

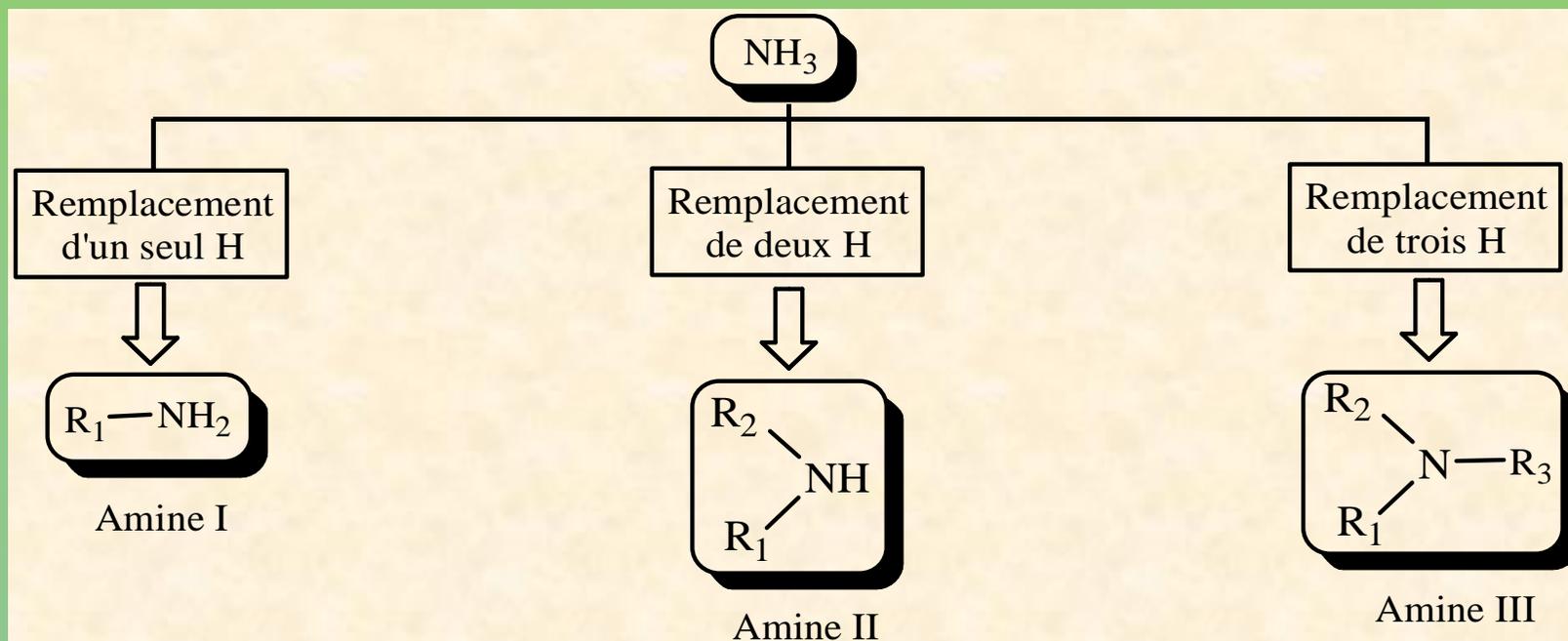
Document réalisé par Pr A. ELMAKSOUDI

# Les composés azotés

# Définition

Les amines sont des composés azotés qui dérivent formellement de l'ammoniac  $\text{NH}_3$  par le remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène par des groupements carbonés (R).

## Classes des amines

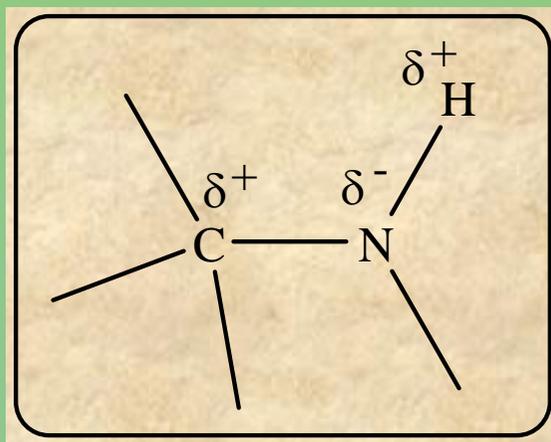


# Nomenclature des amines

Classes	Nom (suffixe / FP)	Nom (préfixe / FS)
Amine primaire	Alcanamine	Amino
Amine secondaire	N-alkyl alcanamine	
Amine tertiaire	N-alkyl N-alkyl alcanamine	

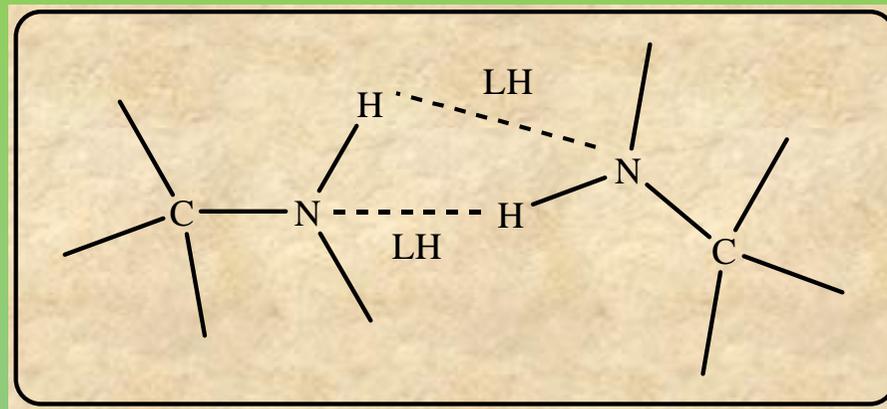
## Propriétés physiques

Les amines sont des composés polaires, cette polarité est due à celle de la liaison C—N et de la liaison N—H qui résulte à la différence d'électronégativité entre l'atome d'azote et l'atome de carbone d'une part et l'atome d'hydrogène d'autre part.



## Propriétés physiques (suite)

Pour les amines primaires et secondaires la polarité de la liaison N—H conduit à la formation des liaisons hydrogène (LH) entre les molécules de l'amine.



La formation des liaisons hydrogène influence sur les propriétés physiques des amines:

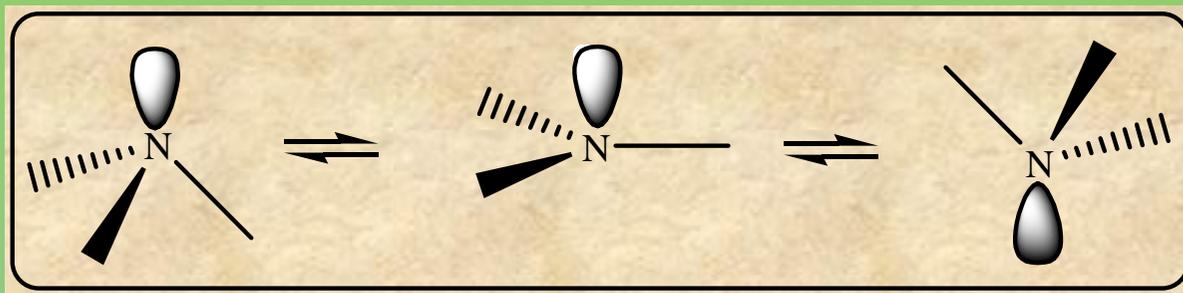
- Liaison hydrogène faible → amine (gaz)
- Liaison hydrogène moyenne → amine (liquide)
- Liaison hydrogène forte → amine (solide)

• Exemple molécule H<sub>2</sub>O.

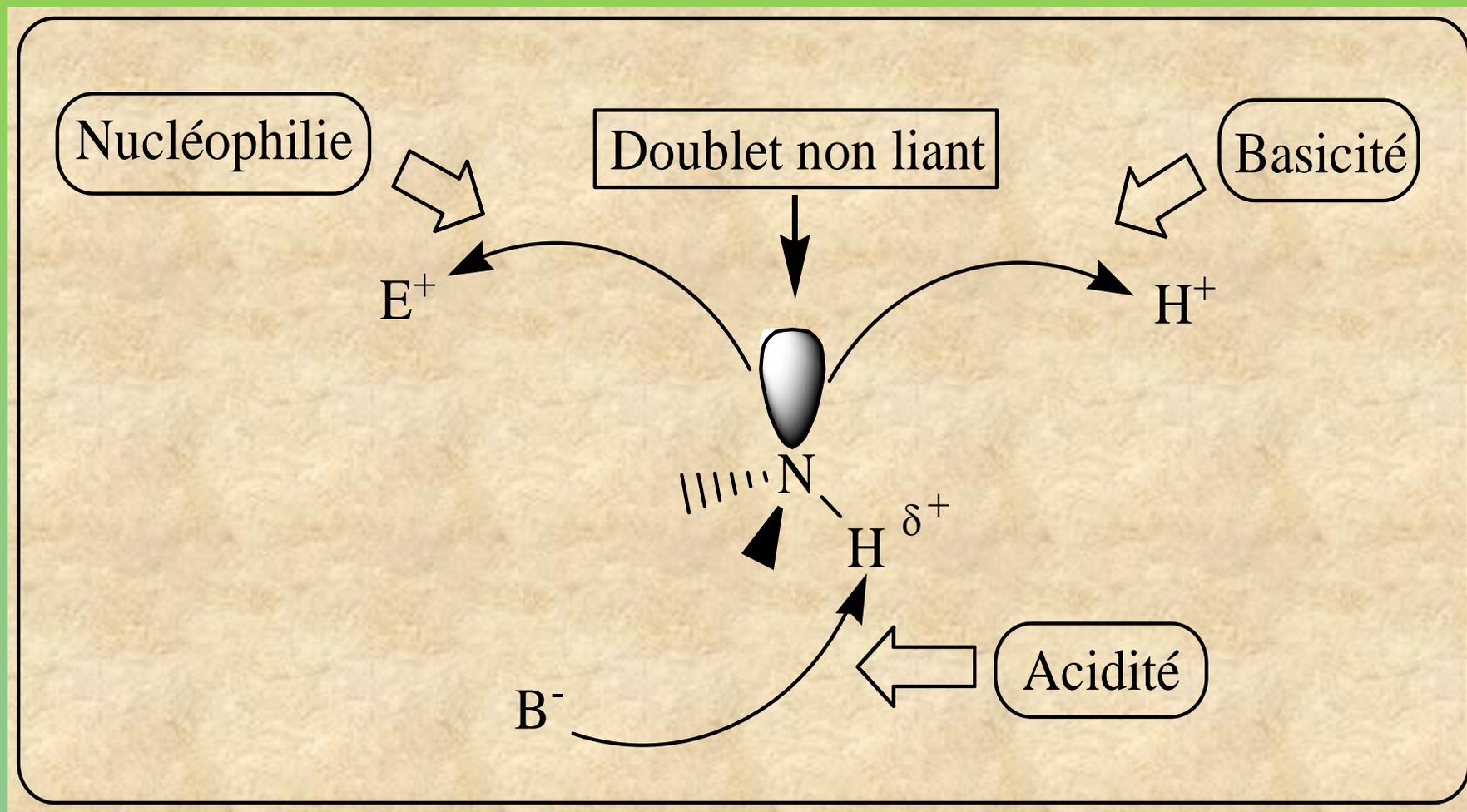
Comparaison de la force des liaisons hydrogène dans les alcools et les amines.

# Structure des amines

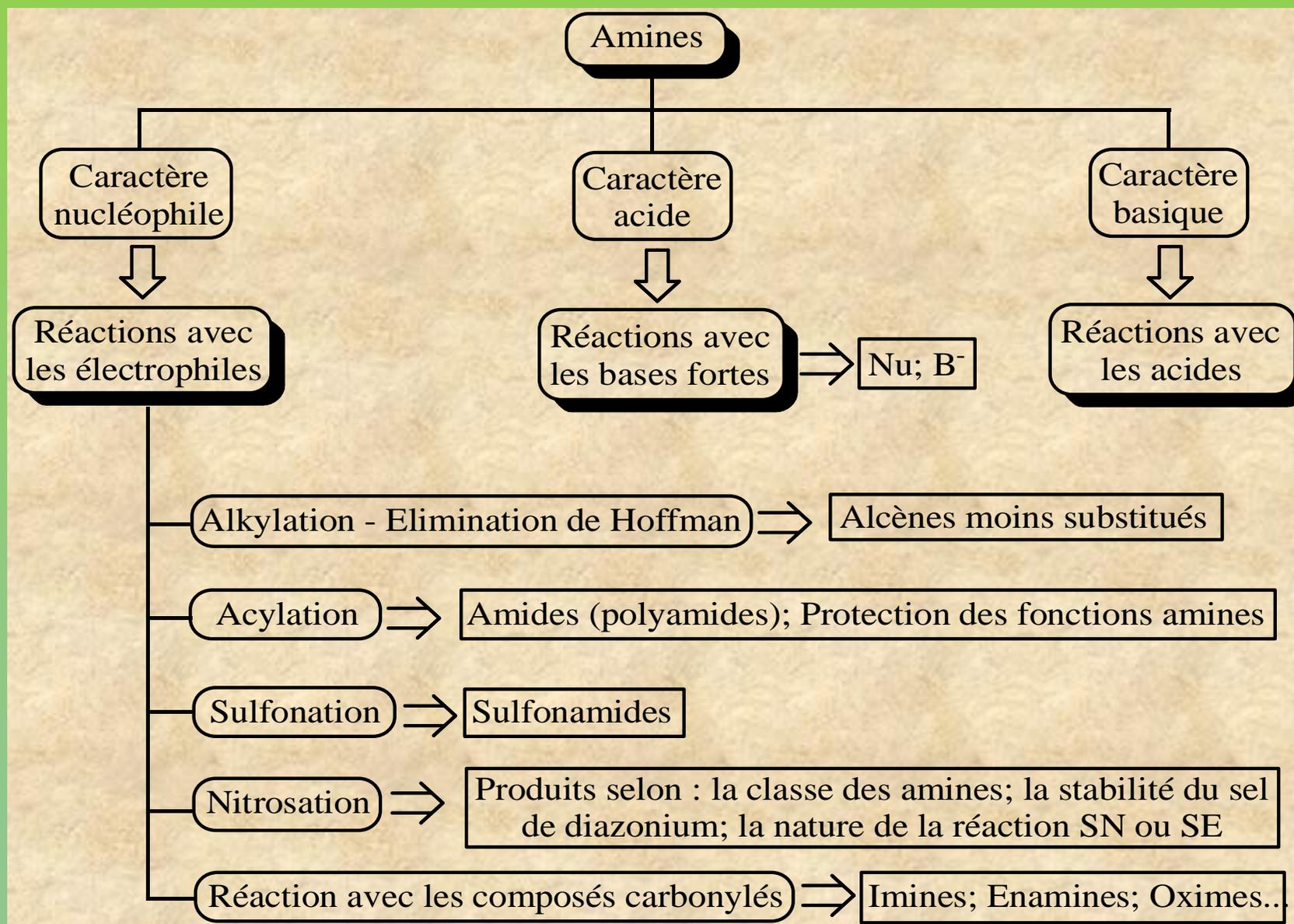
L'azote dans les amines est hybridé  $sp^3$  avec une géométrie tétraédrique.



# Réactivité des amines

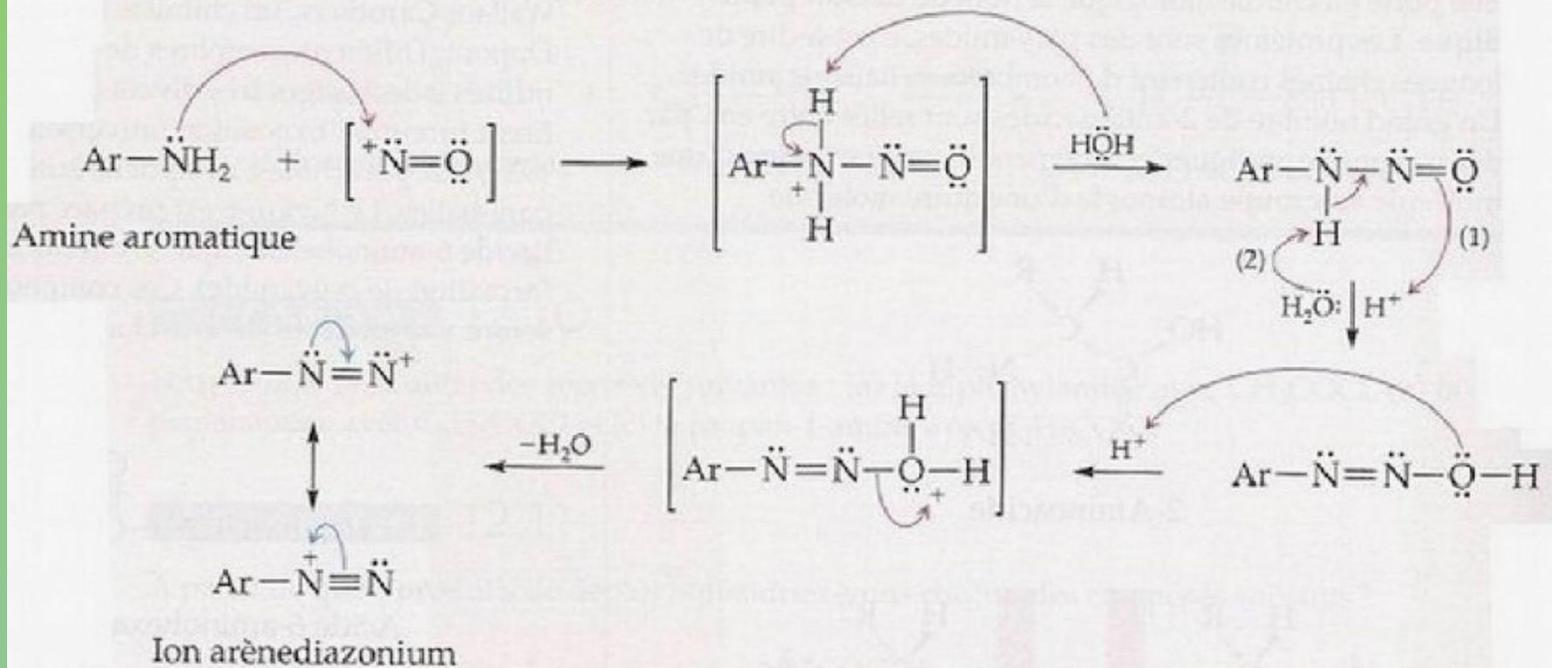
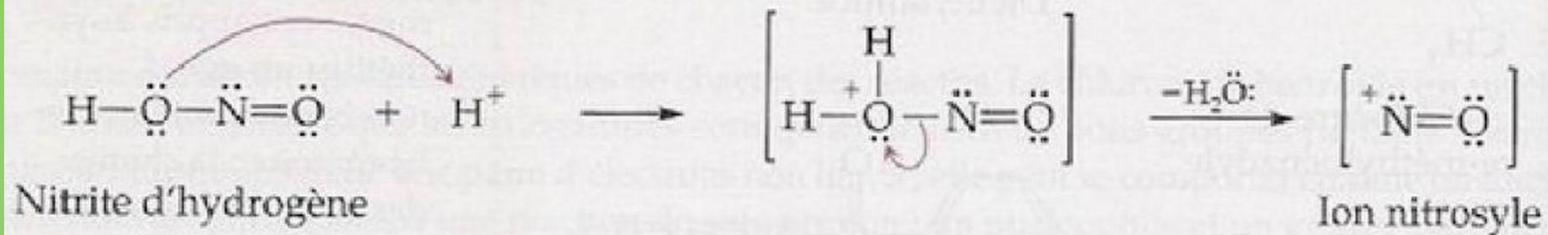
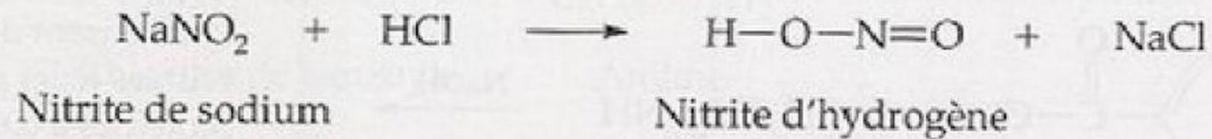


# Réactions des amines



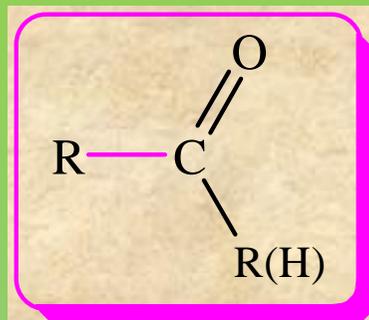


# Mécanismes



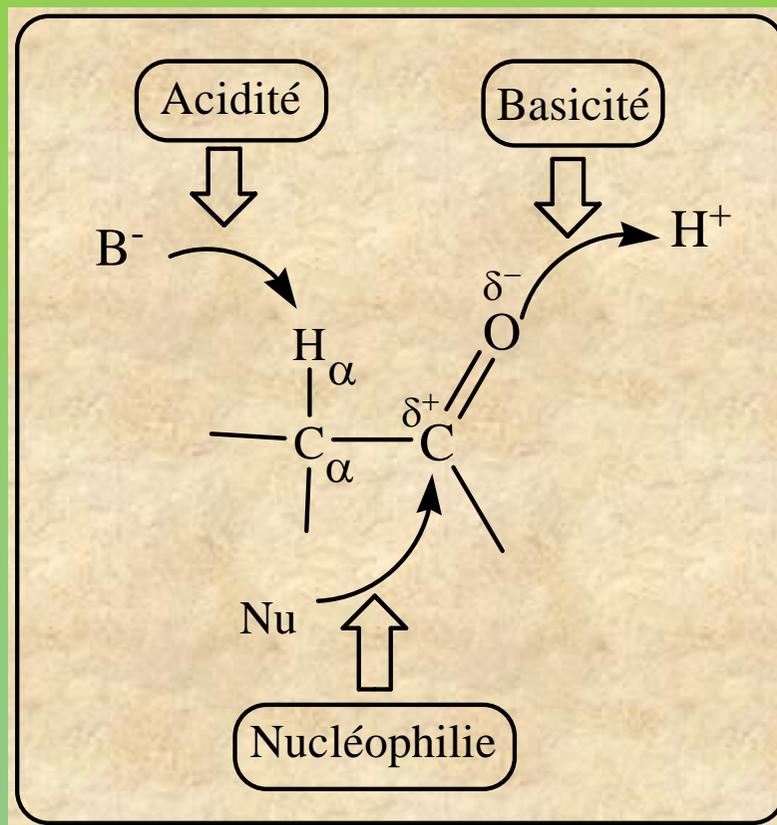
**Les composés  
carbonylés :  
Aldéhydes  
et Cétones**

# Structure et nomenclature



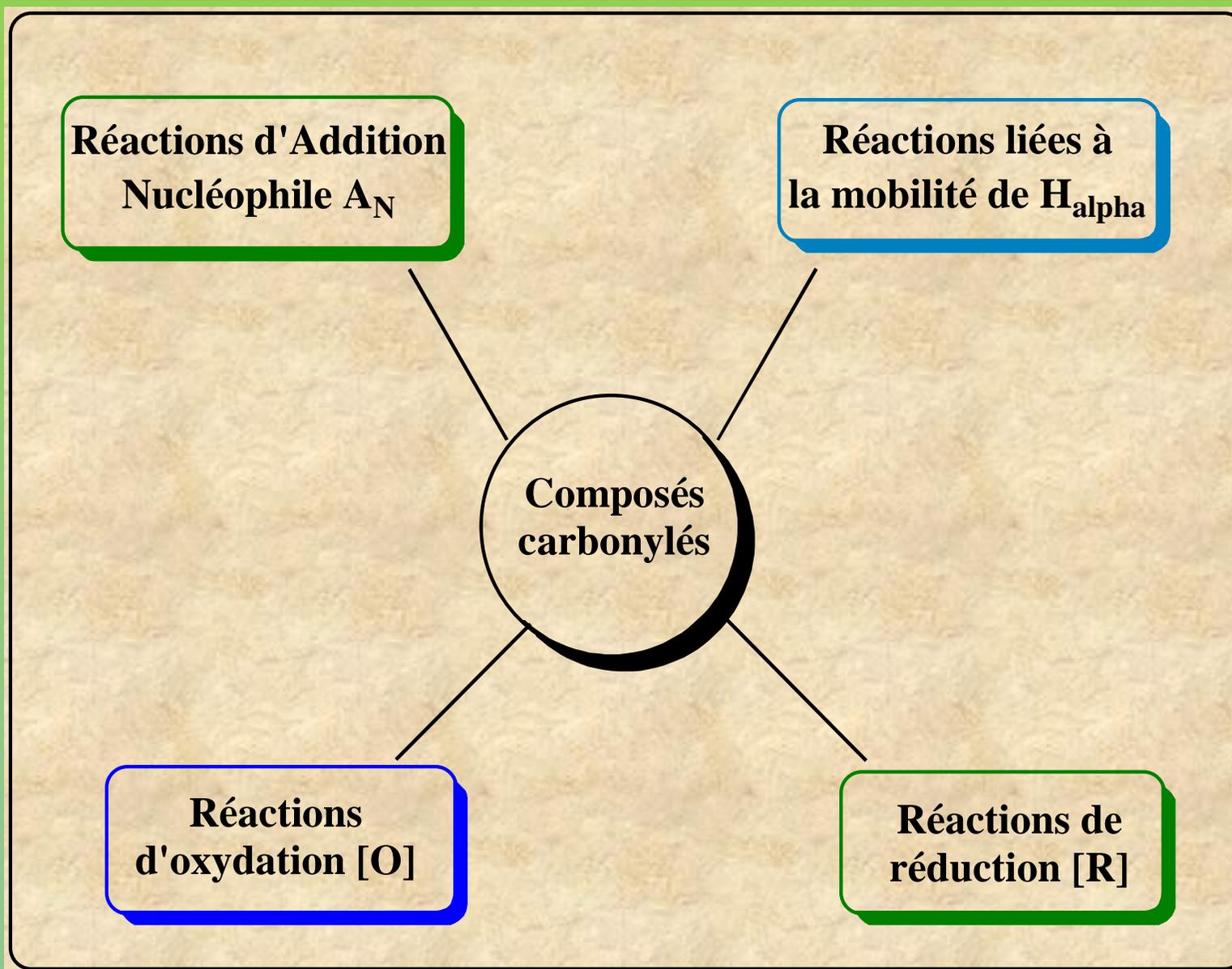
Composé carbonylé	Acyclique		Cyclique non aromatique	Cyclique aromatique
	FP (suffixe)	FS (préfixe)		
<b>Aldéhyde</b>	..... <b>.al</b>	<b>Formyl</b>	<b>Carbaldéhyd e</b>	<b>Dérivé du benzaldéhyde</b>
<b>Cétone</b>	..... <sup>o</sup> <b>ne</b>	<b>oxo</b>	<b>one</b>	<b>one</b>

# Réactivité

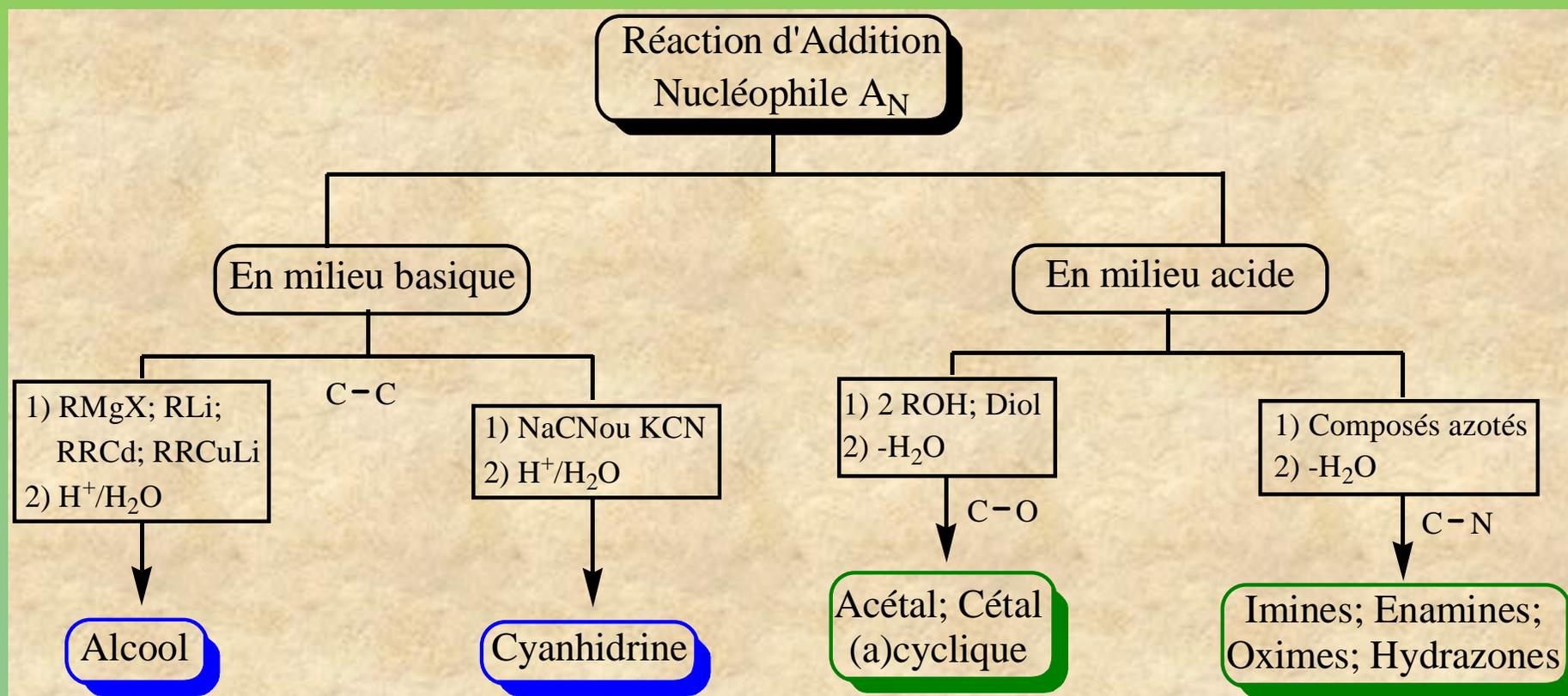


Les aldéhydes sont plus réactifs que les cétones vis-à-vis la réaction d'addition nucléophile à cause de l'effet donneur des groupements alkyle qui diminuent la réactivité du carbone à caractère électrophile du carbonyle.

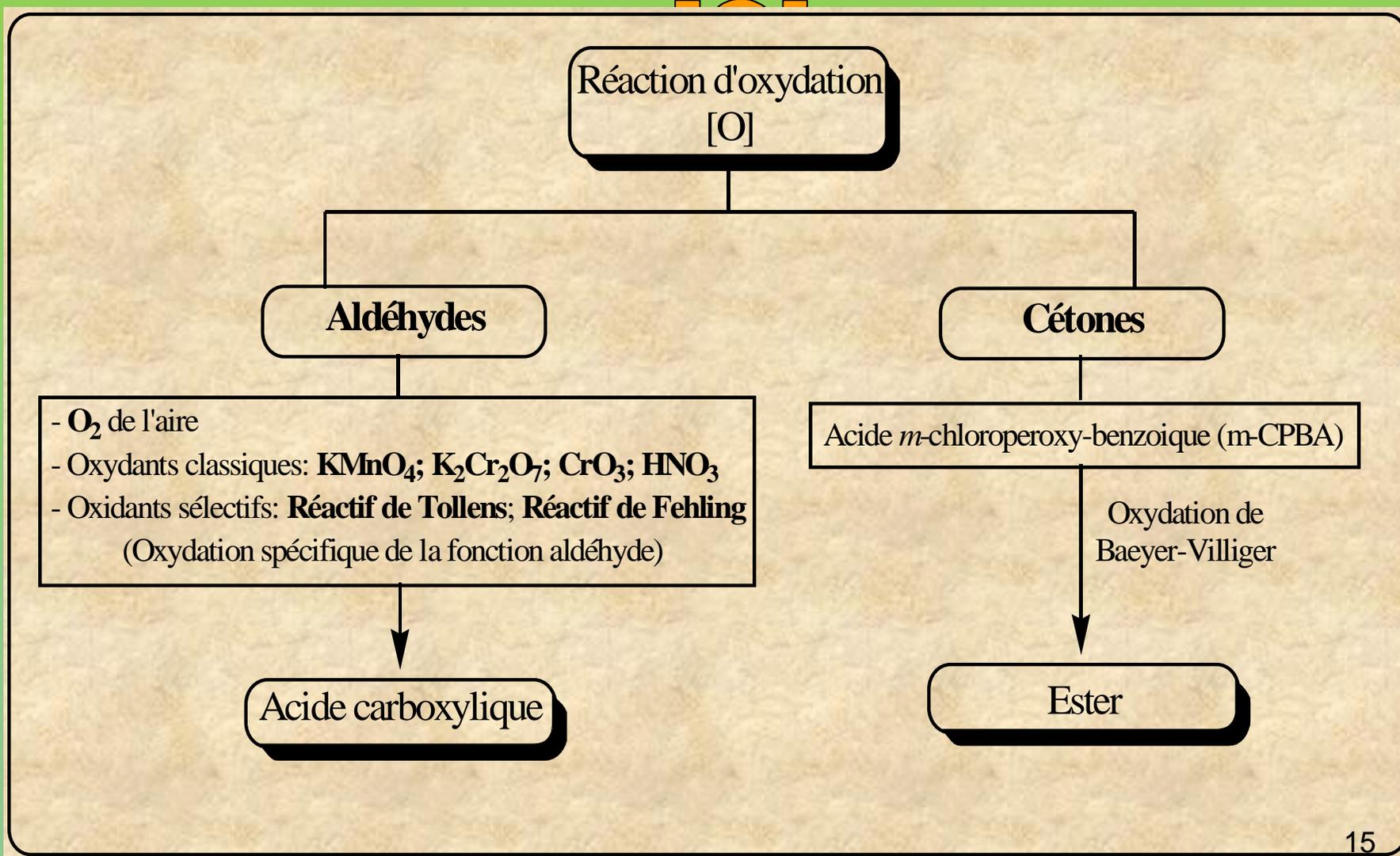
# Réactions des composés



# Réactions d'addition nucléophile (AN)

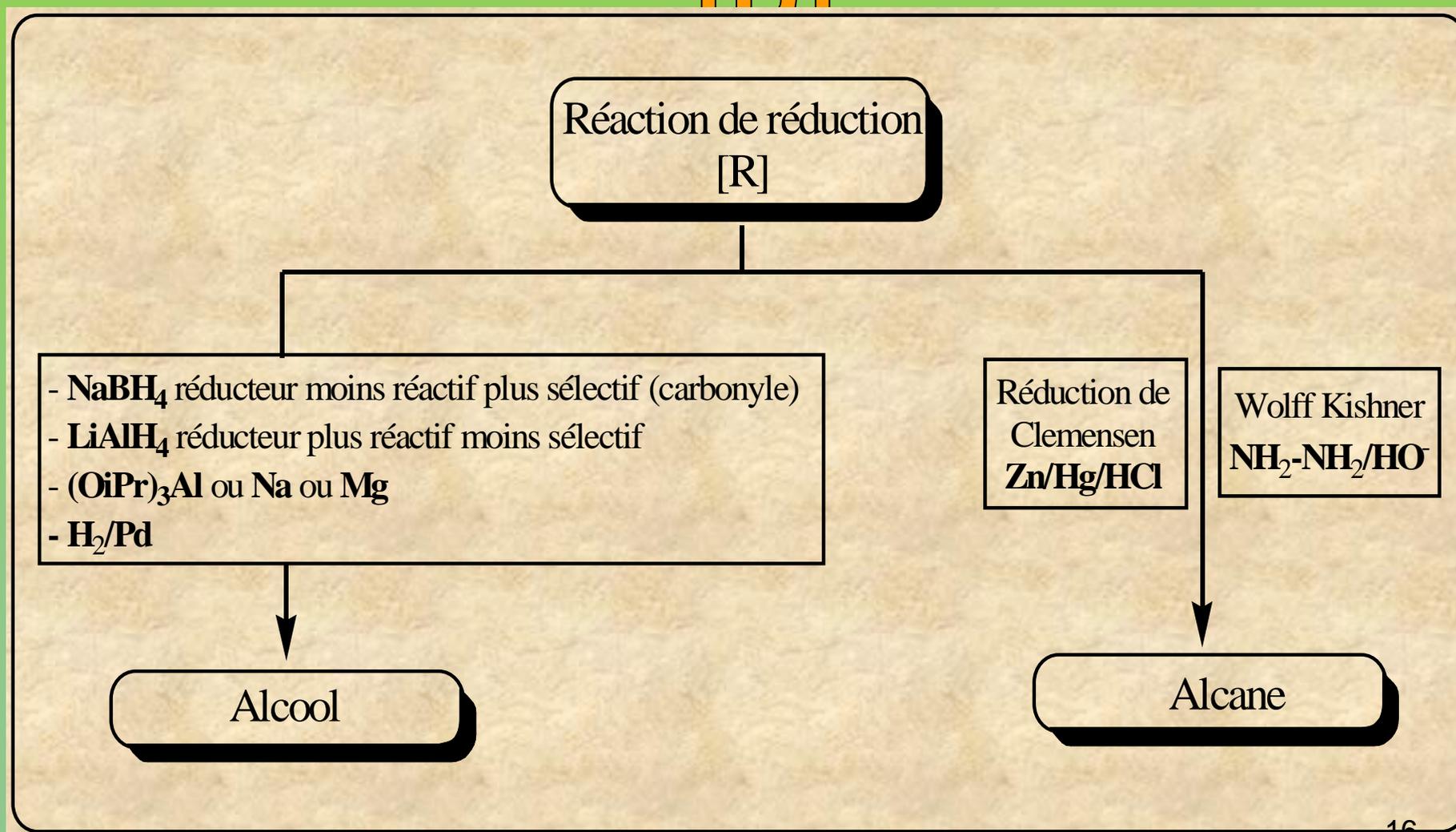


# Réactions d'oxydation

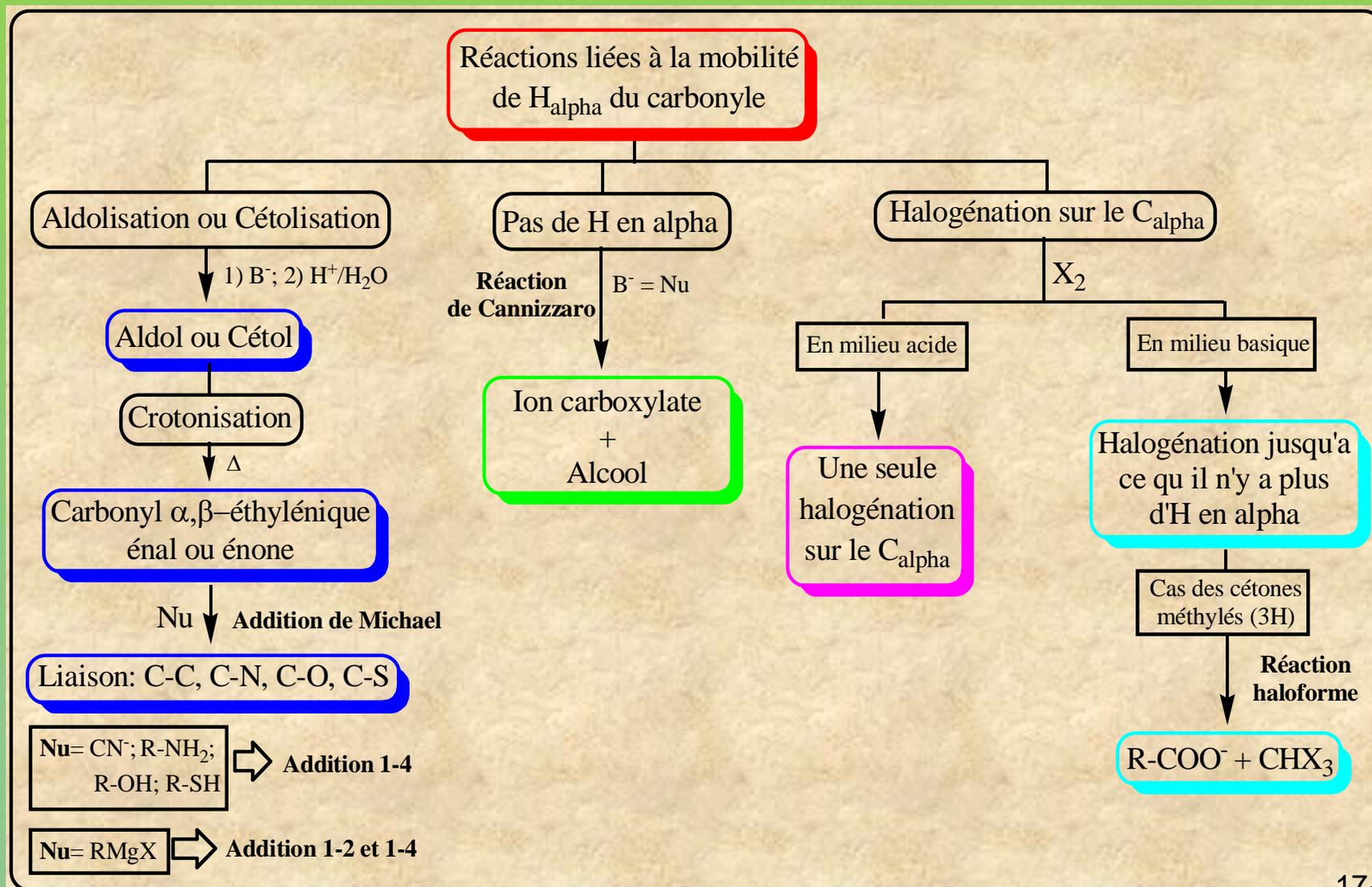


# Réactions de réduction

[R]

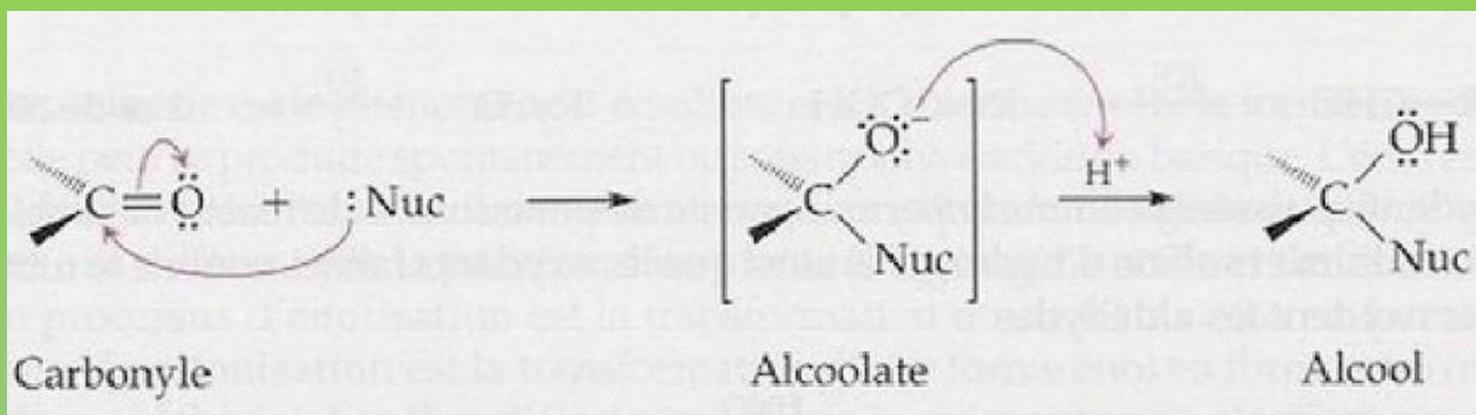


# Réactions liées à la mobilité des hydrogènes en $\alpha$ du carbonyle

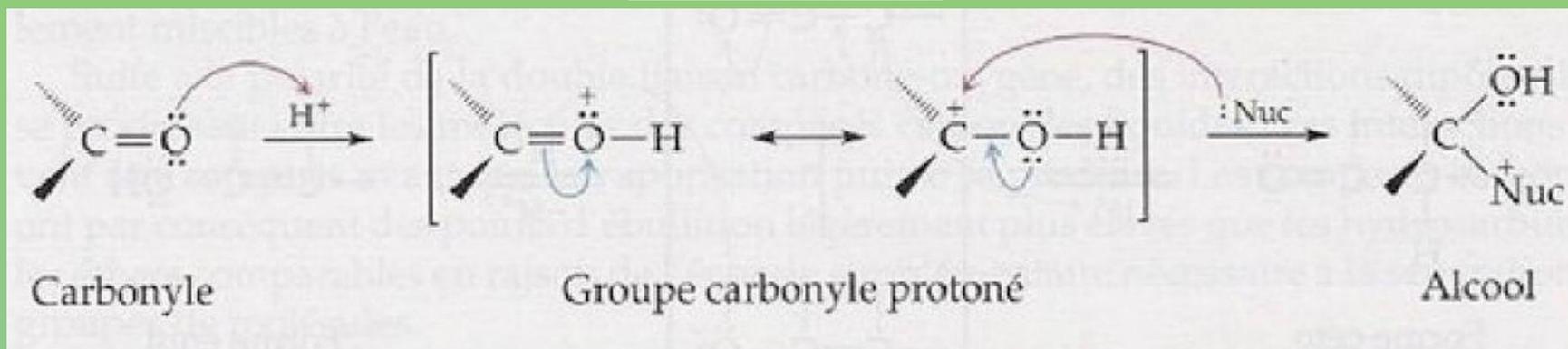


# Mécanismes

## Addition nucléophile

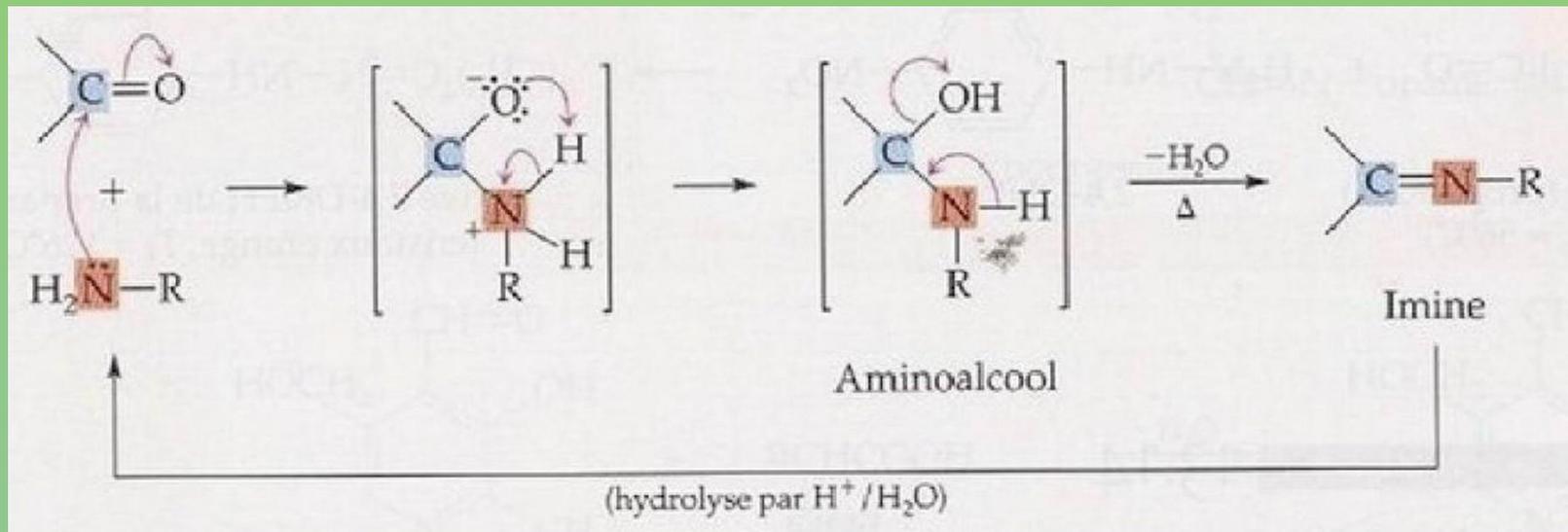
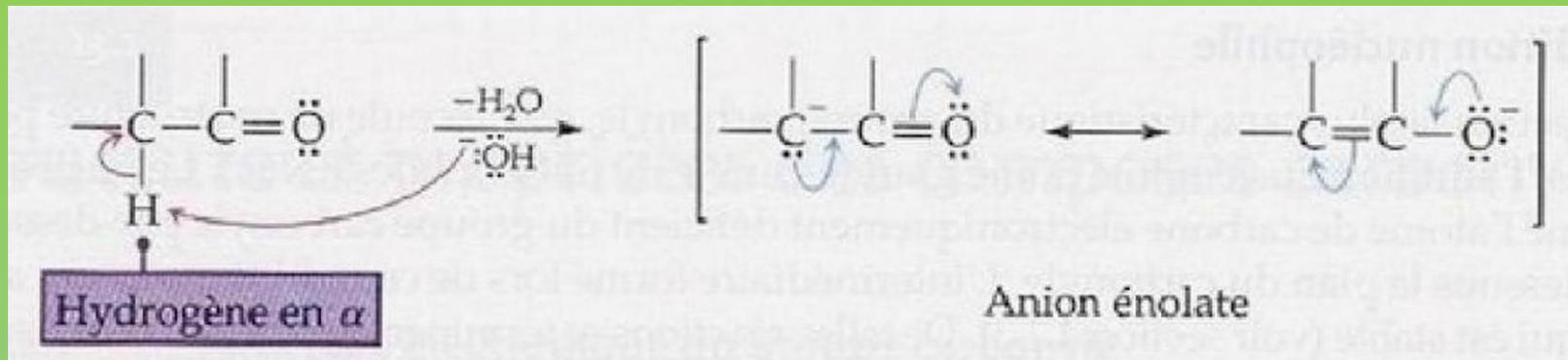


## Protonation

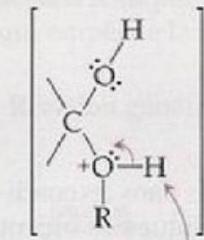
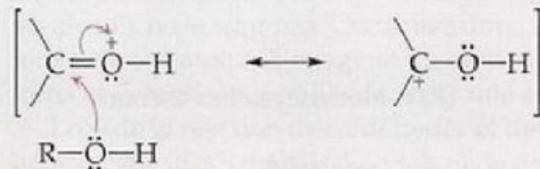
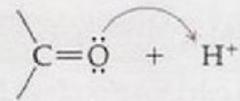


# Mécanismes

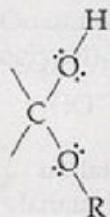
## Acidité des atomes d'hydrogène en $\alpha$



# Mécanismes



Ion oxonium



Hémiacétal

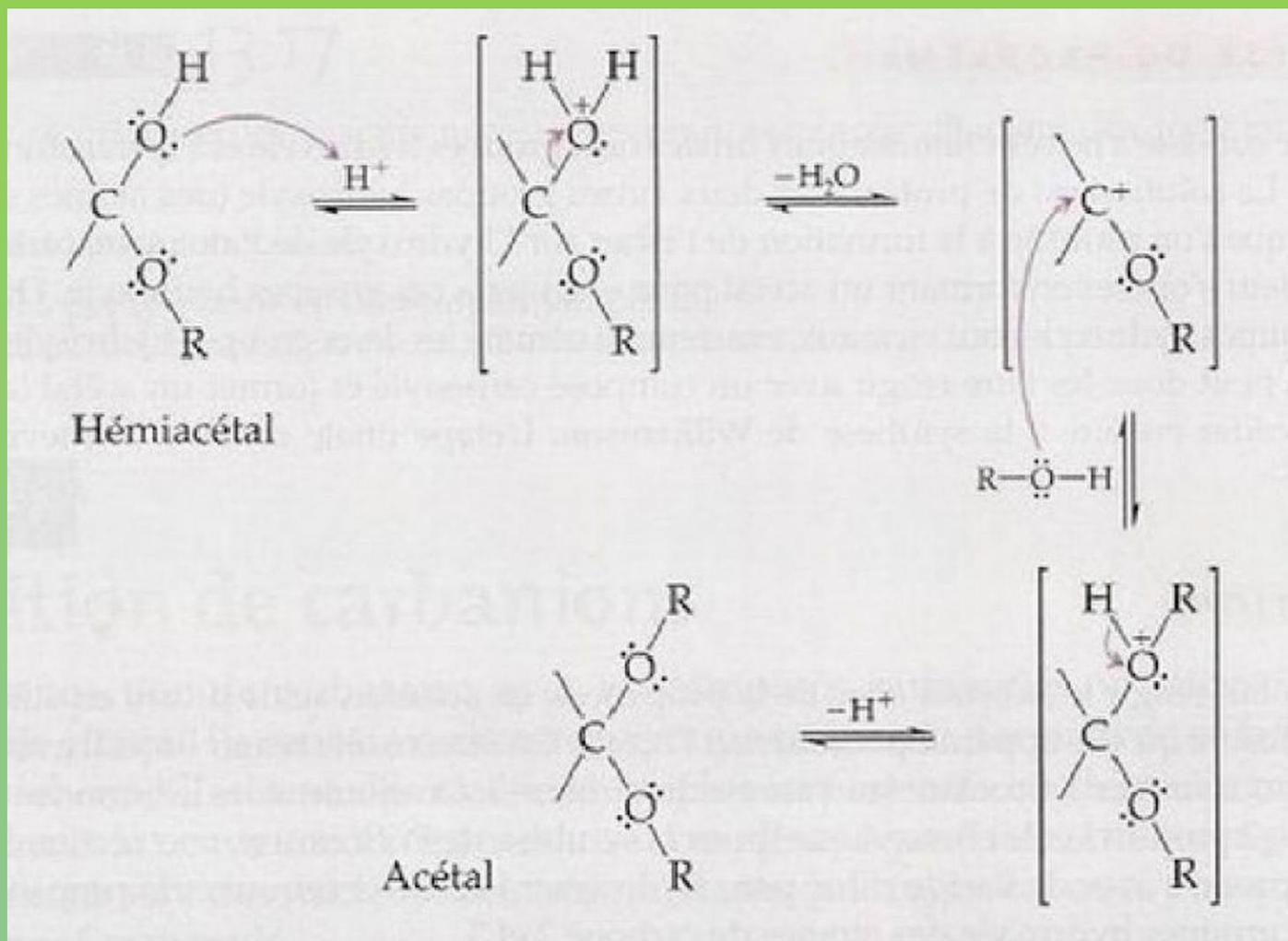
Le groupe carbonyle est protoné : un cation stabilisé par résonance se forme. Le cation possède une charge positive sur l'atome de carbone, beaucoup plus importante que dans un groupe carbonyle non protoné. Ceci rend cet atome plus susceptible d'être attaqué par des nucléophiles, en particulier par les nucléophiles faibles, comme les alcools.

L'alcool nucléophile attaque le carbone déficient en électrons et les électrons  $\pi$  refluent vers l'atome d'oxygène. L'atome d'oxygène de l'alcool apporte un doublet d'électrons dans la formation de la liaison ; il acquiert ainsi une charge positive, et un ion oxonium est créé.

Le proton est éliminé de l'atome d'oxygène trivalent ; les électrons partagés retournent à l'atome d'oxygène et neutralisent la charge positive. Tout nucléophile présent dans la solution (un groupe carbonyle, l'alcool, etc.) éliminera le proton par simple réaction acido-basique.

Mécanisme de formation d'un hémiacétal.

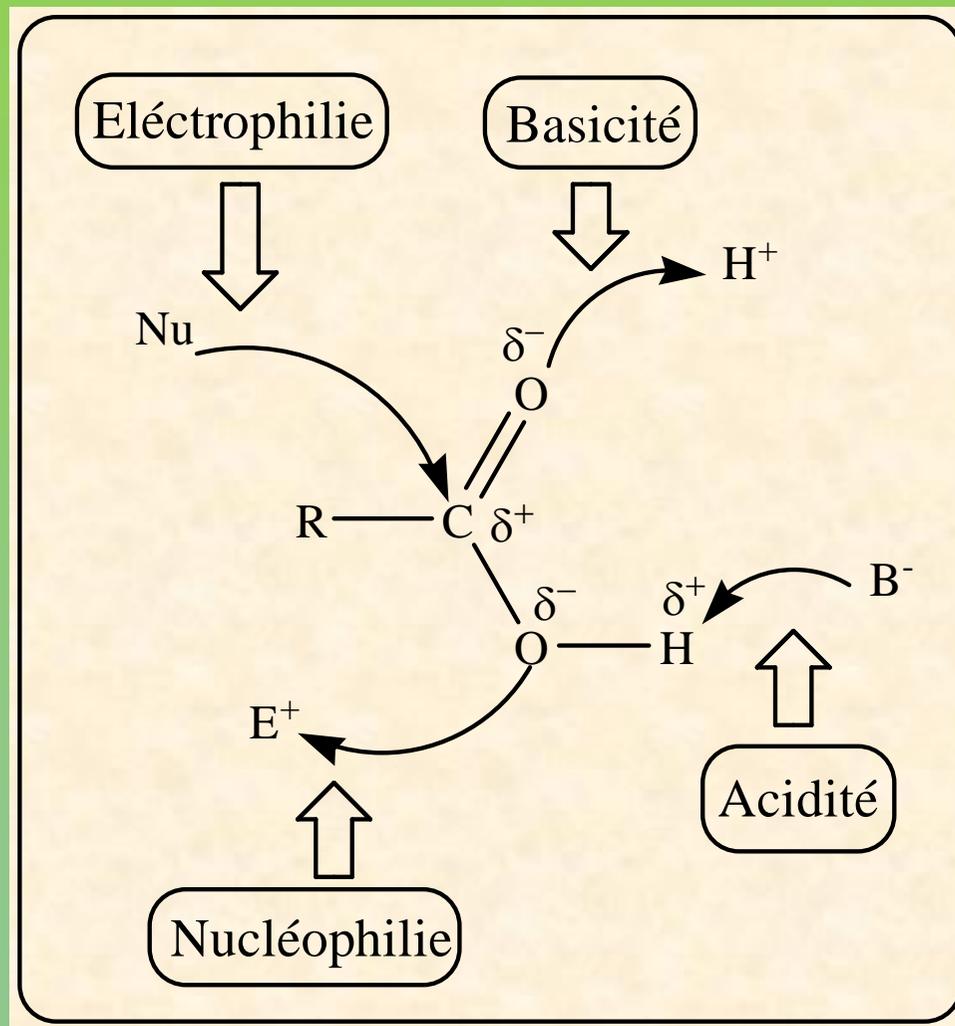
# Mécanismes



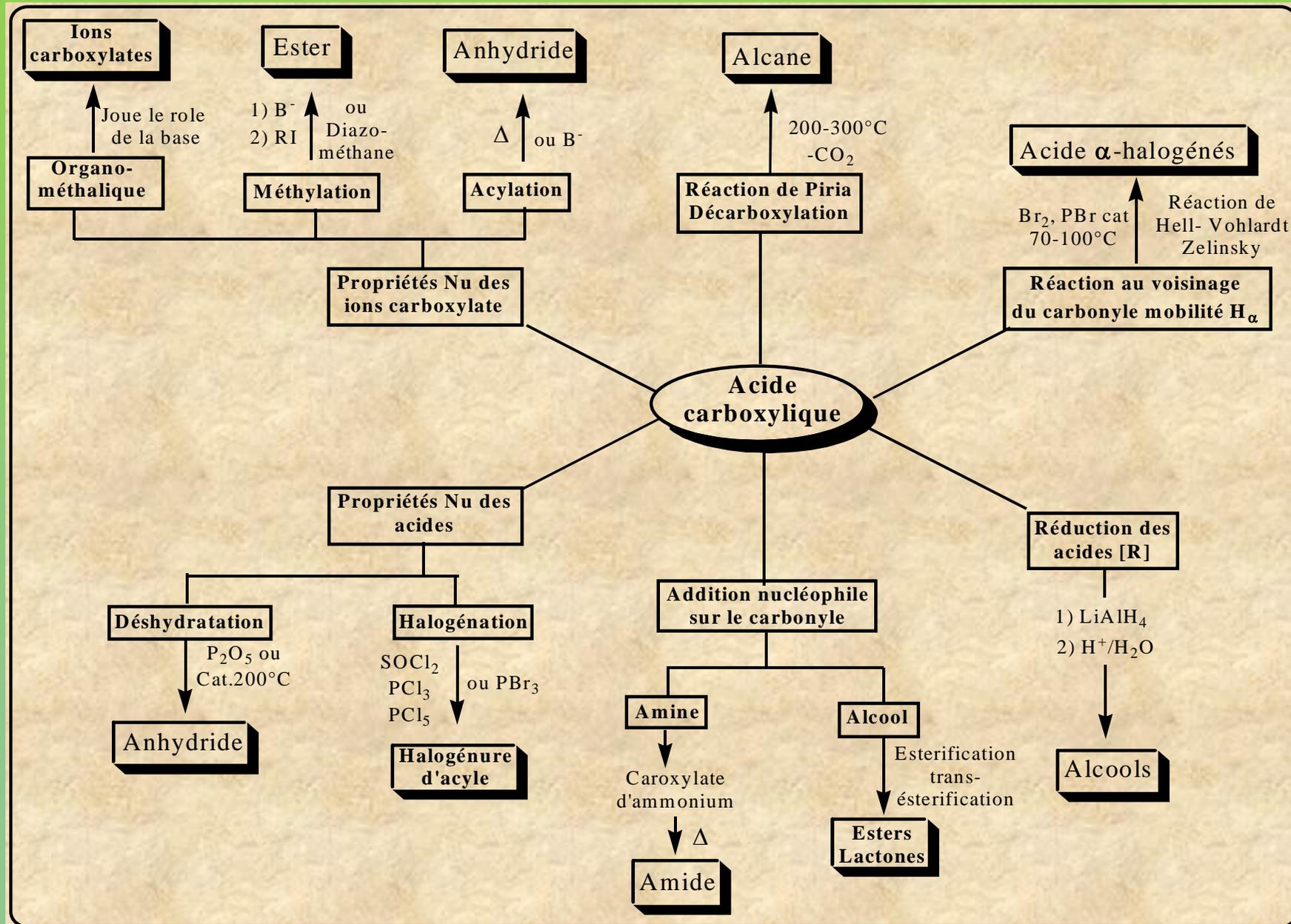
Mécanisme de formation  
d'un acétal.

# Les acides carboxyliques

# Structure et réactivité



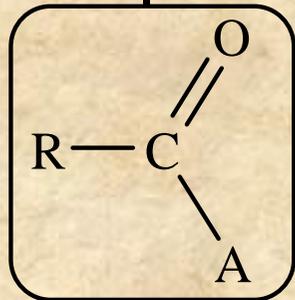
# Réactions des acides



# Les dérivés d'acides

# Les dérivés d'acides

## Dérivés d'acides



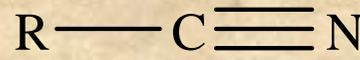
A = O<sup>-</sup> : Ion carboxylate

A = OR : Ester

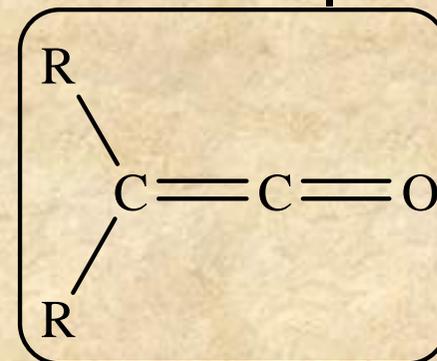
A = OCOR : Anhydride d'acide

A = X : Halogénure d'acide

A = NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> : Amide I; II; III

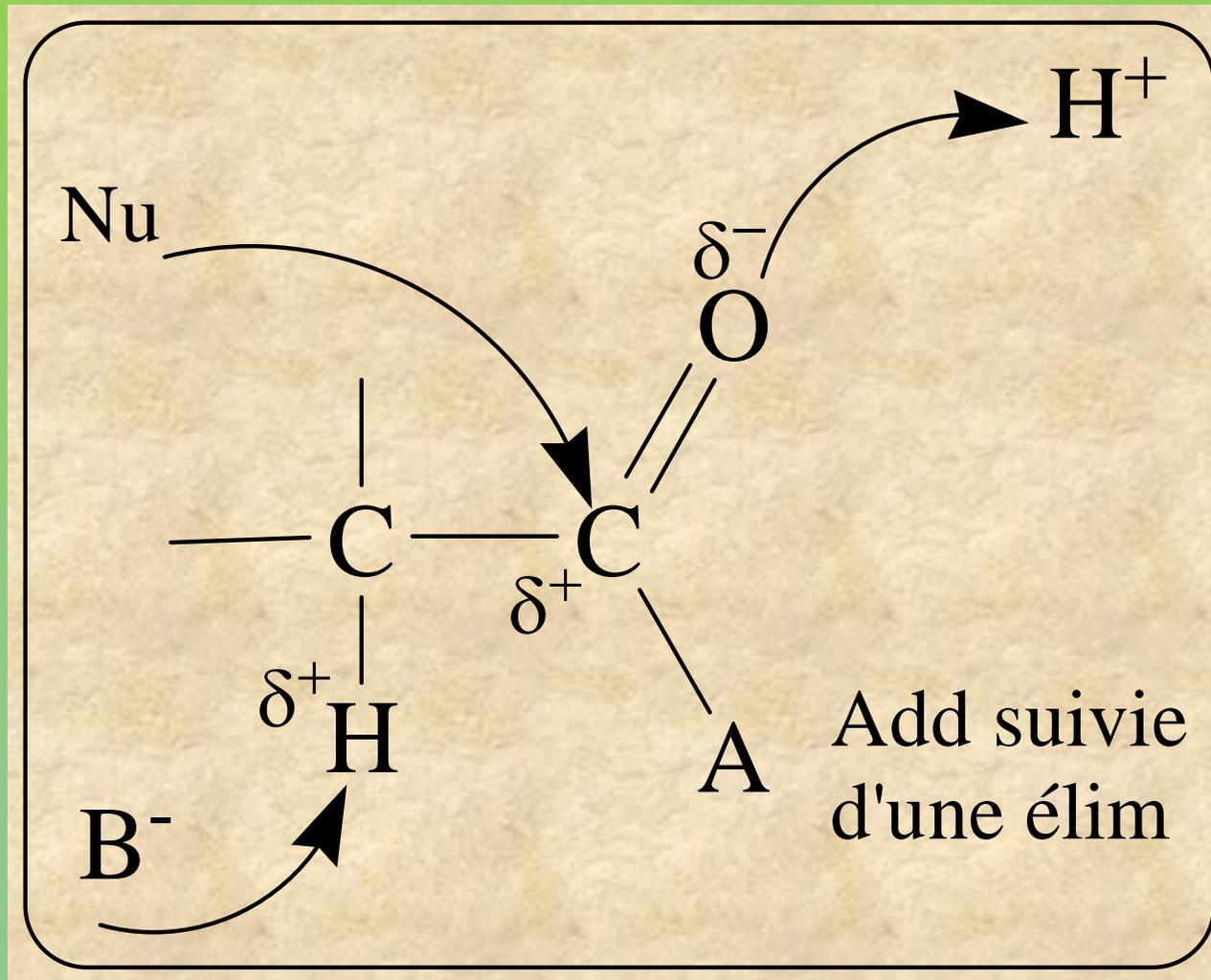


Nitrile

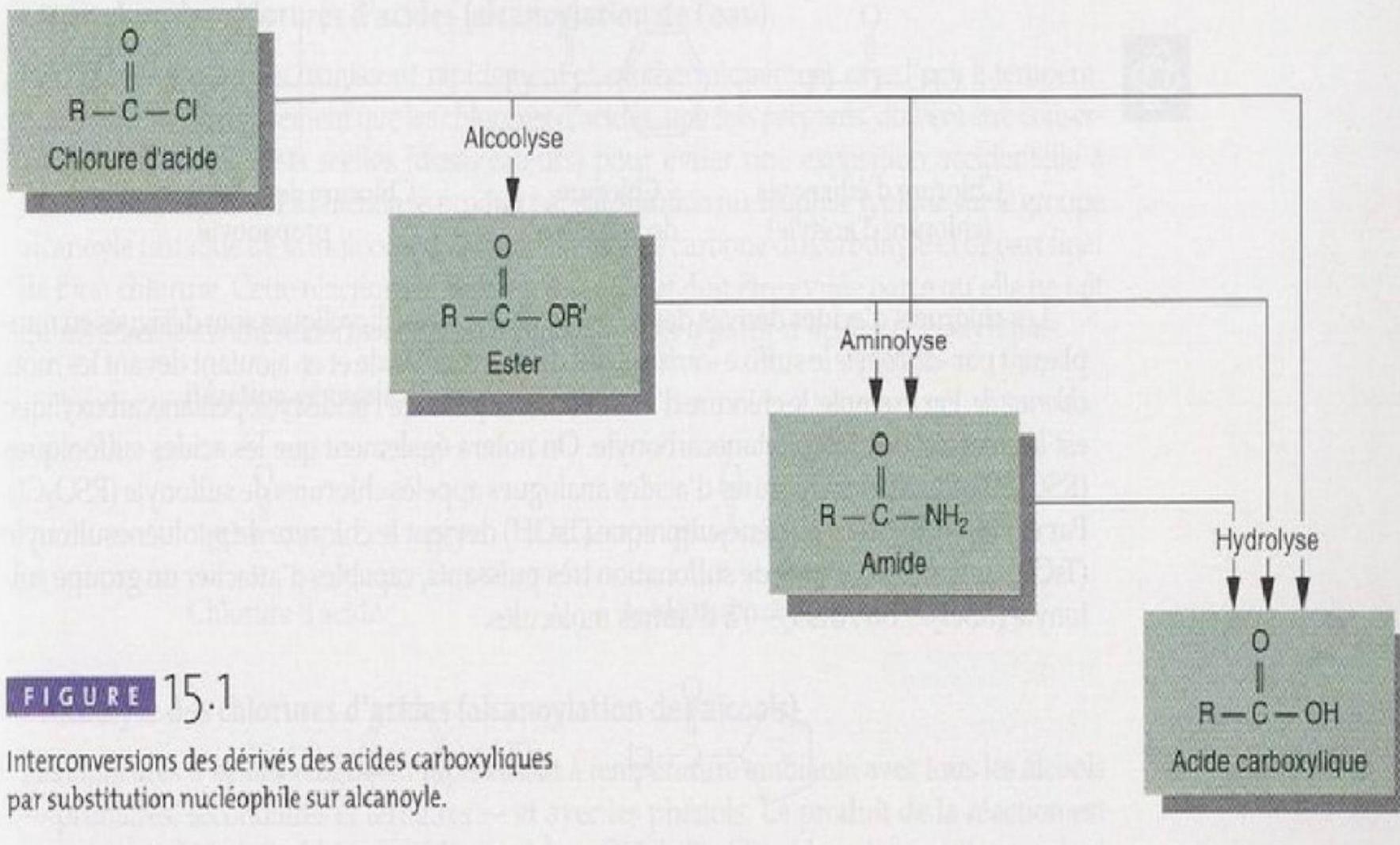


Cétène

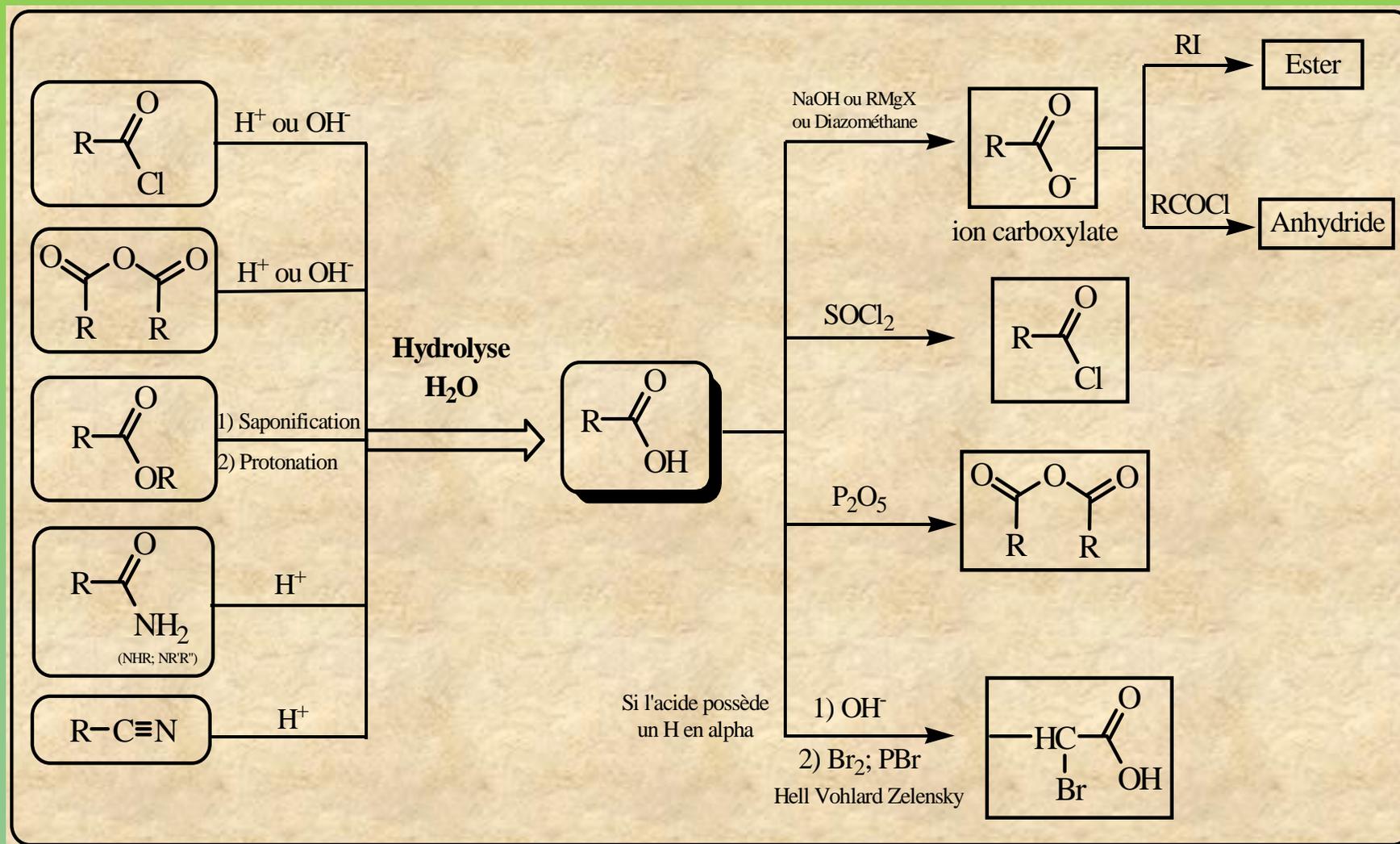
# Structure et réactivité



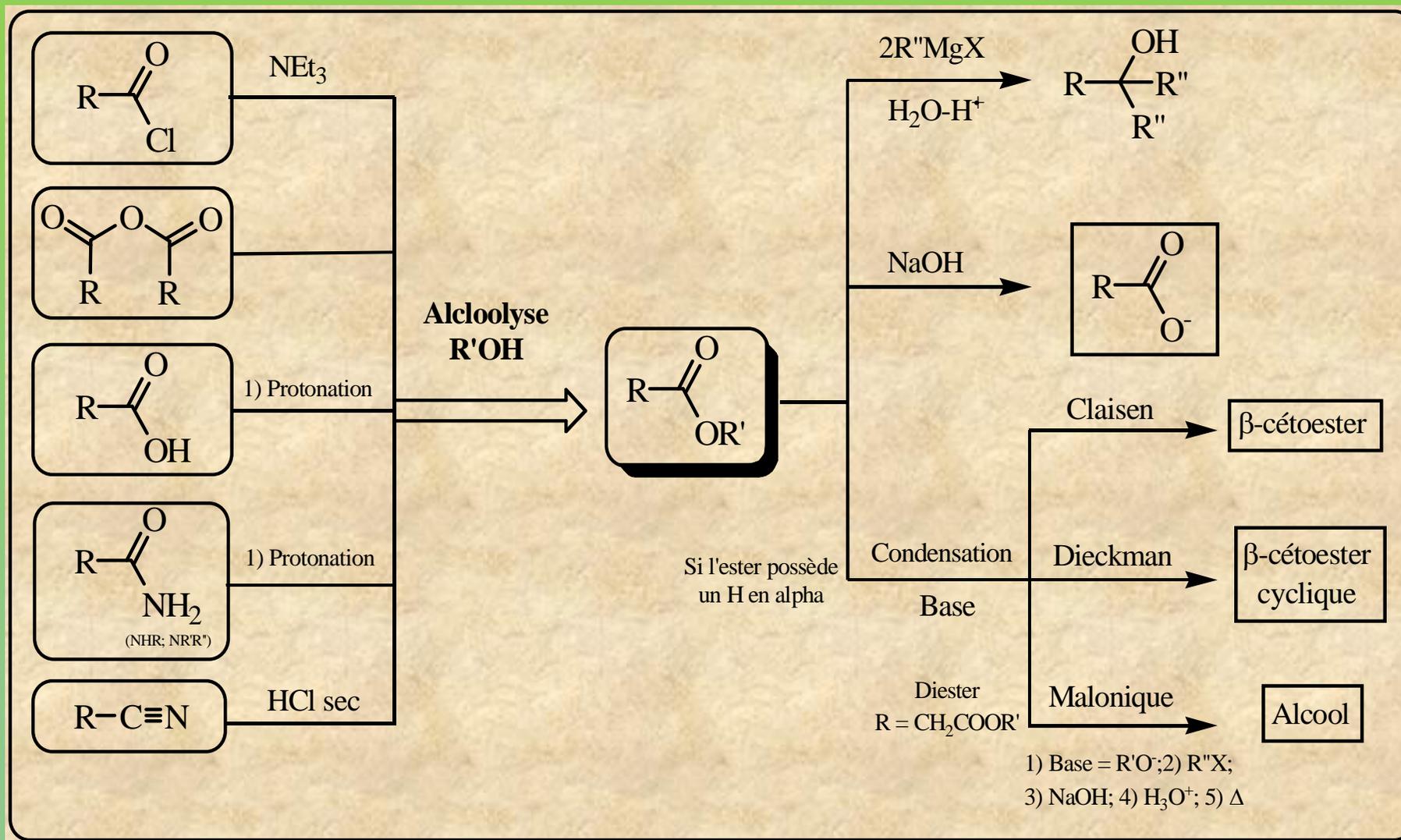
# Réactions des dérivés d'acides



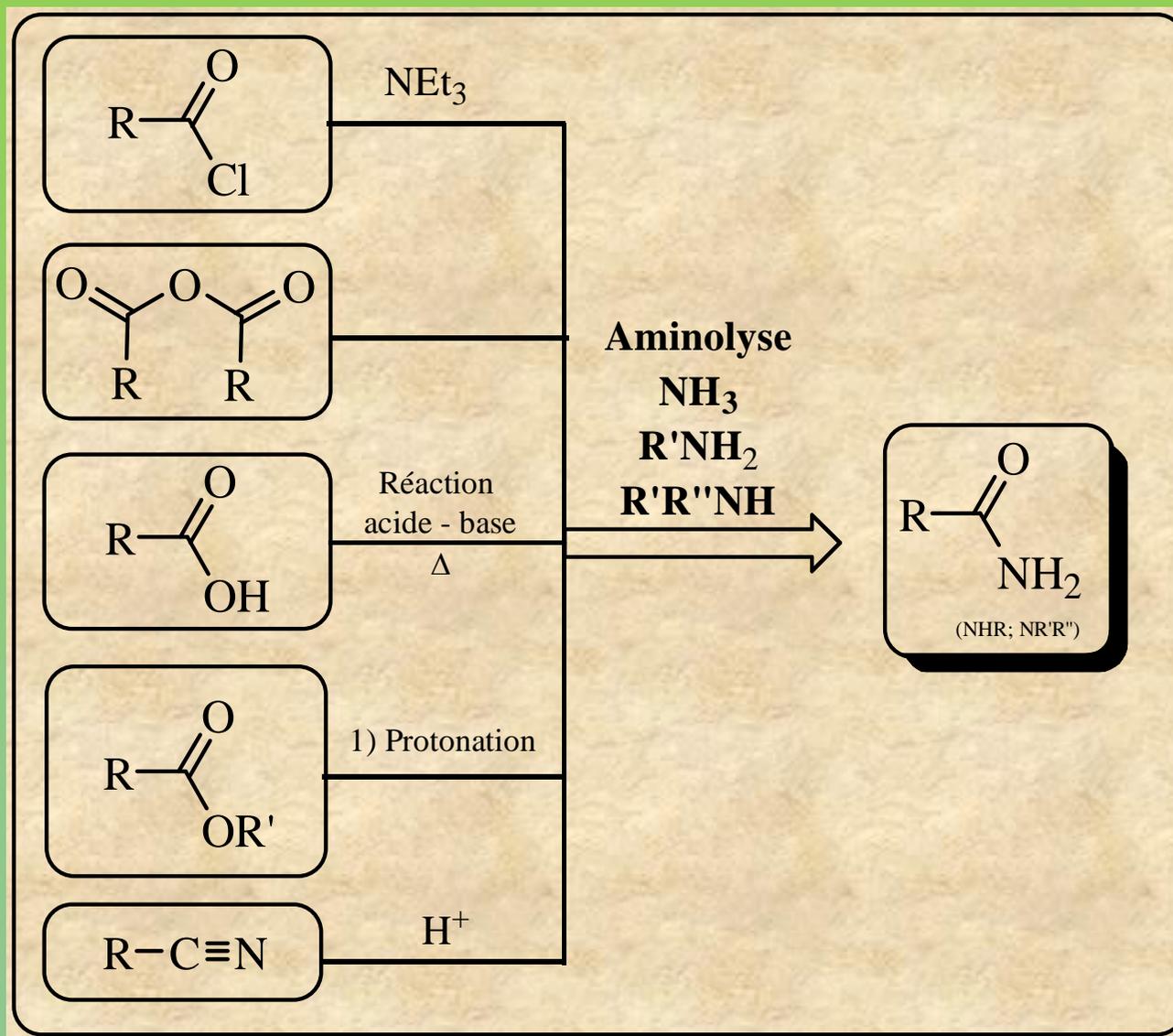
# Réactions des dérivés d'acides



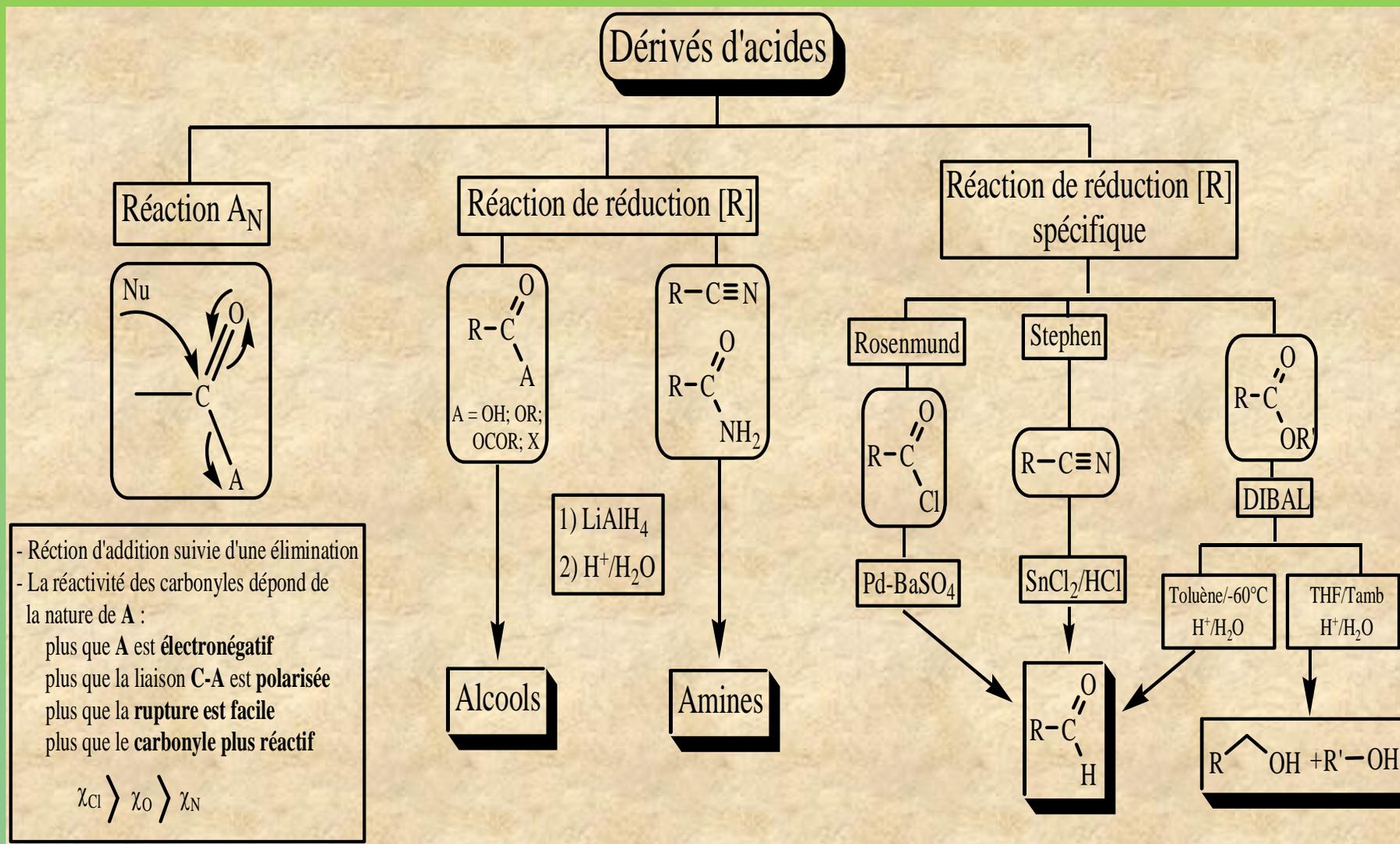
# Réactions des dérivés d'acides



# Réactions des dérivés d'acides



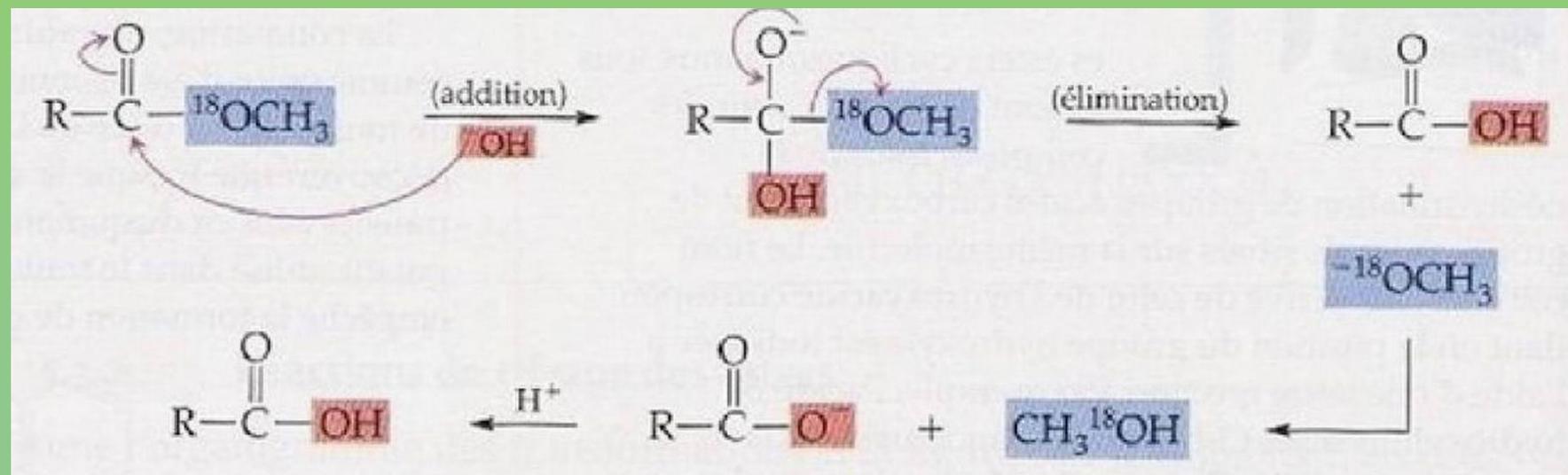
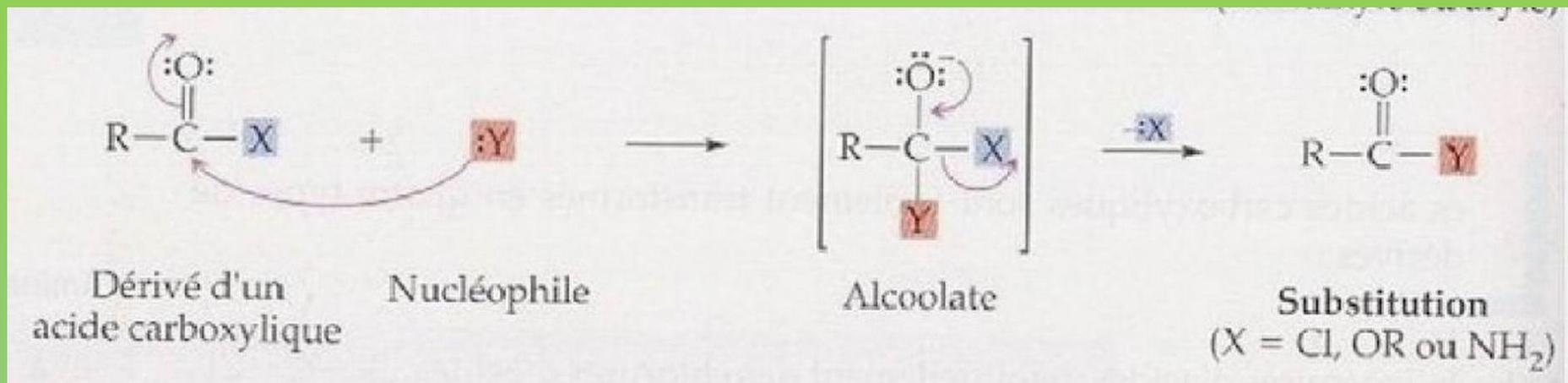
# Réactions des dérivés d'acides

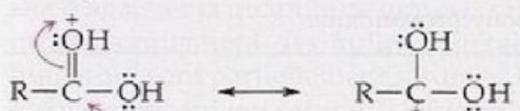
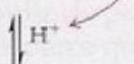
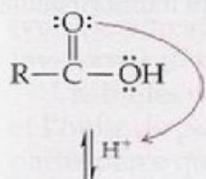


- Réaction d'addition suivie d'une élimination  
 - La réactivité des carbonyles dépend de la nature de A :  
 plus que A est **électronégatif**  
 plus que la liaison C-A est **polarisée**  
 plus que la **rupture est facile**  
 plus que le **carbonyle plus réactif**

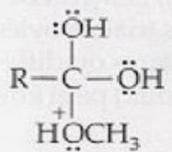
$\chi_{\text{Cl}} > \chi_{\text{O}} > \chi_{\text{N}}$

# Mécanismes

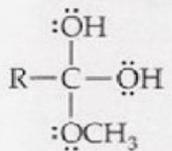




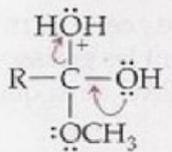
L'acide carboxylique est protoné et le cation, stabilisé par résonance, possède un carbone déficient en électrons.



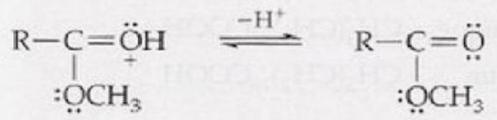
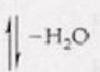
L'atome de carbone du carbonyle est attaqué par l'alcool nucléophile. C'est l'étape d'addition.



La perte d'un proton du cation oxonium produit un intermédiaire tétraédrique.



Un des groupes hydroxyle est protoné et un cation oxonium est formé.

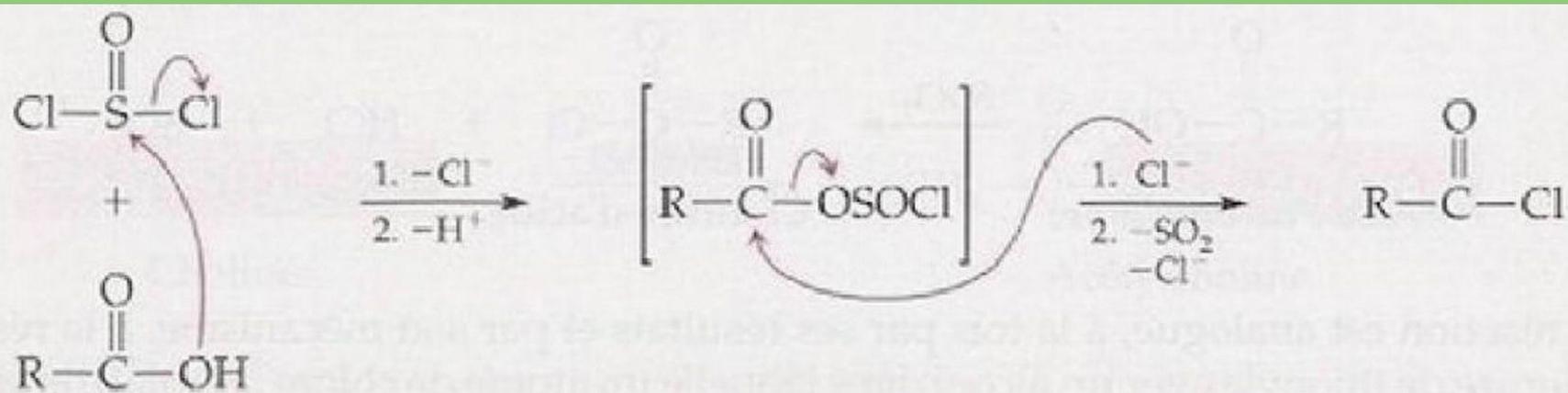
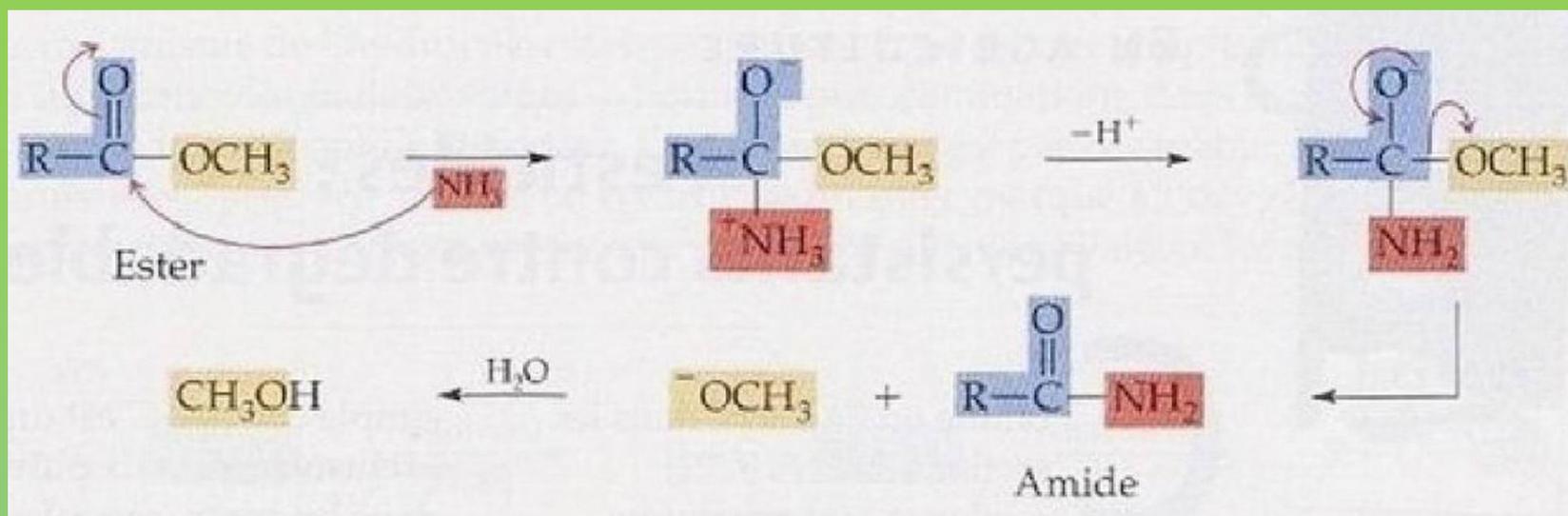


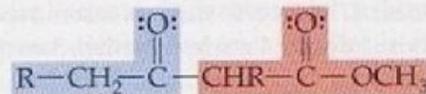
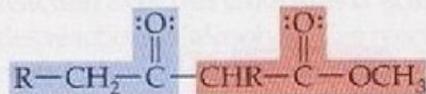
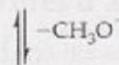
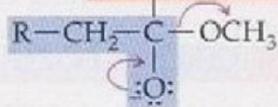
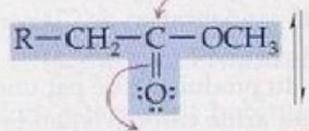
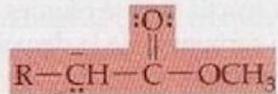
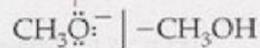
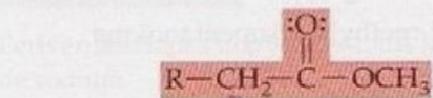
Le cation oxonium perd une molécule d'eau. C'est l'étape d'élimination.

Une déprotonation finale donne l'ester.

## Mécanisme de l'estérification de Fischer.

# Mécanismes





L'anion méthanolate, agissant comme une base, arrache un proton en alpha et il y a formation d'un anion énolate stabilisé.

L'anion énolate nucléophile attaque le groupe carbonyle d'une deuxième molécule d'ester.

L'adduit élimine un anion méthanolate, le groupe partant, et un 3-oxoester se forme.

Le 3-oxoester cède un proton à l'anion méthanolate. L'anion résultant est un anion énolate « double », stabilisé par délocalisation au travers des deux groupes carbonyle adjacents.

L'acidification régénère le 3-oxoester à partir de l'anion énolate « double ».

## Mécanisme de la condensation de Claisen.