chaîne en tant que substituant alkyle en préfixe.
- La position de la double liaison affectée de l'indice le plus faible impose le sens de la numérotation.

**Exemple :**



S'il y a plusieurs doubles liaisons le suffixe éne est précédé par l'indice de position de la double liaison puis de Di, Tri, Tétra...

Sens de la numérotation est du côté le plus proche de la double liaison.



## II.2.2 Les radicaux issus des alcènes

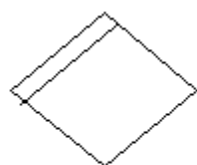
Le nom du radical s'obtient en remplaçant la terminaison **ène** par **ényle**.

$\text{CH}_2=\text{CH}$ - éthényle

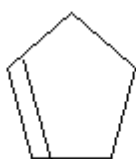
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}$ - propényle.

## II.2.3 Composés monocyclique insaturés

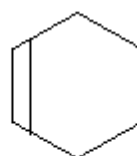
Désigné par le préfixe cyclo suivi du nom de l'alcène.



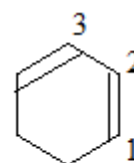
Cyclobutène



Cyclopentène



Cyclohexène



Cyclohex-1,3-diène

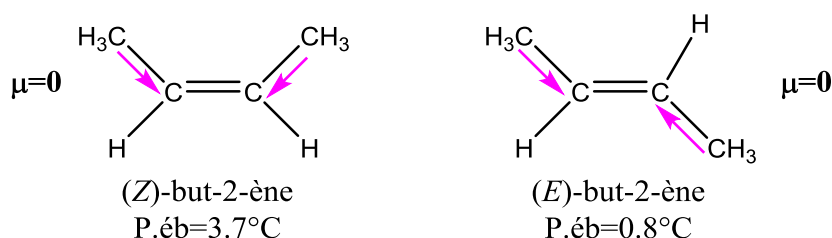
## II-2-4 Propriétés physiques des alcènes

- Du fait de la faible différence d'électronégativité entre les atomes d'hydrogène et de carbone, les alcènes ont des propriétés physiques semblables à celles des alcanes. Ils sont insolubles dans l'eau et solubles dans les solvants organiques apolaires.

- Le point d'ébullition des alcènes croît en fonction de leur masse molaire ; comme le cas des alcanes.

- Les isomères géométriques d'un même alcène ne présentent pas toujours les mêmes propriétés physiques, notamment ce qui concerne le point d'ébullition.

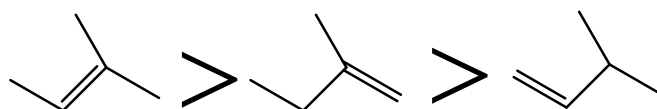
Par exemple ; pour le (Z)-but-2-ène, une déformation du nuage électronique est observée et un dipôle résultant non nul, des forces de *Vander par Waals* Plus fortes ont lieu entre cette molécule, ce qui explique le point d'ébullition plus élevé. Par contre, dans la molécule E-but-2-ène l'effet occasionné par les deux groupements méthyles s'annule.



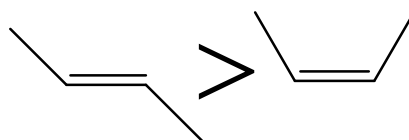
### II-2-5 Stabilité des alcènes

La stabilité d'un alcène varie selon la position de la double liaison, l'isomère dont la double liaison est plus substituée c'est le plus stable.

**Exemple :** Méthylbutène



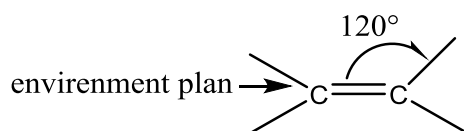
Par ailleurs, le stéréoisomère dans lequel les deux groupes les plus encombrants sur chaque carbone sont en position *trans* est plus stable que celui dans lequel ils sont en position *cis*.



**Exemple :** But-2-ène : Z et E

### II-2-6 Structure des alcènes

Une liaison double (C=C) est composée d'une liaison  $\sigma$  et d'une liaison  $\pi$ , ces électrons  $\pi$  sont plus éloignés des noyaux des atomes et donc moins retenus par les noyaux. Ils sont les plus disponibles pour réaliser des réactions chimiques, ils peuvent agir à titre de nucléophile. L'environnement de chacun des atomes de carbone liés par une double liaison C=C est trigonal.



La liaison  $\sigma$  est plus forte que la liaison  $\pi$ . La liaison  $\pi$  est donc la plus réactive, elle moins d'énergie pour la rompre.

Nature de la liaison	Energie de la liaison
Liaison $\sigma$	347 kJ/mol
Liaison $\pi$	263 kJ/mol

## II-2-7 Réactivité des alcènes

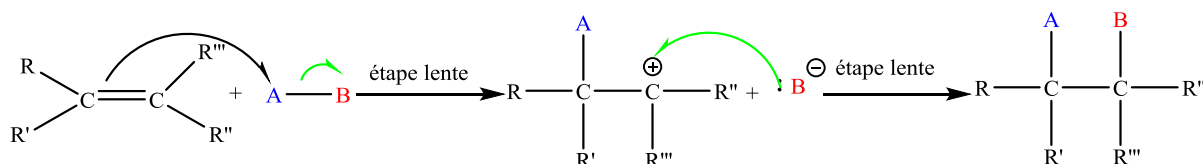
La double liaison est un site de forte densité électronique, elle sera en mesure d'attaquer un réactif électrophile, en raison de la grande disponibilité des électrons  $\pi$ , il existe trois catégories distinctes de réaction chimiques pour les alcènes :

- 1-Réaction d'addition
- 2-De polymérisation
- 3-D'oxydation

### II-2-7-1 Réaction d'addition

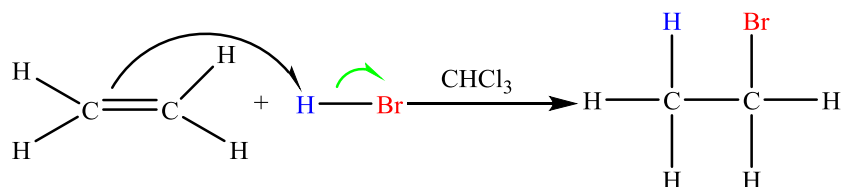
La réaction se fait en addition d'un réactif A-B qui porte une liaison covalente polaire sur un alcène, cette réaction se réalise en deux étapes :

- Dans la première étape, l'alcène joue un rôle d'un nucléophile et il attaque par les électrons de la liaison  $\pi$  l'atome électrophile  $A^{\delta+}$  du réactif, ce qui entraîne une rupture de la liaison  $\sigma$  du A-B, un carbocation est ainsi formé.
- Dans la deuxième étape du mécanisme, l'anion  $B^-$  agit à titre de nucléophile, il attaque le carbocation ce qui mène au produit final.

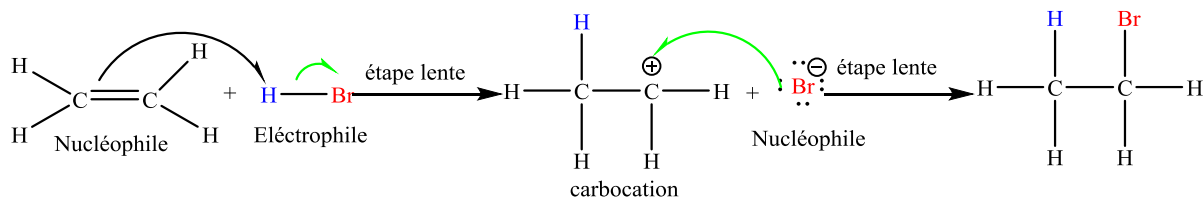


#### a. Addition d'acide

Les halogénures d'hydrogène et l'acide sulfurique peuvent réagir avec les alcènes, tels que : H-F, H-Cl, H-Br, H-I, H-SO<sub>3</sub>H ,.. etc , ce type de réaction porte le nom d'hydrohalogénéation.



Le mécanisme de la réaction se fait en deux étapes :



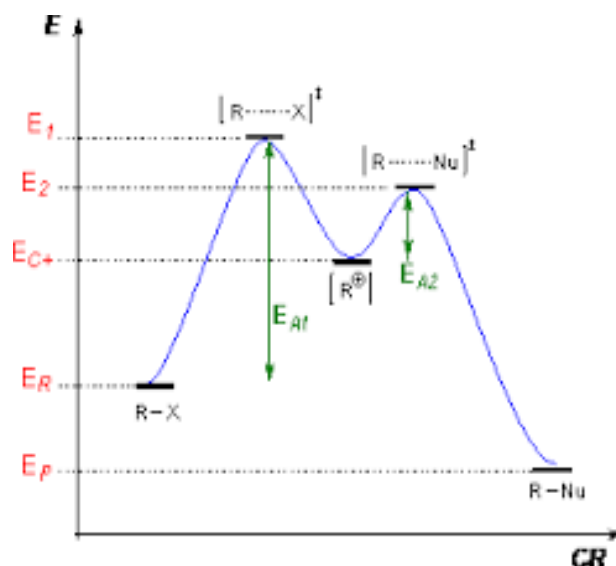
Le solvant utilisé ne doit pas être un nucléophile car celui-ci pourrait concurrencer avec le nucléophile déjà formé ( $\text{Br}^-$ ).

### ➤ Diagramme énergétique

Dans le diagramme énergétique, deux sommets d'énergie sont observés qui expliquent les deux étapes de la réaction.

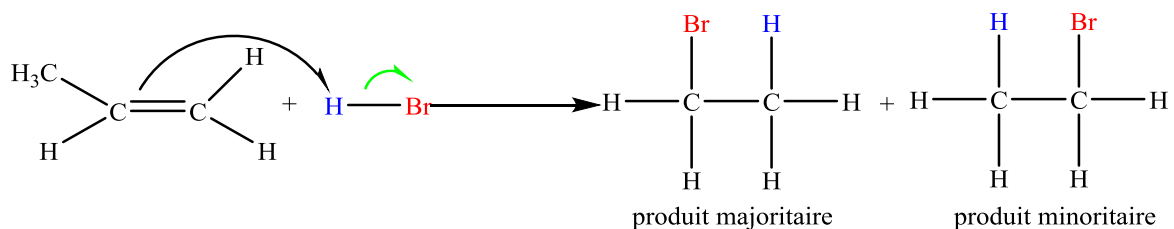
\_ La première étape est endothermique, et mène à un intermédiaire de type carbocation plus énergétique, comme montre la barrière énergétique  $E_{A1}$ . Et donc la plus lente étape.

\_ La deuxième étape est exothermique, elle débute avec le carbocation et mène au produit final, Plus stable et moins énergétique que le réactif, telle que la barrière énergétique est  $E_{A2}$ .



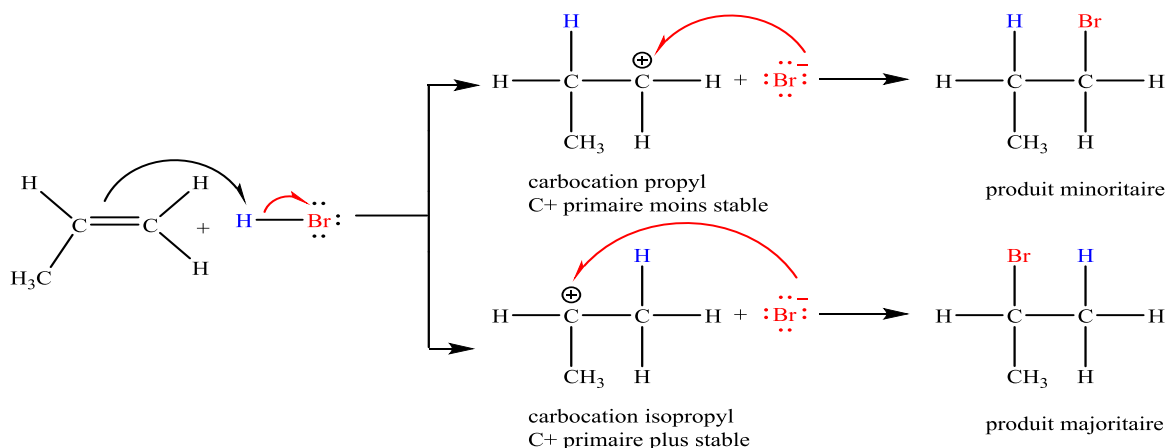
### b. Hydracides halogénés sur des alcènes asymétriques

Si l'environnement de la double liaison est dissymétrique, la réaction peut donner deux produits, tel que leur abondance relative est différente, comme montre l'exemple suivant :



### ➤ Règle de Markovnikov

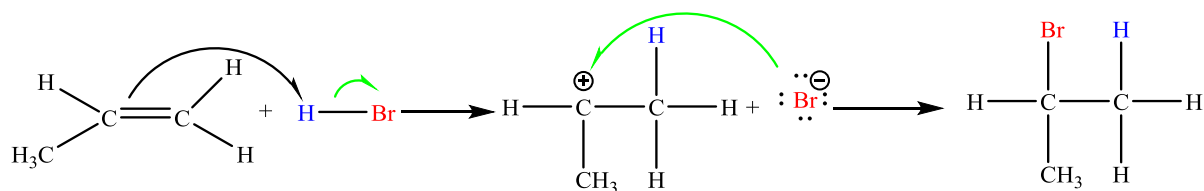
L'orientation de la réaction se joue dans sa première étape et résulte la tendance de fixer l'hydrogène sur l'un ou sur l'autre des carbones éthyléniques, qui mène à la formation de deux carbocations, dont l'un est plus stable et qui donne par la suite le produit majoritaire.



- ✓ On dit que la proportion finale de deux produits est **cinétiquement contrôlée**, et que cette réaction est **régiosélective**.

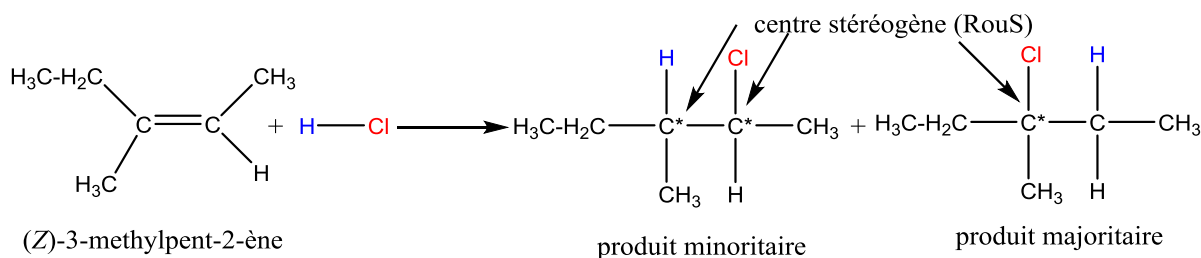
### Règle de Markovnikov

L'addition d'un réactif **A-B** (où  $B \neq A$ ), l'espèce électropositif **A** s'additionne sur le carbone de l'alcène ayant le plus grand nombre d'hydrogènes. Le produit principal est celui qui se forme par l'intermédiaire réactionnel le plus stable



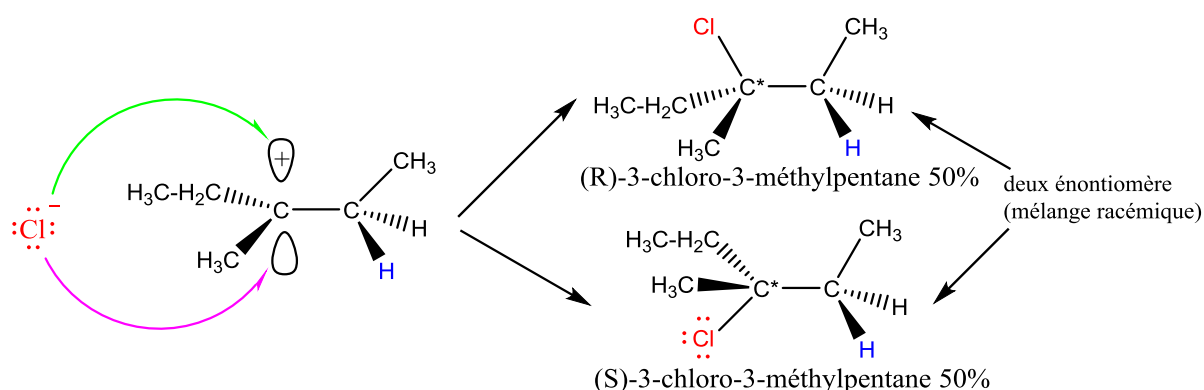
### c. Stéréosélectivité des réactions d'addition polaire des H-X

En plus de la régiosélectivité, des carbones stéréogéniques peuvent être générés lors d'une réaction d'addition polaire des halogénures.



❖ Comment savoir la configuration absolue des carbones stéréogéniques ?

Dans la réaction suivante, le carbocation hybridé  $sp^2$ , de géométrie triangulaire plane, avec une orbitale p vide perpendiculaire au plan, peut subir une attaque nucléophile au-dessus- ou au-dessous du plan de l'intermédiaire réactionnel.

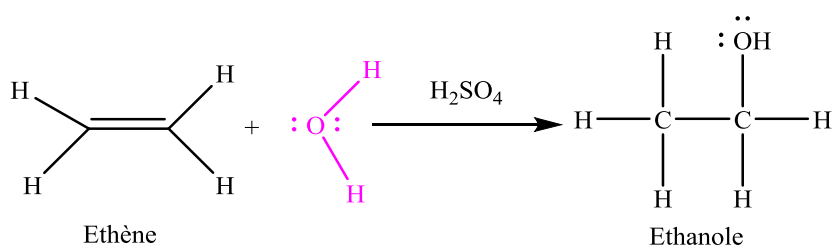


Dans les réactions d'addition polaire d'acides sur les alcènes, **aucune stéréosélectivité n'est observée**, et toutes les configurations absolues (R et S) des  $C^*$  sont possibles.

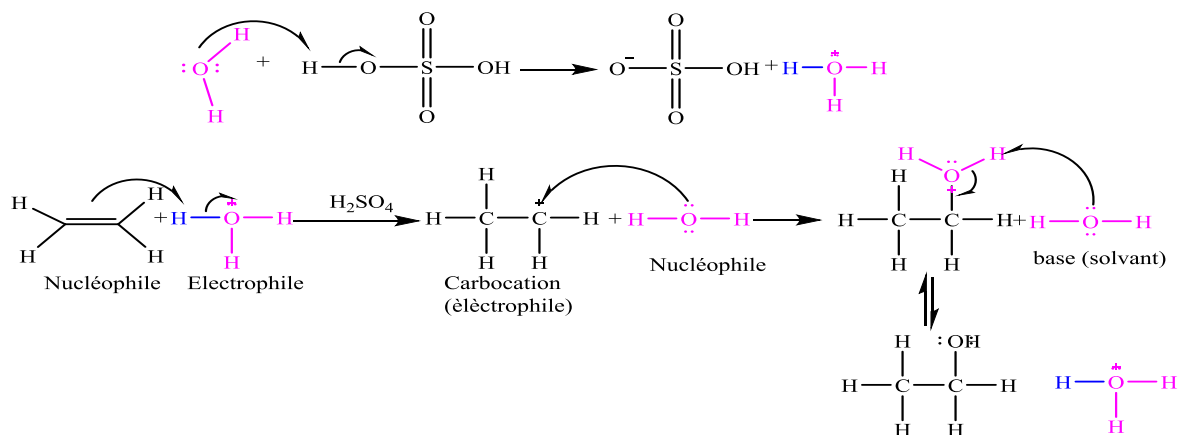
### d. Hydratation des alcènes-addition d'eau

- L'addition de l'eau sur un alcène, ou hydratation, se fait en présence d'une quantité catalytique d'acide, ce qui conduit à la formation d'un alcool.

- L'alcène est relativement faible nucléophile, la molécule d'eau est plutôt un nucléophile en raison des doublets d'électrons libres sur l'atome d'oxygène, puisque deux nucléophiles ne peuvent réagir ensemble, la réaction sera défavorable.



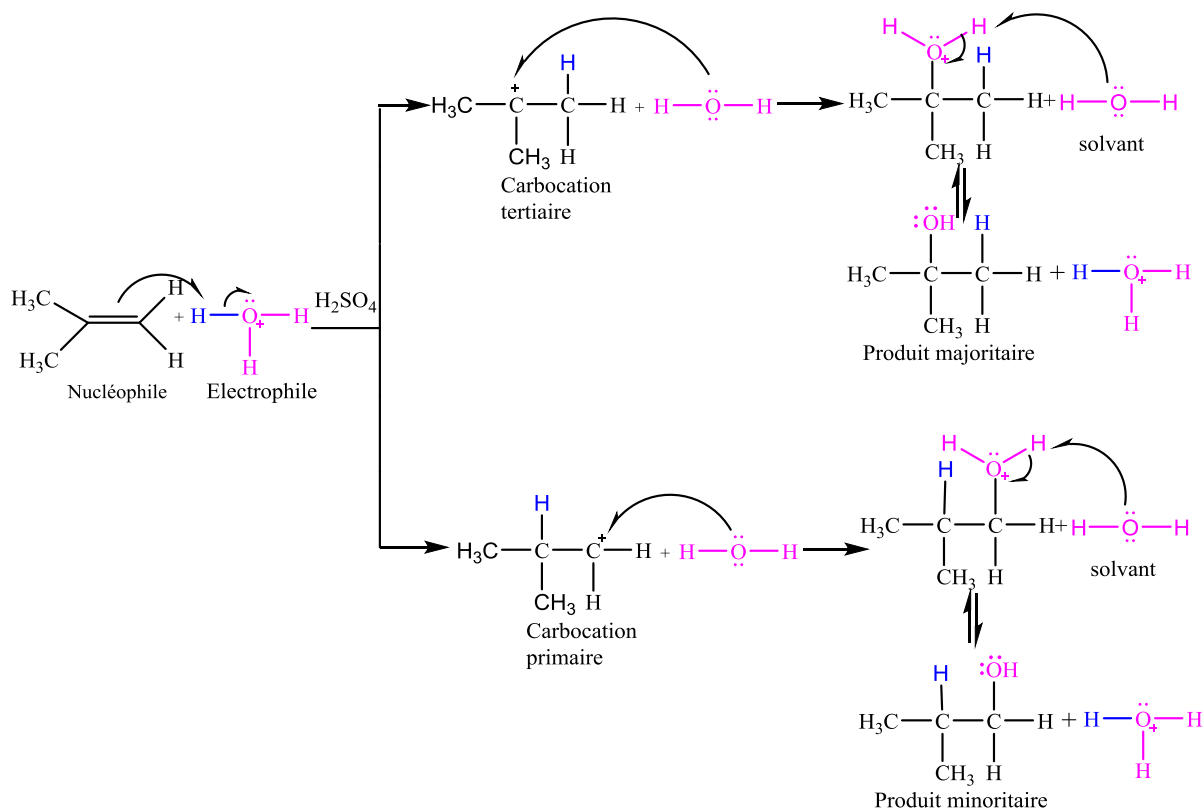
L'eau agit non seulement à titre de réactif, mais également à titre de solvant, elle dissocie l'acide pour donner l'ion hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$ , qui devient un très puissant électrophile, le mécanisme de cette réaction est comme suit :



### e. Hydratation des alcènes asymétrique

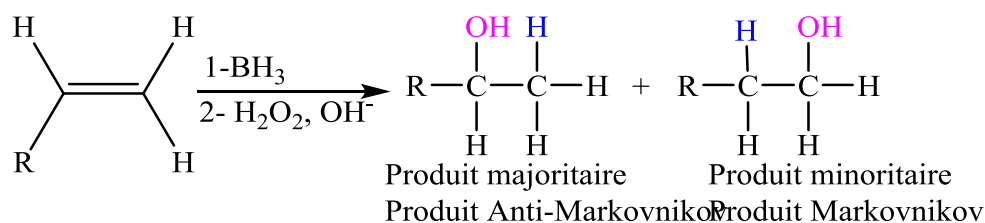
Une réaction d'hydratation en milieu acide sur un alcène asymétrique conduit à la formation de plus d'un produit.

Selon la règle de Markovnikov, le produit majoritaire est celui provient du carbocation le plus stable et OH se situe sur le carbone de l'alcène portant le moins d'atomes d'hydrogènes.

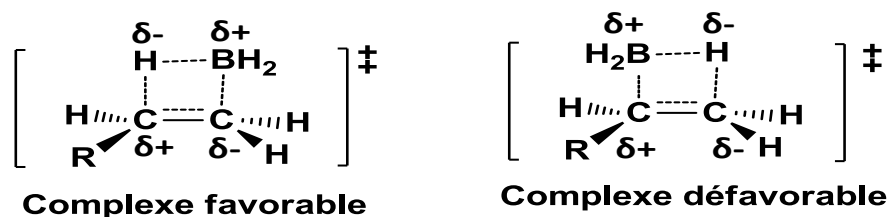


### f. Hydroboration-Oxydation

L'hydroboration–oxydation est une réaction d'addition électrophile d'un alcool selon **anti-Markovnikov**.

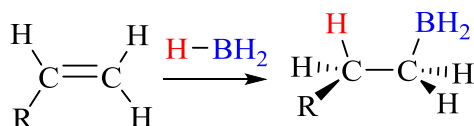


□ Pourquoi cette réaction respecte la règle *anti-Markovnikov*?

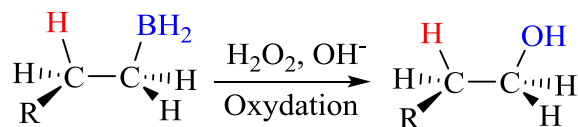


Cette réaction se fait en deux étapes : la première étape appelée hydroboration, est une réaction concertée de  $\text{BH}_3$  et l'addition syn sur l'alcène.

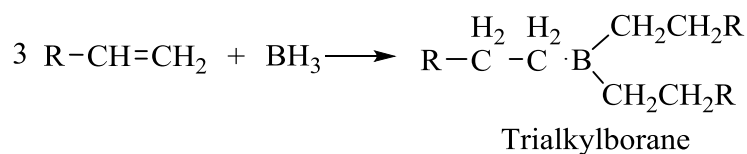
La réaction est régiospécifique, le bore venant fixer du côté le moins encombrés.



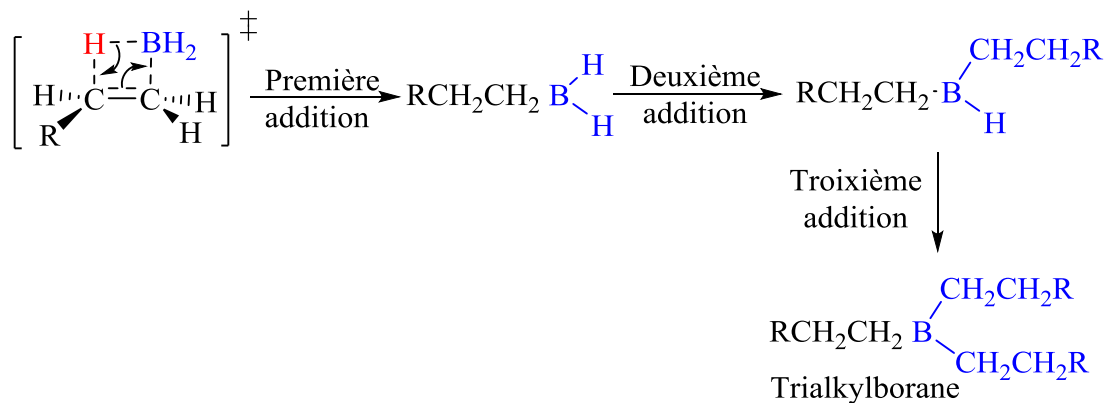
La seconde étape est l'oxydation de l'alkylborane obtenu par le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  en milieu basique.



Réactions successives d'hydroboration entre une molécule de réactif  $\text{BH}_3$  et trois molécules d'alcène menant à un trialkylborane.



### ✚ Mécanisme :



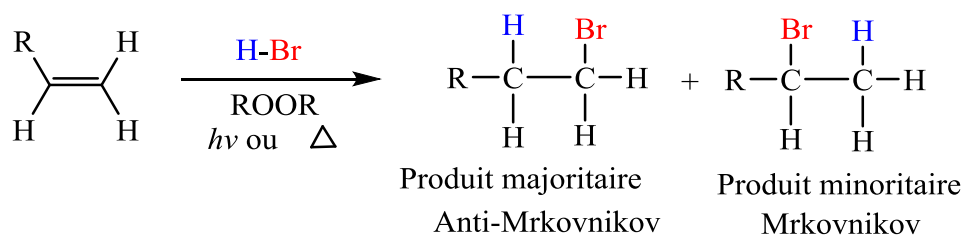
### ✚ Exercice

L'hydratation de 2-méthyl-prop-1-ène en présence d'un acide sulfurique conduit à un mélange de deux composés **A** et **B** dont le premier **A** est très largement majoritaire. Les mêmes produits obtenus par hydroboration–oxydation en présence de  $\text{BH}_3$ , mais dans lequel **B** est cette fois très largement prépondérant.

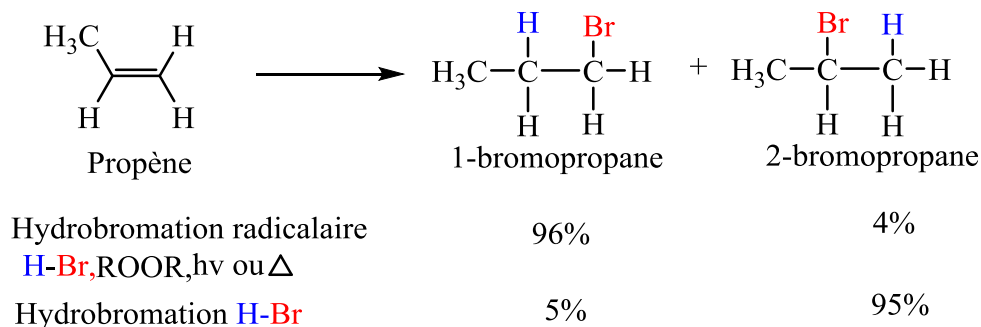
- Donner la structure de **A** et **B**.
- Expliquer par un mécanisme réactionnel la différence entre ces deux réactions.

### g. Hydrobromation radicalaire de type anti-Markovnikov

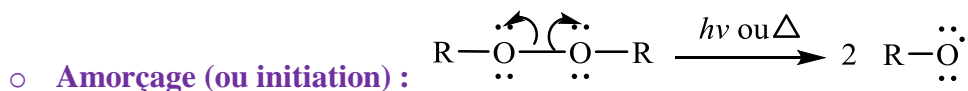
Une réaction radicalaire d'halogénures d'hydrogène de type anti-Markovnikov n'est possible qu'avec l'halogène  $\text{HBr}$ , en ajoutant le peroxyde organique, en présence de lumière ou de chaleur.



### Exemple



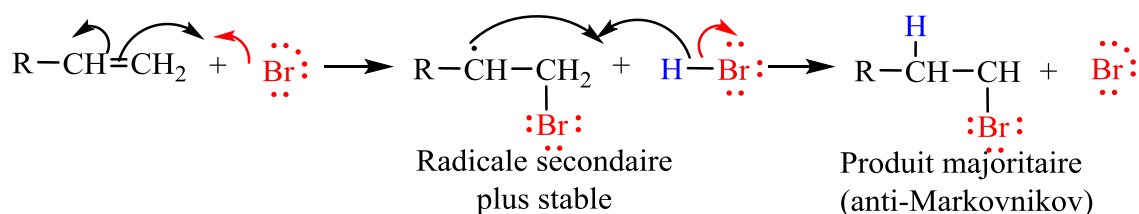
Le mécanisme réactionnel d'hydrobromation radicalaire se fait en trois étapes, mais il est totalement différent de celui de l'hydrohalogénéation, puisque des radicaux sont générés en raison du peroxyde.



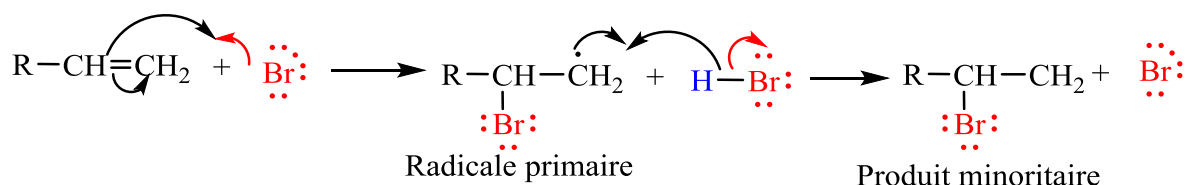
○ **Propagation :**



**Etape 2 :**



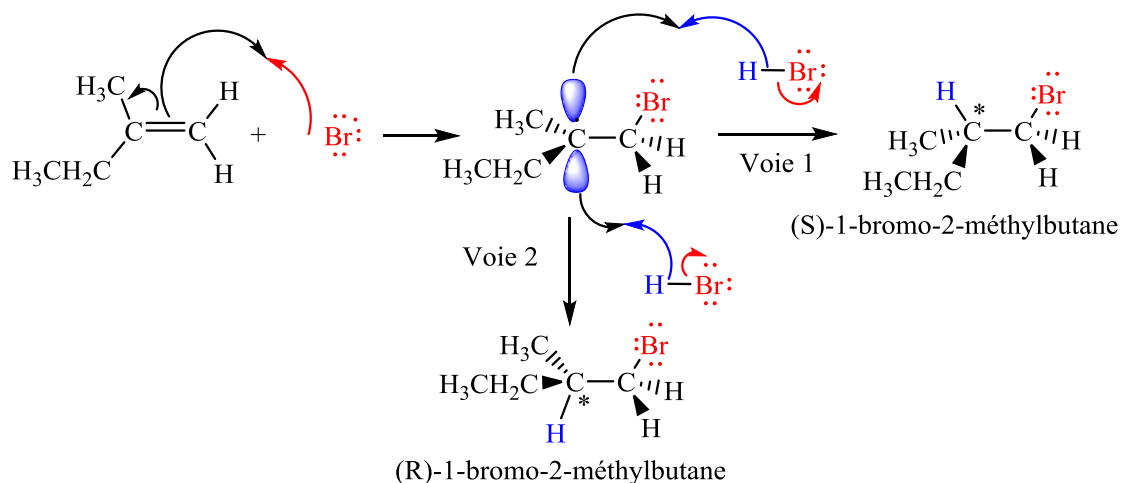
**Ou**



○ **Terminaison:** Toutes les combinaisons possibles de deux radicaux.

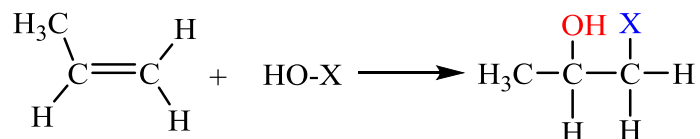
#### h. Stéréosélectivité des hydrobromations radicalaires (anti-Markovnikov)

Puisqu'il se forme un radical, deux attaques sont possibles de part et d'autre de l'orbitale p. L'hydrogène radicalaire s'additionne sur les deux faces de l'intermédiaire réactionnel, conduisant aux deux configurations absolues possibles pour un carbone stéréogénique.



### i. Addition des acides hypohalogéneux HOX

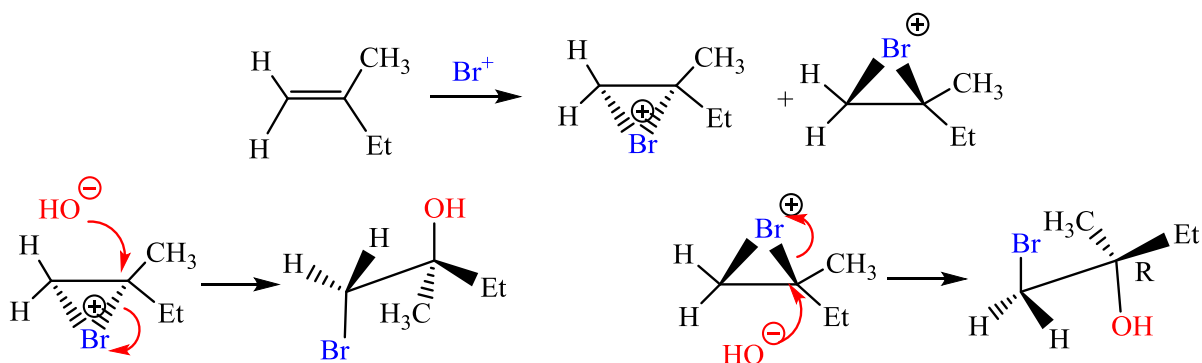
L'addition de l'acide hypochloreux (HOCl) ou hypobromeux (HOBr) sur un alcène conduit respectivement à un chlorohydrine ou à une bromhydrine (alcool  $\alpha$ -halogéné). Dans cette réaction l'halogène se fixe sur le carbone le moins substitué, et le OH sur le carbone le plus substitué, cette réaction est régiosélective.



**Remarque :** cette orientation se justifie par le fait que HOX se partage en  $\text{X}^+$  et  $\text{OH}^-$  (O est plus électronégatif que le X).

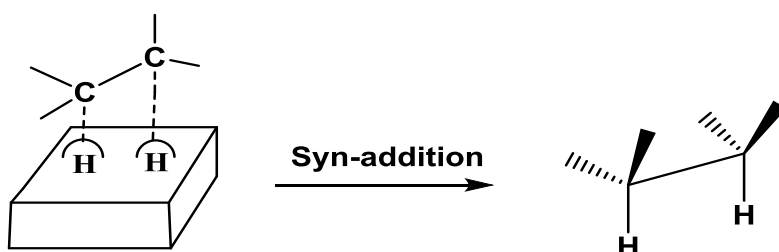
#### ⚡ Mécanisme:

L'attaque débute par la fixation d'un ion  $\text{X}^+$  pour former un ion ponté. Celui-ci est ensuite ouvert par les ions hydroxyde  $\text{HO}^-$ . On obtient une **addition-anti**.



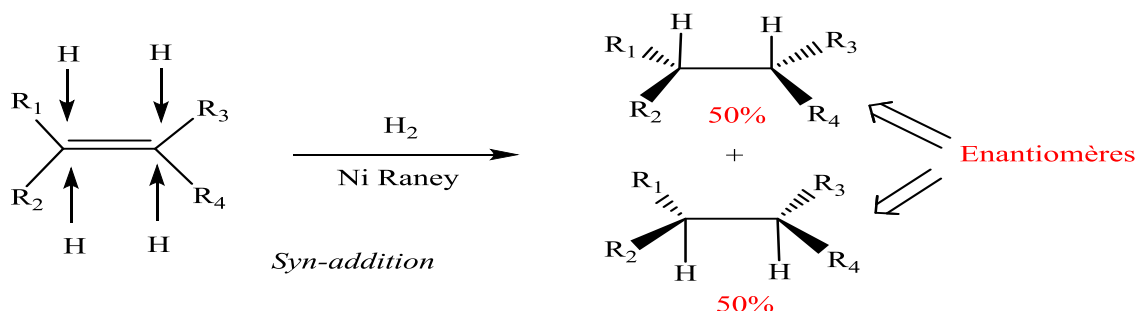
### j. Addition de dihydrogène $\text{H}_2$ gazeux

Cette réaction est une hydrogénation catalytique. Il s'agit d'une catalyse **hétérogène**, le gaz dihydrogène étant absorbé à la surface d'un catalyseur métallique solide, qui est en générale un métal de transition, du platine (Pt), du palladium (Pd/c), ou un nickel (Ni) appelé **nickel de Raney**.



Les deux atomes d'hydrogènes se fixent sur la même face du même côté de l'alcène, conduisant à une **cis-addition** ou **addition-syn**.

Dans le cas où l'alcène porte des substituants différents, la fixation des atomes d'hydrogène pouvant se faire sur l'une ou l'autre face de l'oléfine, on obtient les deux molécules, image dans un miroir, en quantités égales, sous forme d'un *mélange racémique*.

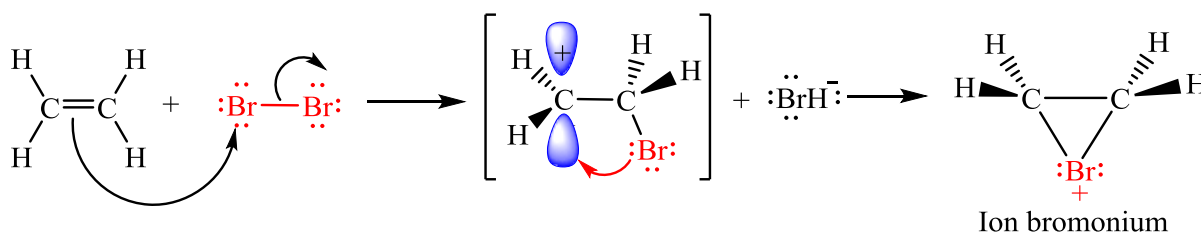


### k. Addition de dihalogènes X<sub>2</sub>

L'addition de dihalogènes sur un alcène se fait en deux étapes, en passant par un intermédiaire réactionnel appelé **ion bromonium (ou ion chloronium)**. L'expérience montre que l'addition des halogènes est **stéréospécifique**, et que c'est une *anti-addition*.

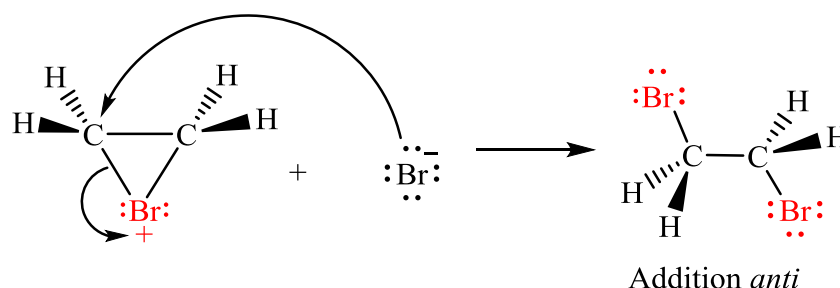
#### ➤ 1<sup>ère</sup> Etape : formation de l'ion bromonium

\_ A l'approche de la double liaison, site riche en électrons et répulsif pour d'autres électrons, la molécule X<sub>2</sub> subit une polarisation par influence. La rupture en X<sup>+</sup> et X<sup>-</sup> est plus au moins simultanée avec la formation d'un complexe entre l'orbitale π et l'atome X le plus proche d'elle :



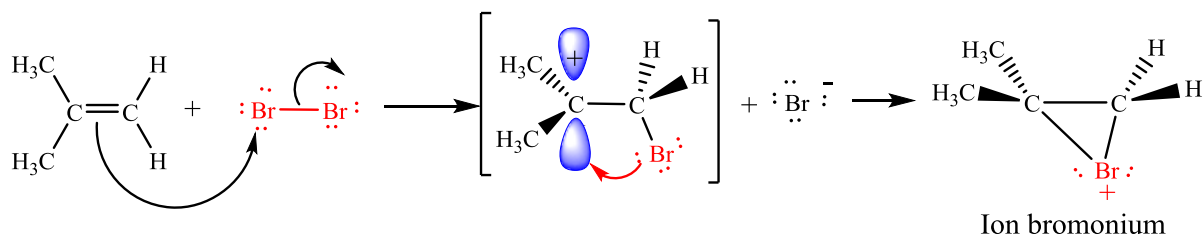
#### ➤ 2<sup>ème</sup> Etape : ouverture de cycle

Dans ce cation ponté, l'ion X<sup>-</sup> ne peut attaquer que du côté le moins encombré, et cette attaque provoque la réouverture du cycle.

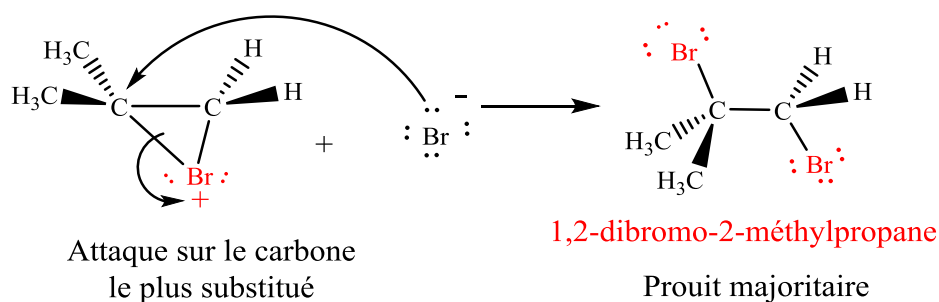


Dans le cas où l'alcène ne possède pas les mêmes substituants, l'ion de bromure (ou ion chlorure) attaque majoritairement le carbone de l'ion ponté le plus substitué

✓ **1<sup>ère</sup> Etape** : formation de l'ion bromonium



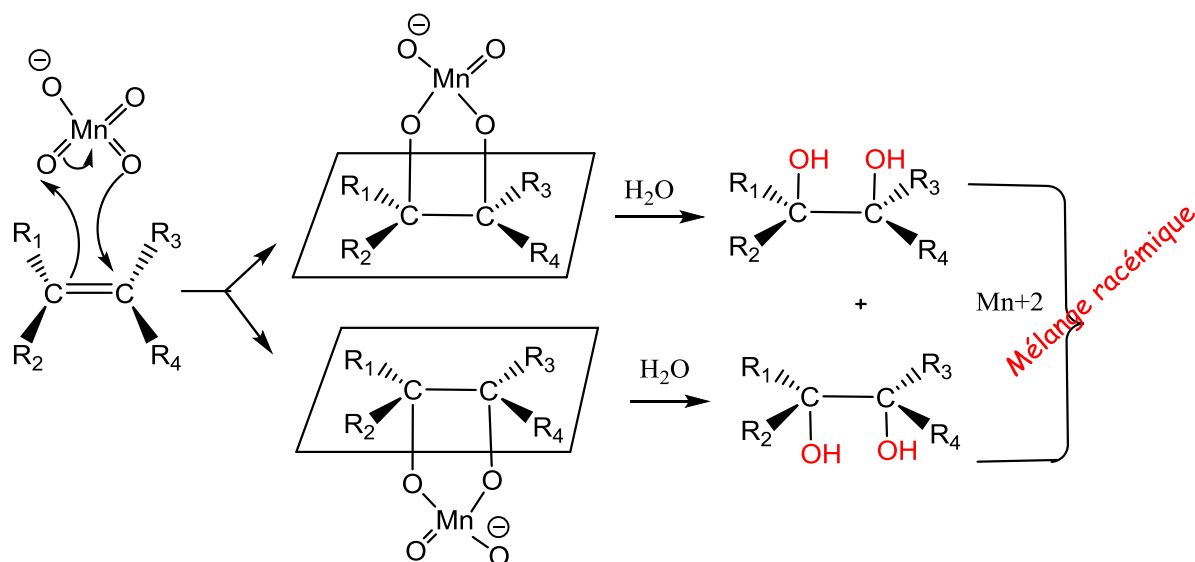
✓ **2<sup>ème</sup> Etape** : ouverture de cycle



### 1. Addition de $\text{KMnO}_4$ dilué et froid (ou de $\text{OsO}_4$ ) (conditions douces)

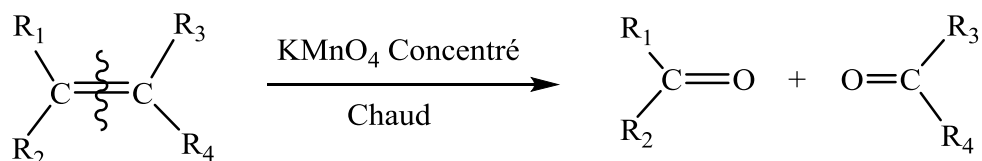
L'action du permanganate de potassium **dilué** et **froid**, diminue son pouvoir oxydant donc sa réactivité, conduit à la seule rupture de la liaison  $\pi$ .

Un intermédiaire d'ester cyclique entre la double liaison et l'ion de  $\text{MnO}_4^-$  peut former, suivi par une hydrolyse conduisant aux 1,2-diols par **cis** ou **syn-dihydroxylation**.

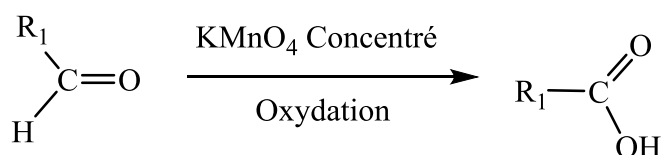


### m. Addition de $\text{KMnO}_4$ concentrée ou $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Lorsque l'utilisation du permanganate de potassium **concentré** et **chaud**, son pouvoir oxydant est beaucoup plus important et en fait un réactif nettement très énergétique, ce qui provoque la rupture de la liaison  $\pi$  et **aussi** la liaison  $\sigma$ .



Si  $\text{R}_1 = \text{H}$ , dans ces conditions les aldéhydes ne peuvent pas être isolés, car ils sont très oxydables, ils peuvent être transformés en **acides carboxyliques** correspondants, contrairement aux cétones.

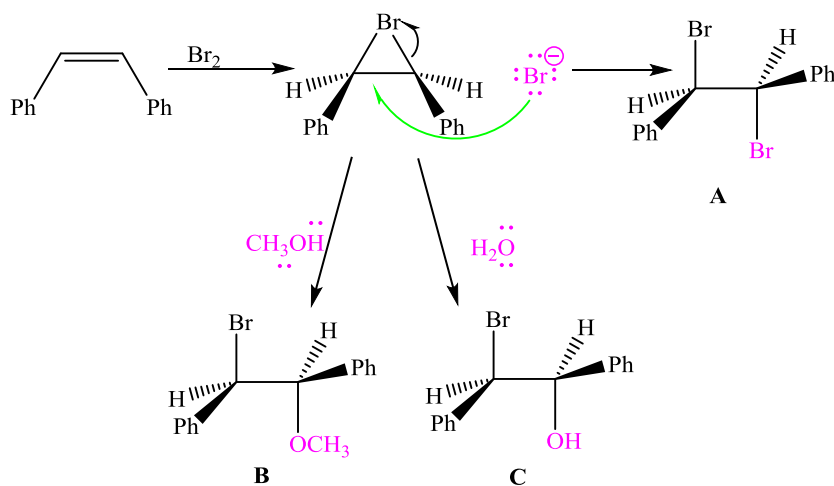


### Application

La réaction du (Z)-1,2-diphényléthène avec une solution de dibrome dans le méthanol aqueux conduit à un mélange de trois composés **A** ( $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Br}_2$ ), **B** ( $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{OBr}$ ) et **C** ( $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{OBr}$ ). Expliquez la formation de ces composés.

### Solution

Il s'agit de la réaction de bromation des alcènes dont la première étape est la formation de l'ion ponté bromonium. Par la suite, cet ion est ouvert par tout nucléophile dans le milieu à savoir  $\text{Br}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  ou  $\text{H}_2\text{O}$  conduisant aux trois composés **A**, **B** et **C**.

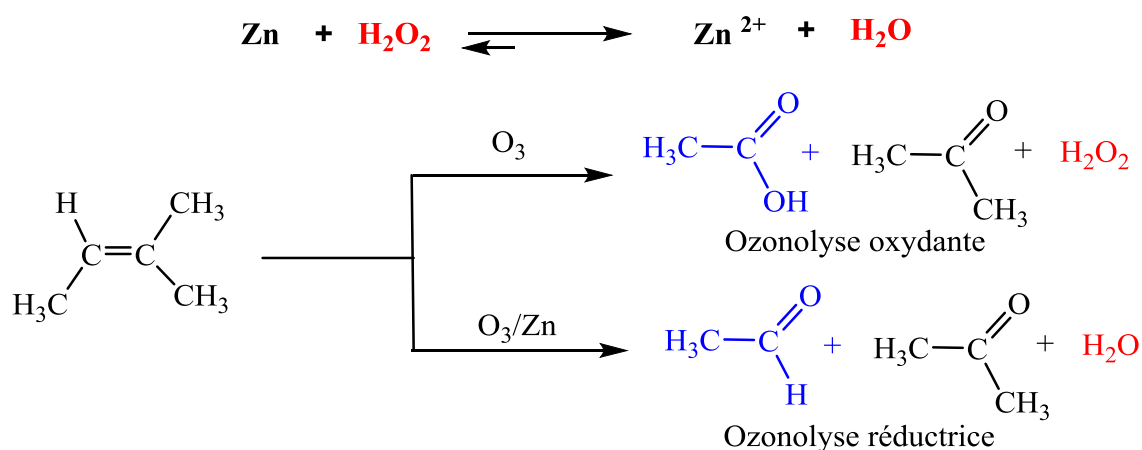


## II-2-7-2 Réaction d'oxydation

### a. Réaction d'ozonolyse (Action de l'ozone O<sub>3</sub>)

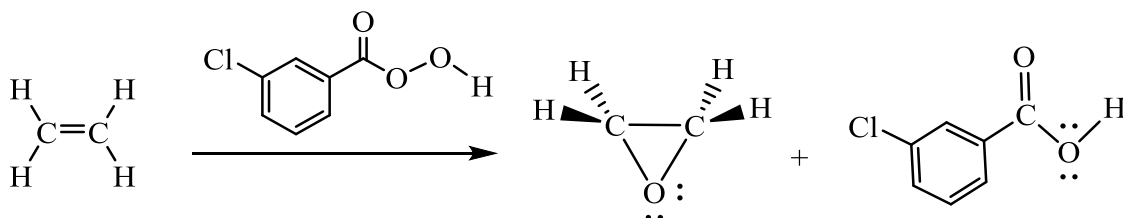
- En présence d'ozone O<sub>3</sub>, la double liaison carbone-carbone des alcènes est clivée conduisant à deux dérivés carbonylés. La nature des composés obtenus dépend de la substitution de la double liaison. Dans le cas où un aldéhyde est obtenu celui-ci est suroxydé dans le milieu réactionnel pour conduire à l'acide carboxylique correspondant.

- Pour éviter cette suroxydation afin de récupérer les aldéhydes formés, l'ozonolyse doit être réalisée en présence d'un réducteur (Zn, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S, PPh<sub>3</sub>..) qui permet réduire l'eau oxygénée H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en eau selon l'équation :



### b. Epoxydation

Les époxydes sont des éthers cycliques à trois chaînons dont l'hétéroatome est un oxygène. Par action d'un peracide (RCO<sub>3</sub>H) les alcènes sont transformés en époxydes (ou oxirane). Le peracide le plus utilisé est l'acide méta-chloro-perbenzoïque (mCPBA).

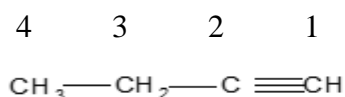


## II-3 Les alcynes

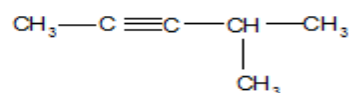
-La molécule porte une triple liaison. Le nom dérive de celui de l'alcane de même squelette de même squelette carboné où la terminaison « ane » est remplacée par la terminaison « yne ».

-sa formule générale est C<sub>n</sub>H<sub>2n-2</sub>. La position de la triple liaison impose le sens de la numérotation.

### Exemple :



but-1-yne

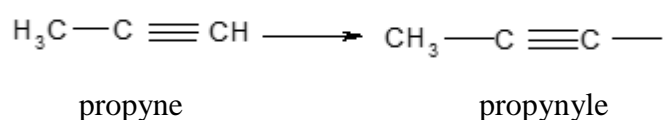


4-méthyl-pent-2-yne

### II.3.1 Groupements dérivant des alcynes :

-La chaîne principale contient le carbone numéroté 1 porteur de la valence libre et la triple Liaison.

-La terminaison « yne » est remplacée par « ynyle » :



### II.3.2 Propriétés physicochimiques des alcynes

- La température d'ébullition et de fusion des alcynes sont plus élevées que celles des alcanes et alcènes correspondants.

- Les alcynes sont un moins volatils que les hydrocarbures saturés correspondants, et les alcynes internes sont un peu moins volatils que les terminaux.

- Les alcynes sont immiscibles avec l'eau et avec les corps très polaire.

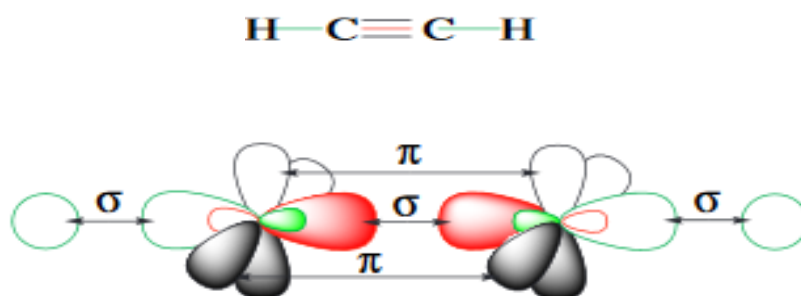
- Ils sont solubles dans les composés organiques peu polaires.

### II-3-3 Structures

Les atomes de carbones d'un alcyne sont de type  $\text{AX}_2$ , dans la systématique de Gillespie, dans un état d'hybridation  $sp$ . Cela correspond à une géométrie linéaire avec des angles de  $180^\circ\text{C}$ .

La triple liaison est constituée d'une liaison  $\sigma$  et de deux liaisons  $\pi$ .

La liaison triple (120 pm) est plus courte et donc plus solide que les alcènes (134pm)



On distingue deux types d'alcynes :

- Alcynes **monosubstitué** ou **vrais** :  $R-C\equiv C-H$

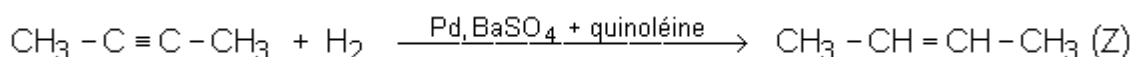
- Alcynes **disubstitué** :  $R-C\equiv C-R$

### II.3.4 Réactivité des alcynes

#### a. Hydrogénation

En présence de Nickel Raney, les deux insaturations sont hydrogénées. Pour s'arrêter aux alcènes, il faut utiliser un catalyseur désactivé : Pour cela, on utilise du palladium pulvérisé avec du sulfate de baryum, le tout imbibé de quinoléine :

L'addition est syn.

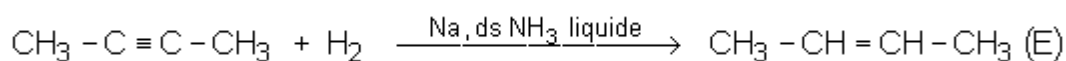


#### b. Hydroboration

Suivie d'hydrolyse en milieu acétique, elle conduit également à une hydrogénation syn.

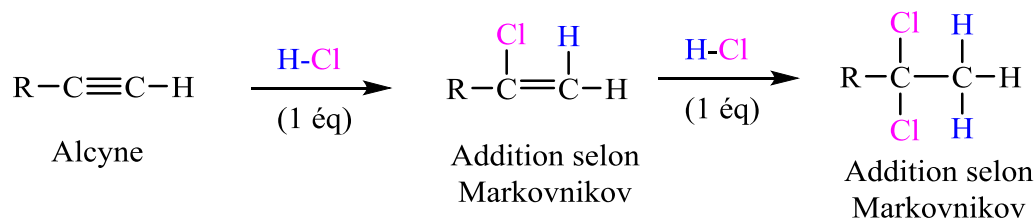
#### c. Anti-hydrogénation

Elle est obtenue par action du sodium dans l'ammoniac liquide :



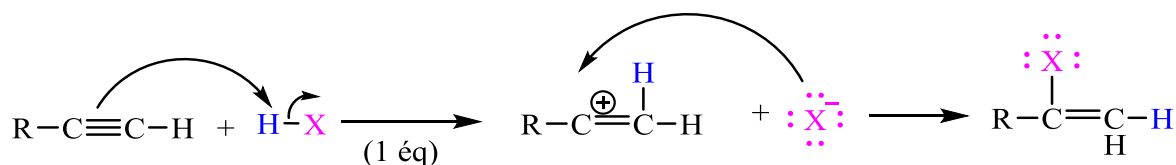
#### d. Addition de dihalogénures d'hydrogène (H-X)

Cette réaction s'effectue selon la règle de Markovnikov, comme montre l'exemple suivant :

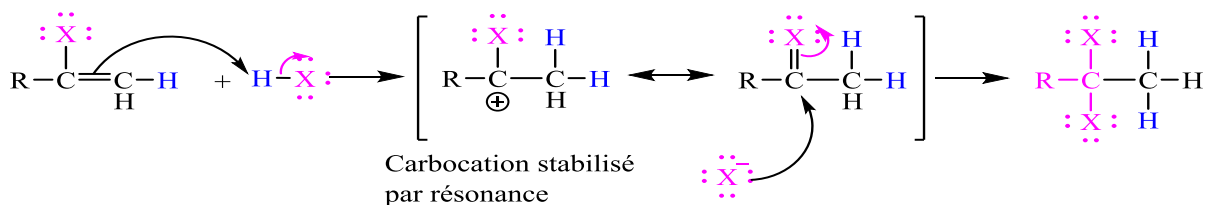


#### ✚ Mécanisme

\*1<sup>ère</sup> étape :



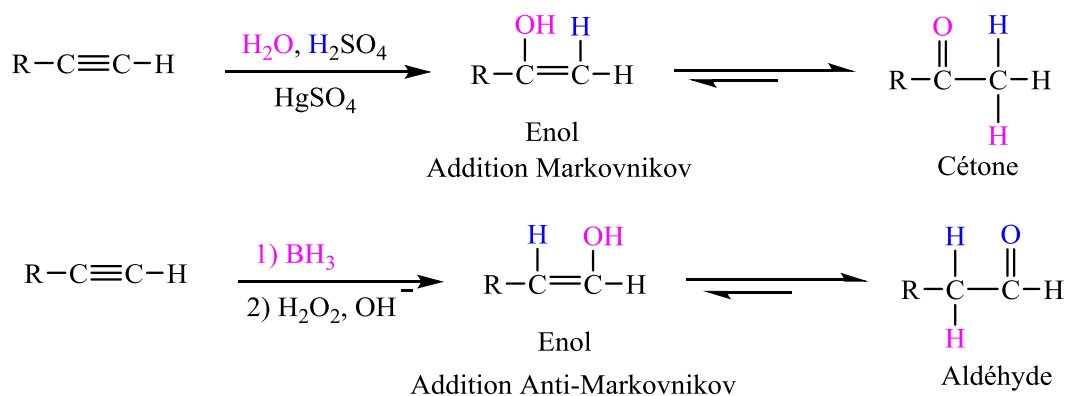
\*2<sup>ème</sup> étape :



### e. Hydratation et hydroboration-oxydation

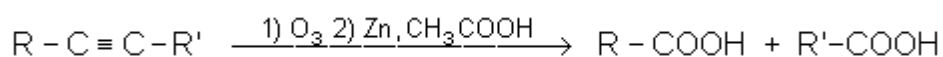
La réaction d'hydratation sur les alcynes consiste à utiliser le sulfate mercurique ( $\text{HgSO}_4$ ) comme catalyseur avec une quantité catalytique d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) pour activer la réaction.

Les alcools obtenus au cours de la première addition électrophile portent le nom **d'énols** (une fonction alcool sur un atome de carbone d'une liaison double  $\text{C}=\text{C}$ ), ces derniers transforment en des fonctions plus stables selon un réarrangement appelé une **tautomérie**. On obtient également un équilibre céto-énolique ou équilibre aldo-énolique.



### f. Oxydation

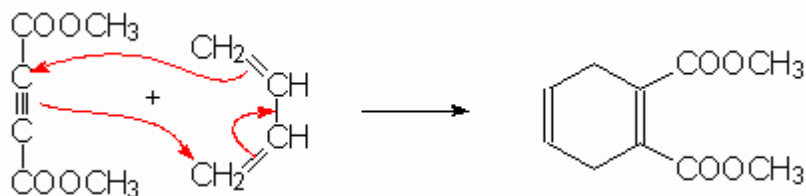
L'ozonolyse suivie d'une hydrolyse réductrice ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{Zn}$ ) donne deux acides :



L'oxydation par  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ou  $\text{KMnO}_4$  donne la même chose.

### g. Réaction de Diels-Alder.

Les alcynes substitués par des groupements attracteurs sont de bons diénophiles :



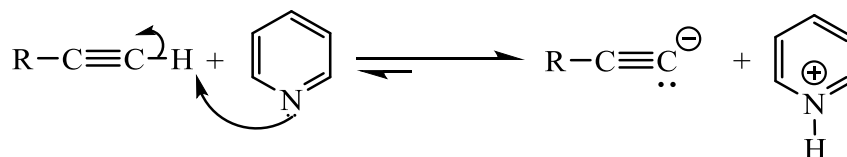
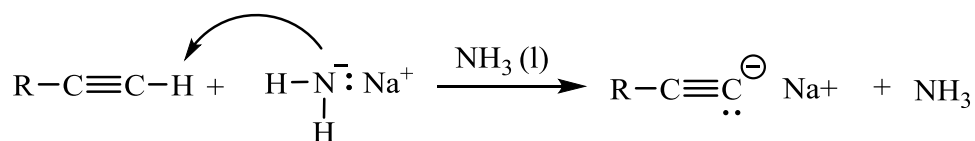
Par contre l'alcyne est un mauvais diène, car il ne peut se positionner en conformation

s-cis. La réaction nécessite une haute température :  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$  est un mauvais diène.

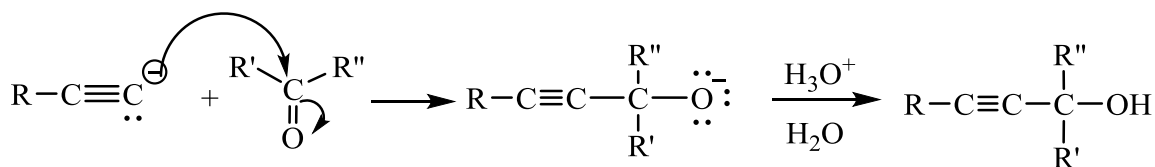
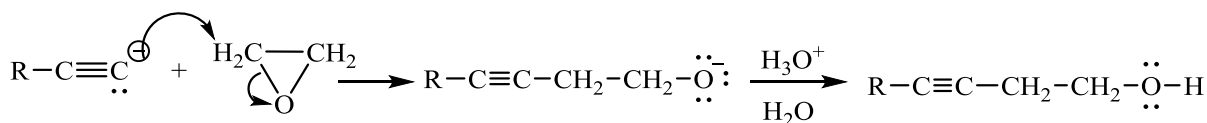
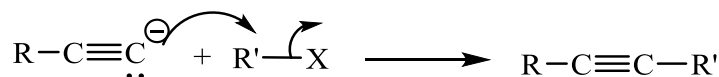
#### h. Action des bases sur les alcynes terminaux



Le pKa de la plupart des alcynes vrais est situé entre 21 - 26 ; ils sont donc rapidement déprotonés conduisant en acétylure.



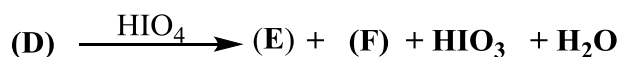
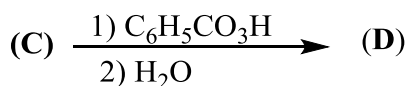
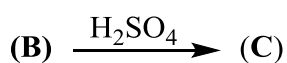
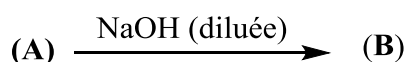
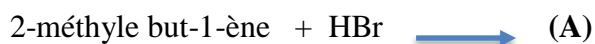
#### ➤ Quelques exemples de réactivité des acétylures :



## Série 2

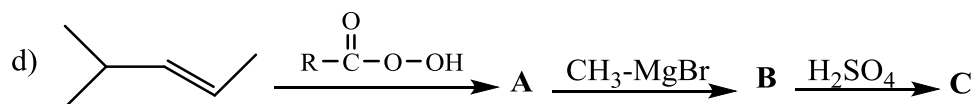
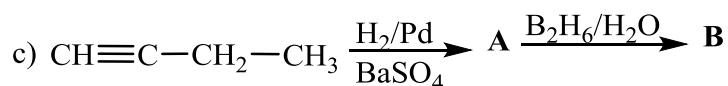
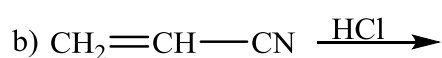
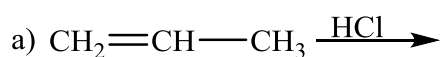
### Exercice 1

I- On considère les réactions en chaîne suivantes :



-Complétez la chaîne de réactions ci-dessus.

II- Trouver le produit de la réaction :



### Exercice 2

Le butane, en présence de dibrome, à température ambiante, et sous l'éclairage d'une lampe au tungstène conduit à un dérivé bromé.

- Pourquoi est-il nécessaire d'éclairer le mélange réactionnel ?
- Donner la formule semi-développée des deux carboradicaux pouvant se former lors de la première étape de propagation. Quel est le plus stable ?
- A quel dérivé bromé conduisent chacun des deux carboradicaux ? Lequel forme-t-on majoritairement ?
- Ecrire le mécanisme réactionnel pour le dérivé bromé majoritaire.

### Exercice 3

Indiquer les produits obtenus, en précisant le cas échéant la stéréochimie, lors des additions suivantes :

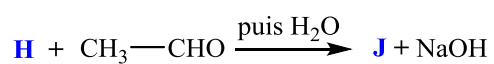
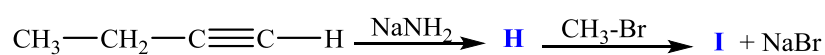
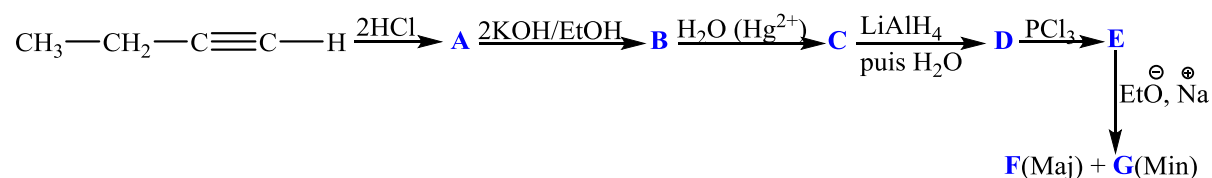
1- Brome sur le (Z)-2,3-diphénylbut-2-ène. Qu'on obtient-on avec l'isomère E ? La réaction est-elle stéréospécifique ?

2- HBr sur le pent-1-ène en l'absence et en présence de peroxyde.

3- L'hydrogène en présence d'un catalyseur sur le (Z)-but-2-ène.

#### Exercice 4 :

Donner la formule développée des composés **A**, **B**, **C**..... et **J**, en précisant le mécanisme.



## CHAPITRE III : LES ARENES

### III-1 Définition et aromaticité

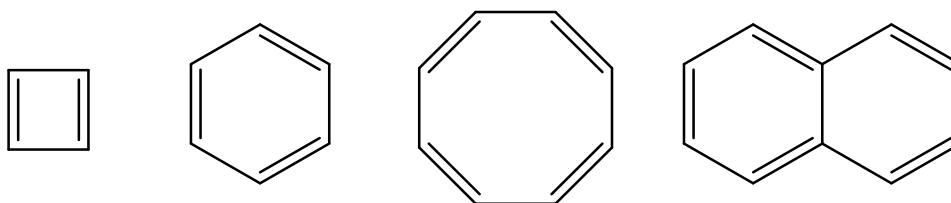
Selon la règle de *Hückel*, un composé est aromatique :



1. S'il est tout d'abord **cyclique**
2. S'il a un **système conjugué** sur l'ensemble du cycle
3. S'il contient  **$4n+2$**  électrons délocalisables

**Exemple :**

#### ✓ Cas des électrons $\pi$



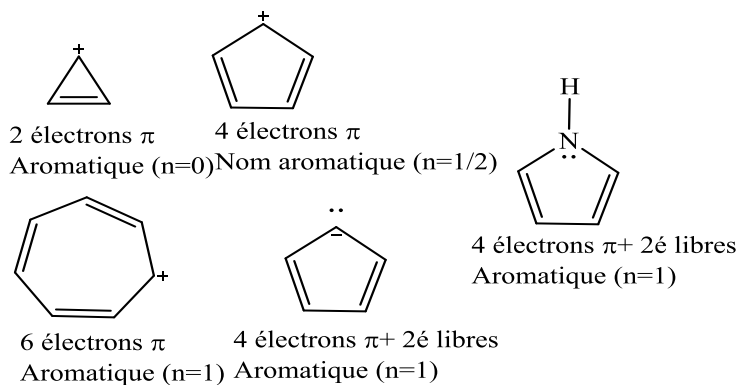
4 électrons $\pi$	6 électrons $\pi$	8 électrons $\pi$	6 électrons $\pi$
$4n+2=4$	$4n+2=6$	$4n+2=8$	$4n+2=10$
$n=1/2$	$n=1$	$n=3/2$	$n=2$
Non aromatique	Aromatique	Non aromatique	Aromatique

Si  $n$  n'est pas un nombre entier, le composé n'est pas aromatique.

-Pour que les doublets d'électrons libres puissent participer à l'aromaticité, il faut qu'ils soient conjugués à des doubles liaisons.

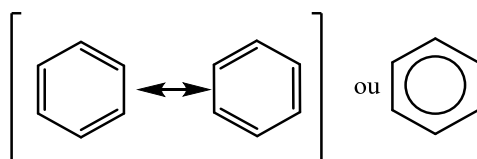
**Exemple :**

#### ✓ Cas des doublets électroniques



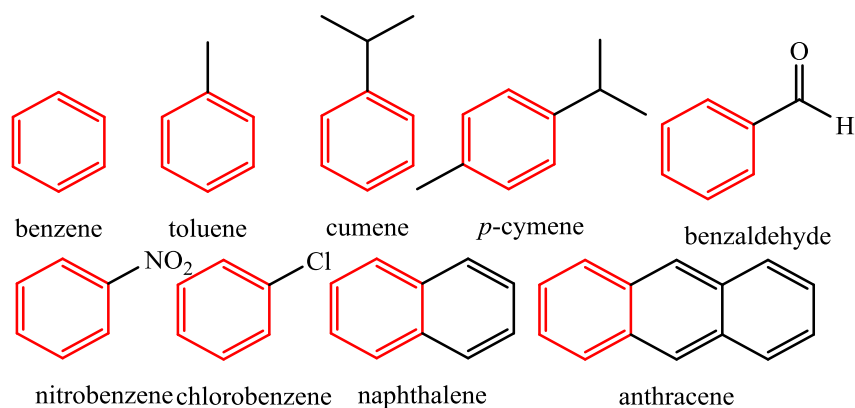
### III-2 Les composés benzéniques

La molécule de benzène de formule brute  $C_6H_6$  a une structure bien particulière, elle est cyclique, plane et hexagonale. Les six atomes de carbones sont de type  $AX_3$  et hybridés  $sp^2$ , sont délocalisés sur l'ensemble du cycle.



#### III-2-1- Propriétés physicochimiques du benzène

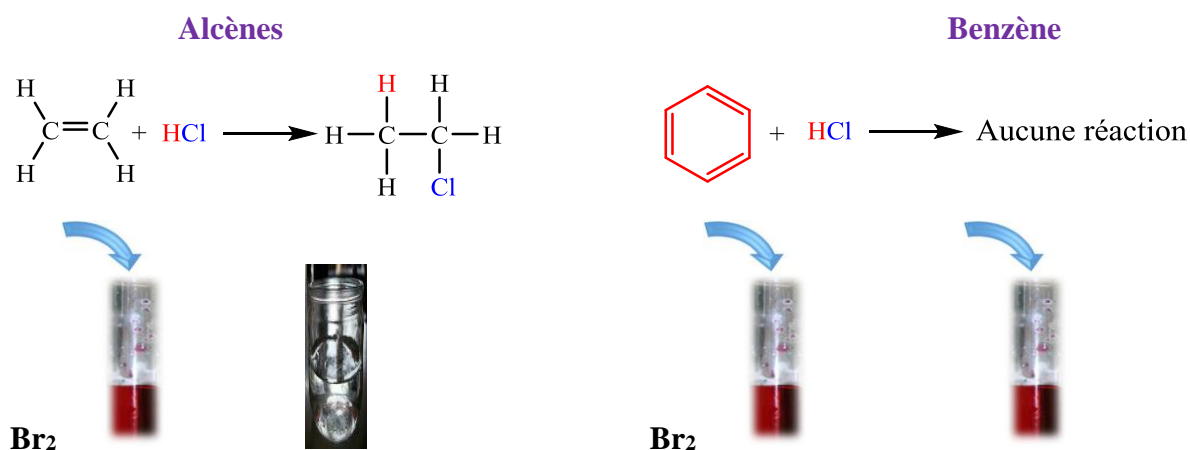
Il existe de nombreux composés aromatiques, nous étudierons principalement ceux dont la structure de base est le benzène.



-Les hydrocarbures benzéniques possèdent une **odeur assez caractéristique**. Ils sont souvent **très toxiques**, parfois cancérigènes. Ils sont **moins denses que l'eau** et y sont extrêmement peu solubles.

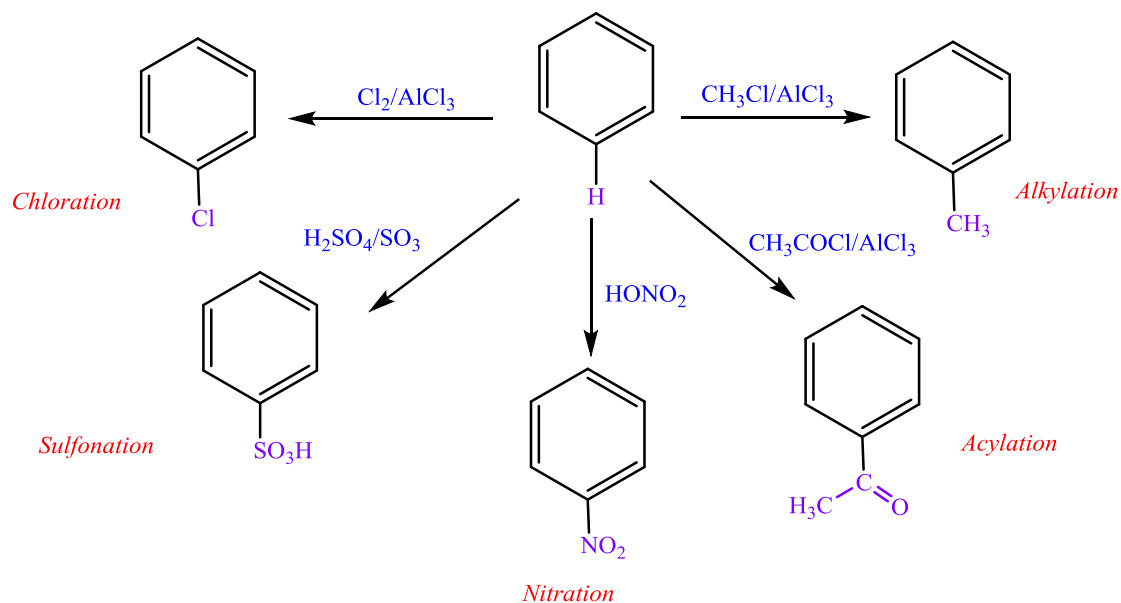
#### III-2- Réactivité du benzène

Selon sa formule moléculaire,  $C_6H_6$ , le benzène est un composé hautement insaturé. Cependant, il ne se comporte pas comme un composé insaturé tel que les alcènes.



-Cette faible réactivité est due à l'aromaticité des composés benzéniques, la réaction n'a pas lieu puisque le phénomène de résonance stabilise énormément ces composés.

-Les réactions les plus courantes des composés aromatiques font intervenir une substitution des atomes d'hydrogènes par d'autres atomes ou groupes d'atomes, c'est **la réaction de substitution électrophile**.



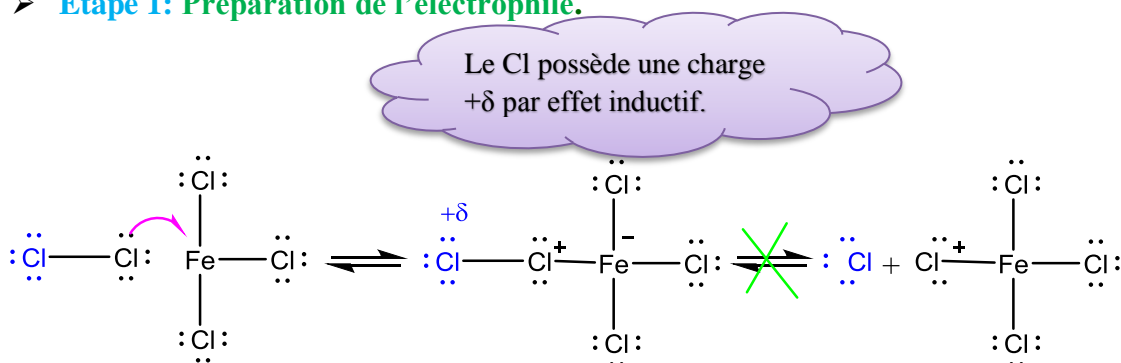
### III-3- Réactivité

#### III-3-1- Mécanisme général de la substitution électrophile aromatique

-Le benzène subit une réaction de substitution électrophile en présence d'un catalyseur, ce dernier agit comme un acide de Lewis afin de préparer l'électrophile. Le mécanisme général passe par trois étapes :

**Exemple : la chloration du benzène**

#### ➤ Étape 1: Préparation de l'électrophile.

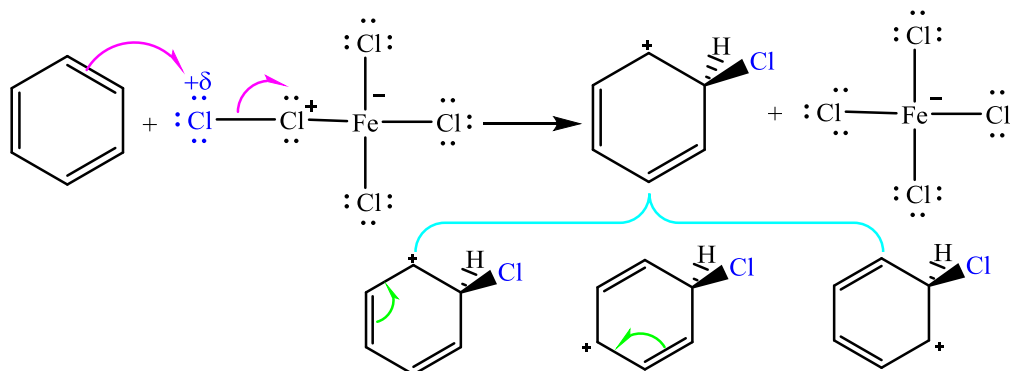


-La liaison Cl-Cl est une liaison covalente purement apolaire ( $\Delta E_n=0$ ) ; le fer possède un orbital vide dont lequel un doublet libre du chlore va s'occuper.

-L'ion  $\text{Cl}^+$  n'est pas formé. Par contre, le complexe avec le  $\text{FeCl}_3$  polarise la liaison Cl-Cl et fait en sorte que le Cl à l'extrémité du complexe est très électrophile.

➤ **Étape 2 : Substitution électrophile sur le cycle aromatique.**

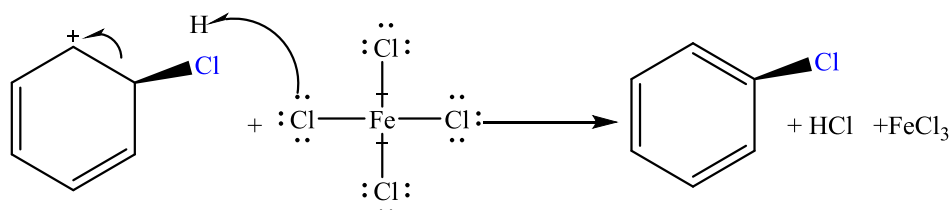
-À cette étape, le benzène agit comme un donneur d'électrons  $\pi$  (nucléophile), il attaque le chlore ( $+\delta$ ) pour former une liaison  $\sigma$ . Un ion benzénium et le complexe  $\text{FeCl}_4^-$  sont obtenus.



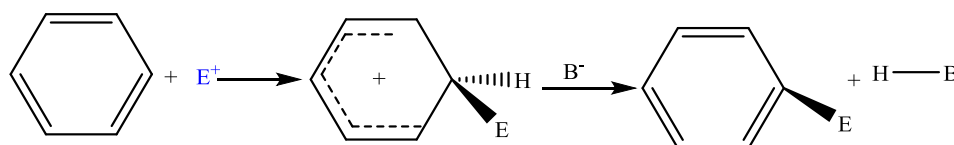
-Le carbocation qui résulte de cette étape, soit l'ion benzénium, possède une charge positive délocalisable par effet mésomère.

➤ **Étape 3 : Régénération de l'aromaticité et du catalyseur.**

-La substitution électrophile sur le cycle aromatique se termine lorsque l'atome auquel l'électrophile s'est attaché, perd un proton, il y a donc une régénération de l'aromaticité et du catalyseur.



En conclusion, pour toutes les substitutions électrophiles aromatiques, ce mécanisme peut être généralisé à l'aide de l'équation suivante :



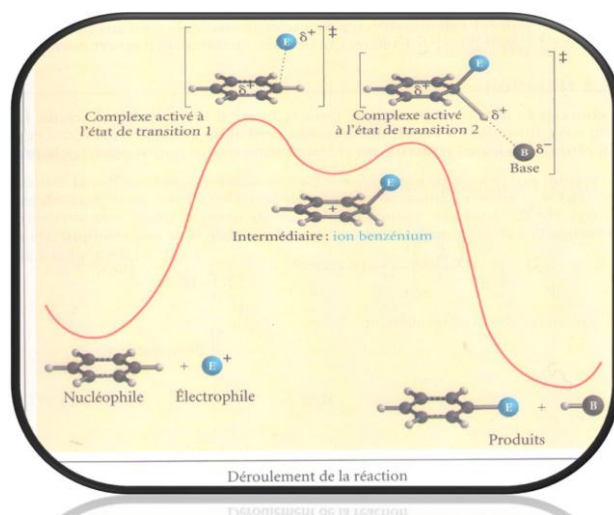
➤ **Aspect énergétique de la réaction de substitution électrophile aromatique :**

-La première étape de la substitution est lente et détermine la vitesse de réaction. Elle nécessite une quantité considérable d'énergie d'activation.

-La seconde étape correspond à une faible énergie d'activation et est habituellement rapide car elle régénère l'aromaticité.

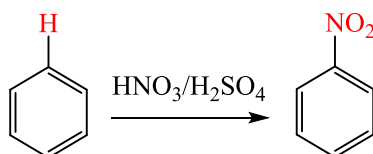
-L'électrophile s'additionne sur le benzène lors d'une première étape endothermique au cours de laquelle l'aromaticité est perdue.

-Un proton situé sur l'atome de carbone auquel est fixé l'électrophile est arraché à la seconde étape, qui est exothermique, ce qui rétablit l'aromaticité.

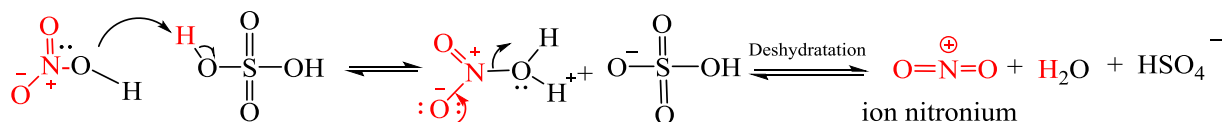


### III-3-2-Nitration

Au cours de la nitration aromatique, l'acide sulfurique cède un proton à l'acide nitrique, qui perd alors une molécule d'eau et génère l'ion nitronium.

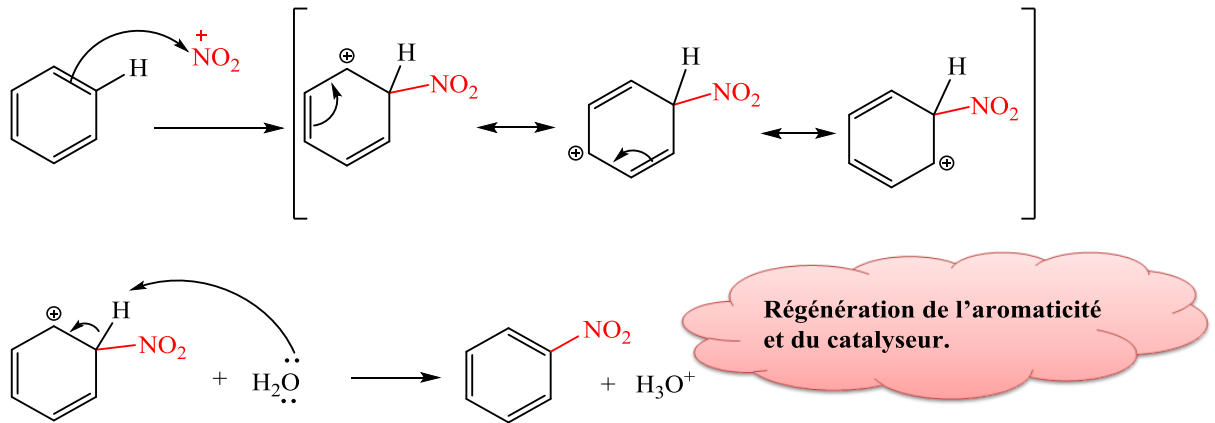


#### ✓ Étape 1 : Préparation de l'électrophile NO<sub>2</sub><sup>+</sup>



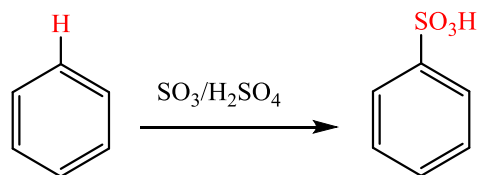
Comme dans la chloration et la bromation, cette première étape consiste à préparer l'électrophile. L'ion nitronium est un électrophile puissant et peut subir une attaque du cycle aromatique.

✓ **Étape 2 : Substitution électrophile**

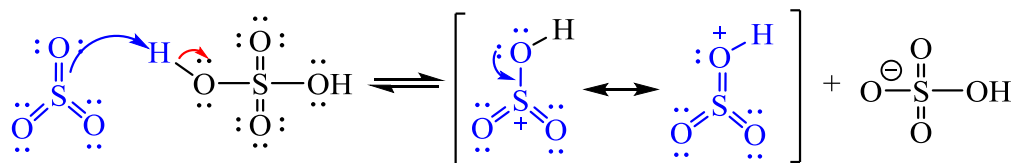


**III-3-3-Sulfonation :**

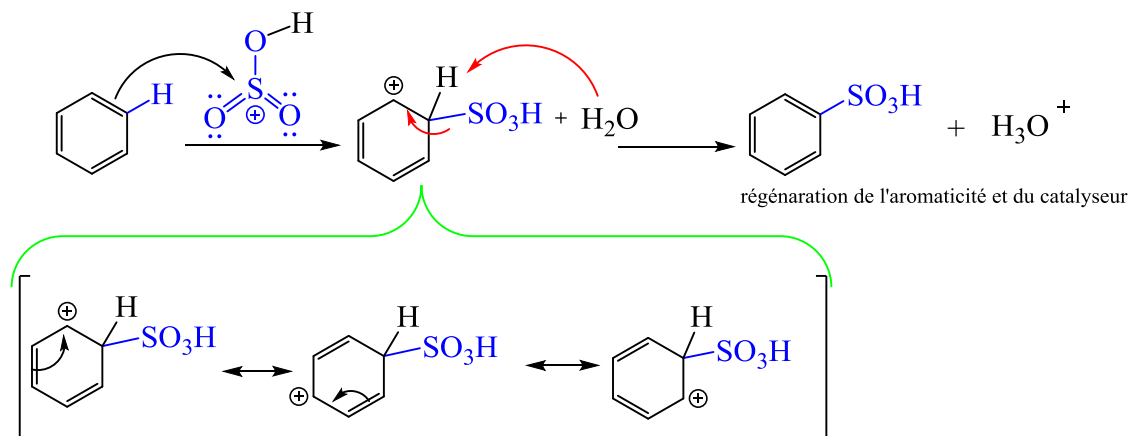
Cette réaction réversible et exothermique nécessite de l'acide sulfurique concentré en présence de trioxyde de soufre.



✓ **Étape 1 : Préparation de l'électrophile HSO3+**

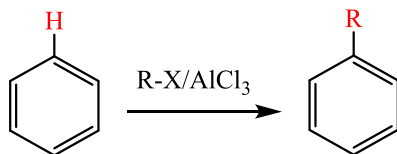


✓ **Étape 2: Substitution électrophile sur le cycle aromatique**



### III-3-4- Alkylation et Acylation :

-L'alkylation des composés aromatiques est appelée réaction de *Friedel-Crafts*, dans cette réaction l'électrophile est un carbocation.

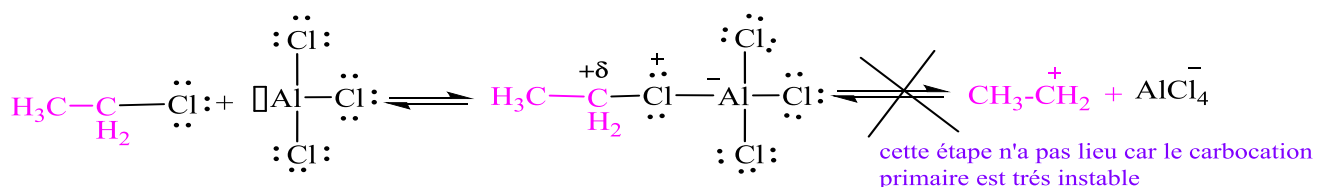


-L'électrophile est formé par :

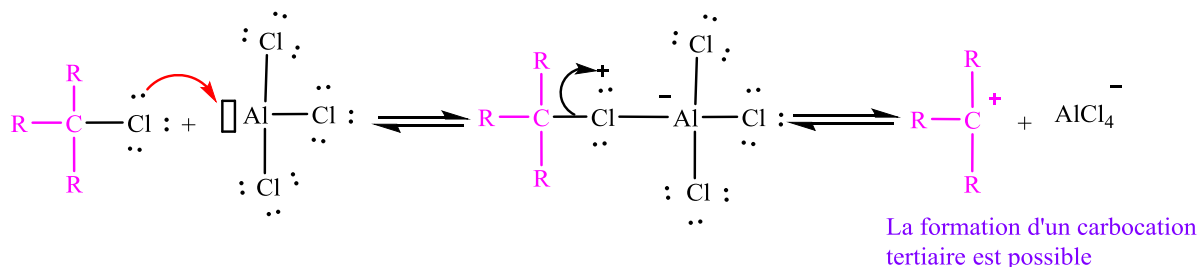
#### a. À partir d'un composé halogéné en présence d'un catalyseur

##### ➤ Etape 1 : Préparation de l'électrophile R<sup>+</sup>

##### ✓ Pour un composé halogéné primaire

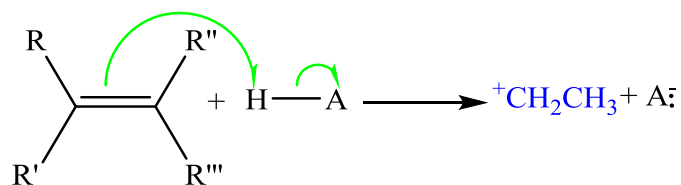


##### ✓ Pour un composé halogéné tertiaire ou secondaire

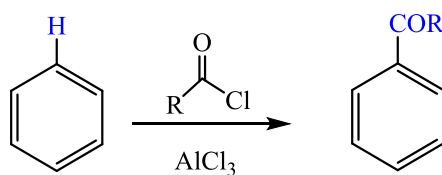


-L'électrophile est formé par :

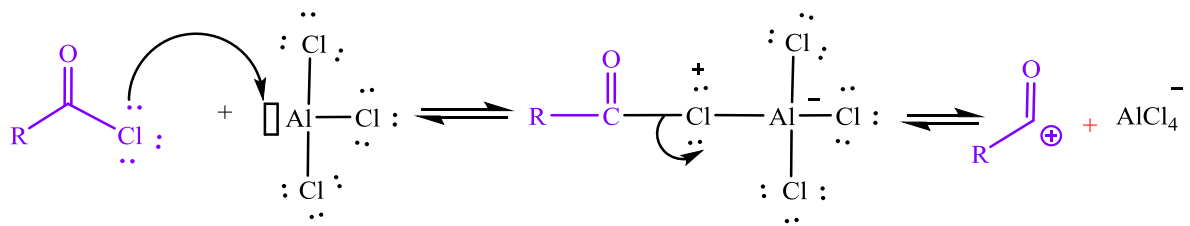
#### b. L'ajout d'un proton à un alcène



#### c. À partir d'un halogénure d'acide (acylation)

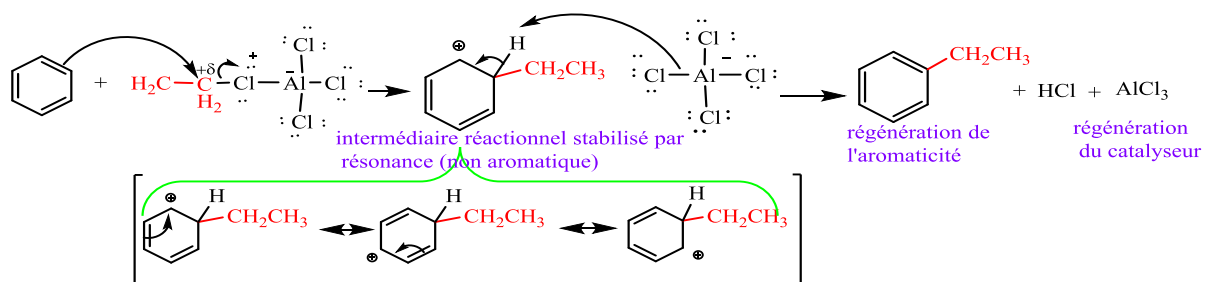


Dans le cas de l'acylation, l'électrophile est **cation acylium** provenant d'un dérivé d'halogénure d'acide.

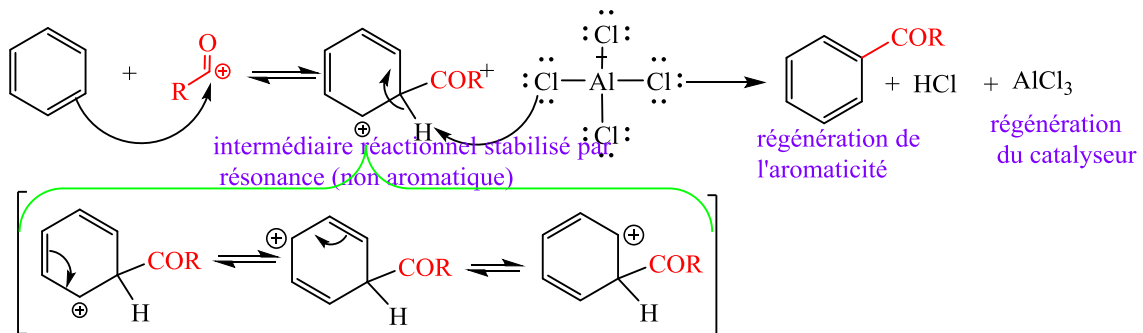


## ➤ Étape 2 : Substitution électrophile sur le cycle aromatique

### a. Alkylation



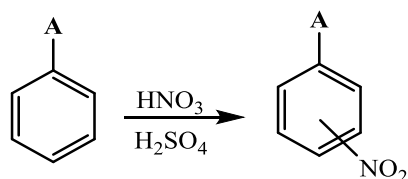
### b. Acylation



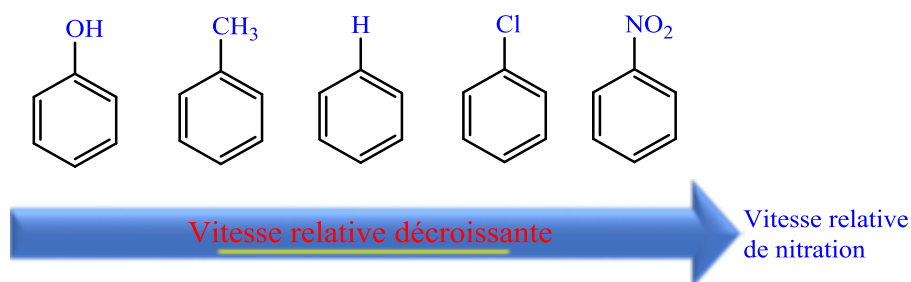
## III-3-5- Deuxième substitution électrophile

Les substituents d'un cycle aromatique ont un effet sur la vitesse de la deuxième substitution électrophile.

**Exemple : La nitration des cycles aromatiques,**



Les résultats expérimentaux montrent que certains substituants présents sur le cycle aromatique accélèrent la réaction de nitration telle  $-\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_3$ . Tandis que d'autres la ralentissent telle  $-\text{Cl}$  et  $-\text{NO}_2$ .



#### d. Substituants activants et désactivants

Le substituant d'un cycle aromatique est dit **activant** s'il augmente la vitesse de la substitution par rapport à celle du benzène, et **désactivant** s'il la diminue.

On distingue deux types de substituant **activant** :

- ✓ Des substituants **activants fort** : **enrichissent** le cycle aromatique par **effet mésomère donneur** tel que  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OR}$ .
- ✓ Des substituants **activants faible** : **enrichissent** le cycle aromatique par **effet inductif donneur** tel que  $\text{CH}_3$ , (R : groupe alkyl).

On distingue deux types de substituant **désactivant** :

- ✓ Des substituants **désactivants fort** : **appauvrit** le cycle aromatique par **effet mésomère attracteur** tel que :  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CH}=\text{O}$ ,  $-\text{CO}-\text{R}$ ,  $-\text{CN}$ .
- ✓ Des substituants **désactivants faible** : **appauvrit** le cycle aromatique par **effet inductif attracteur** tel que les halogènes ( $-\text{F}$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{Br}$ ,  $-\text{I}$ ).

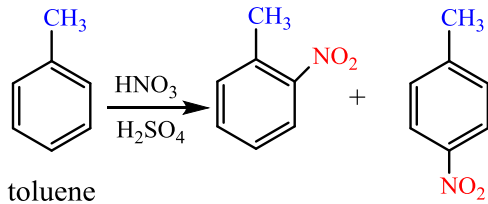
#### e. Substituants orienteurs en *ortho* et *para* et substituants orienteurs en *méta*

Les substituants déjà présents sur un cycle aromatique déterminent la position du deuxième substituant.

### Groupement ortho et para orienteurs

Si un cycle benzénique porte un **substituant électrodonneur**, il oriente les substitutions électrophiles ultérieures en position **ortho** ou **para**

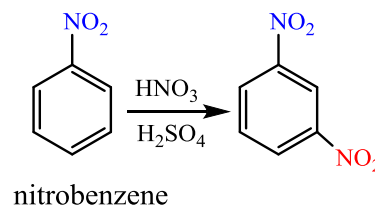
**Exemple:** Substituant électrodonneur



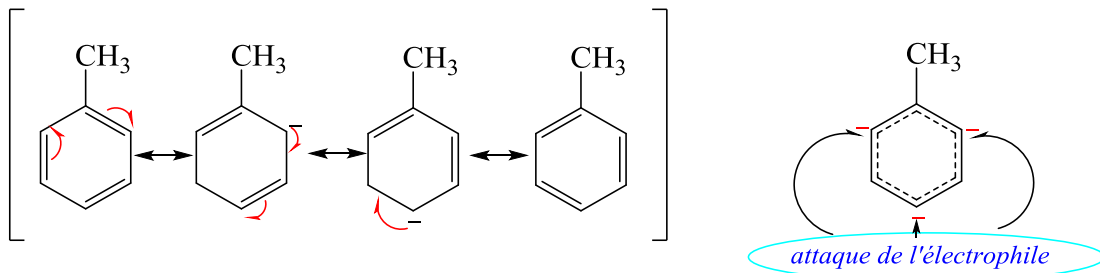
### Groupement méta orienteurs

Si par contre il porte un **substituant attracteur**, il oriente les substitutions électrophiles ultérieures en position **méta**.

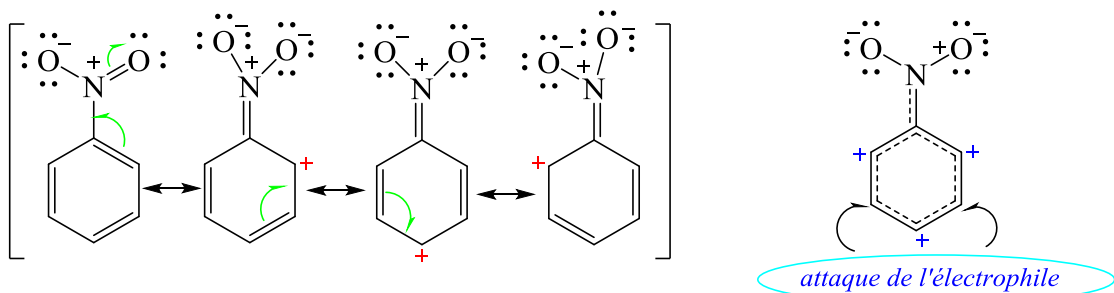
**Exemple:** Substituant électroattracteur



❖ Pourquoi les groupements électrodonneur orientent le deuxième substituant vers la position *ortho* et *para* ?



❖ Pourquoi les groupements électroattracteurs orientent le deuxième substituant vers la position *méta* ?



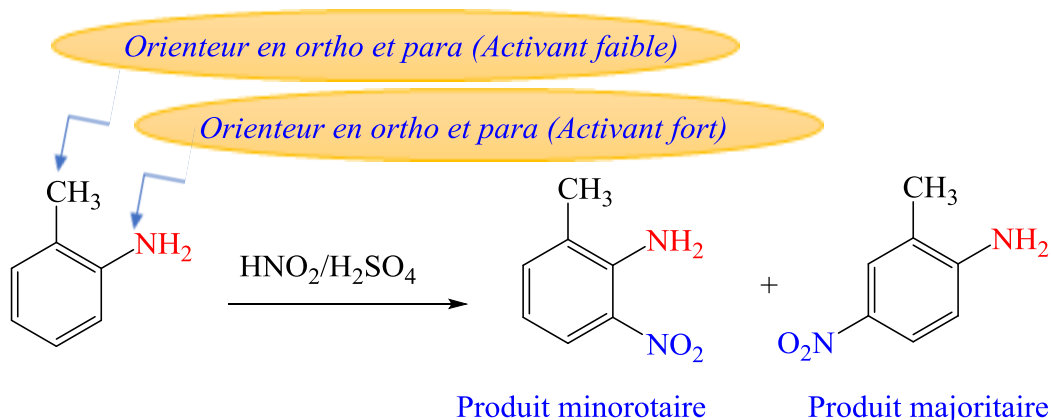
### f. Liste des substituants *ortho/para* orienteurs et *méta* orienteurs

	Substituant		
Orienteurs en ortho et para	(-I et +M): -NH <sub>2</sub> ; -NHR; -NR <sub>2</sub>	Activant	Ordre décroissant du caractère Activant
	(-I et +M): -OH; -OCH <sub>3</sub> ; -OR-		
	NHC=O (+I) -CH <sub>3</sub> ; -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ; -R		
Orienteurs en méta	(-I et +M): -F; -Cl; -Br; -I	Désactivant	Ordre décroissant du caractère Désactivant
	(-I et -M): C=O (cétone, aldéhyde), halogénure d'acide et acide carboxylique		
	(-I et -M): Amide, Ester Acide sulfonique (-SO <sub>3</sub> H)		
	(-I et -M): -CEN -NO <sub>2</sub>		

### III-3-6- Troisième substitution électrophile

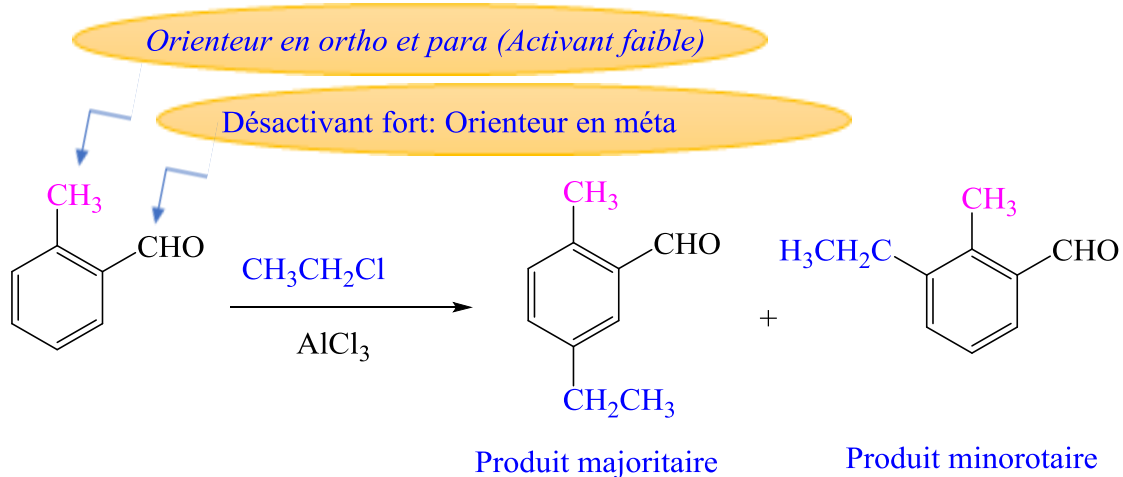
S'il y a plus d'un substituant sur un même cycle aromatique, le plus activant sera toujours celui qui déterminera la position d'un nouveau groupement à ajouter.

#### Exemple 1



Le produit majoritaire sera où le nouveau substituant se fixe en position *para* par rapport à l'activant fort, car il y a moins d'encombrement stérique.

## Exemple 2



*C'est la substitution activant qui détermine la position du nouveau substituant sur le cycle benzénique.*

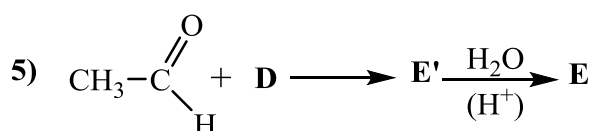
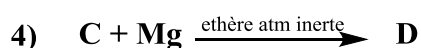
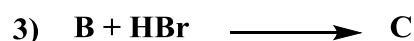
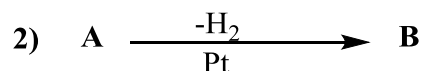
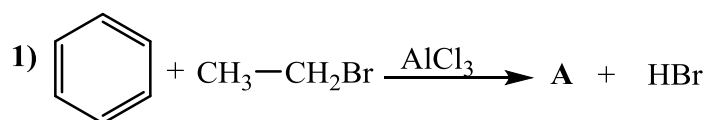
### Remarque

-Lorsque deux substituants sont désactivants sur un même cycle aromatique, la réaction de substitution électrophile peut avoir lieu mais la position de l'électrophile est dictée par le substituant le **moins désactivant**.

### Série 3

#### Exercice 1

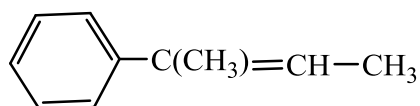
I- Soient les réactions suivantes :



Donnez les formules des composés A, B, C, D, E et E' en précisant les mécanismes.

II-

1) donner les isomères E et Z du composé :



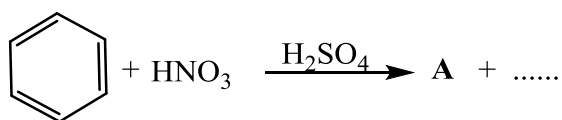
2) Ecrire les formes mésomères de ce composé.

3) Quelles seront là ou les positions d'attaque sur le noyau benzénique du réactif électrophile NO<sub>2</sub><sup>+</sup> obtenu par le mélange (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HNO<sub>3</sub>).

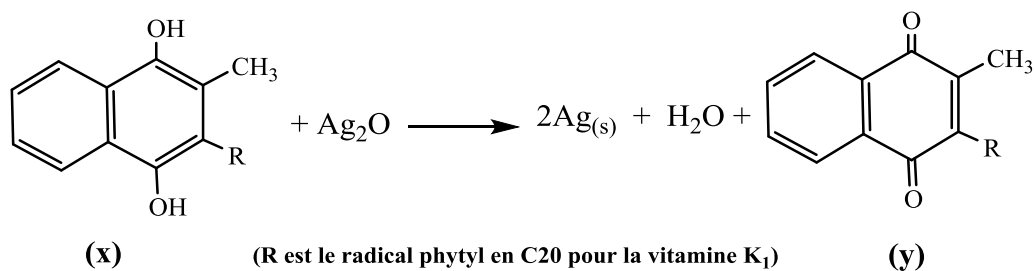
4) Donner les produits obtenus par oxydation ménagée en présence de KMnO<sub>4</sub> concentré et chaud.

#### Exercice 2

I- Donner la formule de composé A et le mécanisme.



II- La vitamine K est obtenue selon la réaction finale suivante :



1) Quelle est la fonction principale du composé (x).

- 2) Les composés (x) et (y) sont-ils aromatiques ? pourquoi ?
- 3) Ecrire la réaction possible du chlorure d'éthanyle sur (x) ou sur (y).

### Exercice 3

- On fait réagir du benzène avec du monochlorométhane, en présence de chlorure d'aluminium.
- 1- Ecrire l'équation de la réaction. On appelle **A** le composé obtenu, donner son nom.
  - 2- De quel type de réaction s'agit-il ?
  - 3- Donner les différentes étapes de son mécanisme.
- On réalise la mononitration de **A**.
- 4- Quels réactifs utilise-t-on pour cette opération ?
  - 5- Ecrire l'équation de la réaction. Justifier l'obtention de 2 isomères.
  - 6- Donner la formule de l'isomère **B** obtenu majoritairement.

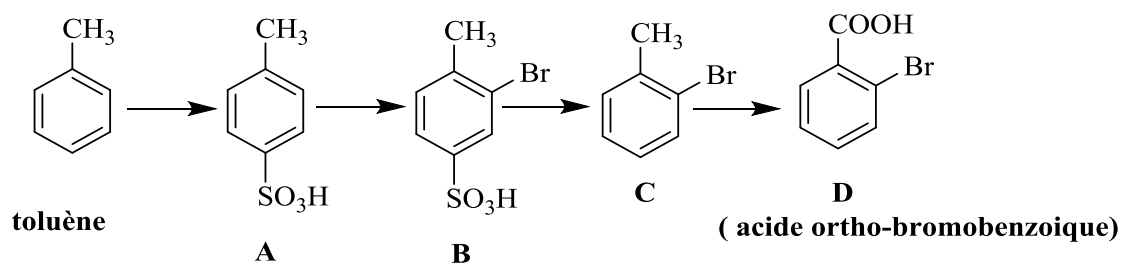
### Exercice 4

Indiquer une méthode de préparation pour chacun des composés suivants, en partant du benzène. Vous disposez de tous les autres composés organiques ou minéraux nécessaires.

- 1- Métabromonitrobenzène.
- 2- Para-bromonitrobenzène.
- 3- Acideortho-nitrobenzoïque.
- 4- Parachlorotoluène.
- 5- Méta-bromoéthylbenzène.

### Exercice 5

Quelle sont les réactifs, et catalyseurs éventuels, utilisés lors de ces quatre étapes :

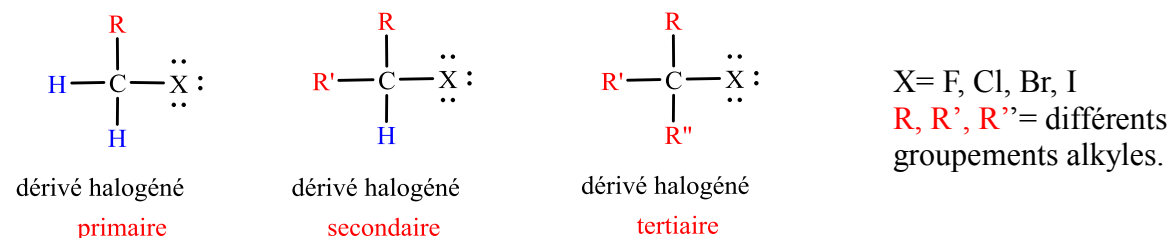


## CHAPITRE IV : Les dérivés halogénés

### IV-1 Les composés halogénés

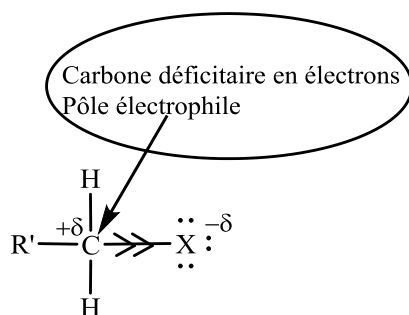
#### IV-1-1 Définition

Les dérivés halogénés ce sont des composés qui possèdent une liaison Carbone-Halogène, notée C-X, l'atome X pouvant être un atome de fluor F, de chlore Cl, de brome Br ou d'iode I. Ils sont regroupés en trois catégories selon le nombre d'atome d'hydrogène lié au carbone portant l'atome d'halogène.



R, R', R''= différents groupements alkyles.

Les halogènes présentent une **forte électronégativité** par rapport à l'atome de carbone, ce qui conduit à une *intense polarisation* de la liaison covalente.



#### IV-1-2 Propriétés physico-chimique des halogénoalcanes

- La présence d'une ou de plusieurs liaisons covalentes polaires Carbone-Halogène (C-X) permet de réaliser des interactions intermoléculaires de Van der Waals, ce qui augmente la température d'ébullition de la molécule. La température d'ébullition augmente avec la taille de l'halogène, car les interactions attractives de *Van der Waals* sont plus importantes avec des halogènes volumineux.

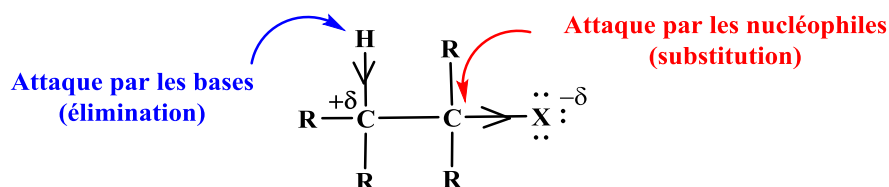
Formule moléculaire	Masse moléculaire (g/mol)	Point d'ébullition (°C)
CH <sub>4</sub>	16,04	-161,7
CH <sub>3</sub> F	34,03	-78,4
CH <sub>3</sub> Cl	50,49	-24,2
CH <sub>3</sub> Br	94,94	3,6
CH <sub>3</sub> I	141,94	42,4

Les halogéno-alcanes sont insolubles dans l'eau, mais sont miscibles avec les solvants organiques, tels que : l'alcool, l'éther, le benzène.....ect.

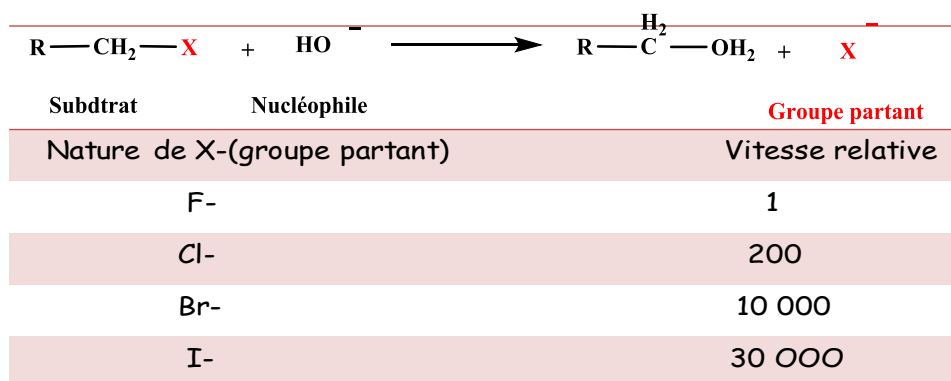
- Dans la liaison C-X, l'halogène est l'élément le plus électronégatif, et donc porteur de la charge partielle négative  $_{-}$ , et le carbone porteur de la charge partielle positive  $_{+}$ .

Puisque la taille des atomes de C et de X n'est plus similaire, la liaison est moins forte. La force de la liaison diminue de C-F à C-I, et la longueur de liaison et la réactivité augmentent.

Formule moléculaire	$\Delta E_n$ C-X	Force de la liaison (Kj/mol)	Longueur de la liaison (pm)
CH <sub>3</sub> F	1,43	460	139
CH <sub>3</sub> Cl	0,61	356	178
CH <sub>3</sub> Br	0,41	297	193
CH <sub>3</sub> I	0,11	238	214



- Soit l'ion hydroxyde est un nucléophile, la réactivité relative de différents composés halogénés est comme suite :

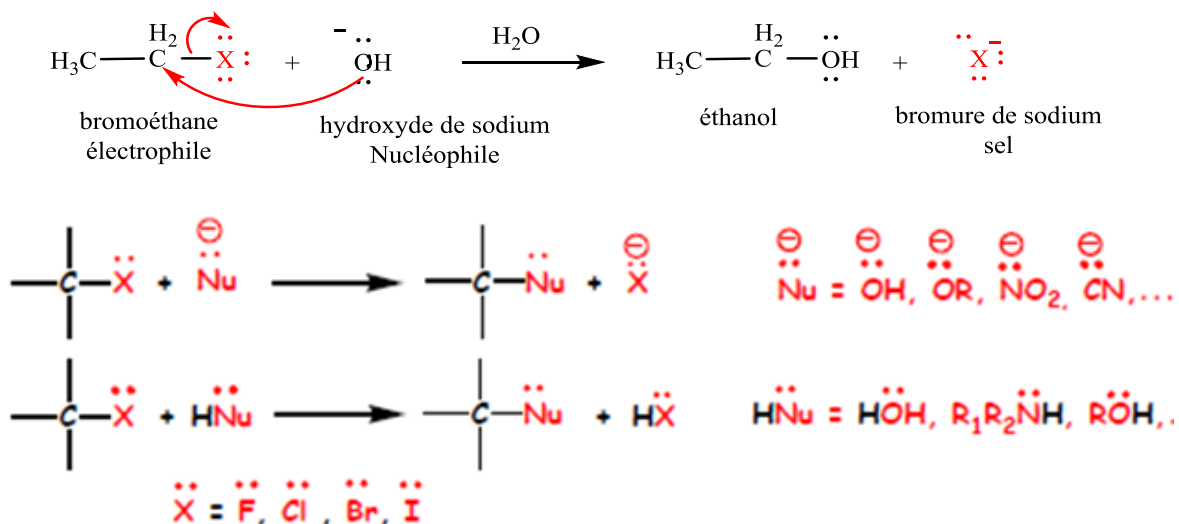


### IV-1-3 Réactivité

#### IV-1-3-1 Substitution nucléophile (SN)

Les réactions de substitution nucléophile consistent à remplacer sur le carbone tétraédrique, le nucléophile X- par un autre nucléophile Nu-.

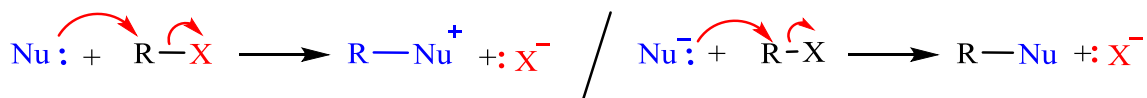
Le bilan global de ce type de réaction peut se schématiser par :



#### ❖ Utilisation d'un nucléophile fort/faible :

\* La substitution nucléophile se déroule généralement à basse température, elle peut être réalisée à partir d'un nucléophile fort ou faible :

- Un nucléophile fort donne un produit électriquement neutre.
- Un nucléophile faible donne un produit chargé positivement subit par la suite une déprotonation. La seule exception à cette règle est la fonction amine ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{RNH}_2$  ou  $\text{R}_2\text{NH}$ ) qui est nucléophile relativement fort.



\* En réalité, la réaction de substitution nucléophile est réversible, l'équilibre dépend de la force du nucléophile et de celle de l'ion halogénéation  $\text{X}^-$ .

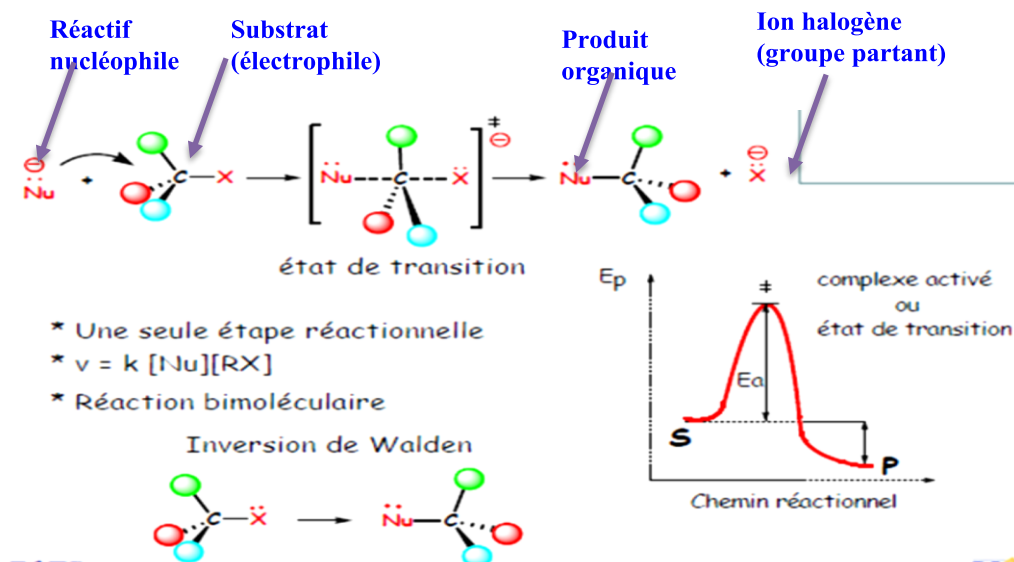
\* Pour déplacer l'équilibre vers la droite, il doit :

- Le nucléophile est plus fort que le groupe partant.
- Selon le principe de *Châtelier*, un large excès du réactif peut être employé.
- Retirer l'un ou l'autre des produits au fur et à mesure de sa formation.

### IV-1-3-1-1 Substitution nucléophile bimoléculaire $\text{S}_{\text{N}}2$

#### a. Définition

Une réaction  $\text{S}_{\text{N}}2$  se fait *en une seule étape* sans intermédiaire, le nucléophile attaque le substrat du côté opposé selon une direction à  $180^\circ$  par rapport au groupe partant pour établir une nouvelle liaison.



- Pour cette réaction, il s'agit d'un mécanisme bimoléculaire, car la vitesse de réaction dépend de la concentration des deux réactifs : le nucléophile et l'halogénoalcane, d'où l'origine du 2ème ordre dans SN2.

La vitesse de la réaction SN2 est de deuxième ordre, avec la loi:  $v = k[\text{R-X}]^1[\text{Nu}]^1$ .

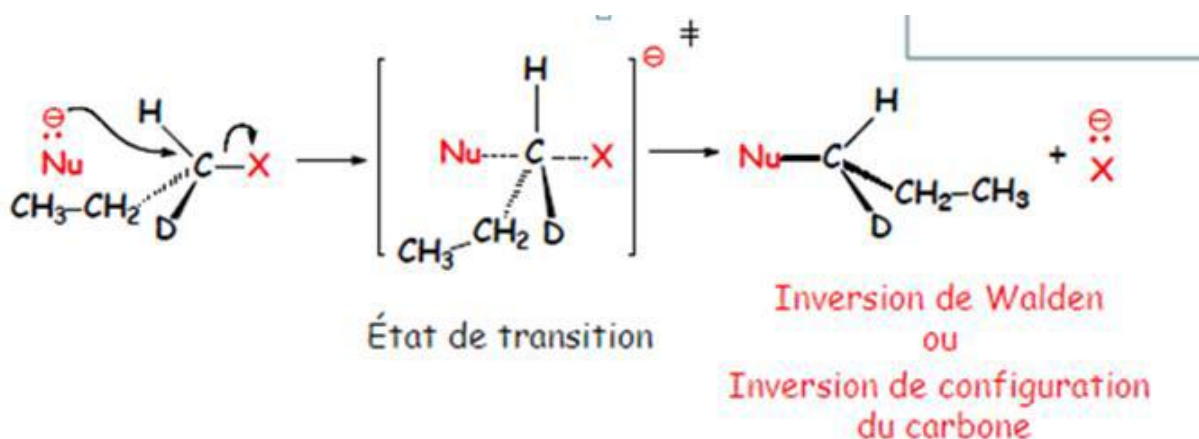
### b. Paramètres influençant la réaction

Favorisée par :

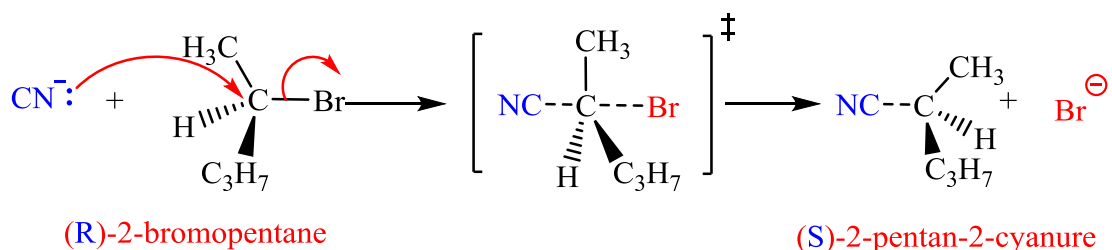
- Bon nucléophile :  $\text{CN}^-$  ;  $\text{OH}^-$  ;  $\text{RO}^-$ ...
- Bon nucléofuge :  $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$
- RX primaire, secondaire encombré.

### c. Stéréochimie des réactions SN2

La réaction SN2 est une réaction **stéréospécifique** ; un énantiomère du substrat donne un seul énantiomère du produit. Cette réaction s'accompagne d'une inversion de configuration qui porte le nom *d'inversion de Walden* du carbone asymétrique.

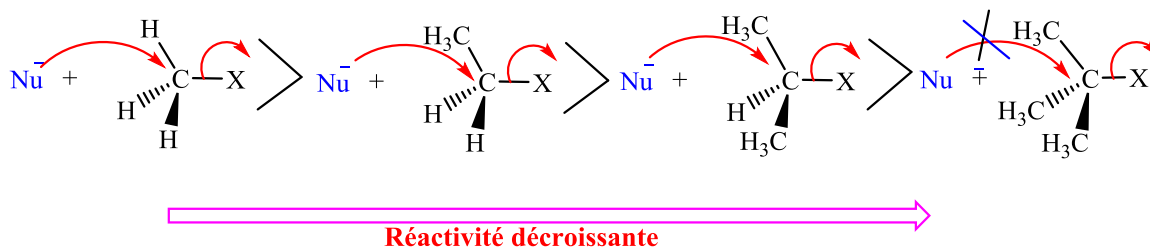


### Exemple :



#### d. L'effet stérique dans les réactions $\text{SN}_2$

L'efficacité d'attaque de la réaction  $\text{SN}_2$  dépend de l'encombrement stérique des réactifs, plus les réactifs sont volumineux plus ils présentent un fort encombrement stérique, et plus la réaction est lente.



L'efficacité d'attaque de la réaction  $\text{SN}_2$  dépend de l'encombrement stérique des réactifs, plus les réactifs sont volumineux plus ils présentent un fort encombrement stérique, et plus la réaction est lente.

#### e. Effet de la nature du solvant

Les solvants **polaires aprotiques** favorisent le processus  $\text{SN}_2$  car ces solvant stabilisent préférentiellement les ions chargés positivement (cations), et ils ne solvatent pas les anions (les nucléophiles), ce qui accélèrent la réaction.

Parmi ceux-ci les plus utilisés sont : l'acétone ( $\text{H}_3\text{COCH}_3$ ), l'acétonitrile ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), le N,Ndiméthylformamide DMF ( $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ ) et le diméthylsulfoxyde DMSO ( $\text{CH}_3\text{SOCH}_3$ ).

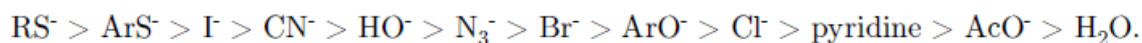


- solvants polaires aprotiques: DMF, DMSO,...

#### f. Effet de la force nucléophile

Dans une réaction de type  $\text{SN}_2$ , plus le nucléophile est fort, plus la réaction est rapide.

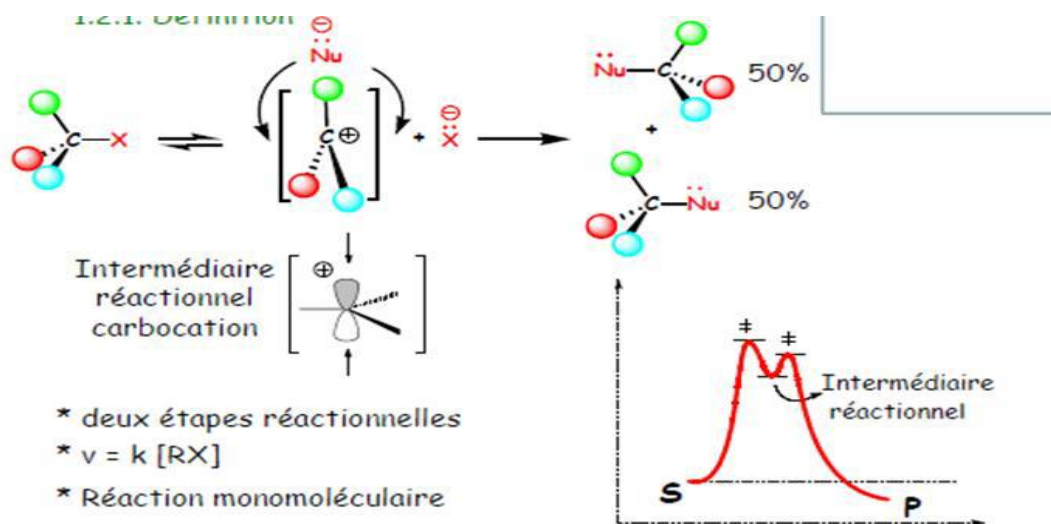
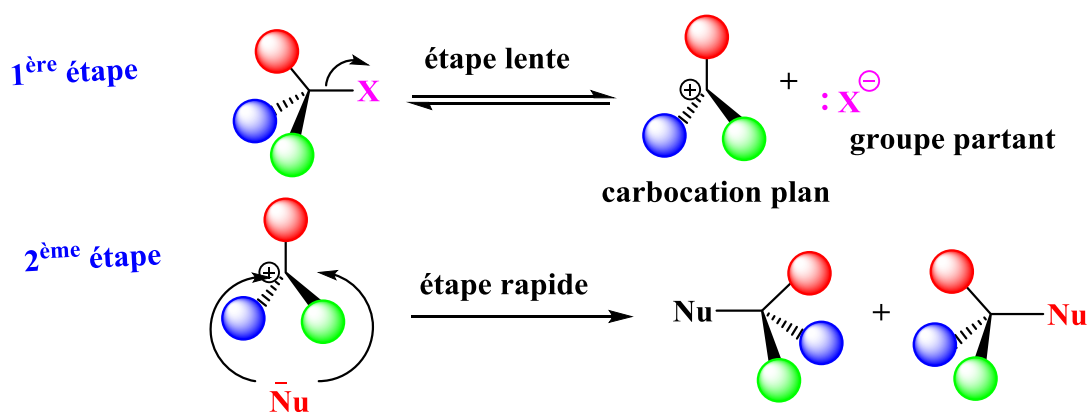
Parmi les nucléophiles les plus souvent utilisés, on peut donner un classement en fonction de leurs activités dans des réactions  $S_N2$  réalisées :



#### IV-1-3-1-2 Substitution nucléophile monomoléculaire $S_N1$

##### a. Mécanisme d'une substitution nucléophile d'ordre 1 $S_N1$

Le mécanisme  $S_N1$  est constitué de deux étapes distinctes, contrairement au mécanisme  $S_N2$ , qui s'effectue en une seule étape.

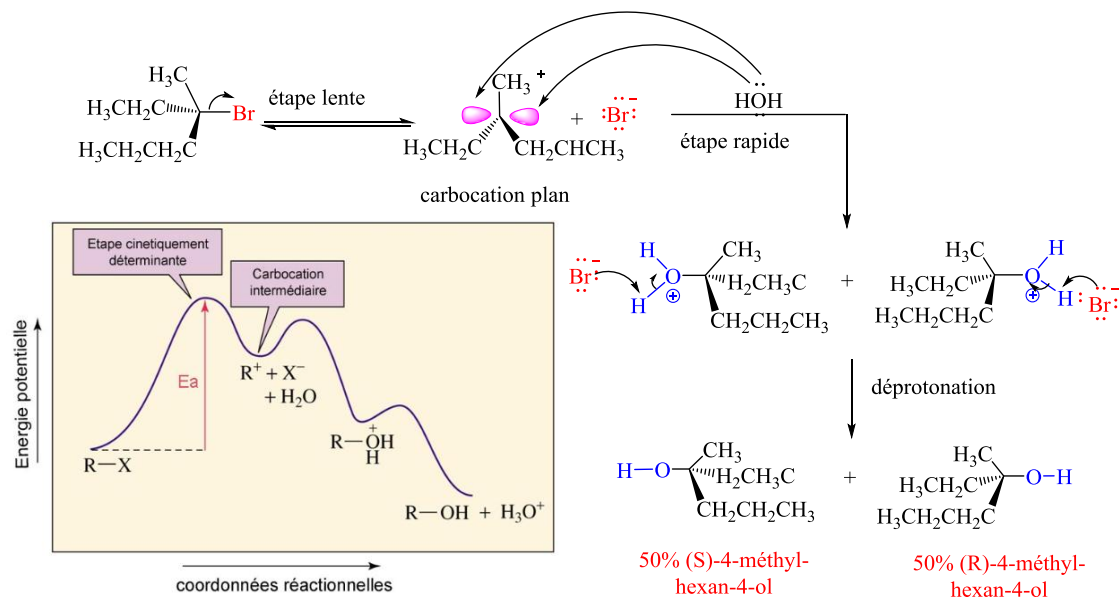


La première étape implique la rupture hétérolytique de la liaison C-Y qui conduit à un carbocation comme intermédiaire réactionnel.

La deuxième étape consiste en l'attaque du nucléophile sur le carbocation sur les deux faces, menant aux deux produits.

La vitesse d'une réaction  $S_N1$  ne dépend que de la concentration du substrat, on dit que la réaction  $S_N1$  est monomoléculaire, d'où  $v=k[R-X]^1$ .

### Exemple :

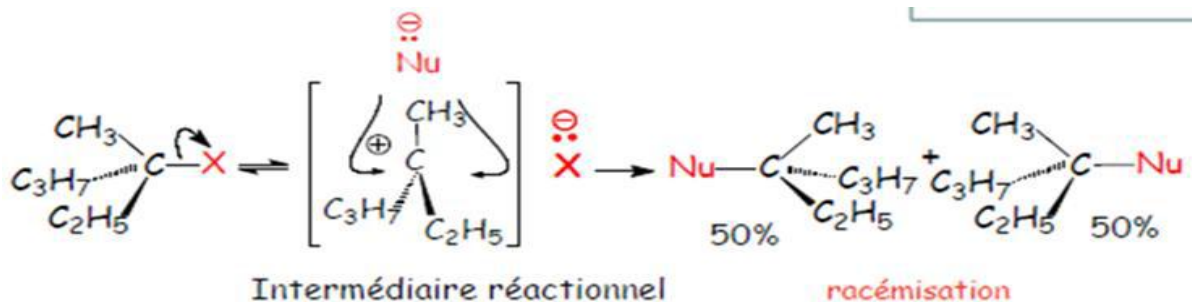


### b. Paramètres influençant la réaction

Favorisée par :

- Nucléophile faible :  $H_2O$  ;  $RCO_2^-$ .
- Bon nucléofuge :  $I > Br > Cl > F^-$ .
- $RX$  tertiaire, secondaire encombré.
- Stabilité des carbones (+Is).

### c. Stéréochimie des réactions $S_N1$



-La réaction n'est pas stéréospécifique (énantiospécifique).

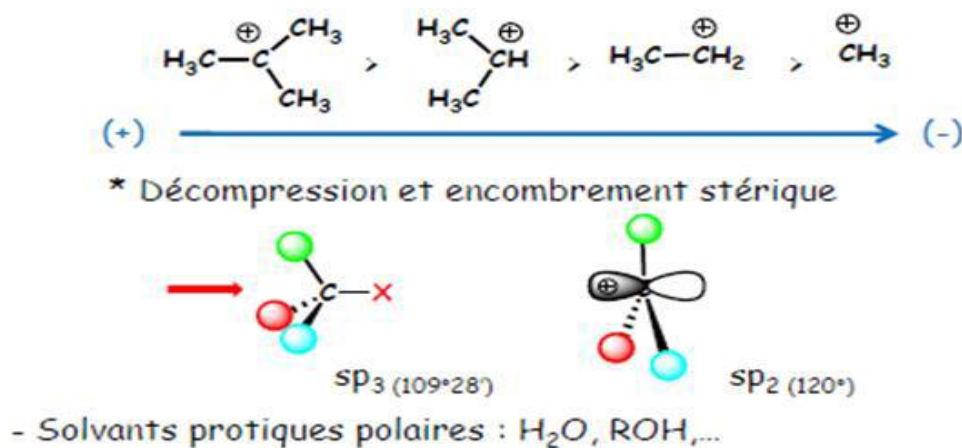
### d. Effet de solvant

La première étape c'est l'ionisation de la liaison C-X, elle est lente et équilibrée. La liaison

C-X est déjà fortement polarisée en raison de la nature de Y, groupe partant électroattracteur - I, est ionisée sous l'effet solvant d'un **solvant polaire**.

Il est préférable que le solvant soit **protique** car, les charges  $+\delta$  portées par les hydrogènes permettent des interactions avec X chargé négativement avec formation de liaisons « hydrogènes », facilitant l'ionisation.

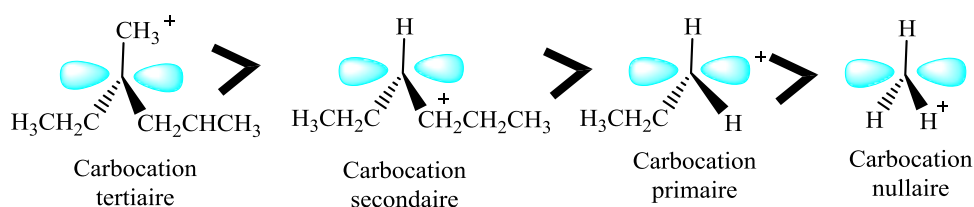
- Les solvants utilisés sont le plus souvent le méthanol, l'éthanol, l'acide acétique ...etc



### e. Effet stérique

La formation du carbocation est favorisée lorsque le carbone a trois substituants, qu'il est tertiaire, car les carbocations tertiaires sont plus stables que les carbocations secondaires et primaires, ce qui favorise leur formation en nécessitant moins d'énergie.

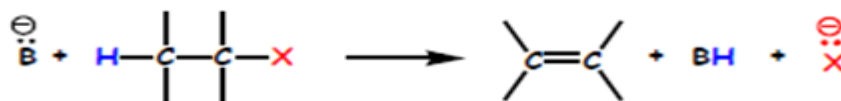
Le mécanisme  $\text{S}_{\text{N}}1$  est donc favorisé dans l'ordre décroissant :



### IV-1-3-2 Réactions d'élimination E

❖ **Définition** : une molécule perd certains de ses atomes et il en résulte la création d'une liaison supplémentaire en son sein (liaison multiple, cyclisation.)

C'est une réaction de déshydrohalogénéation selon le schéma :

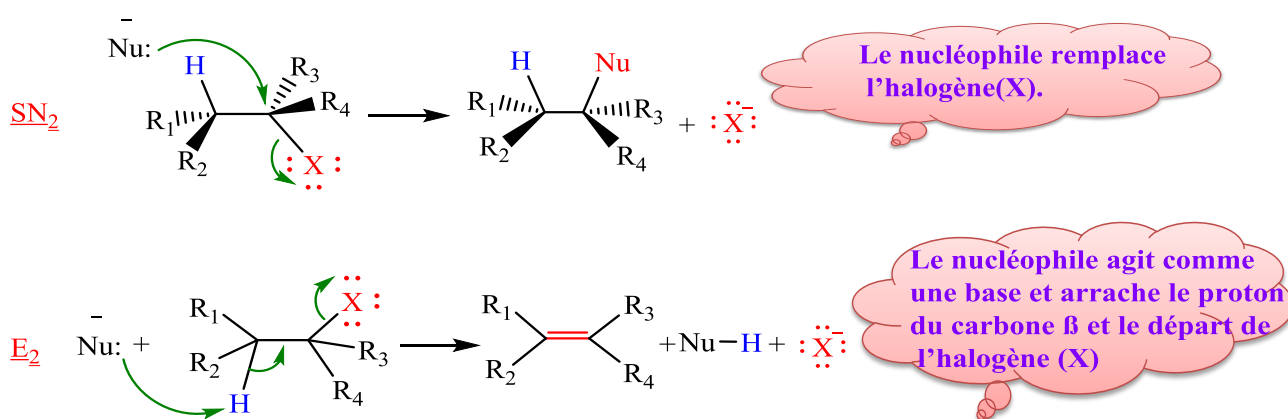


Cette réaction a lieu, sauf exception, s'il y a un hydrogène sur le carbone C $\alpha$  (carbone voisin du carbone portant l'halogène). Cette réaction constitue une excellente méthode de préparation des alcènes.

#### IV-1-3-2-1 Les réactions d'élimination E2

##### a. Mécanisme bimoléculaire E2

La réaction d'élimination d'ordre 2 (E2), tout comme les réactions de type SN2, le mécanisme proposé est concerté. et elle se déroule en une seule étape :



La vitesse de la réaction d'élimination d'ordre 2 dépend à la fois des concentrations du composé halogéné et de la base, la loi de vitesse de type E2 est  $v=k[\text{R-X}]^1[\text{Nu}]^1$  où Nu représente la base.

Il y a passage par un état de transition « *anti* » dans lequel les liaisons C-H et C-X sont antiparallèles, c'est-à-dire elles doivent être en position *anti-périplanaire*.

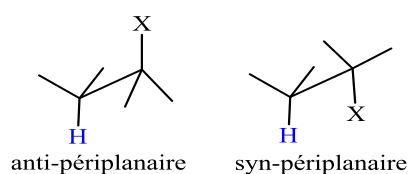
##### b. Paramètres influençant la réaction

Favorisée par :

- Base faible : OH<sup>-</sup> ; RO<sup>-</sup> ; NH<sub>2</sub><sup>-</sup> ...
- Bon nucléofuge : I > Br > Cl > F.
- Encombrement stérique (RX tertiaire, secondaire)
- Solvant polaires aprotiques : DMF, DMSO.

### c. Stéréochimie de l'élimination E2

Les deux atomes H et X peuvent être placés en position *trans*, avec un angle entre eux de  $180^\circ$ , ou bien, plus rarement, se trouver du même côté de la liaison C-C, en position *cis*, avec un angle entre eux de  $0^\circ$ .

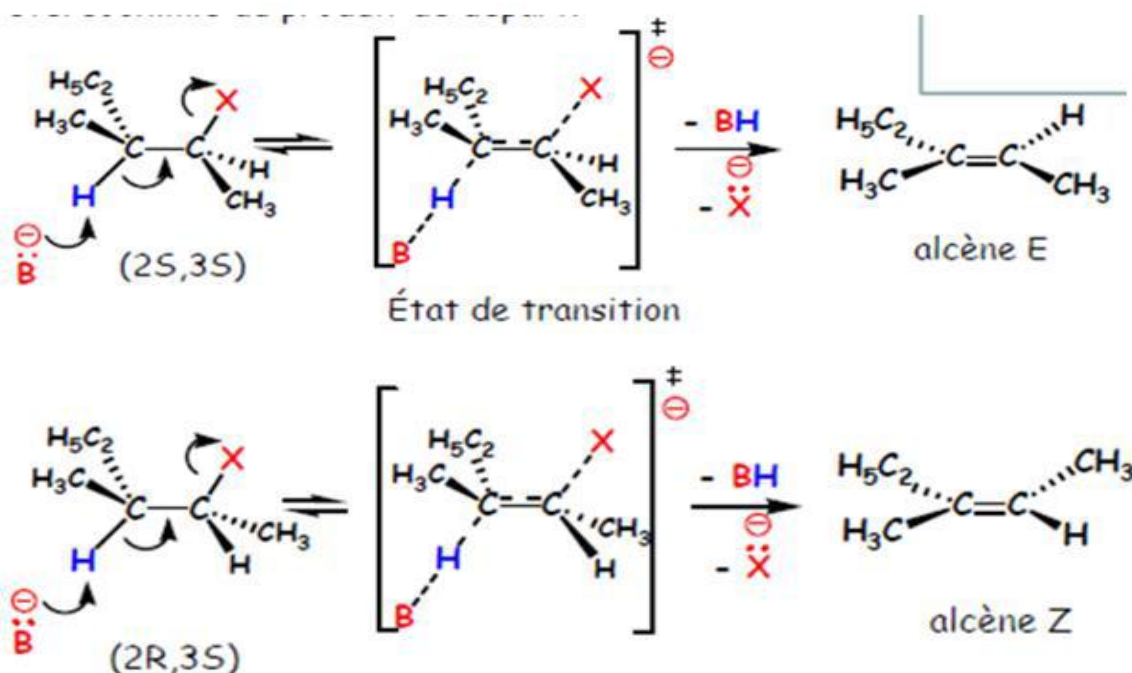


La conformation anti-périplanaire est la plus souvent observée car elle nécessite une conformation décalée de la molécule, d'énergie très inférieure à celle de la conformation éclipsée correspondant à l'élimination syn.

La réaction d'élimination E2 est donc stéréospécifique.

### d. L'isomérisation de l'élimination de bimoléculaire E2

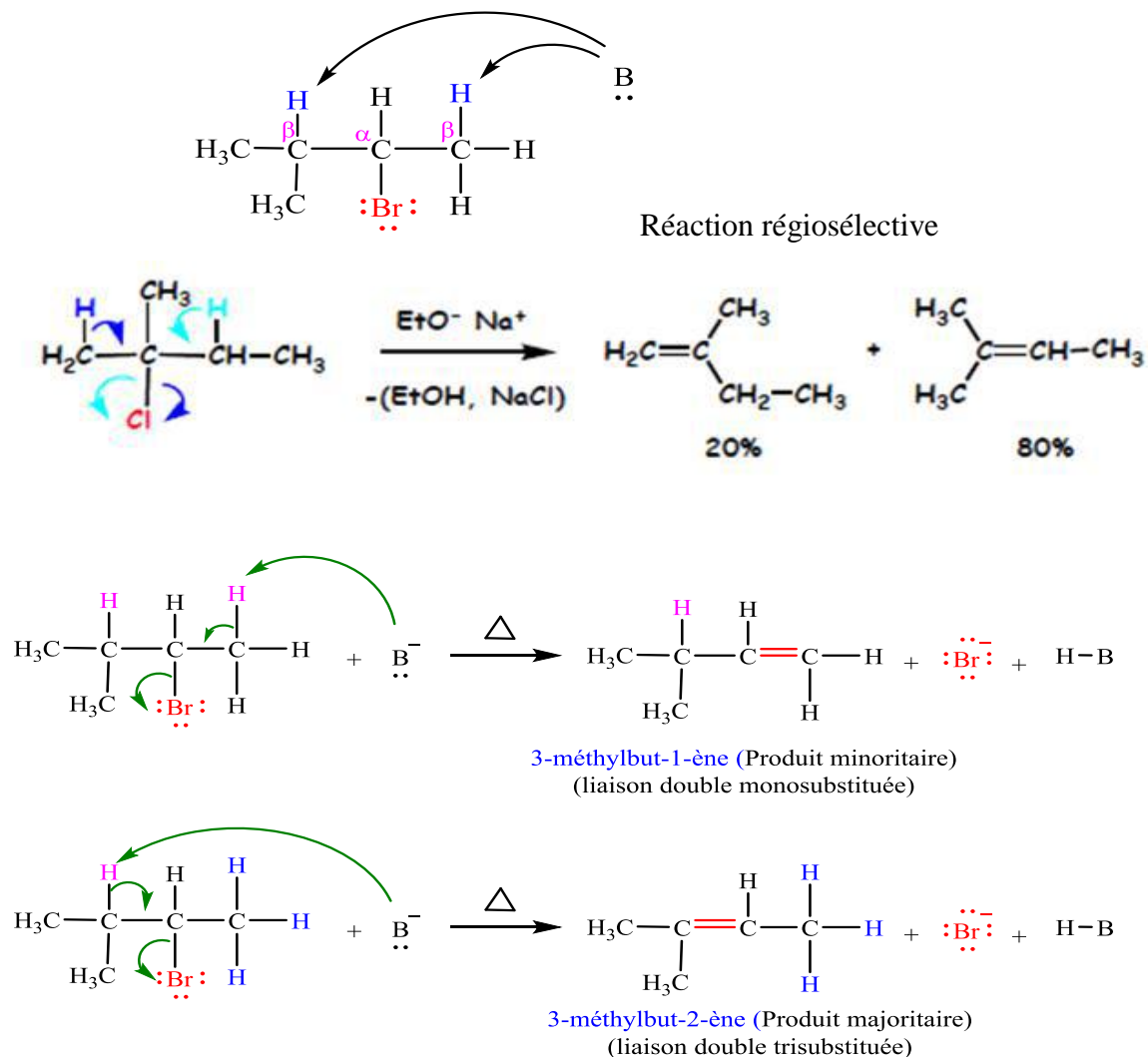
Réaction **stéréospécifique, alcène Z ou E** Selon la stéréochimie de départ. On peut obtenir un mélange de deux isomères géométrique (E/Z), si deux hydrogènes se trouvent sur le même carbone  $\beta$ , mais chaque hydrogène doit positionner de manière antipériplanaire avec l'halogène (X), et cela se fait par une rotation libre autour de la liaison C-C.



➤ **Régiochimie de la réaction :** Réaction régiosélective (règle de Zaytzev)

### ❖ Règle de Saytzev

Au cours d'une réaction d'élimination, chaque atome d'hydrogène en position  $\beta$  peut être arraché, où deux oléfines peuvent être formées. Celle qui est obtenue majoritairement est **la plus substituée des deux dans la mesure** où les substituants sont des groupes alkyles (*règle de Saytzev*).

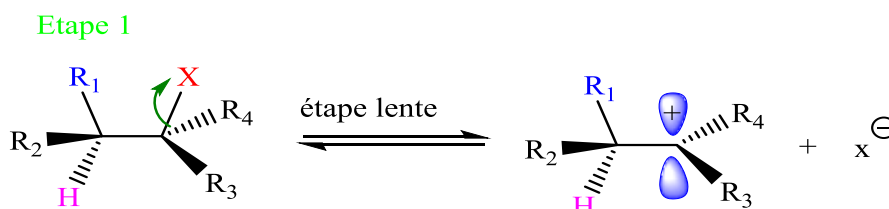
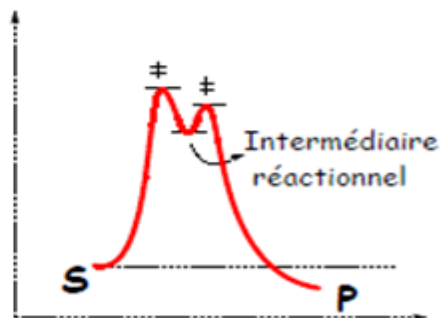


### e. L'isomérisation de l'élimination de monomoléculaire E1

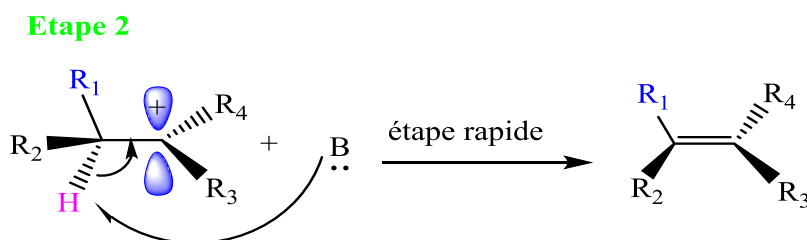
L'élimination monomoléculaire E1 a un mécanisme proche de celui de *S<sub>N</sub>*. Il est aussi constitué de deux étapes, la loi de sa vitesse est :  $v = k[R-X]^1$

La première est lente et consiste en formation d'un carbocation comme intermédiaire. Cette étape est identique à la première étape de *S<sub>N</sub>1*.

- \* deux étapes réactionnelles
- \*  $v = k [RX]$
- \* Réaction monomoléculaire



La seconde étape, très rapide, est le retrait d'un proton porté par  $C_{\beta}H$  sous l'action de la base présente pour former une double liaison : c'est la différence avec  $SN1$ .



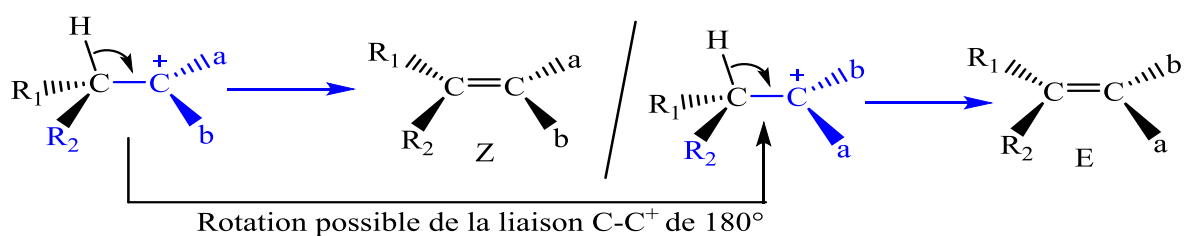
#### f. Paramètres influençant la réaction (E1)

Favorisée par :

- Base faible :  $H_2O$  ;  $RCO_2^-$  ....
- Bon nucléofuge :  $I > Br > Cl > F^-$ .
- Carbocation stable (RX tertiaire, secondaire).
- Solvant polaires portiques :  $H_2O$ , ROH.

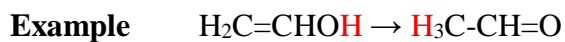
#### g. Conséquence sur la stéréochimie

La réaction E1 n'est pas stéréospécifique en raison de la possibilité de rotation interne qui existe dans le carbocation. Si l'alcène formé peut exister sous deux formes stéréoisomères Z et E, on obtient un mélange dans lequel la forme E, est majoritaire en raison de sa grande stabilité.



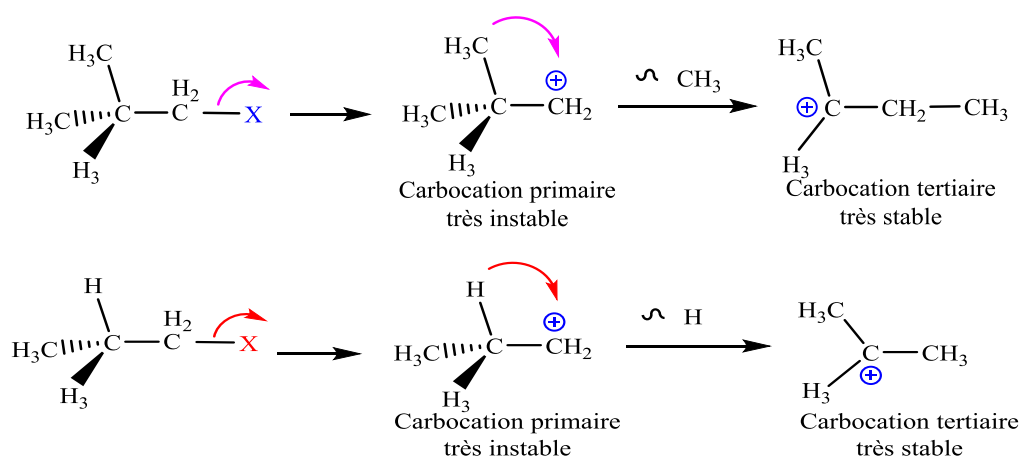
❖ **Réarrangements** : (ou transposition)

Certains atomes, ou un groupe d'atomes, changent de place dans la molécule.



D'autres types de réactions sont parfois cités : condensations, oxydations, cyclisation, etc.

Mais ces réactions comportent en général plusieurs étapes successives qui entrent dans la classification précédente (par exemple, une oxydation peut résulter d'une substitution suivie d'une élimination). Ce type de réarrangement permet d'accéder à un carbocation le plus stable.



## h. Tableau comparatif des mécanismes SN1, E1, SN2 et E2

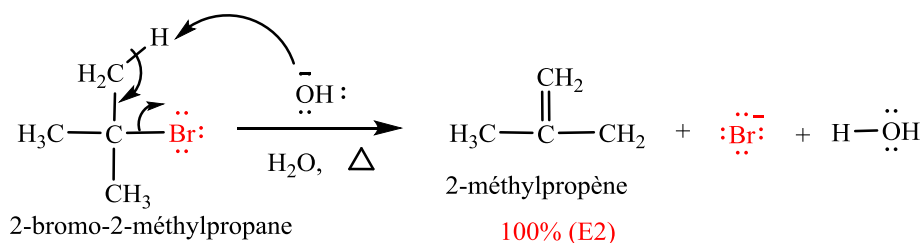
Type de réaction	SN1 / E1	SN2 / E2
Mécanisme	En deux étapes	En une seule étape
Cinétique	$v = k[R-X]^1$ . ordre 1	$v = k[R-X]^1[B]^1$ $V = k[RX][Nu]$ : ordre 2 $V = k[RX][B]$ : ordre 2
Intermédiaire	Carbocation	Etat de transition
Stereochimie	Réaction non stéréosélective car il y a équiprobabilité de l'attaque à cause du carbocation. Attaque Nu des 2 côtés du plan Libre rotation autour de C-C SN1 : Mélange racémique E1 : 2 alcènes Z et E	Réaction stéréospécifique : Attaque dorsale du Nu Inversion de Walden. H et X anticoplanaires SN2 : Inversion de configuration. 1 seul énantiomère E2 : 1 seul alcène
Influence du substrat	CIII > CII > CI Car le carbocation formé est d'autant plus substitué qu'il est substitué (attention aux effets mésomères).	SN2 : Substrat CI > CII > CIII Car le nucléophile est très sensible à l'encombrement du substrat. E2 : plus la classe est élevée et plus la réaction est rapide
Influence du solvant	La vitesse augmente avec la polarité du solvant. Les solvants protiques favorisent la première étape en stabilisant X- libéré.	La vitesse est peu sensible à la polarité du solvant. Les solvants protiques en solvantant Nu diminuent son pouvoir nucléophile et donc la vitesse
Influence du nucléophile	SN1 : nucléophile faible. E1 : base faible diluée et mauvais Nu	SN2 : bon nucléophile. La vitesse augmente avec la nucléophilie et sa concentration. E2 : base forte concentrée et mauvais Nu.
Influence du nucléofuge	La vitesse augmente avec le pouvoir nucléofuge de X	La vitesse augmente avec le pouvoir nucléofuge de X

### IV-1-3-3 Compétition entre les réactions de substitution et élimination

#### ❖ Un halogène tertiaire :

Le composé halogéné tertiaire peut réagir selon trois mécanismes : SN1, E1 ou E2. La réaction SN2 est impossible à cause de l'encombrement stérique.

Si le nucléophile est une base forte et la température élevée, la réaction E2 est favorisée.



En résumé le mécanisme E2 sera favorisé dans l'ordre suivant :

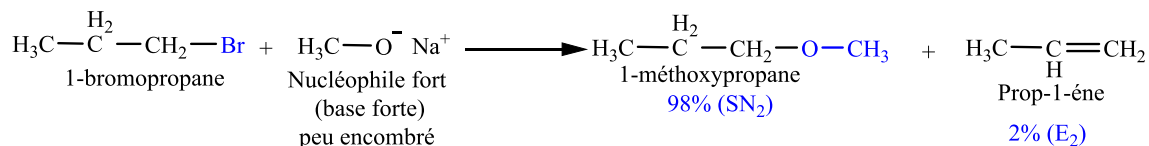
Tertiaire > Secondaire > Primaire.

Si un solvant polaire protique (l'eau par exemple) et un nucléophile faible sont utilisés, une compétition aura lieu entre  $\text{S}_{\text{N}}1$  et  $\text{E}_{\text{1}}$ . En contrôlant la température du milieu, si elle est élevée, elle favorise la réaction  $\text{E}_{\text{1}}$ .

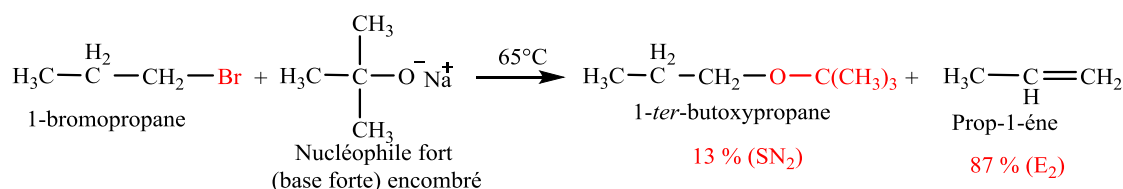
### ❖ Un halogène primaire

Avec les composés les moins encombrés (Exp. un halogène primaire), seulement les réactions  $\text{S}_{\text{N}}2$  et  $\text{E}2$  sont possibles. Ce type de composé ne permet pas la formation d'un carbocation primaire qui sont très instables qui est nécessaire pour les réactions  $\text{S}_{\text{N}}1$  et  $\text{E}_{\text{1}}$ , à l'exception de certains stabilisés par résonance.

Un nucléophile fort et peu encombré permet d'avoir un  $\text{S}_{\text{N}}2$



Un nucléophile fort et très encombré ayant un fort caractère basique avec une température élevée favorise la réaction d'élimination  $\text{E}2$ .



### ❖ Un halogène secondaire

Pour un halogène secondaire, les quatre mécanismes  $\text{S}_{\text{N}}2$ ,  $\text{E}2$ ,  $\text{S}_{\text{N}}1$  et  $\text{E}_{\text{1}}$  sont possibles.

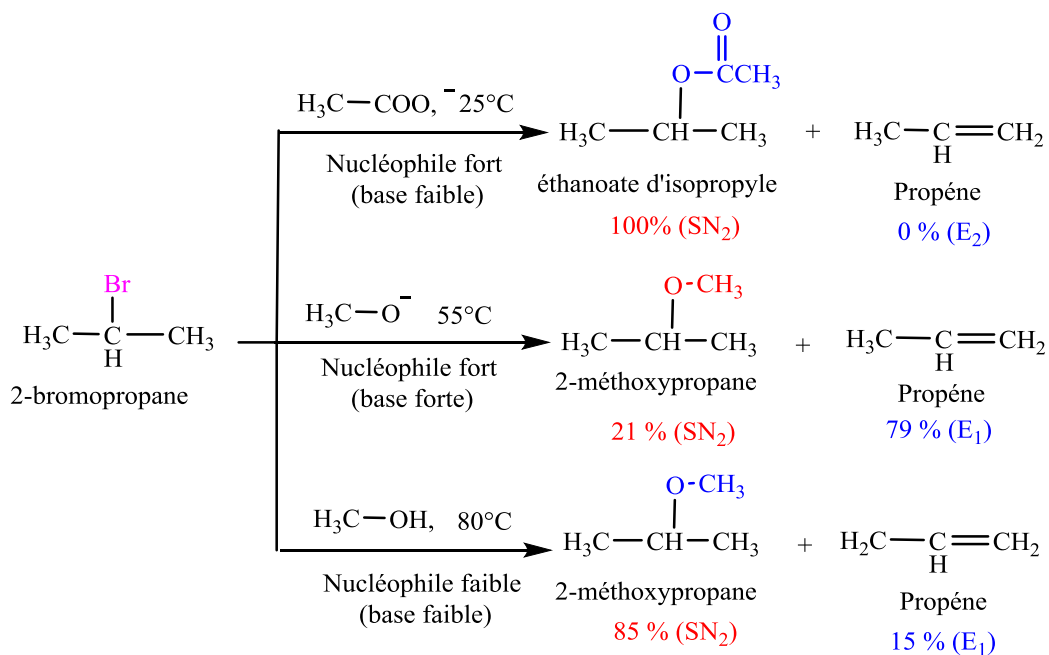
En présence d'un solvant polaire protique et d'un nucléophile faible les mécanismes  $\text{S}_{\text{N}}1$  et  $\text{E}_{\text{1}}$  sont en compétition.

L'élimination  $\text{E}_{\text{1}}$  soit favorisée à température élevée et en présence d'une base.

En utilisant d'un solvant aprotique et un nucléophile fort, les mécanismes  $\text{S}_{\text{N}}2$  et  $\text{E}2$  sont en compétition :

E2 est favorisé en augmentant la température et en utilisant d'un nucléophile dont le caractère basique est très fort.

SN2 est favorisée en utilisant un puissant nucléophile dont la basicité est faible et peu encombrée.

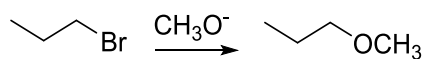
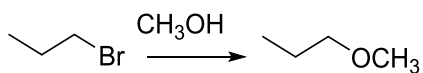


## Série 4

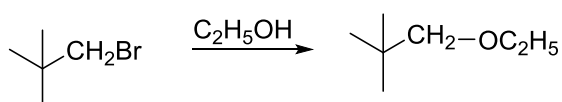
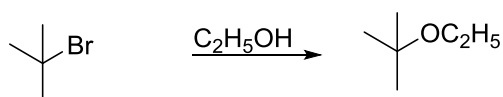
### Exercice 1

Quelle est la réaction la plus rapide pour les paires de réaction suivante ?

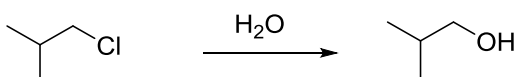
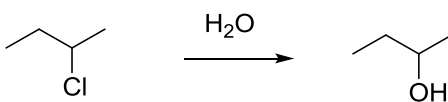
a)



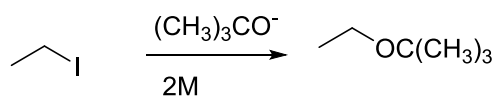
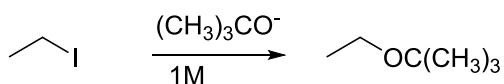
b)



c)

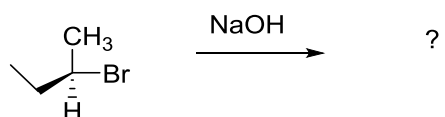
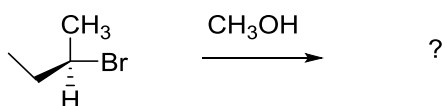


d)



### Exercice 2

Compléter les réactions suivantes :



### Exercice 3

Le (-)-(R)-2-chlorobutane est dissous dans l'acétone puis traité par l'iodure de sodium. On obtient un seul composé chiral.

- Indiquer la structure du produit formé, le type de réaction et son mécanisme.
- peut-on prévoir la configuration et le signe du pouvoir rotatoire de produit formé ?

### Exercice 4

Formation d'ester par substitution nucléophile à partir du (S)-2-bromobutane :

- et de l'acide méthanoïque
- et du méthanoate de sodium en DMSO

Donner le mécanisme pour les deux cas tout en précisant au préalable le type de réaction.

### Exercice 5

Le (3R,4S)-3-bromo-4-méthylhexane traité par KOH alcoolique concentrée à chaud conduit à trois composés A, B et C selon un processus élémentaire. B et C sont des isomères de configuration et A est un isomère de constitution de B et C. Choisissez parmi les propositions suivantes :

- A est actif sur la lumière polarisée
- le mélange (B+C) est un mélange d'isomères Z et E
- le mélange (B+C) est un mélange d'isomères R et S
- A a une stéréochimie Z
- A est le produit majoritaire
- la réaction est une élimination de type E1
- la réaction est une élimination de type E2
- la réaction est régiosélective
- le processus qui conduit au produit A est stéréospécifique car le mécanisme réactionnel fait intervenir un carbocation
- le processus qui conduit au produit A est stéréospécifique car les atomes d'hydrogène et de brome qui sont éliminés sont chacun porté par un carbone asymétrique de configuration absolue fixée.

### Exercice 6

Quel est stéréoisomère du composé 2-bromo-3-méthylpentane qu'il faut utiliser pour obtenir le (Z)-3-méthylpent-2-ène selon un mécanisme E2 ?

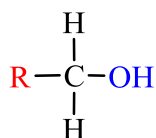
Justifier votre réponse, en donnant le mécanisme de la réaction.

## Chapitre V : Les alcools, les phénols et les éthers

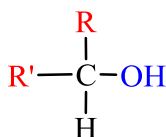
### V-1 Les alcools

#### V-1-1 Définition des alcools

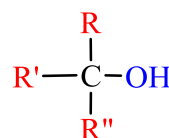
Les alcools saturés dérivent des alcanes par substitution du groupe hydroxyle –OH à un atome d'hydrogène. On distingue les alcools primaires, secondaires et tertiaires :



Alcool primaire



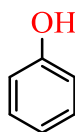
Alcool secondaire



Alcool tertiaire

La liaison C-O est une liaison  $\sigma$  entre le Carbone hybridé  $\text{Sp}^3$  et l'oxygène hybridé  $\text{Sp}^2$ .

Si la fonction OH est fixé sur un aryl, la formule générale sera du type  $\text{ArOH}$ ; c'est le phénol.



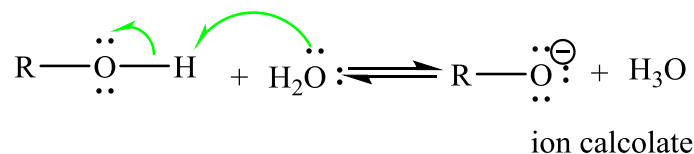
Phénol

#### V-1-2 Caractéristiques des alcools

##### V-1-2-1 Propriétés chimiques

###### a. Acidité des alcools

Les alcools sont des acides faibles selon BRONSTED :

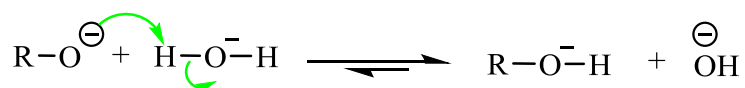


Alcool primaire > Alcool secondaire > Alcool tertiaire

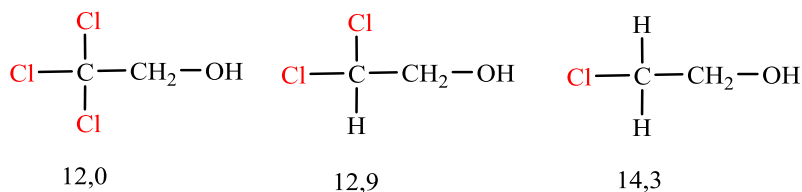
Le phénol est plus acide car la base conjuguée est stabilisée par résonance.

Les alcools possèdent un très faible caractère acide ( $\text{pK}_a=16$ ) comparé avec l'eau ( $\text{pK}_a=14$ ).

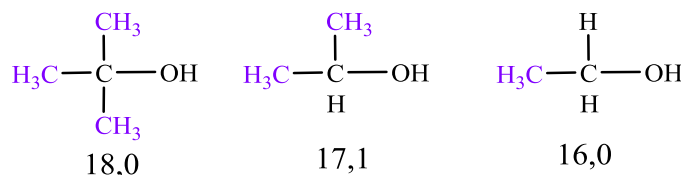
L'ion alcoolate qui est une base forte ne peut pas exister dans l'eau, il capte facilement le proton de l'eau et l'équilibre acido-basique étant systématiquement déplacé vers la droite :



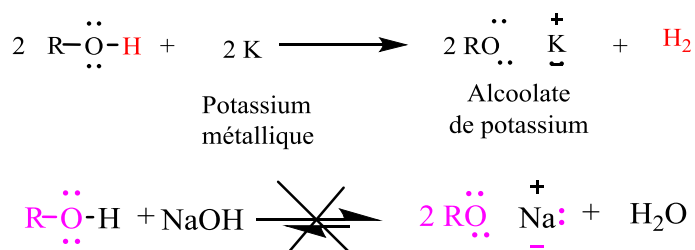
L'acidité des alcools est liée à l'effet inductif attracteur qui appauvrit la densité électronique de la liaison O-H, ce qui favorise la rupture de cette liaison.



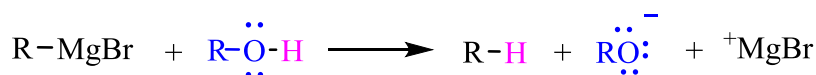
L'effet inductif donneur des groupements alkyles enrichit la densité électronique de la liaison O-H; ce qui défavorise la création de l'ion alcoolate.



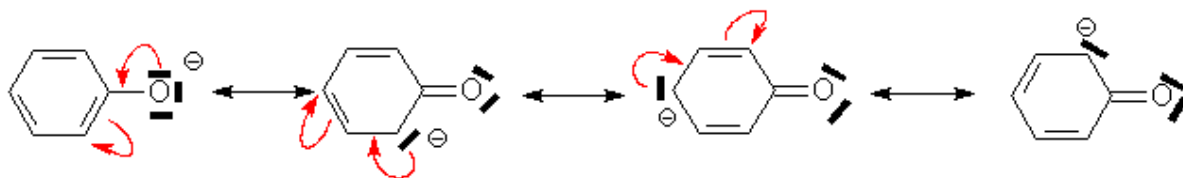
Les ions alcoolate (RO<sup>-</sup>) sont en générale obtenus en faisant réagir un métal alcalin, sodium ou potassium, ce dernier s'enflamme spontanément à l'air avec l'alcool pur.



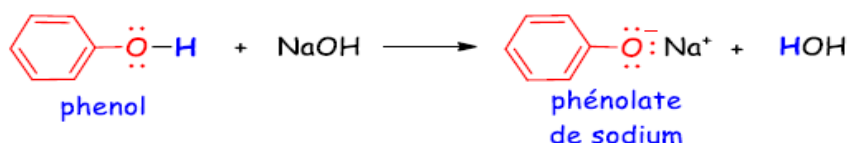
Lors d'une réaction avec un organomagnésien, l'hydrogène de la fonction alcool peut être également arraché, ce qui mène à la formation d'un hydrocarbure et d'un sel.



Les phénols sont beaucoup plus acides que les alcools parce que l'anion phénolate est stabilisé par résonance, grâce à la présence d'un noyau aromatique.



Les phénols sont solubles dans des solutions aqueuses diluées de soude NaOH alors que les alcools ne le sont pas.

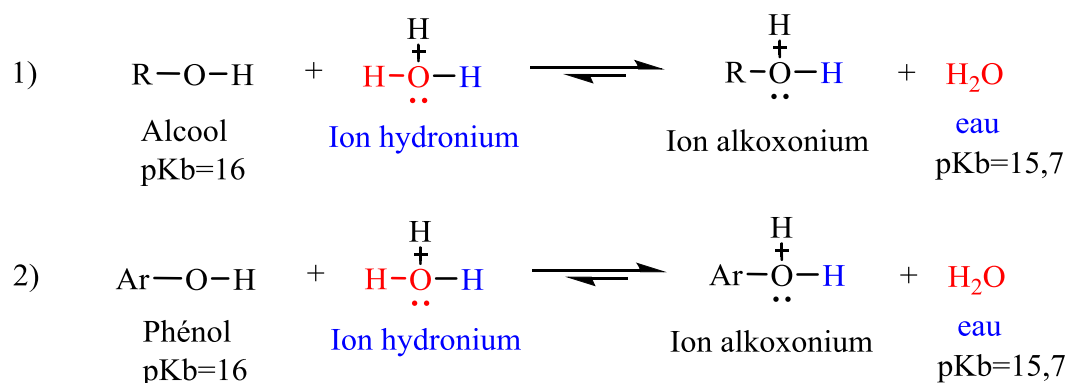


### b. Basicité des alcools et des phénols

Tout comme l'eau, les alcools et les phénols sont des *ampholytes* (c'est-à-dire qu'ils peuvent réagir à titre d'acide (faibles), mais également à titre de bases (faibles)).

En raison des doublets libres de l'atome d'oxygène, ces composés ont un caractère basique, particulièrement ce sont des bases de Lewis,

En réagissant avec des acides, les alcools peuvent capter les protons H<sup>+</sup> et se transformer en ions alkyloxonium.



### V-1-2-2 Caractères physiques et spectroscopiques

Les alcools acycliques sont liquides jusqu'en C<sub>12</sub>, solide au-delà. Plus la chaîne carbonée de l'alcool est longue plus la solubilité dans l'eau diminue.

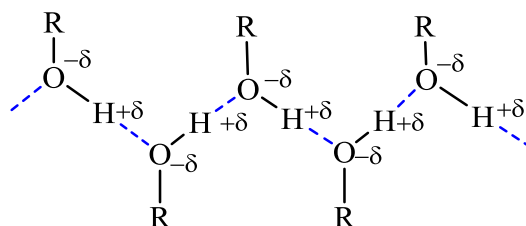
Les points d'ébullition des alcools sont beaucoup plus élevés que ceux des hydrocarbures correspondants et d'autres composés fonctionnels possédant le même nombre de carbones.

Quelques composés en C <sub>2</sub> :	CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -Br	CH <sub>3</sub> -O-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -OH
Points d'ébullition en °C:	-88	38	-24,0	78,3

La valeur élevée des points d'ébullition des alcools est due à l'existence de liaisons intermoléculaires, appelées *liaisons hydrogène*.

### a. Liaisons hydrogène

La forte polarisation de la liaison O-H entraîne la présence de charges partielles importantes sur O et sur H, et cela permet aux alcools et de phénol de réaliser de fortes attractions intermoléculaires de type ponts hydrogène.



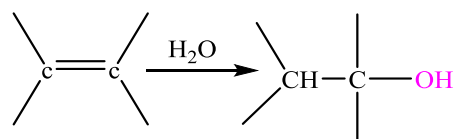
La liaison hydrogène est plus forte qu'une liaison covalente normale, pour libérer une molécule et faire rupture de la liaison hydrogène dans la phase liquide et la faire passer dans la phase gazeuse, ça nécessite une grande énergie.

**En spectroscopie infrarouge :** la vibration de valence apparaît vers  $3600\text{cm}^{-1}$  aux faibles concentrations et vers  $3300\text{cm}^{-1}$  aux fortes concentrations en alcool, en raison des liaisons hydrogène qui provoquent une diminution significative de l'énergie du système.

**En RMN,** le proton porté par le groupement hydroxyle résonne entre 2 et 10 ppm en fonction de la nature de l'alcool et de sa concentration.

### V-1-3 Modes d'obtention Formation des Alcools :

#### ✚ Addition d'eau aux alcènes



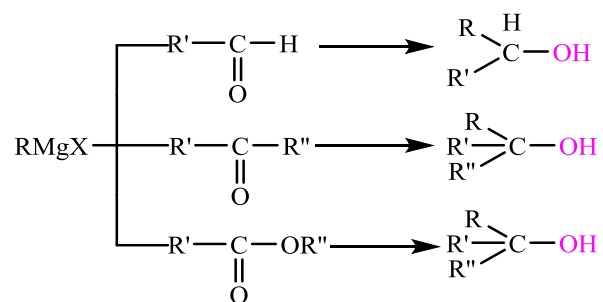
#### ✚ SN sur les dérivés halogénés



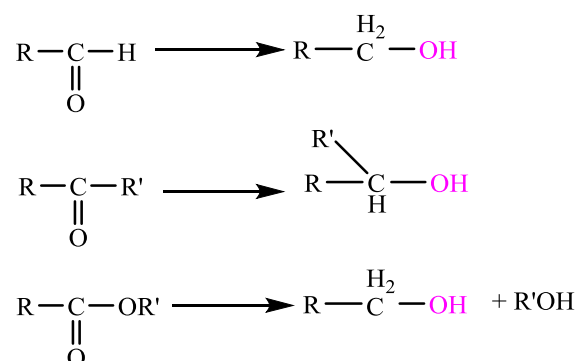
#### ✚ A partir des amines primaires



## ✚ A partir des organomagnésiens



## ✚ Par réduction des dérivés carbonylés

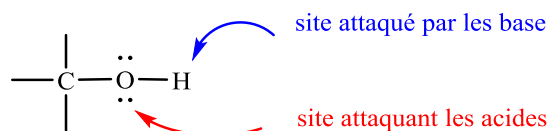


### V-1-4 Réactivité

Les alcools sont caractérisés par deux liaisons particulières : la liaison C–O et la liaison C–H, ainsi qu'un caractère basique prononcé des doublets de l'oxygène.

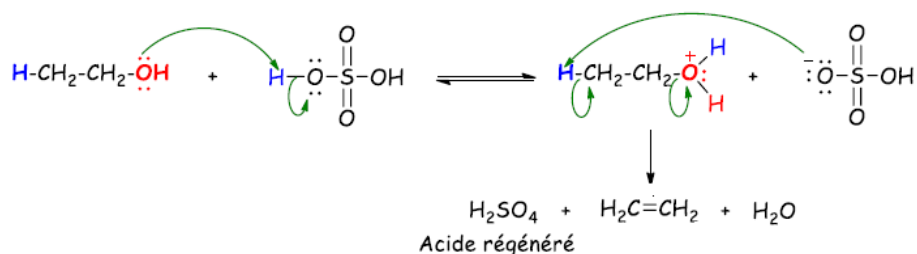
Comme la liaison C–X des dérivés halogénés, la liaison C–O est polarisée (différence d'électronégativité) et le carbone va donc subir les mêmes réactions que les dérivés halogénés: SN1, SN2, E1 et E2 .

La basicité de l'oxygène va lui permettre de créer plus facilement des liaisons avec les protons, ce qui conduira à augmenter la charge positive partielle sur le carbone et donc à favoriser sa réactivité.



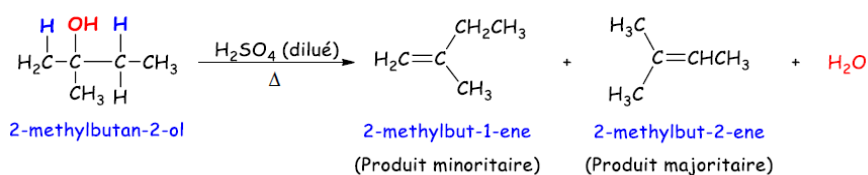
Enfin, les alcools sont des acides très faibles dans l'eau, mais leur pKa extrapolé est compris entre 15 et 19, ce qui montre que les bases conjuguées sont relativement faciles à obtenir, et qu'elles pourront jouer un rôle nucléophile important (voir Williamson).





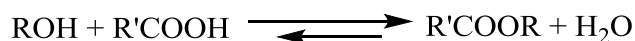
### Important :

- La vitesse de réaction de la déshydratation des alcools suit cet ordre : alcool tertiaire > alcool secondaire > alcool primaire. Cet ordre correspond à la stabilité des carbocations.
- La déshydratation d'un alcool peut parfois mener à la formation d'un mélange d'alcènes, dans ce cas on applique la règle de **Saitzev pour déterminer l'alcène majoritaire (l'alcène le plus substitué)**.



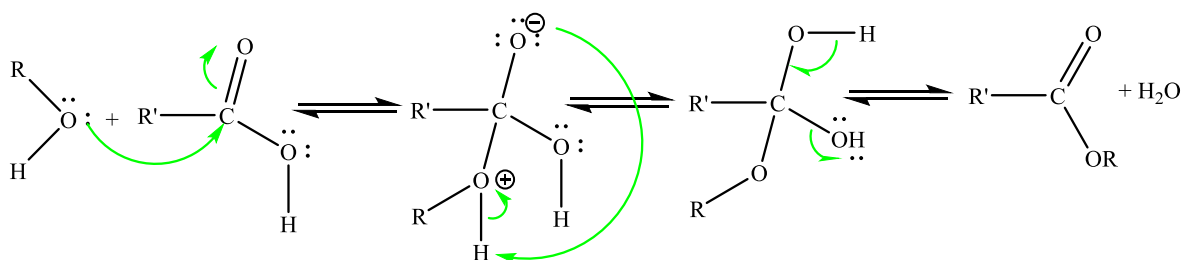
### V-1-4-2 Estérification

Les alcools réagissent avec les acides carboxyliques R-COOH pour donner un ester :



Cette réaction est **équilibrée** (la réaction inverse porte le nom d'**hydrolyse**), **lente**, **athermique**, c'est-à-dire que sa constante d'équilibre est indépendante de la température. La conversion est très sensible à l'encombrement stérique de l'alcool de départ. Les rendements en formation d'ester sont respectivement de l'ordre de 70 %, 60 % et 5 % selon que l'alcool de départ est primaire, secondaire ou tertiaire.

Le mécanisme généralement proposé est le suivant :

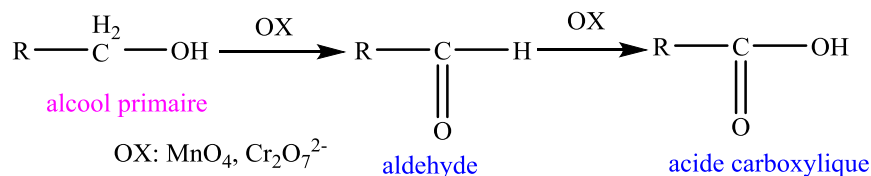




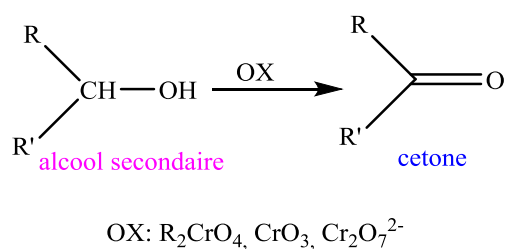
### V-1-4-4 Oxydation des alcools

L'oxydation des alcools permet de synthétiser des composés renfermant un groupement carbonyle (C=O).

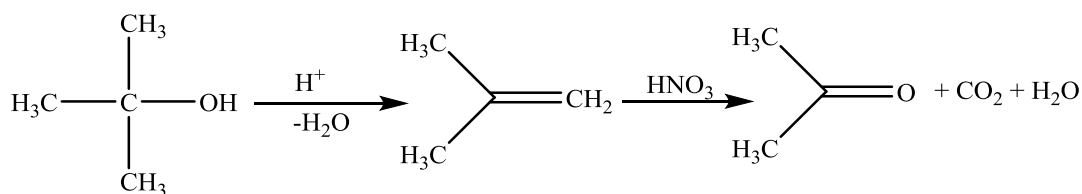
\*Les **alcools primaires** peuvent s'oxyder tout d'abord en **aldéhydes** en utilisant d'oxydants faibles, et en **acides carboxyliques** en utilisant d'oxydants forts, tel que le réactif de Jones (CrO<sub>3</sub> dissous dans une solution aqueuse d'acide sulfurique) ou le KMnO<sub>4</sub> concentré à chaud ou des sels de chrome (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ou NaCr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) dans une solution aqueuse d'acide sulfurique.



\*Les **alcools secondaires** s'oxydent en cétone, peu importe la nature de l'oxydant.

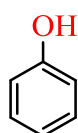


\*Les **alcools tertiaires** ne peuvent s'oxyder, car le carbone porteur de la fonction OH ne possède pas un hydrogène. Une déshydratation préalable sera faite.



### V-2 Les phénols

On appelle phénol les dérivés hydroxylés du benzène et des hydrocarbures aromatiques, dans lesquels le groupe OH est lié à un atome de carbone du cycle benzénique. Les dérivés polyhydroxylés sont appelés polyphénols.



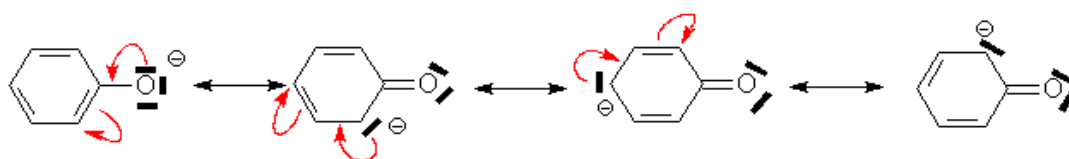
Phénol

## V-2-1 Réactivité des phénols

Comme les alcools, les phénols possèdent l'enchaînement C-O-H, avec deux liaisons polarisées et deux doublets libres sur l'oxygène. Mais le groupe hydroxyle OH est en interaction avec le cycle benzénique, au sein d'un système conjugué qui englobe dans une même délocalisation électronique les trois doublets  $\pi$  du cycle et les doublets de l'oxygène.

### V-2-1-1 Réactivité de la fonction

La rupture de liaison O-H est facilitée. D'une part, le déficit électronique sur l'oxygène provoque un accroissement de sa polarisation. D'autre part, l'ion phénolate  $\text{ArO}^-$ , base conjuguée des phénols est stabilisée par résonance.



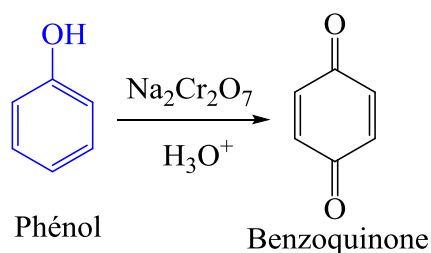
La rupture de la liaison C-O est rendue plus difficile. D'une part cette liaison est renforcée par la délocalisation, d'autre part comme dans les alcools sa rupture nécessite la fixation préalable d'un électrophile ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ , ect) sur un doublet de l'oxygène.

### V-2-1-2 Réactivité du cycle

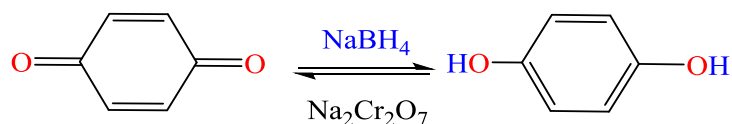
La présence du groupe OH facilite les substitutions électroniques sur le cycle, et les oriente préférentiellement vers les positions ortho et para.

#### a. Oxydation des phénols

Le traitement d'un phénol avec un agent d'oxydation puissant comme le dichromate de sodium ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), conduit à une cyclo-hexadiènedione ou quinone.



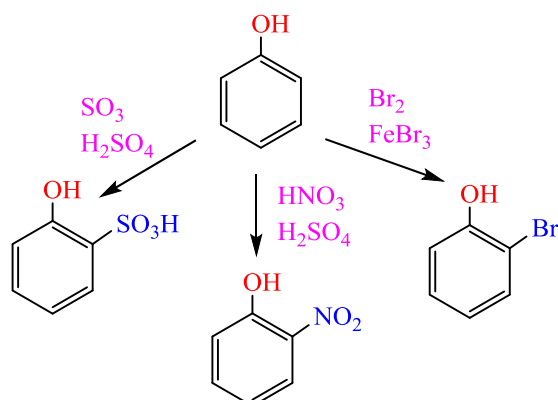
Les quinones peuvent être facilement réduites en hydroquinones (*p*-dihydroxybenzènes), formées par réaction avec  $\text{NaBH}_4$  ou  $\text{SnCl}_2$ . Les hydroquinones peuvent aisément être oxydées par  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  pour redonner les quinones.



### b. Substitution électrophile aromatique des phénols

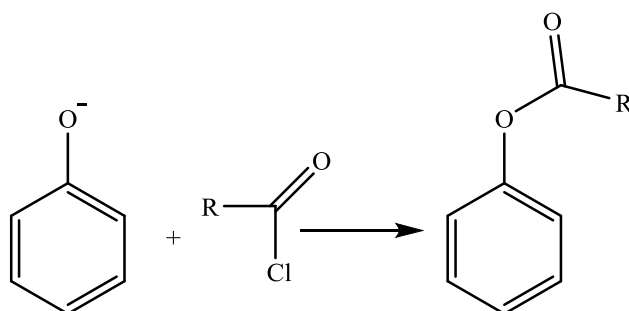
- Puisque les phénols sont dotés un groupement hydroxyle-OH, un activant fort par effet mésomère, ces composés peuvent réagir selon des réactions de substitutions électrophile aromatique.

Le groupement -OH active et oriente en ortho/para dans les réactions de substitutions électrophile aromatique. Les phénols sont des substrats réactifs pour l'halogénéation électrophile, la nitration et la substitution.



### c. Estérification

Le phénol peut réagir avec un acide carboxylique, Cette réaction est réversible, donnant une faible proportion d'esters. Pour contourner ce problème, on fait réagir le phénolate avec un chlorure d'acide. Cette réaction est irréversible et donne de bon rendement.

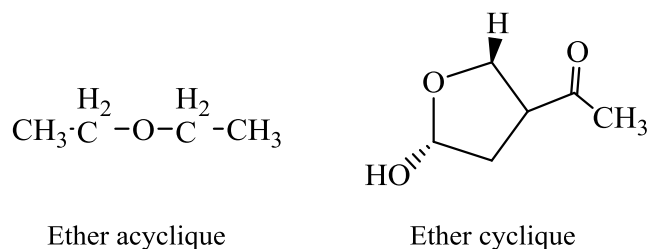


## V-3 Les éthers

### V-3-1 Définition des éthers

Les éthers sont des composés possédant deux groupements alkyles (-R) ou aryles (-Ar) reliés par un atome d'oxygène (**R-O-R'**). Les éthers peuvent être cycliques ou acycliques.

#### Exemple



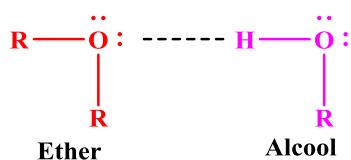
### V-3-2 Propriétés physico-chimiques des éthers

Les éthers sont des substances incolores dotées d'une forte odeur caractéristique. Ils possèdent de faibles points d'ébullition, similaires à ceux des alcanes et inférieur à celles des alcools correspondants.

#### Exemple

Butan-1-ol	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	Pb°: 118
Éthoxyéthane	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Pb°: 33,5
Pentane	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$	Pb°: 36

Les éthers sont incapables de réaliser des ponts hydrogène entre eux, ils peuvent toutefois établir cette attraction intermoléculaire avec les alcools.



Les éthers ne sont pas solubles dans l'eau car les atomes d'oxygène des éthers sont encombrés par les groupes alkyles en rotation libre de part et d'autre, ce qui ne facilite pas la création des ponts hydrogène avec les molécules d'eau.

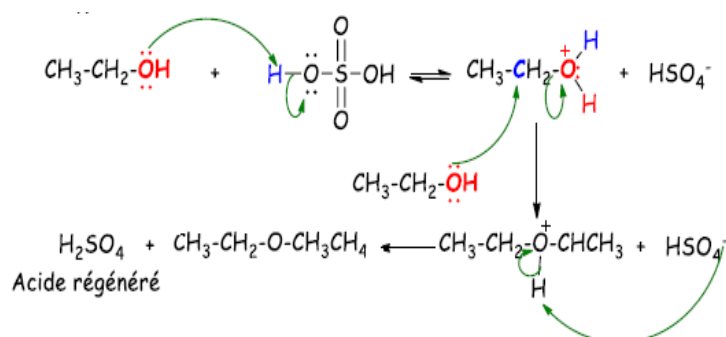
Les éthers sont moins denses que l'eau. Cela explique que, lors d'une extraction, la phase organique étherée se retrouve au-dessus de la phase aqueuse.

### V-3-3 Préparation des éthers

#### a. Préparation des éthers symétriques

La technique la plus simple pour préparer un éther symétrique consiste à faire réagir un alcool en présence d'acide sulfurique et de chaleur.

Ce type de réaction ne peut être efficace qu'avec **les alcools primaires** selon un mécanisme **SN2**.



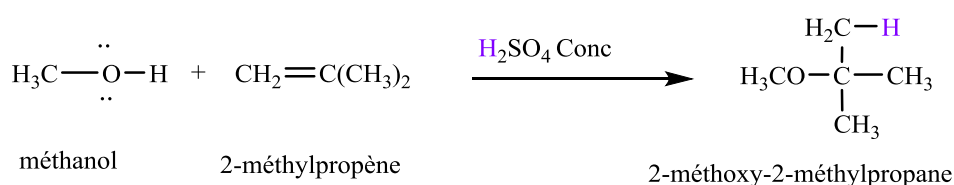
Si cette réaction s'effectue à partir d'un **alcool secondaire**, le produit final est aussi éther, mais celui-ci obtenu selon un mécanisme **SN1**.

Toutefois, l'encombrement stérique rend la réaction plus difficile d'exécution et nettement moins efficace. Avec les **alcools tertiaires**, le produit majoritaire est le produit **d'élimination**.

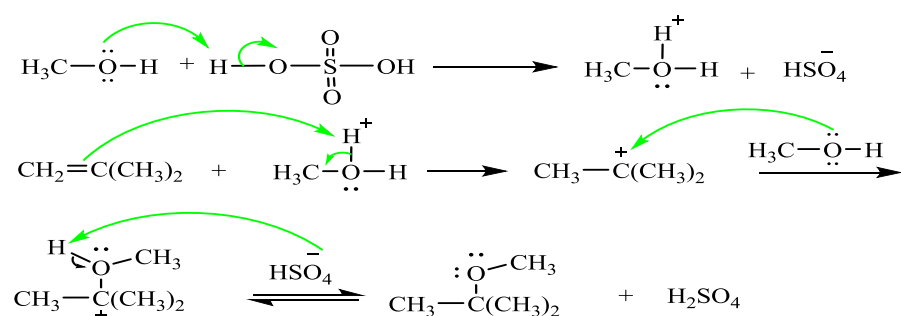
#### b. Préparation des éthers asymétriques

##### ➤ Préparation des éthers asymétriques en milieu acide

La préparation d'éthers asymétriques peut s'effectuer en faisant réagir un alcool et un alcène par catalyse acide.



#### ✚ Mécanisme

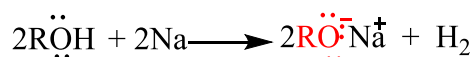


### ➤ Préparation des éthers asymétriques par la synthèse de Williamson

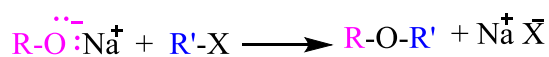
La synthèse de *William* permet de préparer des éthers asymétriques par des réactions de substitutions nucléophiles, selon un mécanisme de type SN2.

Cette méthode comporte deux étapes ;

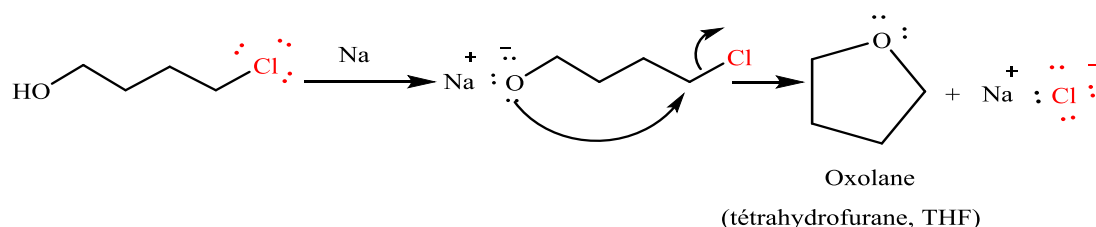
Dans de la première étape, un alcool est converti en son ion alcoolate par un traitement avec un métal alcalin (sodium ou potassium).



Ensuite, une réaction de substitution nucléophile a lieu entre l'ion alcoolate et un composé halogéné.



La synthèse de *William* son peut aussi se réaliser de manière intramoléculaire, soit à l'intérieur d'une même molécule, ce qui entraîne la formation d'éthers cycliques.

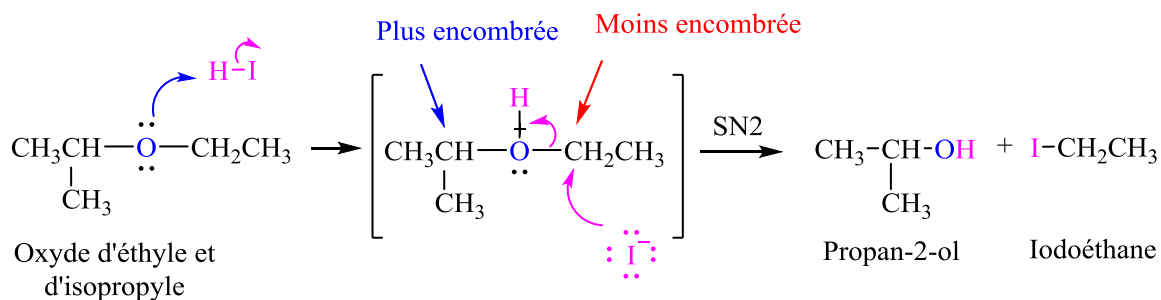


### V-3-4 Réactivité des éthers

L'éther oxydes est un composé inerte, utilisé notamment comme solvant de réaction.

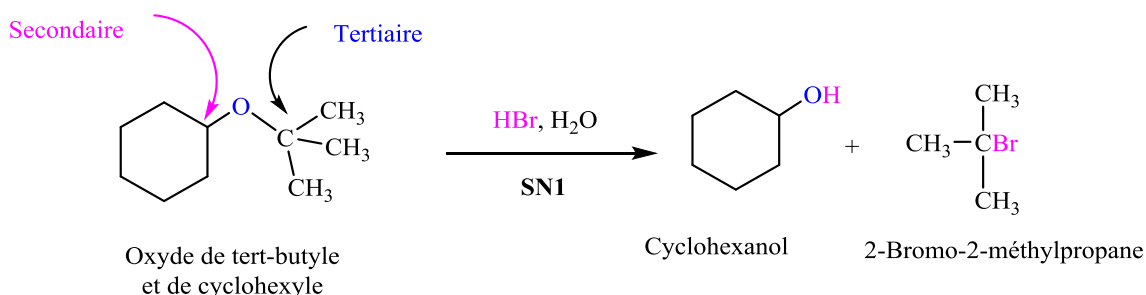
Les halogènes, les acides faibles, les bases et les nucléophiles n'ont aucun effet sur la plupart des éthers oxydes. En effet, la seule réaction des éthers oxydes est le clivage (la coupure) par Ces dernier, par des acides forts tels que HI ou HBr aqueux, qui a lieu soit par voie de type SN2, soit de type SN1, selon la nature de l'éther-oxide.

Ethers aliphatiques primaires ou secondaire réagissent selon une réaction SN2, en présence d'ion halogénure nucléophile attaque l'éther protoné sur le site le moins substitué.



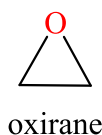
### a. Synthèse d'alcools à partir d'éthers

Les éthers tertiaires se clivent selon un mécanisme de type **SN1**, puisqu'ils peuvent produire des intermédiaires carbocationiques stables.



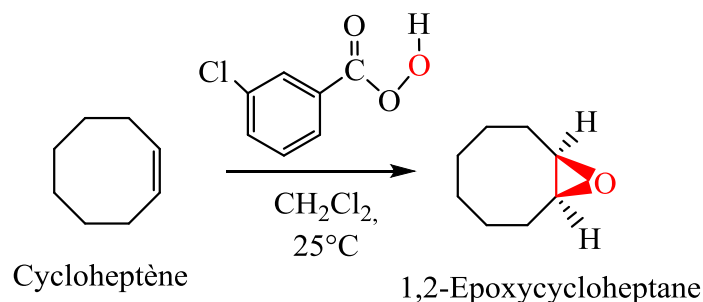
### V-3-5 Les époxydes

Les époxydes sont constitués d'un ou de plusieurs cycles oxirane. Un cycle oxirane est formé essentiellement d'un atome d'oxygène lié à deux atomes de carbone.



#### V-3-5-1 Préparation des époxydes

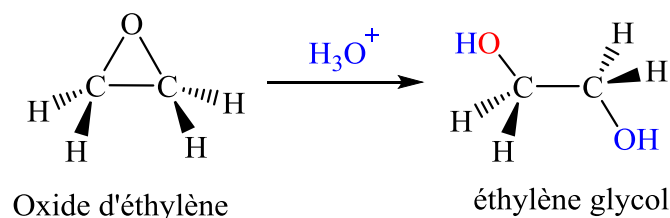
Les époxydes sont préparés par réaction d'un alcène avec un acide peroxycarboxylique (ou peracide)  $\text{RCO}_3\text{H}$ . L'acide m-chloro-perbenzoïque est souvent le plus utilisé.



### a. Ouverture des époxydes en milieu acide

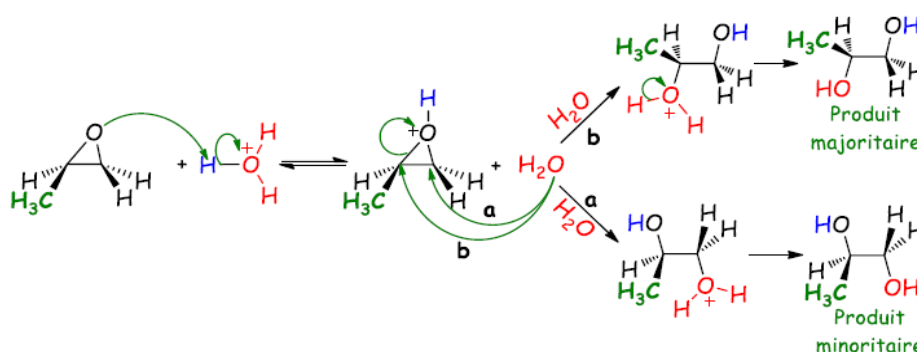
Les cycles des époxydes peuvent être clivés en milieu acide. En raison de la tension du cycle les époxydes sont beaucoup plus réactifs que les éthers acycliques.

Dans le cas des époxydes symétriques, le nucléophile attaque l'un ou l'autre des carbones.



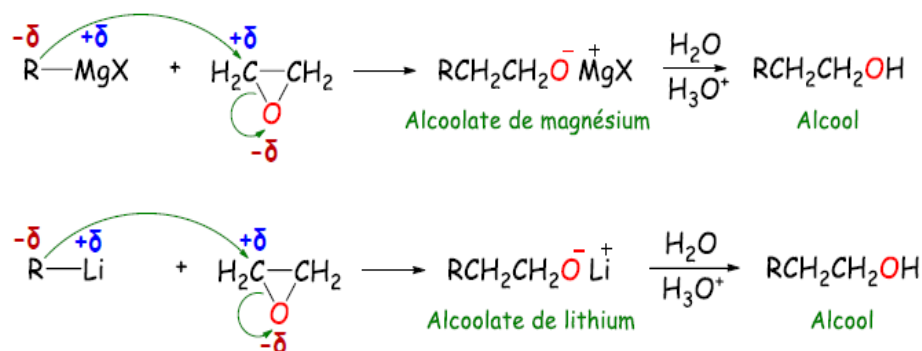
Le clivage des époxydes catalysés par les acides se fait par attaque de type  $S_N2$  de  $H_2O$  sur l'époxyde protoné.

Dans le cas d'époxydes asymétriques portant deux substituants différents, l'attaque du nucléophile sur l'époxyde en milieu acide est effectuée sur le carbone le plus substitué. Car la liaison entre l'oxygène de l'époxyde et le carbone le plus substitué est moins forte.

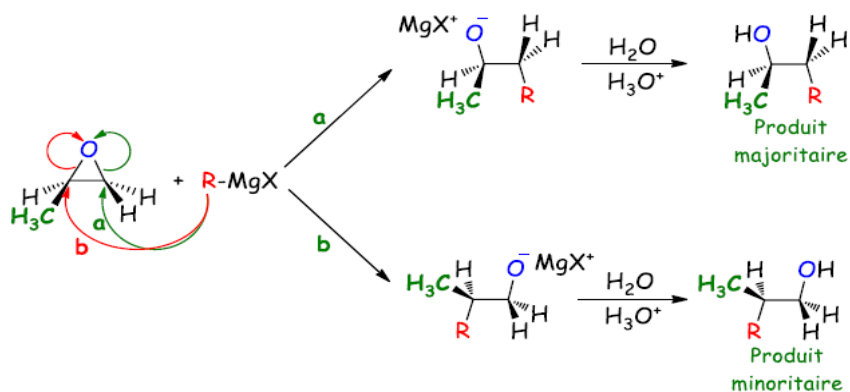


### b. Ouverture des époxydes en milieu basique

Les composés organométalliques tels que les réactifs de Grignard ( $R-MgX$ ), les organolithiens ( $R-Li$ ) et les sels d'alcynes ( $R-C\equiv C^-Na^+$ ) sont de puissants nucléophiles capables d'ouvrir le cycle de l'oxirane en milieu basique sans protonation préliminaire.



Dans le cas d'époxydes asymétriques portant deux substituants différents, l'attaque du nucléophile sur l'époxyde en milieu basique est effectuée sur le carbone le moins substitué. Car en présence d'un puissant nucléophile l'attaque doit nécessairement avoir lieu sur le carbone offrant le plus faible encombrement stérique.



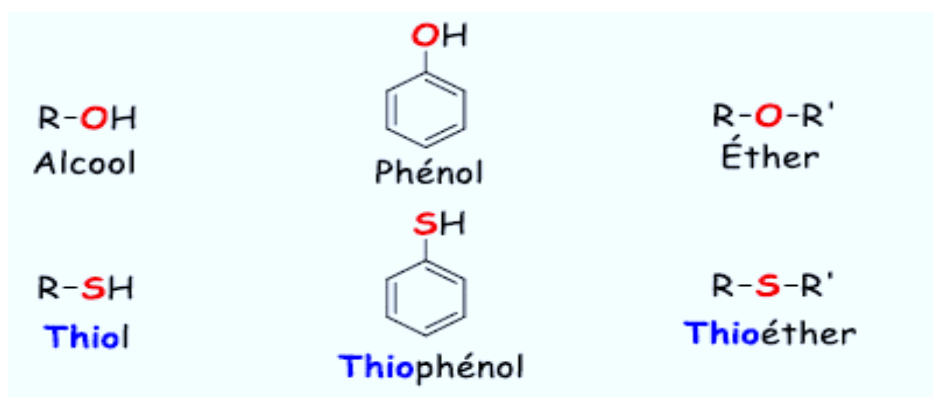
## V-3-6 Thiols, thiophénols et thioether

### V-3-6-1 Généralités

Dans le tableau périodique, le soufre se trouve sous l'oxygène dans la même famille ; On aura donc des fonctions thiols (SH) dont la réactivité est semblable à celle des fonctions hydroxyles (-OH). Le groupe (-SH) appelé groupe sulfhydrile est le groupe fonctionnel des thiols.

Les thiols sont parfois appelés mercaptans, un nom qui renvoie à leur réaction avec l'ion mercure  $\text{Hg}^+$  qui produit des sels de mercures, les mercaptides.

### Exemple

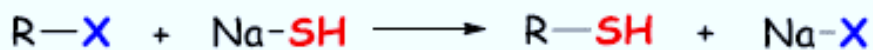


En générale, les composés soufrés sont plus réactifs que les composés oxygénés car dans le cas du soufre, il existe des orbitales d libres dans les quelles les électrons peuvent aller, ce qui n'est pas le cas pour l'oxygène ( $8\text{O}:1s^2 2s^2 2p^4$ ;  $16\text{S}:1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 3d^0$ )

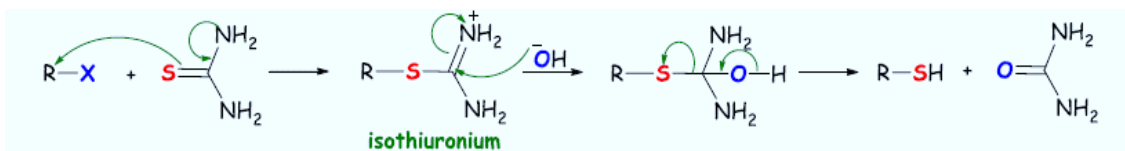
### V-3-6-2 Synthèse

Les thiols d'alkyle sont synthétisés à partir des composés halogénés par une substitution nucléophile avec l'ion sulfhydrile. Ces réactions peuvent avoir lieu préférentiellement

selon un mécanisme SN 1 si le composé halogéné est tertiaire ou selon un mécanisme SN 2 si le composé halogéné est primaire.



Une autre voie de préparation consiste à utiliser la thiourée, on passe alors par un ion isothiuronium qui peut ensuite, en milieu basique, être transformée en thiol.



### V-3-6-3 Réactivité

Les thiols sont plus acides que les alcools. Ainsi, le pKa de l'éthanethiol est de 10,6 tandis que celui de l'éthanol est de 15,9. Pour cette raison, les thiols, contrairement aux alcools, réagissent avec les bases telles que l'hydroxyde de sodium (NaOH) en solution aqueuse pour générer des ions thiolate.

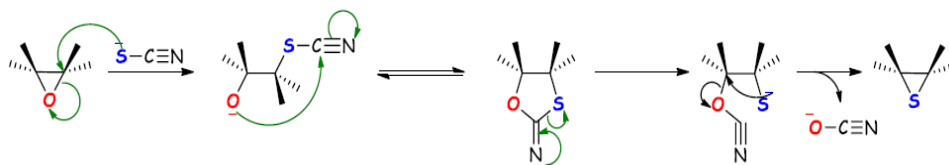


#### a. Ethérification

A partir d'un ion thiolate, que l'on fait réagir sur un dérivé halogéné, il est possible de former un thioéther.

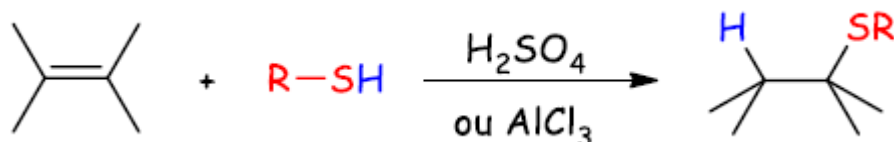


On remarque que l'ion thiolate peut agir tant que nucléophile. Ainsi, il est possible avec un composé soufré (l'ion thiocyanate) de faire des ouvertures nucléophiles d'époxydes. Il sera alors possible de former des analogues d'époxydes, dans lesquels l'atome d'oxygène est remplacé par un atome de soufre.



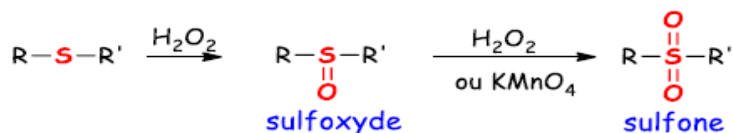
### b. Addition électrophile sur les alcènes

L'addition des thiols sur un alcène respecte les mêmes règles que celle des alcools sur une double liaison pour ce type de réaction il est nécessaire d'appliquer des conditions sévères telles que l'ajout d'acides sulfuriques concentrés ou d'un acide de Lewis tel que  $\text{AlCl}_3$ .



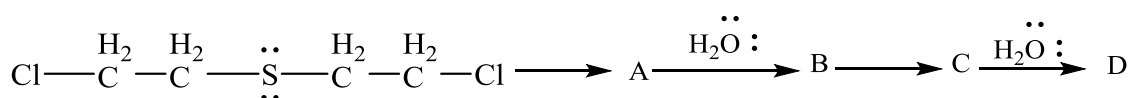
### c. Oxydation des thioéthers

Ces oxydations se font en deux étapes, lors de la première étape on passe du thioéther au sulfoxyde, la deuxième étape oxyde le sulfoxyde en sulfone. On note que la seconde oxydation est plus lente que la première. Il existe de nombreux agents d'oxydation, l'eau oxygénée et le  $\text{KMnO}_4$ .

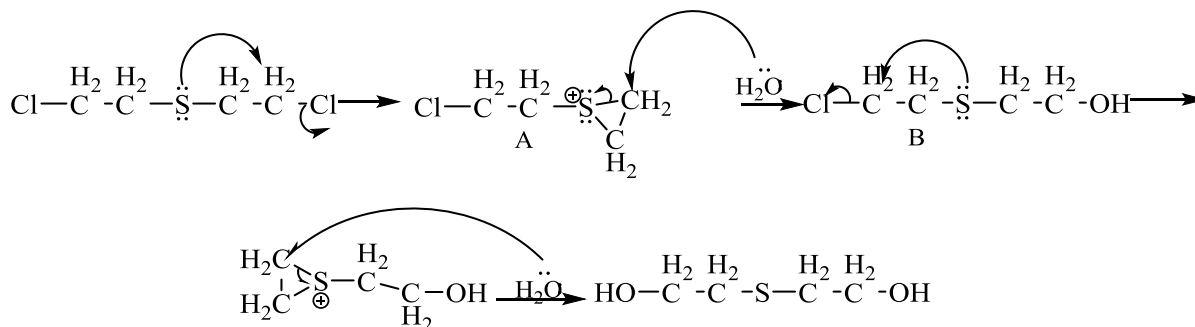


### Application :

Compléter la réaction suivante :



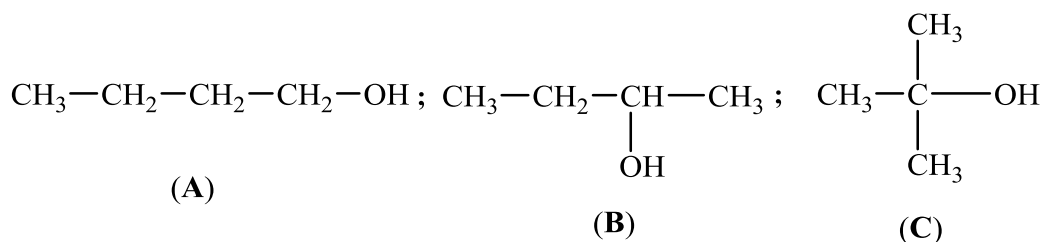
### Solution



## Série 5

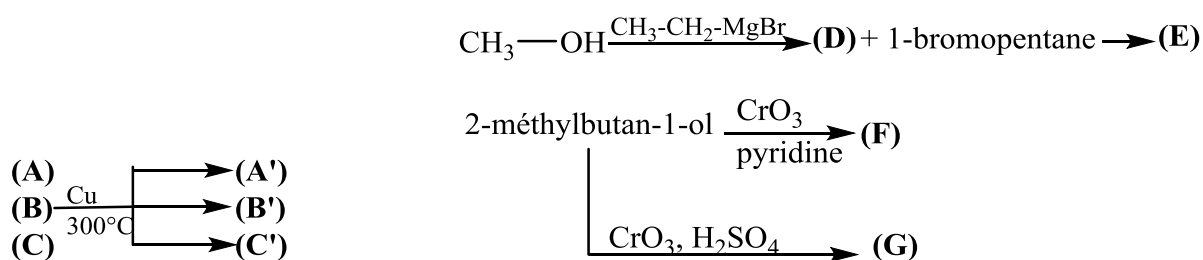
### Exercice 1

**A**, **B** et **C** sont des isomères planes de position d'un alcool.

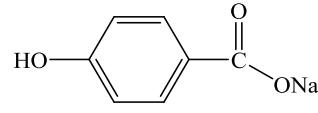


1) Comparer l'acidité des composés **A**, **B** et **C**.

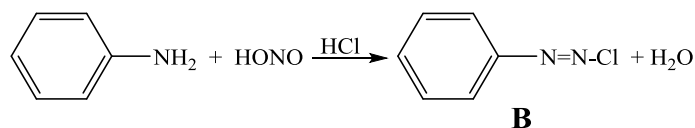
2) Complétez les réactions suivantes :



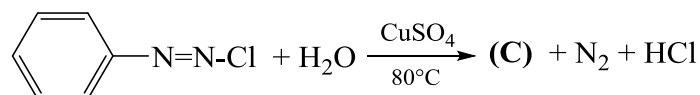
### Exercice 2

La molécule **A** de formule :  entre dans la composition d'une aspirine tamponnée. On se propose de la synthétiser à partir de l'aniline.

**1.1)** L'action de l'acide nitreux, fraîchement préparé, sur l'aniline conduit au composé **B** selon la réaction globale suivante :



**1.2)** Le composé **B** se décompose selon la réaction :



Identifier le composé **(C)**.

**1.3)** La chloration du composé **(C)** en présence de  $\text{AlCl}_3$  conduit au para-chlorophénol qui est l'isomère majoritaire **(D)**. Préciser le mécanisme réactionnel complet de cette monochloration.

**1.4)** A partir du composé **(D)**, on prépare un organomagnésien dans l'éther.

1.4.1) Ecrivez la structure du magnésien obtenu (**E**).

1.4.2) L'organomagnésien (**E**) réagit sur le dioxyde de carbone. Ecrivez la suite des réactions qui donnent, après hydrolyse l'acide para hydroxy benzoïque. On fait remarquer que dans cette réaction la fonction phénol ne réagit pas car elle est protégée.

1.5) La neutralisation par la soude de l'acide obtenu précédemment conduit au composé (**A**). Ecrire la réaction de neutralisation. Nommer (**A**).

### Exercice 3

I - Expliquez que **2-méthylbutan-2-ol** peut être obtenu par l'action d'un composé organique de magnésium sur le butanone. Ecrivez l'équation de la réaction chimique.

II –

1/ Le phénol est exposé à une hydrogénation intermédiaire en présence de nickel à chaud et sous pression, on obtient donc un composé **A**.

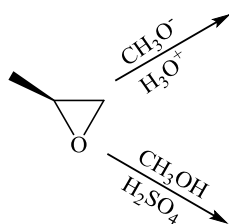
-Ecrivez la formule de **A**. Expliquer la difficulté de l'hydrogénation du phénol.

2/ On chauffe le composé **A** en présence d'acide concentré  $H_2SO_4$ . Ecrivez un mécanisme de réaction qui nous permet d'obtenir le composé **B**.

3/ Le composé **B** sera alors exposé à l'action du brome conduisant au composé **C**. Donnez le mécanisme d'addition du  $Br_2$  sur le composé **B**.

### Exercice 4

-Indiquer le composé résultant des réactions suivantes :



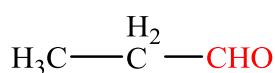
-Détailer le mécanisme et la stéréochimie des composés obtenus.

## Chapitre VI : Les aldéhydes, les cétones et les acides carboxyliques

### VI-1 Les aldéhydes et les cétones

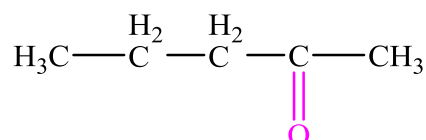
#### VI-1-1 Structure et Propriétés physiques de la fonction carbonyle

Les dérivés carbonylés sont des composés polaires. Les aldéhydes et cétones contiennent le groupe carbonyle ( $>C=O$ ). Lorsque celui-ci est porteur d'un hydrogène, la molécule devient un aldéhyde. On ajoute le suffixe **-al** pour l'**aldéhyde** toujours situé en bout de chaîne ou **-one** pour la **cétone** située au milieu. Dans ce cas on indique la position de la fonction carbonyle par un indice numérique comme par exemple :

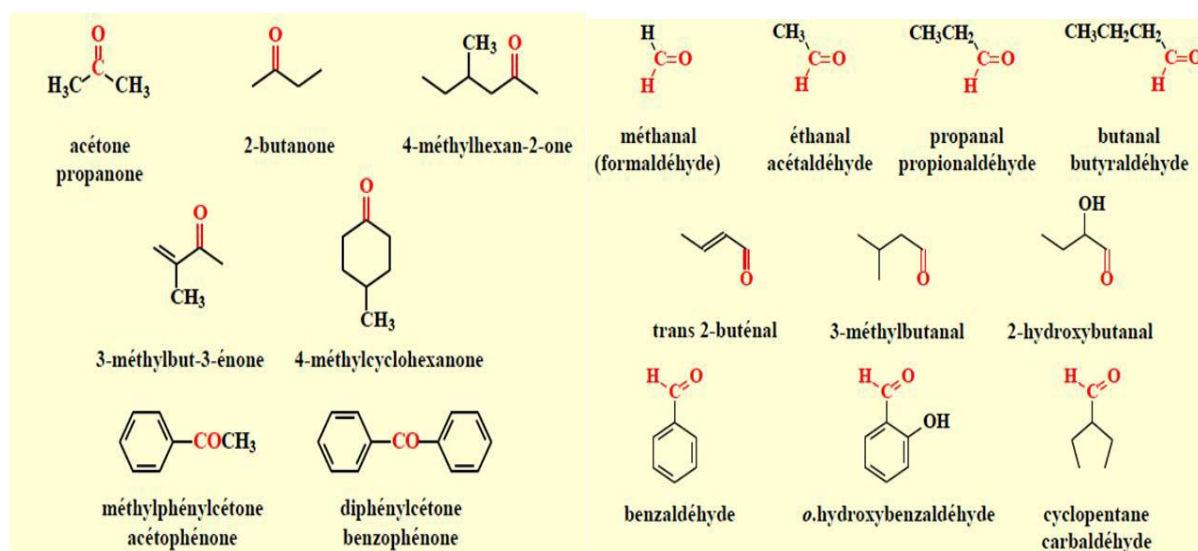


propanal

propionaldéhyde

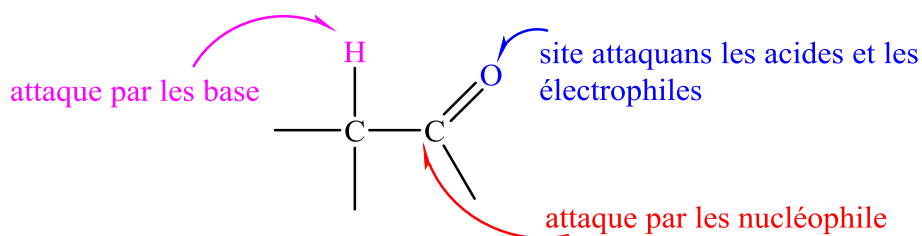


pentan-2-one



La réactivité des aldéhydes et des cétones due alors à :

- L'existence d'une liaison  $\pi$  entre le carbone et l'oxygène
- La présence de deux doublets libres sur l'oxygène
- La différence d'électronégativité entre le carbone et l'hydrogène entraînant la polarisation de la double liaison et un effet inductif-inductif sur les liaisons voisines.

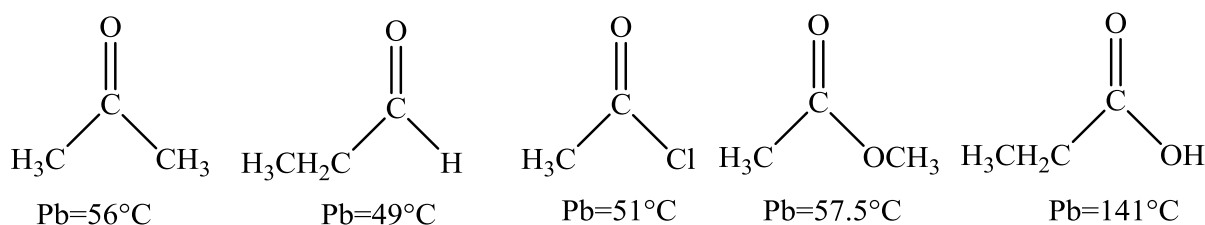


Les composés carbonylés ont les points d'ébullition relatifs suivants :

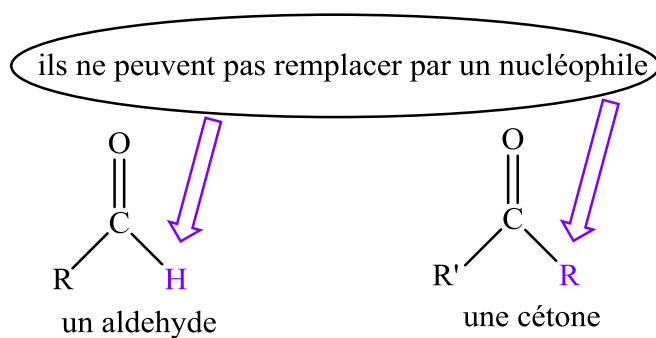
\*La solubilité des aldéhydes et des cétones diminue lorsque la masse moléculaire augmente (elle est pratiquement nulle à partir de cinq carbones).

\*Les points d'ébullition de l'ester, du chlorure d'acyle, de la cétone et de l'aldéhyde sont inférieurs au point d'ébullition de l'alcool avec un poids moléculaire comparable car les molécules de ces composés carbonylés sont incapables de former des liaisons hydrogène avec d'autre composé.

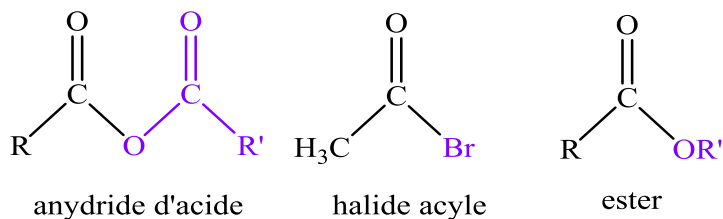
\*Les points d'ébullition des composés carbonylés sont plus élevés que le point d'ébullition de l'éther en raison du groupe carbonyle polaire.



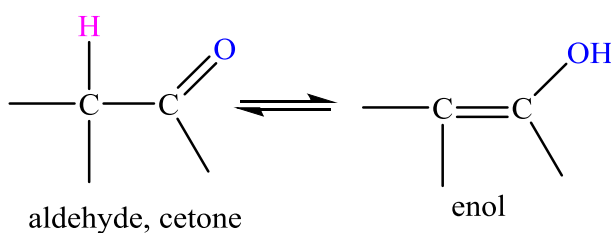
❖ Composés avec des groupes ne pouvant pas être remplacés par un nucléophile



- ❖ Composés avec des groupes pouvant être remplacés par un nucléophile



- ❖ Les aldéhydes et les cétones qui possèdent au moins un hydrogène en position du carbonyle, donnent lieu à l'équilibre cétone-énolique entre deux formes tautomères.



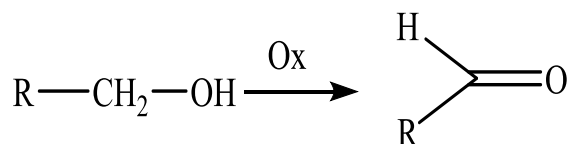
## VI-1-2 Préparation des composés carbonylés

Plusieurs types réactionnels peuvent être préparés des aldéhydes et des cétones :

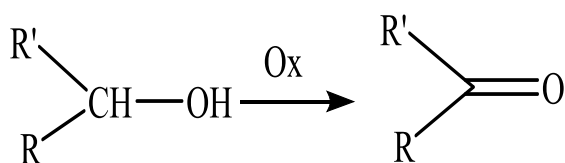
### VI-1-2-1 Oxydation des alcools

Les alcools primaires sont oxydés pour conduire aux aldéhydes, et l'oxydation d'alcools secondaires conduit aux cétones.

Alcool primaire  $\longrightarrow$  Aldéhyde

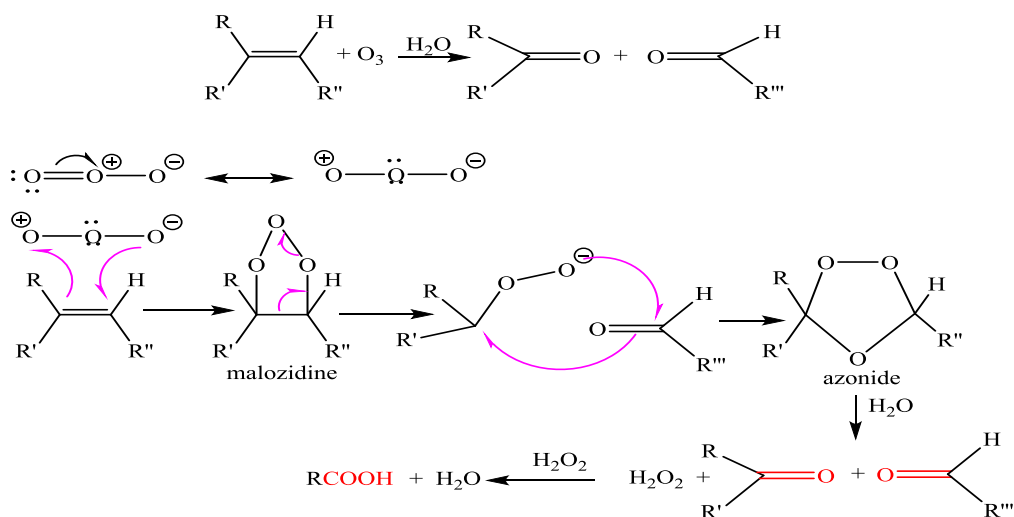


Alcool secondaire  $\longrightarrow$  Cétone



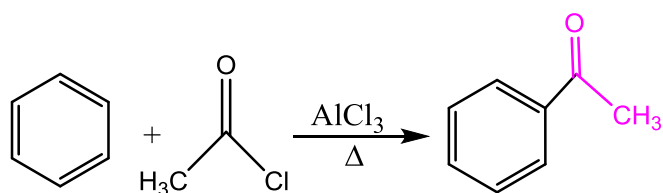
### VI-1-2-2 Ozonolyses des alcènes

L'addition d'ozone sur un alcène se forme d'abord un ozonide. Son hydrolyse conduit à deux composés carbonylés : deux cétones si l'alcène est substitué par quatre groupes alkyles, une cétone et un aldéhyde si l'alcène est substitué par seulement trois groupes alkyles.

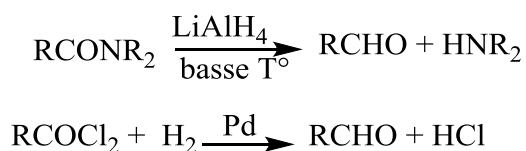


### VI-1-2-3 Acylation de Friedel-Crafts

Acylation de *Friedel-Crafts* d'un noyau aromatique c'est une réaction de substitution aromatique électrophile conduisant aux cétones aromatiques.



### VI-1-2-4 Réduction des acides carboxyliques ou de dérivés

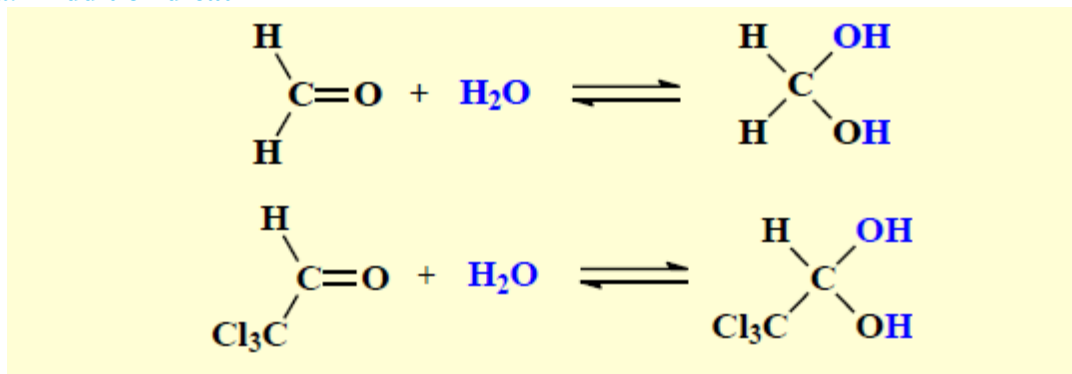


### VI-1-3 Réactivité des aldéhydes et des cétones

#### VI-1-3-1 Réaction d'addition

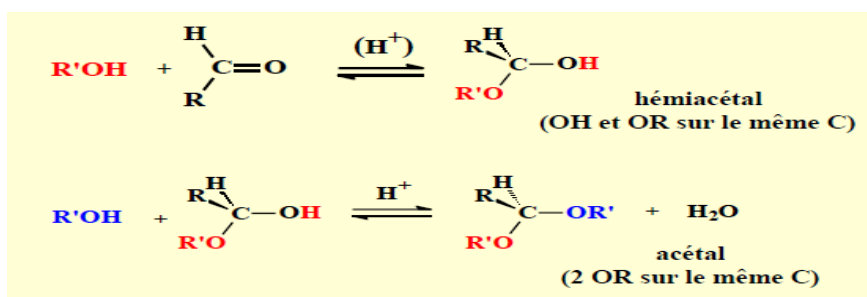
Elles sont dues à la polarité du carbonyle et impliquant une action hétérolytique. Elles débutent par une attaque de H<sup>+</sup> sur un doublet libre de l'oxygène, suivie d'une compensation nucléophile.

### a. Addition d'eau

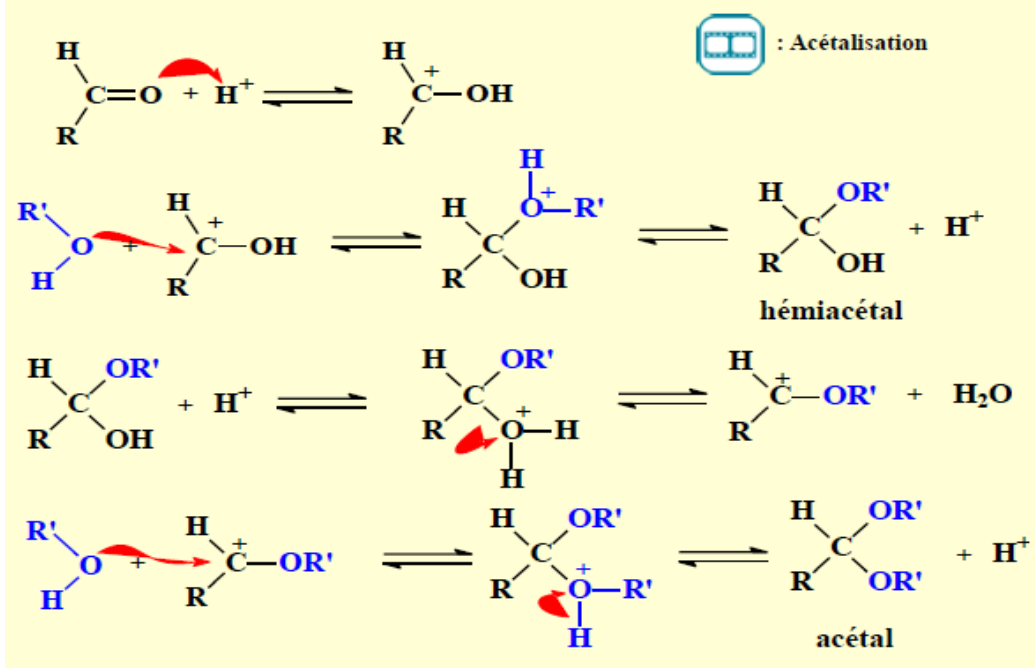


### b. Addition d'alcool

Par chauffage avec un alcool et en présence de HCl anhydre, les aldéhydes et les cétones se transforment en **hémiacétals**, puis en **acétals**, cette réactivité est possible grâce à la formation d'un ion oxonium.

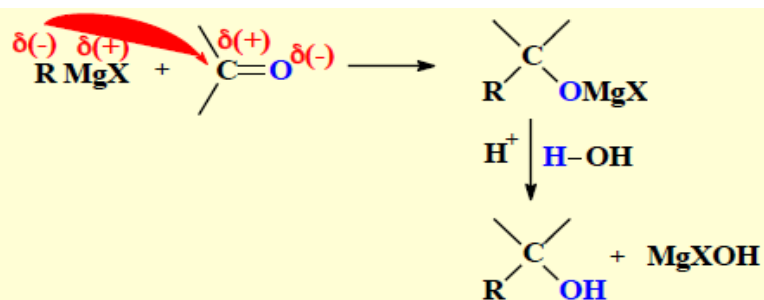


### Mécanisme de l'acétalisation:



### c. Addition d'organomagnésien

La réaction conduit, après hydrolyse, à un alcool suivant :



La synthèse de Grignard est très utilisée pour la construction de nouvelles liaisons (C-C).

Composé carbonylé

Formaldéhyde

Aldéhyde

Cétone

Produit

Alcool primaire

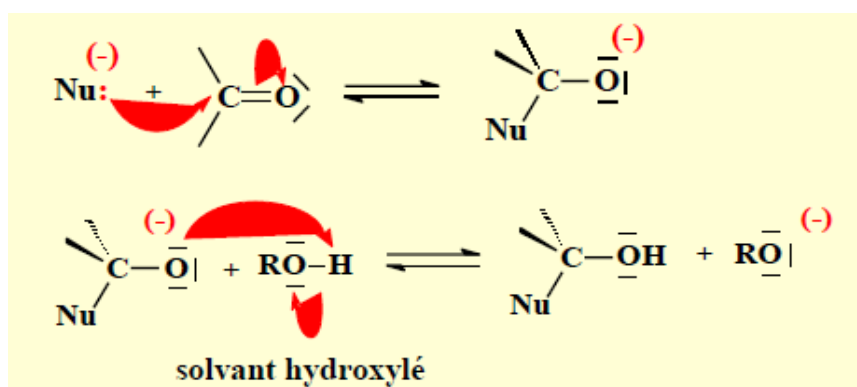
Alcool secondaire

Alcool tertiaire

#### ➤ Mécanisme général :

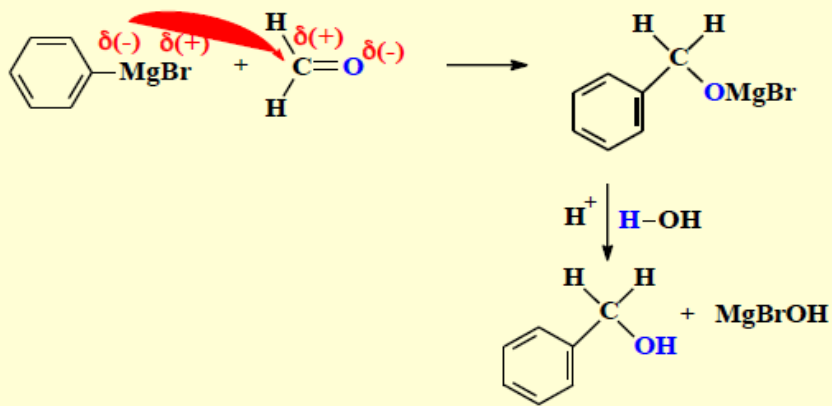
La réaction se fait en deux étapes

- Une addition de nucléophile : Une protonation : La protonation peut précéder ou suivre l'addition du nucléophile.



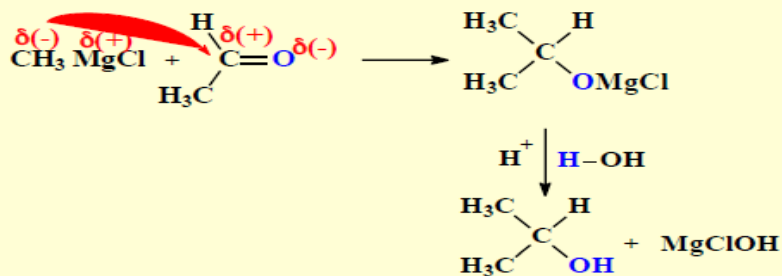
### Formaldéhyde

### Alcool primaire



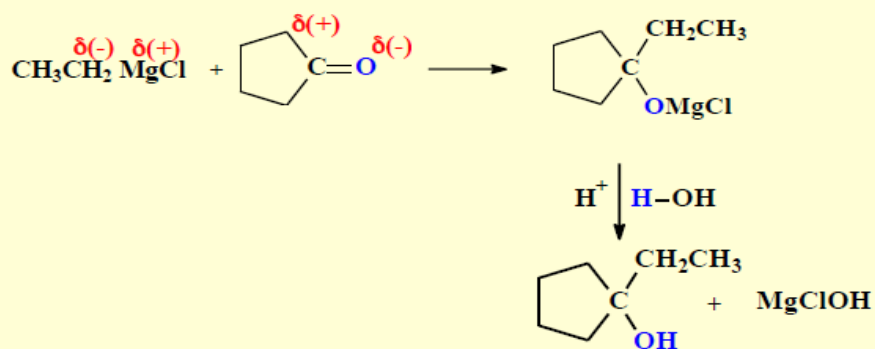
### Acétaldéhyde

### Alcool secondaire



### Cétone

### Alcool tertiaire

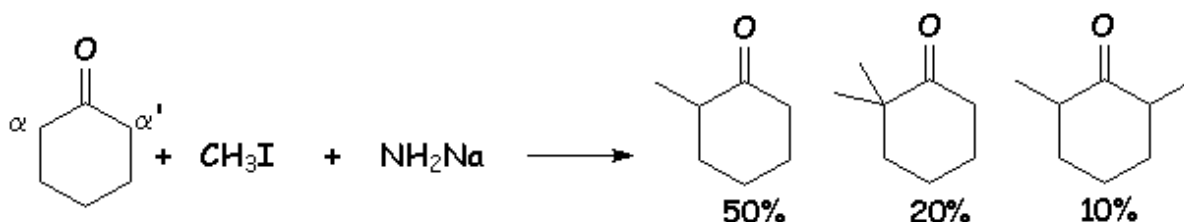


#### d. Alkylation :

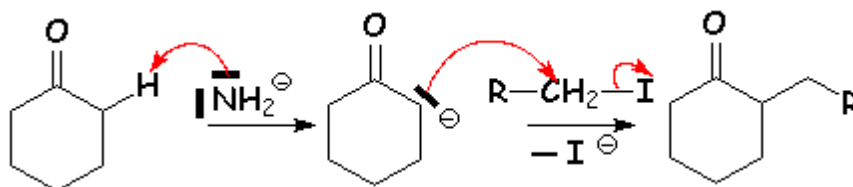
Il faut ici une concentration suffisante en ion énolate / carbéniate, car cet énolate va faire une  $\text{S}_{\text{N}}2$  sur un dérivé halogéné. Pour obtenir une mole d'énolate pour une mole de dérivé carbonyle, il faut utiliser une base plus forte que lui : L'amidure de sodium ( $\text{pK}_a \sim 35$ )

convient. Pour minimiser les propriétés nucléophiles de cet amidure (qui pourrait substituer l'halogénure concurrentement à l'énolate), on préfère utiliser un amidure substitué tel que le diisopropylamidure de sodium ou de lithium (LDA)  $[(CH_3)_2CH]_2N^-, Na^+$

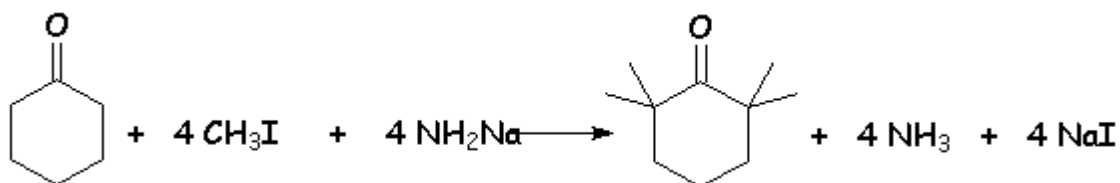
Si l'on mélange en proportions stoechiométriques, de la cyclohexanone, de l'iodure de méthyle et de l'amidure de sodium, on obtient un mélange de cyclohexanones mono- et polyméthylées en  $\alpha$  et  $\alpha'$  :



Mécanisme :



Cette réaction n'est vraiment intéressante que lorsqu'il s'agit de "perméthyliser" un dérivé carbonyle :



### VI-1-3-2 Réaction d'oxydation

Grâce à l'hydrogène porté par CO, les aldéhydes sont bien plus réducteurs que les cétones

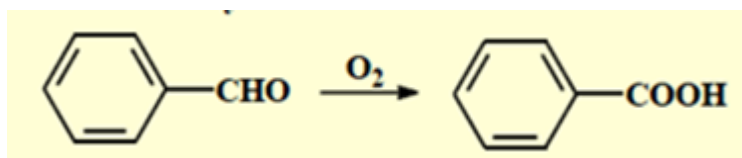
#### a. Oxydation des aldéhydes

Les aldéhydes sont toujours oxydés en acide carboxylique. De nombreux oxydants, même faibles, pourront effectuer cette transformation.

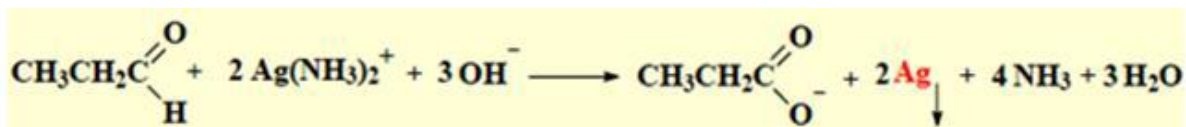
L'oxygène de l'air oxyde lentement les aldéhydes, si bien que les flacons, même bouchés, contiennent une quantité appréciable d'acide carboxylique. La réaction est radicalaire.

**Oxydation spontanée à l'air** : processus lent mais qui pose des problèmes de conservation des aldéhydes. Les aldéhydes s'oxydent facilement en acides : ceci permet de les détecter facilement.

**Oxydation spontanée à l'air** : processus lent mais qui pose des problèmes de conservation des aldéhydes.

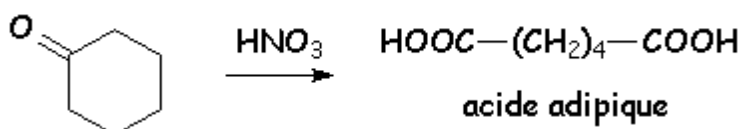


**Test de Tollens** : l'aldéhyde se détecte par l'apparition du miroir d'argent sur la paroi du réacteur.

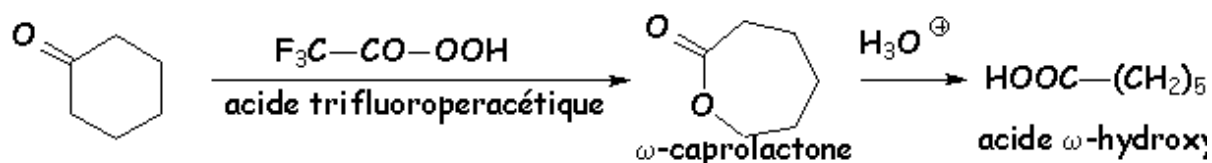


### b. Oxydation des cétones

Ne sont oxydées que par les acides forts oxydants :  $\text{HNO}_3$



Une réaction industrielle importante utilise les peracides organiques pour transformer les cétones en lactones (esters cycliques) :

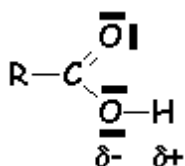


## VI-1-3-3 Réduction des aldéhydes et des cétones

### a. Réduction par les hydrures

Les réducteurs les plus utilisés sont l'hydrure d'aluminium de lithium ( $\text{LiAlH}_4$ ) ou le borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ). Ce dernier est moins réactif et sera donc beaucoup plus sélectif.

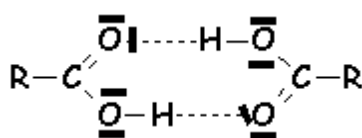




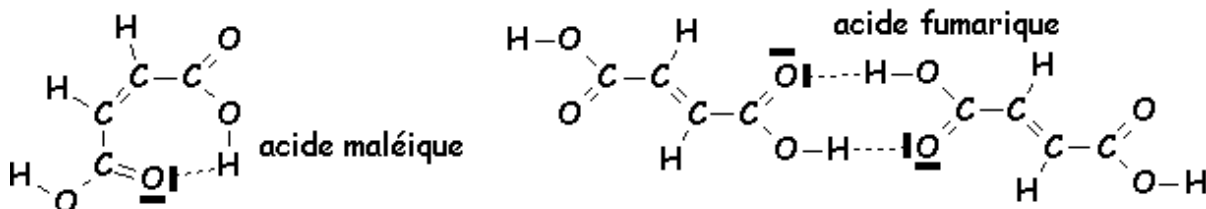
Les acides carboxyliques se présentent sous une forme dimère à l'état pur ou en solution concentrée. En effet, la liaison hydrogène entre le proton du groupement OH et l'oxygène du carbonyle d'un autre groupement acide carboxylique est très forte :

Au point que la température de fusion de l'acide correspond en fait à celle du dimère.

Les acides aliphatiques sont liquides jusqu'à C10, puis solides (les cires de bougie par exemple). Les acides aromatiques sont tous solides.



Les diacides donnent souvent des liaisons H intramoléculaires :



L'acimalé (ou but-2-ènedioïque Z) présente par exemple une température de fusion de 138°C, alors que l'acide fumarique (ou but-2-ènedioïque E) fond à 287°C :

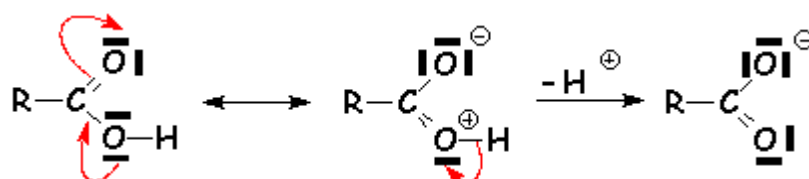
La liaison H est intramoléculaire dans le premier cas, et la Tf correspond à celle d'un composé de masse molaire 116 qui crée 1 liaison H. Dans le second cas, on voit que le nombre de liaisons H intermoléculaires peut être très grand, d'où la Tf très élevée.

## VI-2-2 Propriété chimiques

### ➤ Acidité

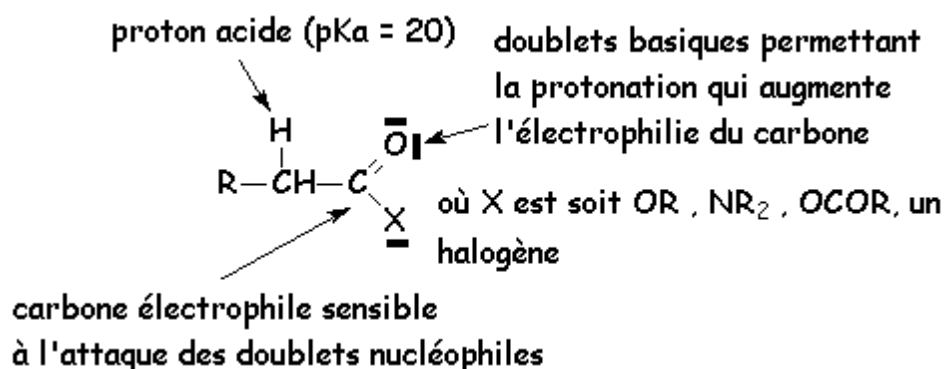
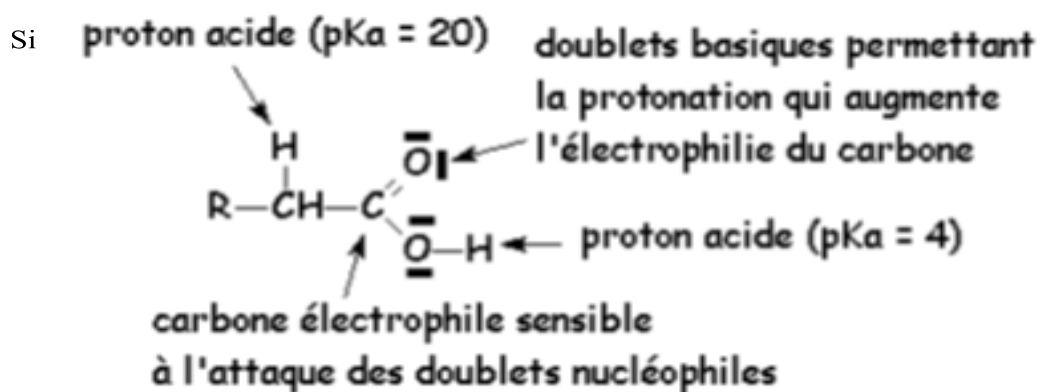
Cette liaison hydrogène très forte va affaiblir la liaison O — H, 'autant que les effets mésomères attracteurs du carbonyle vont diminuer la densité électronique de l'oxygène. Ce proton est donc suffisamment mobile pour faire d'un acide carboxylique un acide faible de Brønstedt. Les pK, pour les acides hydrocarbonés uniquement, varient de 3,7 pour l'acide méthanoïque, à 4,9 pour l'acide heptanoïque. Les acides substitués à proximité du groupement fonctionnel par des groupement attracteurs d'électrons ont un PK plus faible (les

effets attracteurs diminuent la stabilité de la liaison OH et augmentent donc l'acidité) :  $pK = 0$  pour l'acide trichloroéthanoïque. Par contre, les effets donneurs augmentent le  $pK$ . L'acide benzoïque a un  $pK_a$  de 4,2



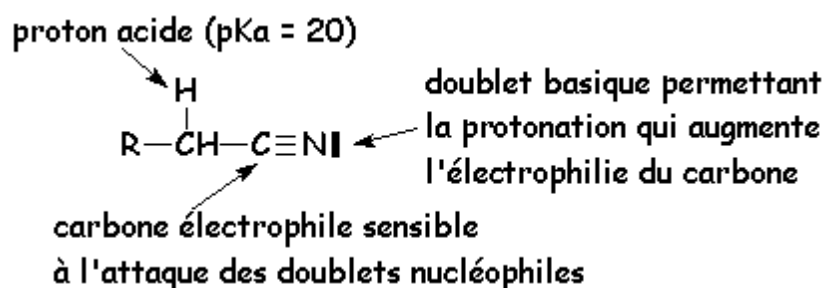
### VI-2-3 Réactivité des acides et de leurs dérivés

Sur les schémas suivants, on voit les principaux sites réactionnels des acides et de leurs dérivés :



Si X : halogène, c'est un halogénure d'acide, X : OCOR, c'est un anhydride d'acide, X : OR, c'est un ester, X : NR<sub>2</sub>, c'est une amide,

Cas des nitriles :



Tous les dérivés d'acide sont hydrolysés en acide

Tous sont sensibles aux attaques nucléophiles

Les O des carbonyles et le N du nitrile peuvent être facilement protonés

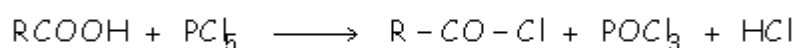
Tous le H en a du carbonyle sont faiblement acides.

#### VI-2-4 Synthèse des dérivés d'acide

D'une façon générale, les dérivés d'acides carboxyliques sont des molécules dont la partie hydroxyle (-OH) est remplacée par un autre atome fortement électronégatif et porteur d'au moins un doublet libre lié au groupe carbonyle.

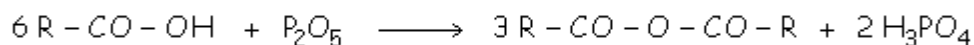
##### a. Halogénures d'acide

Les acides réagissent complètement avec les agents halogénants classiques ( $\text{PCl}_5$ ,  $\text{SOCl}_2$ ) pour donner des chlorures d'acide :



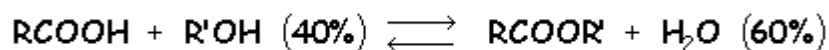
##### b. Anhydrides

Traités par  $\text{P}_2\text{O}_5$ , les acides sont déshydratés en anhydrides :

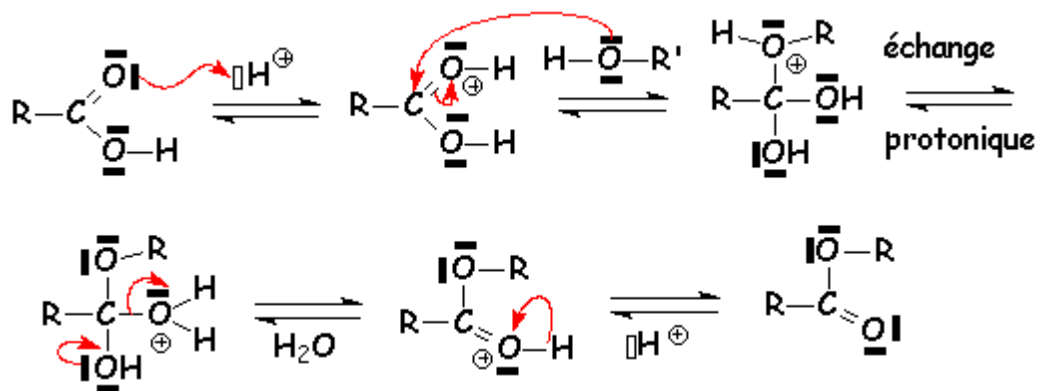


##### c. Esters

La réaction d'estérification est très connue. C'est une réaction équilibrée :



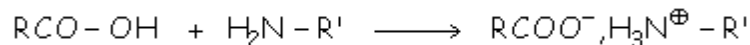
Le mécanisme est un mécanisme d'addition – élimination appelé  $\text{S}_{\text{N}}\text{Ac}2$  :



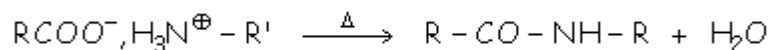
On remarque bien que toutes les réactions sont équilibrées. La réaction est réversible. La réaction inverse est l'hydrolyse de l'ester. Pour déplacer l'équilibre dans le sens de formation de l'ester, on élimine l'eau grâce au dyn stark (voir la synthèse des acétals) dans un solvant tel que le benzène, en milieu acide tel que l'acide paratoluènesulfonique, plus soluble que  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dans le benzène. L'eau, l'éthanol, et le benzène forment un ternaire qui distille et libère l'eau lors de sa condensation.

#### d. Amides.

Les acides donnent des sels d'ammonium avec les amines :



Par chauffage, ce carboxylate d'ammonium se déshydrate :



En comparant les réactivités des différents dérivés acylés, le carbone du groupement  $\text{C}=\text{O}$  est pauvre électroniquement, plus le composé réagira rapidement avec les nucléophiles.

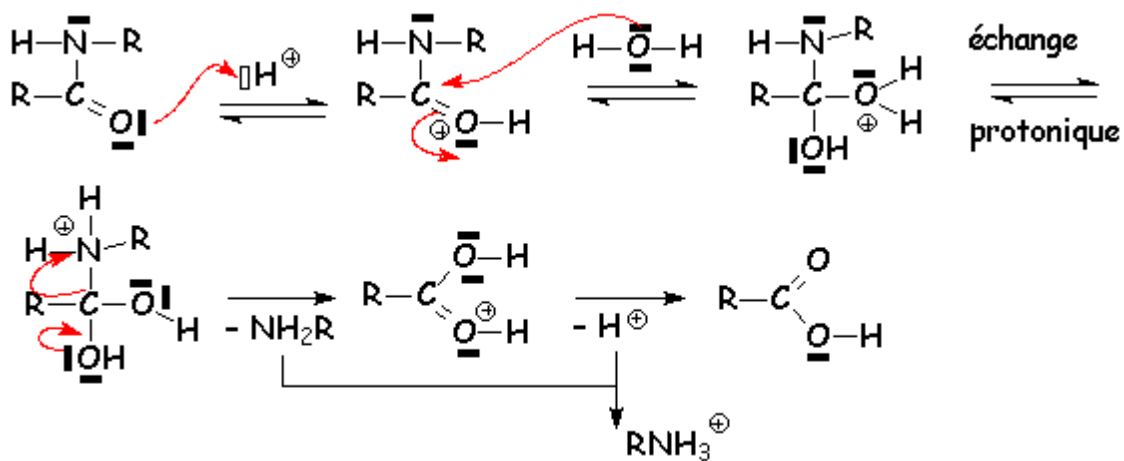
### VI-2-5 Synthèse des acides carboxyliques

#### VI-2-5-1 Hydrolyse en acide carboxylique

##### ➤ Catalyse acide

La réaction d'hydrolyse est la réaction inverse de la réaction d'estérification. Il suffit de chauffer l'ester avec un grand excès d'eau en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pour récupérer l'acide et l'alcool. Mais cette réaction n'est jamais totale, c'est pourquoi, on préférera l'hydrolyse en milieu basique.

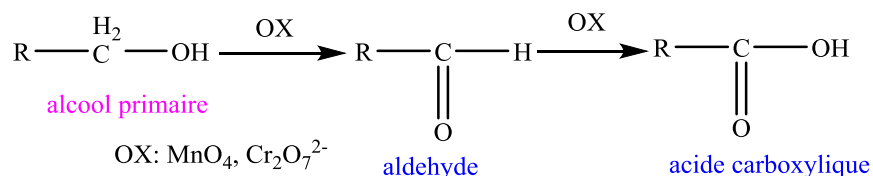
L'hydrolyse des amides se fait de manière semblable, mais elle est totale :



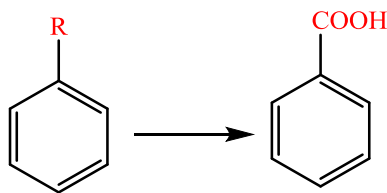
Diverses réactions d'oxydation fournissent des acides, avec conversion ou diminution du nombre des atomes de carbone. On peut mentionner les cas suivants :

### VI-2-3-1 Oxydation des alcènes

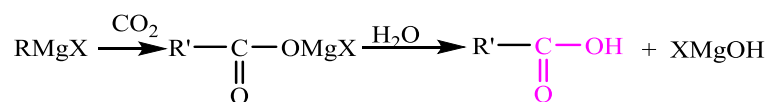
L'utilisation d'agent oxydant fort tel que le permanganate de sodium concentré ( $\text{KMnO}_4$ ), conduit à un aldéhyde, qui s'oxyde en acide.



### VI-2-3-2 Oxydation des hydrocarbures benzéniques à chaînes latérales

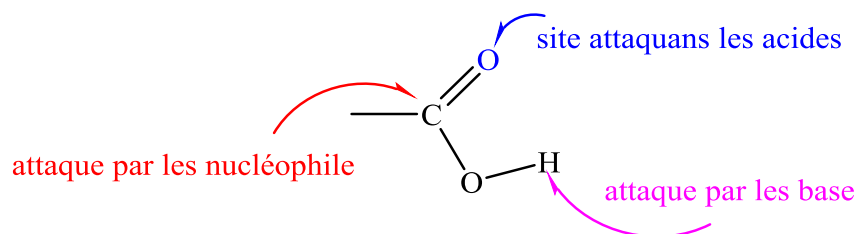


### VI-2-3-3 Synthèse organomagnésienne



### VI-2-4 La réactivité des acides

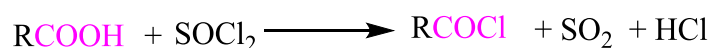
La fonction d'acide présente plusieurs sites réactifs :



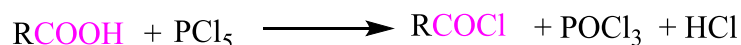
### ✓ Chlorures d'acyles

Les chlorures d'acides appelés chlorures d'acyles. Le passage d'un acide au chlorure d'acide correspondant est possible par réaction avec l'un des composés suivants :

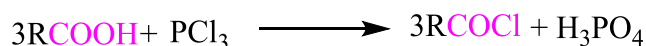
- Chlorure de thionyle  $\text{SOCl}_2$  :



- Pentachlorure de phosphore :

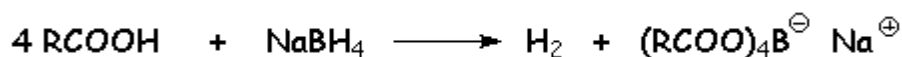


- Trichlorure de phosphore :

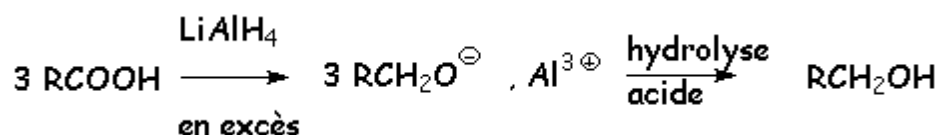


### ✓ Réduction

Les acides sont très stables, aussi sont-ils difficiles à réduire. Les hydrures réagissent généralement pour donner un dégagement d'hydrogène :



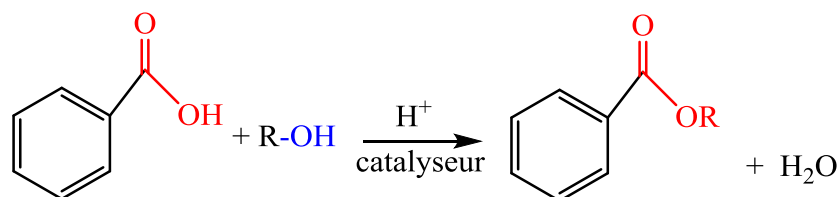
Le tétrahydroaluminat de lithium  $\text{LiAlH}_4$  donne le même composé intermédiaire, mais, lorsque celui-ci ne précipite pas,  $\text{LiAlH}_4$  va réduire le carboxylate en alcoolate, il y a donc formation d'alcool après hydrolyse :



Cette réaction est donc aléatoire, et on préférera, pour réduire les acides carboxyliques en alcools, transformer ceux-là en esters, facilement réduits en alcools par  $\text{LiAlH}_4$ .

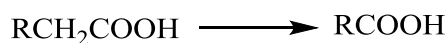
## ✓ Estérification

Les esters peuvent être préparés à partir d'un acide carboxylique et d'un alcool. Cette réaction appelée réaction d'estérification de Fischer, fait intervenir le chauffage d'un acide carboxylique avec catalyseur acide dans l'alcool.



## ✚ Application :

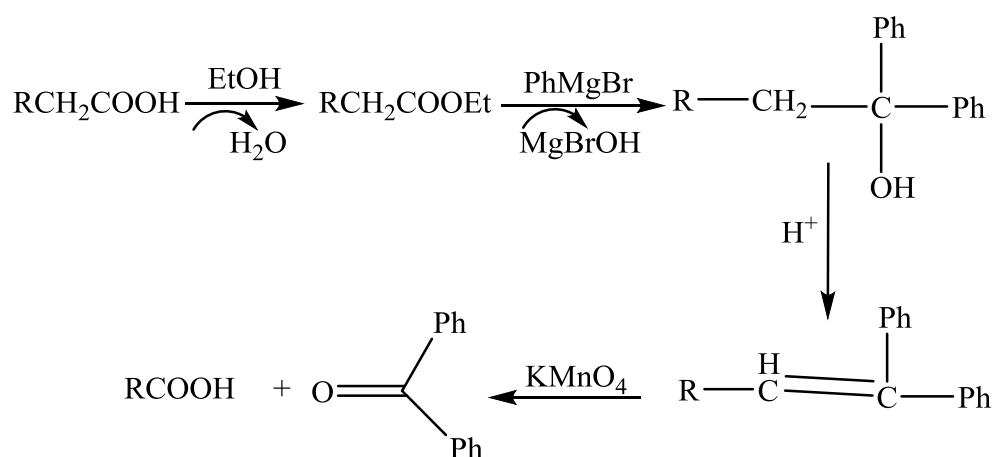
Le but de cet exercice est d'établir un schéma de synthèse pour la transformation :



Pour cette synthèse ont fait réagir l'éthanol sur l'acide de départ. Le produit obtenu est opposé au bromure de phényl magnésium puis une hydrolyse acide mène à un alcène. Enfin une réaction d'oxydation énergique sur ce dernier composé conduit au composé attendu.

Indiquer la suite réactionnelle, les conditions expérimentales de chacune des étapes ainsi que les structures des sous-produits obtenus.

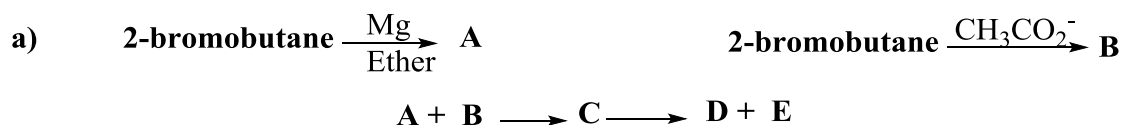
## Solution



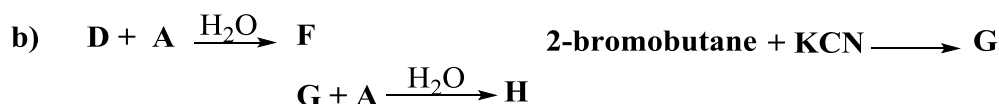
## Série 6

### Exercice 1

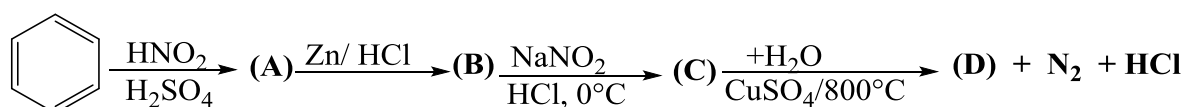
1/ Complétez la chaîne de réactions suivantes :



Le composé **C** subit une réaction de réarrangement et conduit à la formation de la cétone **D** et l'alcool **E** après hydrolyse.

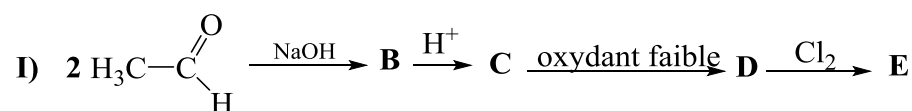


2/ Attribuer la formule et le nom de chaque composé de (**A**) à (**D**) :



3/ Nous passons les vapeurs de **2-butanol** sur le cuivre chauffé jusqu'au rouge (300°C) nous obtenons donc le composé (**A**). Ecrivez l'équation de réaction produite et donnez le nom et la formule développée du produit (**A**).

### Exercice 2

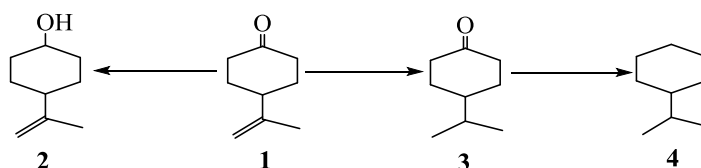


1/ Identifier les composés **A**, **B**, **C**, **D** et **E** et écrire le nom de chaque réaction.

2/ Donnez le mécanisme de la réaction conduisant à la formation du composé **B**.

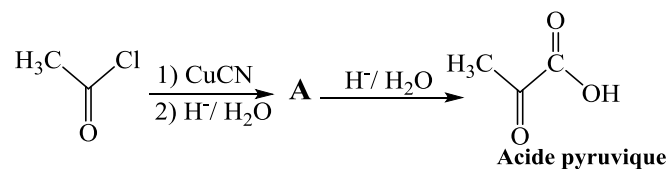
3/ Proposez un oxydant de la réaction conduisant à la formation du composé **D**.

II) Indiquer les réactifs permettant d'obtenir, à partir de **1**, les composés **2**, **3** et **4** ci-dessous :



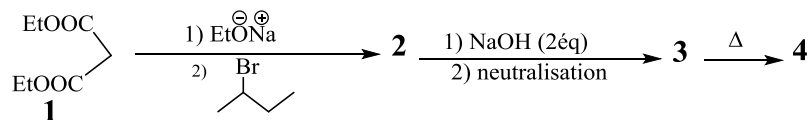
### Exercice 3

I) L'acide pyruvique peut-être synthétisé suivant le schéma :



- Ecrivez la structure du composé **A** et le mécanisme de sa transformation en acide pyruvique.

**III)** Les premières étapes de la synthèse de l'isoleucine, l'un des acides aminés essentiels non synthétisés par l'organisme, sont illustrées par le schéma suivant :



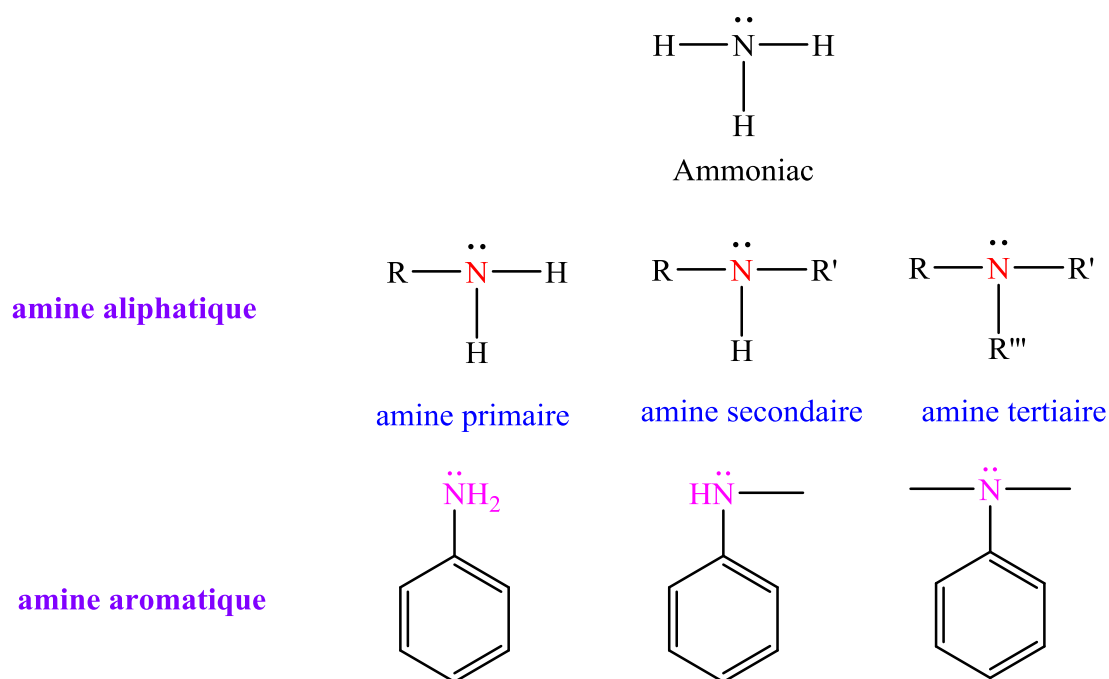
**1/** Précisez la structure du composé **2** et son mécanisme de formation.

**2/** Donnez les structures des composés **3** et **4**.

## Chapitre VII : Les amines, imines et amides

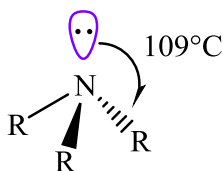
### VII-1 Généralité sur les amines

Les amines sont des composés dans lesquels un atome d'azote est directement lié à un ou plusieurs atomes de carbone. Elles peuvent être considérées, et définies, comme des dérivés de l'ammoniac  $\text{NH}_3$  résultant de la substitution progressive des trois atomes d'hydrogène par des groupes hydrocarbonés. Il existe donc trois classes d'amines :



### VII-2 Structure et Propriétés du doublet libre

Sur le plan structural, l'azote d'une amine est hybridé  $\text{sp}^3$ . On a donc une structure tétraédrique avec le doublet qui occupe un des sommets du tétraèdre ; on parle aussi parfois de **structure pyramidale**.



Les amines sont des bases de Lewis. Nous étudierons donc les propriétés liées à leur basicité, et celles liées à leur nucléophilie.

**Priorités basiques** : Tout comme l'ammoniac, les amines sont basiques du fait de la présence d'un doublet libre sur l'azote.

**Nucléophile** : Le doublet libre peut se fixer sur des centres électrophiles.

Les amines aliphatiques sont plus réactives que les aromatiques, car leurs doublets sont plus libres.

### VII-3 Propriétés physiques

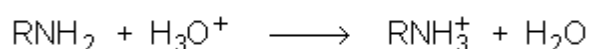
Les amines I et II ne donnent pas de liaisons hydrogène aussi fortes que celles des alcools. Leurs températures d'ébullition sont donc intermédiaires à celles des alcools et des hydrocarbures correspondants.

Elles possèdent une odeur forte, une odeur de poisson.

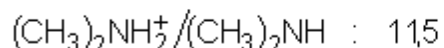
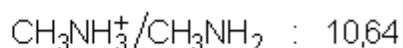
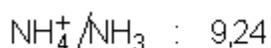
Elles ne sont solubles dans l'eau que si leur chaîne carbonée comporte moins de 5 atomes.

Leurs solutions sont basiques.

Donc, presque toutes les amines sont solubles dans les acides dilués :



Voici quelques valeurs de pKa :



### VII-4 Le caractère amphotère des amines

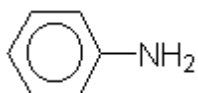
Tout comme les alcools, les amines vont présenter à la fois un caractère basique et un caractère acide

#### VII-4-1 Caractère basique

Ce sont toutes des bases plus fortes que l'ammoniac, car l'azote subit les effets donneurs des groupements alkyles qui lui sont substitués, ce qui renforce sa charge partielle négative et le rend plus nucléophile et plus basique (voir pKa).

Ces amines sont toutes des acides très faibles, car l'ion amidure correspondant est beaucoup moins stable que l'ion alcoolate par exemple, car l'azote est moins électronégatif que l'oxygène.

Seules les amines aromatiques, où le doublet de l'azote est conjugué avec le système  $\pi$  du cycle et est donc moins disponible, sont moins basiques ( $pK_a = 5-6$ ), et aussi plus acides :



L'aniline : est moyennement basique, alors que la diphenylamine est une base très faible et que la triphenylamine est neutre.

#### VII-4-2 Caractère acide

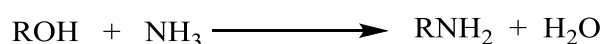
La labilité de l'hydrogène lié à l'azote d'une amine primaire ou secondaire est très faible que les alcools ( $K_a=10^{-30}$ ,  $pK_a=30$ ). Dans l'eau la dissociation des amines primaires et secondaires est nulle, en conséquence la déprotonation des amines n'est possible qu'avec des bases extrêmement fortes telles que le sodium ou les lithiens.

#### VII-5 Synthèse des amines

Les amines sont synthétisées de diverses manières, généralement par réduction de divers composés azotés, ou par  $S_N2$  de l'ammoniac sur les dérivés halogénés.

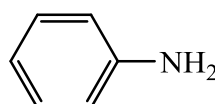
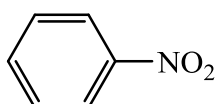
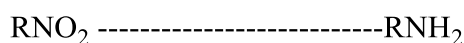
##### VII-5-1 A partir d'un alcool

La réaction d'un alcool avec l'ammoniac ou une amine primaire ou secondaire conduit au même résultat que celle d'un dérivé halogéné. Elle a lieu en phase vapeur à  $300^\circ\text{C}$ .



##### VII-5-2 Par réduction d'une autre fonction azotée

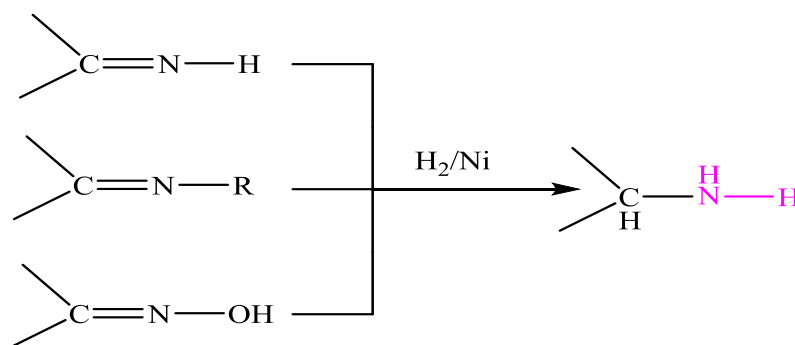
###### a. Dérivés nitrés



###### b. Nitriles



### c. Imines et oximes

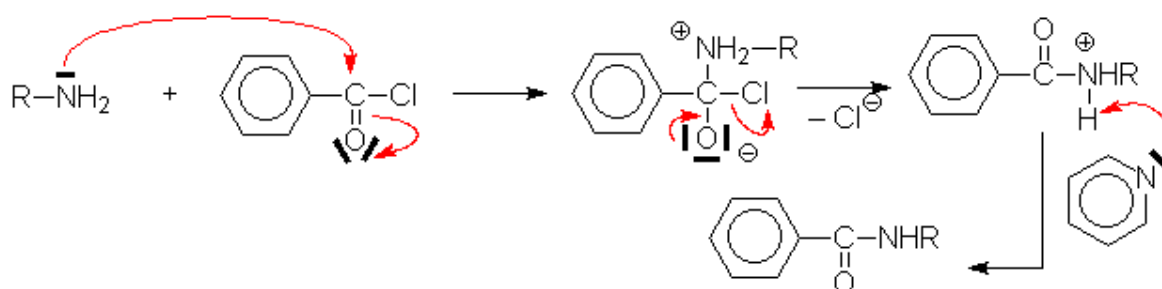


## VII-6 Réactivité des amines

La présence d'un doublet sur l'azote va conférer aux amines un caractère nucléophile.

### VII-6-1 Acylation, synthèse des amides

Les amines **I**aires et **II**aires peuvent être facilement acylées en amides par les chlorures d'acide. Les amides étant moins basiques que les amines, il ne peut y avoir qu'une seule acylation de l'amine. Pour parfaire la réaction, on rajoute une base diluée : NaOH, pyridine.

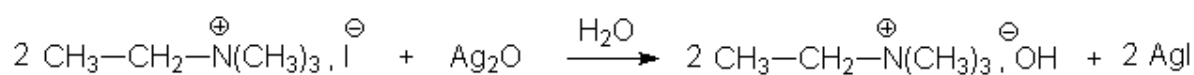


Les amines tertiaires donnent des réactions complexes.

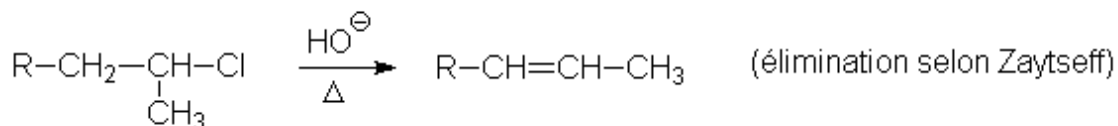
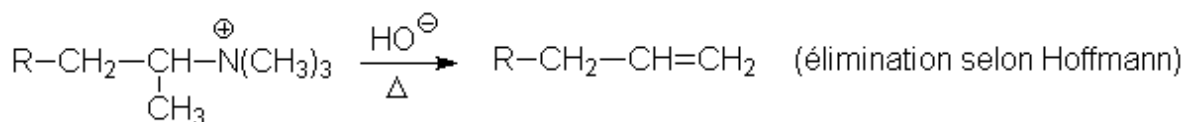
### VII-6-2 Réaction d'Élimination d'Hofmann

C'est la principale réaction de ces composés (en dehors de la forte basicité de leurs hydroxydes)

Elle n'apparaît que si un des substituants de l'azote porte un H en b. Sous l'effet de la chaleur, les hydroxydes d'ammonium quaternaire sont décomposés en alcène et en amine tertiaire. Ex :

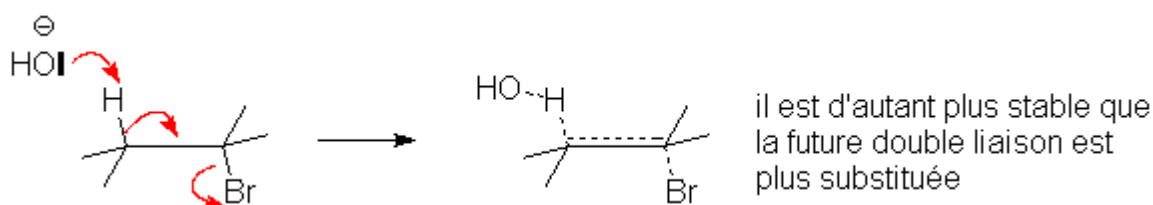


Elle ne suit pas la règle de Zaytseff. On obtient l'alcène le moins substitué. Exemple :

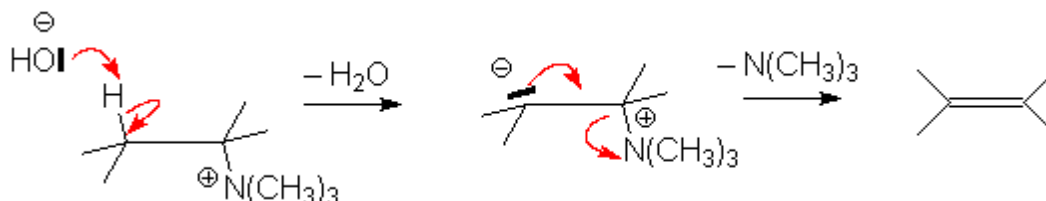


Explications :

L'état de transition est différent de celui de la E2 : en effet celui-ci présente déjà l'ébauche de la double liaison à venir :

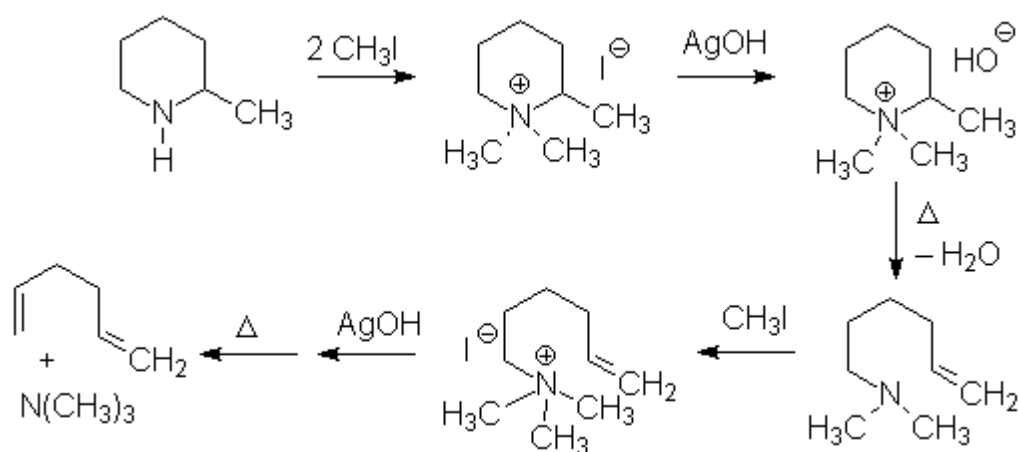


Dans l'élimination d'Hoffmann, l'acidité des protons en b est augmentée par la charge positive du groupe partant. On passe par un état intermédiaire où c'est l'anion le plus stable qui va se former :



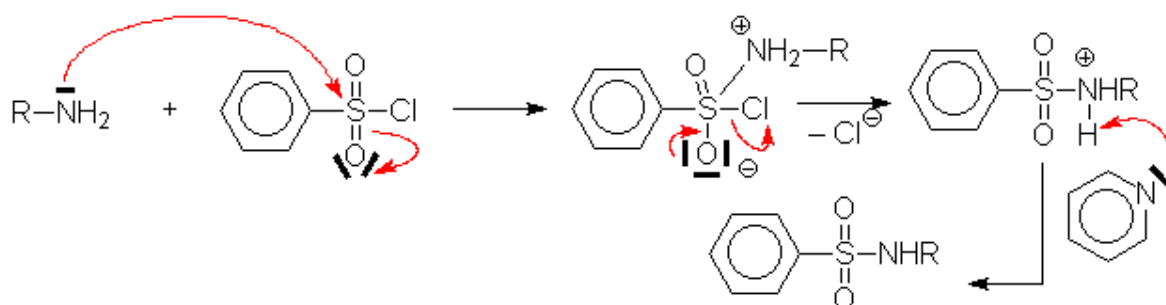
Donc ce sont les H des carbones les moins substitués par des groupements donneurs inductifs qui seront les plus acides.

Pour synthétiser les sels d'ammonium quaternaires nécessaires à cette élimination, il faut traiter auparavant une amine par l'iodure de méthyle en excès : c'est la perméthylation d'Hoffmann. Exemple :



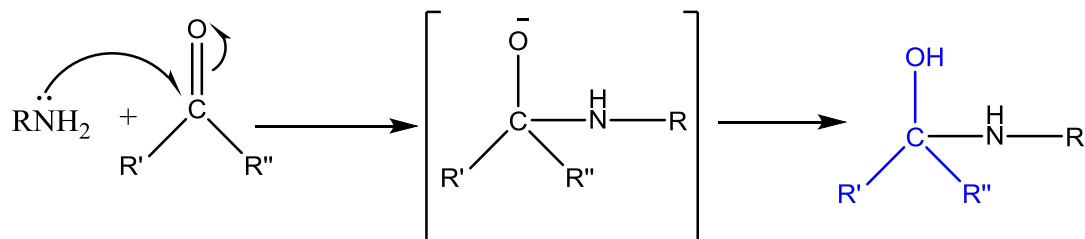
### VII-6-3 Sulfonation

Nous retrouvons ici une réaction semblable à la précédente, mais avec les chlorures d'acides sulfoniques, pour donner des sulfonamides.

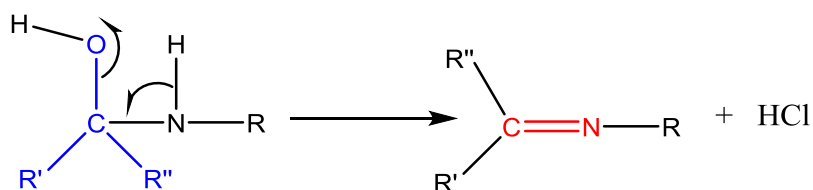


### VII-6-4 Synthèse d'imine

Comme l'ammoniac, les amines primaires et secondaires, en raison de leur caractère nucléophile, peuvent s'additionner sur la double liaison C=O des aldéhydes et des cétones pour donner un aminoalcool.

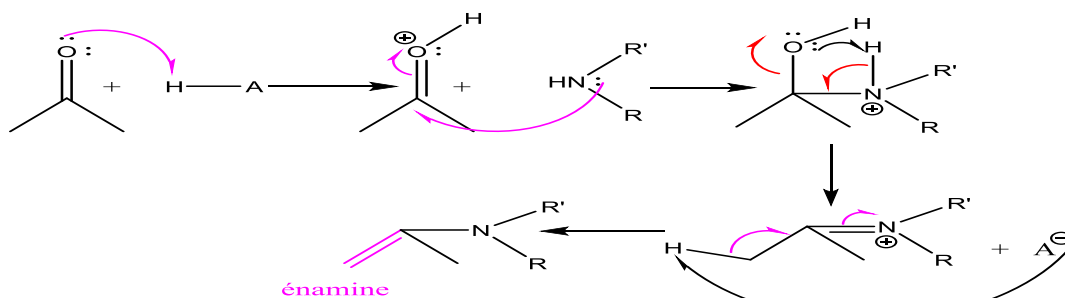


Si l'amine est primaire, ce qui assure la présence d'un H sur l'azote dans l'aminoalcool, celui-ci déshydrate spontanément et il se forme une **imine**.



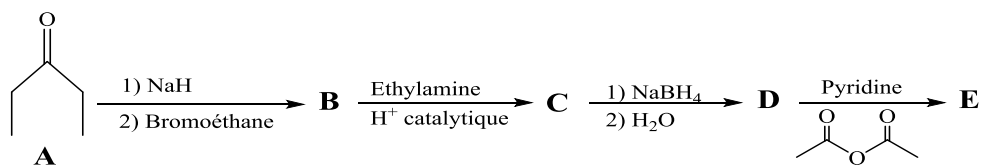
### VII-6-5 Synthèse d'énamine

Si l'amine est secondaire, cette déshydratation est impossible, mais il existe de l'hydrogène dans l'un des groupes alkyles, en  $\alpha$  de la fonction alcool, la déshydratation peut avoir lieu dans la chaîne carbonée, et on obtient une énamine.



### Exercice

I- Soit le schéma réactionnel suivant :



- Identifiez les composés **A**, **B**, **C**, **D** et **E**.

## Chapitre VIII : Organométalliques

### VIII Organométalliques

#### VIII-1 Généralités

Les composés organométalliques sont des composés organiques comportant au moins une liaison métal-carbone.

- Un très grand nombre de métaux peuvent former des dérivés organométalliques (Li, Na, Mg, Ca, Al, Sn, Zn, Cd, Hg, Cu...)

- Li, Na, K (métaux alcalins, monovalents) exp:  $R-C\equiv C-Na$

- Mg, Cd, Zn, Hg (métaux bivalents) exp:  $CH_3-cd-CH_3$

- Al (métal trivalent) exp:  $(CH_3-CH_2-CH_2)_3Al$

- Pd (métal tétravalent) exp:  $(CH_3-CH_2)_4Pd$

La polarisation de la liaison se fait dans le sens  $C^{\delta-}-M^{\delta+}$ , cette liaison aura un caractère d'autant plus polaire que le métal sera plus électropositif.

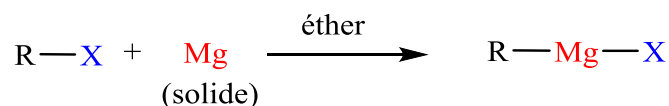
Les organométalliques les plus classiques : les **organomagnésiens** ( $RMgX$ ) et les **organolithiens** ( $R-Li$ ).

#### VIII-2 Les organomagnésiens (réactif de Grignard)

Les dérivés organomagnésiens sont universellement connus sous le nom de "Grignard reagents" ou "réactifs de Grignard" du nom du chimiste français, **Victor Grignard** (1871–1935), qui les a découverts lors de sa thèse soutenue en 1901. **Victor Grignard** (1871-1935) découvrit que les dérivés halogénés **R-X** (R c'est un alkyl) dans un solvant aprotique, réagissaient sur un métal, en l'occurrence du **magnésium**, on obtient un réactif **R-Mg-X**, dont il est appelé **réactif de Grignard**. Victor Grignard a obtenu le prix Nobel de chimie en 1912 pour ces travaux qui ont constitué une avancée majeure de la synthèse organique moderne.

Le carbone est lié à un atome plus électronégatif que lui, par contre dans une liaison C-Mg, c'est le magnésium qui est le plus électropositif, et de ce fait le carbone est polarisé  $-\delta$ .

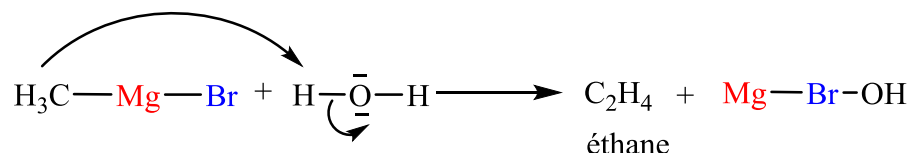
A ce propos, on a une **inversion des polarités** du carbone, qui devient un pôle nucléophile potentiel.



Pourquoi on doit utiliser un solvant aprotique dans les réactions organomagnésiens ?

La liaison carbone-métal est une liaison à caractère ionique partielle, si on utilise un solvant protique (l'eau par exemple), toute trace de protons mobiles à caractère acide **détruit** le réactif de Grignard. Pour cela, la réaction est généralement réalisée dans un éther-oxyde comme le diéthyléther Et-O-Et ou le tétrahydrofurane (THF) anhydres.

Cette réaction parasite, sans aucun intérêt au plan synthétique, conduit à un alcane :



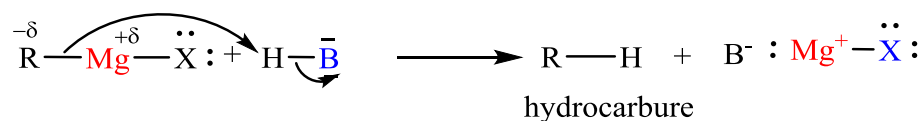
### VIII-2-1 Réactivité

Dans les réactions auxquelles il participe, un organomagnésien subit une rupture hétérolytique tenant compte de la polarisation de la liaison C-Mg.

Les réactions des organomagnésiens peuvent s'interpréter comme des réactions du groupe R qui possède un double caractère :

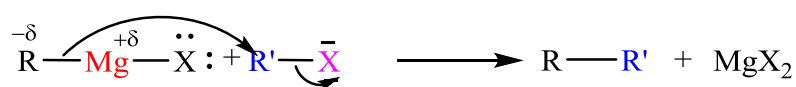
#### a. Basique

C'est une base très forte qui réagit avec tous les composés possédant un *hydrogène labile*, soit: H-OH; H-OR; H-SR, H-NH<sub>2</sub>; H-NHR; H-NR<sub>3</sub>; H-C-C-R; H-C-N; H-X; H-OOC-R



#### b. Nucléophile

Il réagit facilement avec les composés possédant un carbone déficitaire, si le carbone est saturé (comme dans un dérivé halogéné R-X), il en résulte une substitution ; s'il est non saturé (comme dans un aldéhyde, une cétone ou un nitrile), il en résulte une addition.



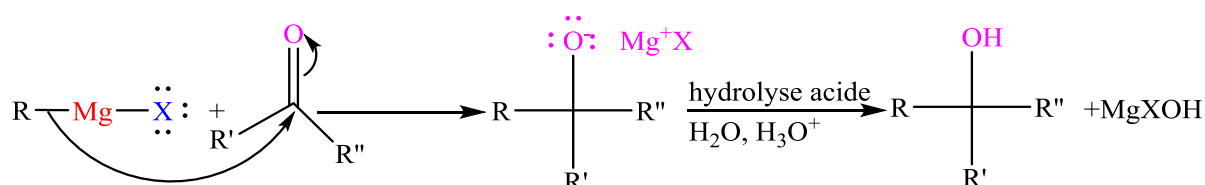
Cette réaction offre donc un moyen de réunir deux groupes hydrocarbonés, en créant une nouvelle liaison carbone-carbone.

### VIII-2-1-1 Réaction d'addition nucléophile

Les organomagnésiens manifestent sur des doubles ou triples liaisons fortement polarisées (C=O). Ces réactions sont toujours suivies d'une hydrolyse.

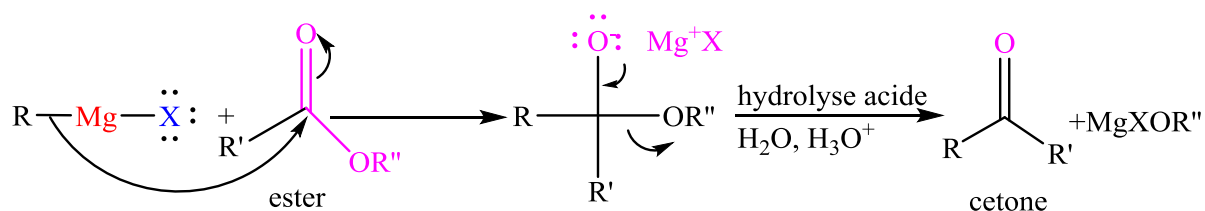
#### a. Addition sur les aldéhydes et les cétones

Ces réactions mènent à des alcools. Après hydrolyse acide, on obtient l'alcool correspondant.

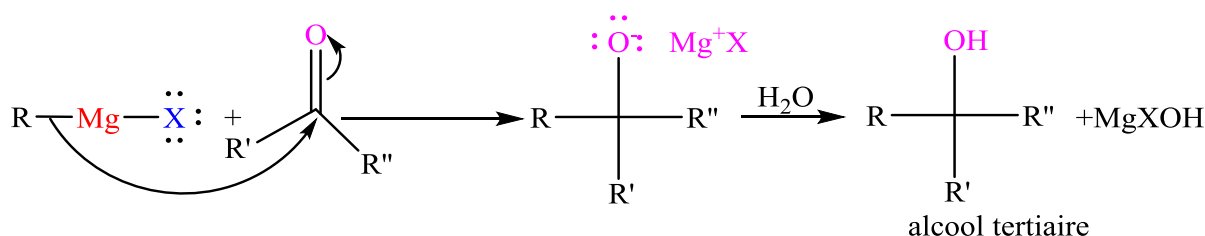


#### b. Addition sur les ester

Les esters sont moins réactifs que les cétones ou les aldéhydes en raison de l'effet mésomère donneur du groupement OR''



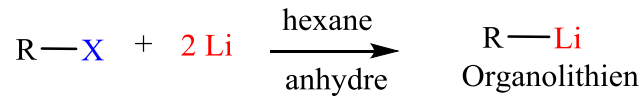
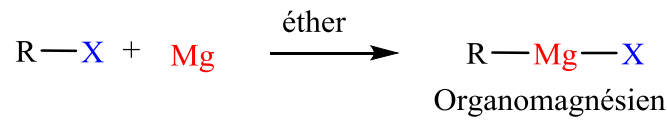
Le groupement OR'' étant un bon groupe partant, il y a élimination de R''OMgX et formation d'une cétone qui, en raison de sa plus grande réactivité réagira aussitôt avec l'organomagnésien de départ pour donner, après hydrolyse, un alcool tertiaire.



#### c. Addition sur les chlorures d'acides

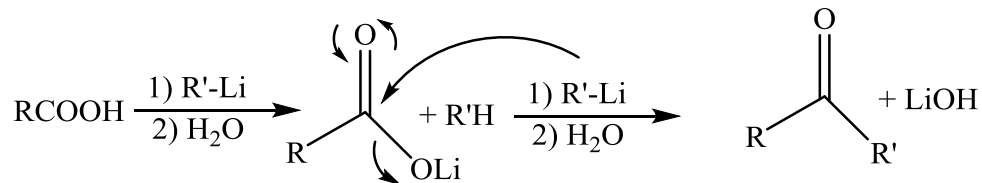
Cette réaction est tout à fait analogue à celle des esters. Elle conduit également à un alcool tertiaire selon le schéma :





Les organolithiens conduisent aux mêmes réactions que les organomagnésiens, ils seront plus réactifs et donneront beaucoup moins de réactions secondaires. Ils permettent la synthèse d'alcools tertiaires très ramifiés.

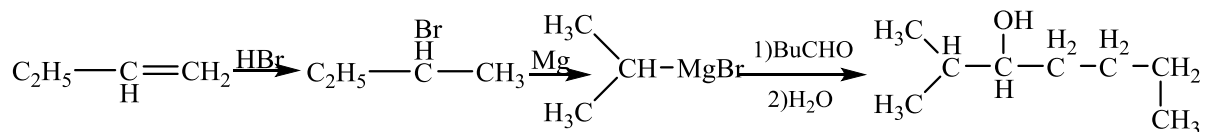
Avec les acides carboxyliques, les organolithiens donnent une réaction spécifique qui permet d'obtenir une cétone (réaction de *Tegner*)



#### Application :

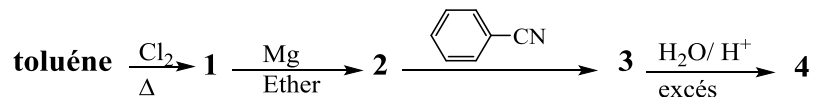
Réaliser en une ou plusieurs étapes la synthèse suivante: 1-butène \_ 3-méthylheptan-4-ol.

Solution :



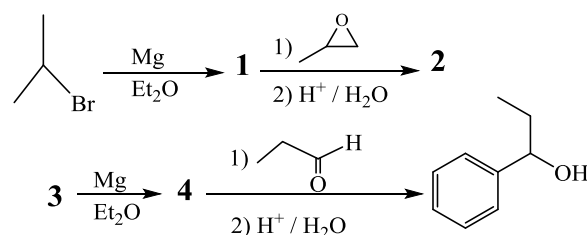
### Exercice 1

Donner la structure des produits formés au cours des réactions suivantes :

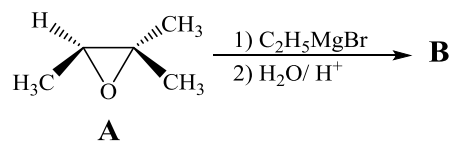


### Exercice 2

I) Remplacer les lettres par les composés qui conviennent :



II) Soit la réaction d'ouverture nucléophile de l'époxyde **A** avec un organomagnésien :



- 1) Identifiez les composés **B**, produit majoritairement obtenu.
- 2) Appliquez cette réaction à d'autres nucléophiles tels que  $\text{RNH}_2$  et  $\text{OH}^-$ .

## Références

1. P. Arnaud, Chimie Organique, Dunod, 18 ème édition 2009.
  2. P. Arnaud, Cours de chimie organique, Dunod, 19e Edition, 2015.
  3. Mc Murry, John, Chimie organique - les grands principes, Dunod, 2ème édition 2000.
  4. C. Greeves, W. Wothers, Chimie organique, edition De Boeck, 2003
  5. J. DROUIN, Introduction a la chimie organique, librairie du CEDRE, 2005
  6. Nadège LUBIN-GERMAIN, Jacques UZIEL, Chimie Organique en 25 fichiers,
  7. Stéphan Girouad, Danielle Lapierre, Claudio Marrano, Chimie Organique 1, CHENELIERE EDUCATION, 2013.
  8. E. L. Eliel, S. H. Wilen, Stéréochimie des composés organiques.
  9. J. L Pierre - Principes de stéréochimie organique statique (A. Colin, 1971).
- <https://facsc.univ-annaba.dz/wp-content/uploads/2021/11/polycopie-Chimie-organique-II.pdf>
- [http://www.annecurkpucheu.fr/Cours/Mecanismes\\_reactionels](http://www.annecurkpucheu.fr/Cours/Mecanismes_reactionels).
- <http://www.lachimie.fr/organique/effet-mesomere.php>.