

CHIMIE ORGANIQUE

Intitulé du cours :

Etude des Groupements Fonctionnels :

Les groupements fonctionnels étudiés sont :

Chapitre 1 : Les amines

Chapitres 2 et 3 : Les composés carbonylés :

Chapitre 2 : Aldéhydes et les cétones

Chapitre 3 : A- Les acides carboxyliques

et leurs dérivés qui sont :

B- Les esters

C- Les Chlorure d'acides

D- Les anhydrides d'acides

E- Les amides

f- Les nitriles

Le cours s'intéresse à l'étude des groupes fonctionnels.

Cette étude concerne :

Nomenclature.....	n° page
Caractéristiques.....	n° page
Méthodes de préparation.....	n° page
Réactivité.....	n° page

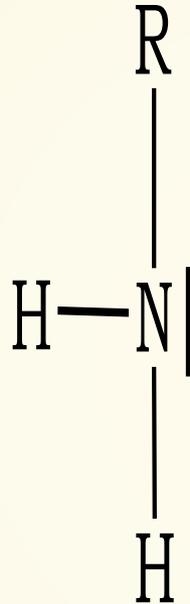
Les amines

Les amines aliphatiques.

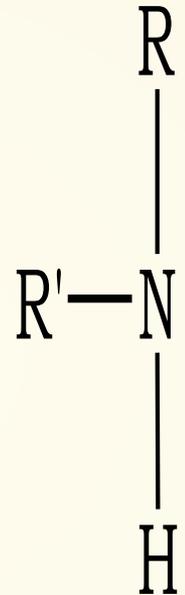
page 5



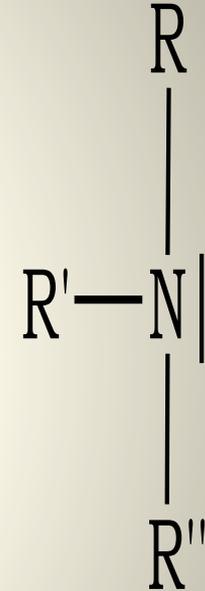
Ammoniac



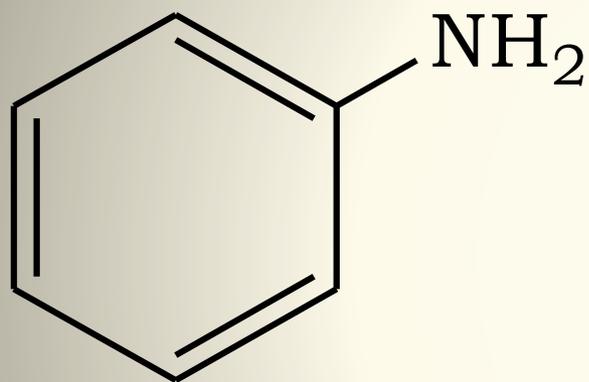
amines
primaires



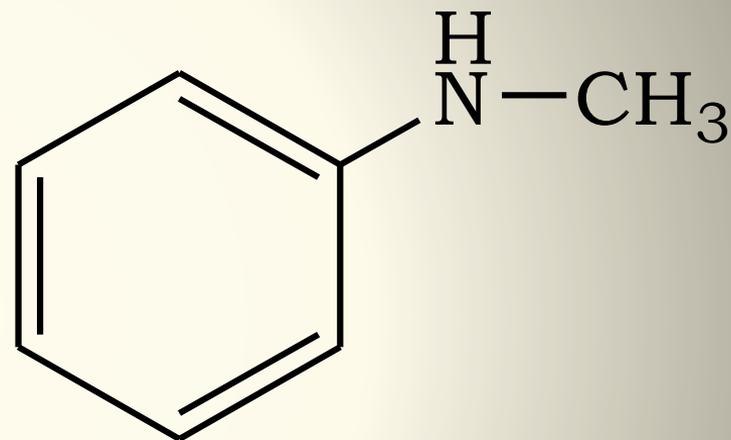
amines
secondaires



amines
tertiaires



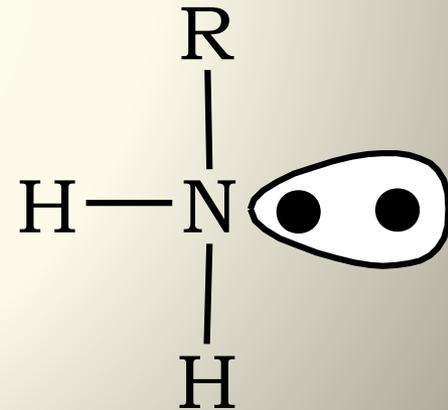
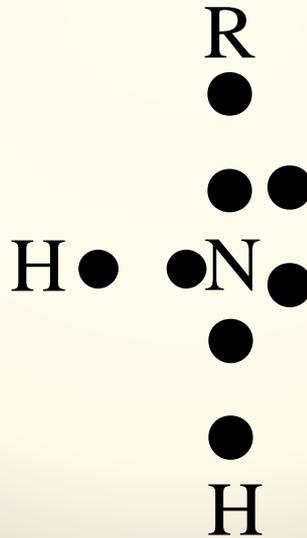
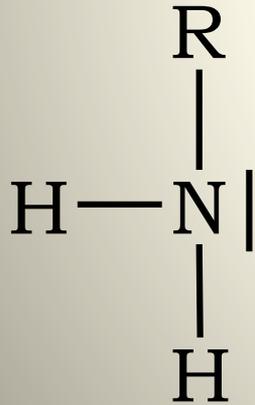
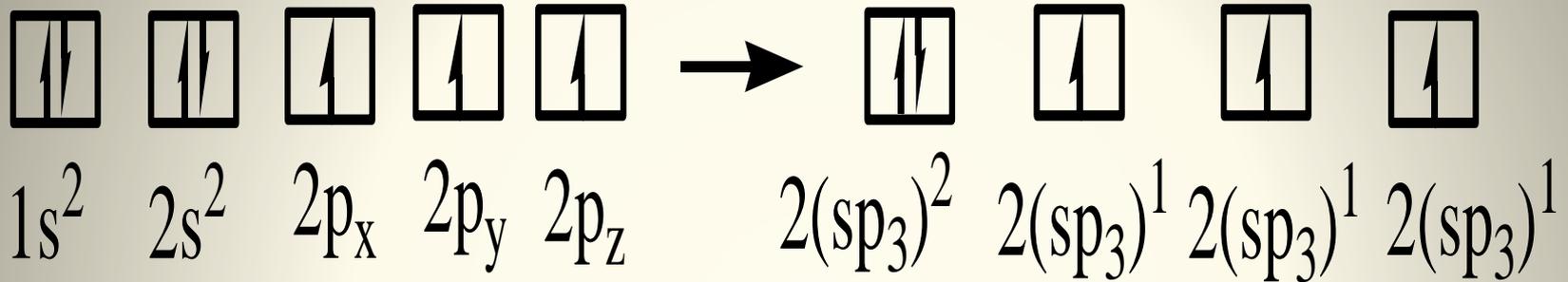
Aniline



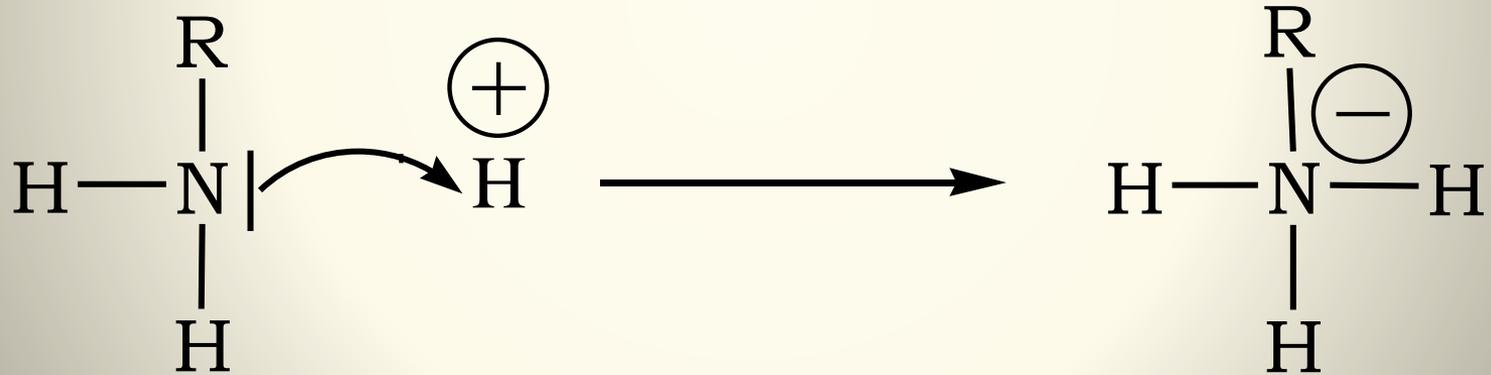
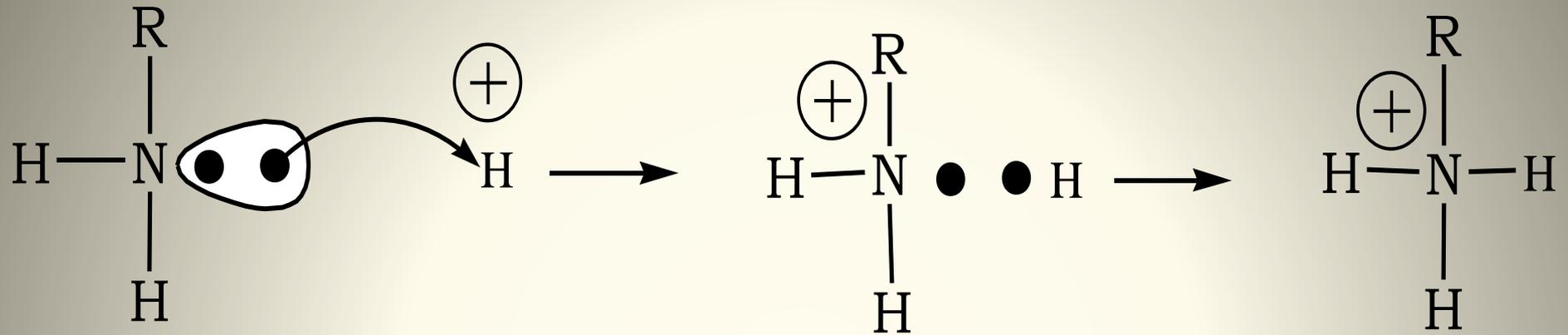
N-méthylaniline

Structure des amines :

Configuration électronique de l'azote :

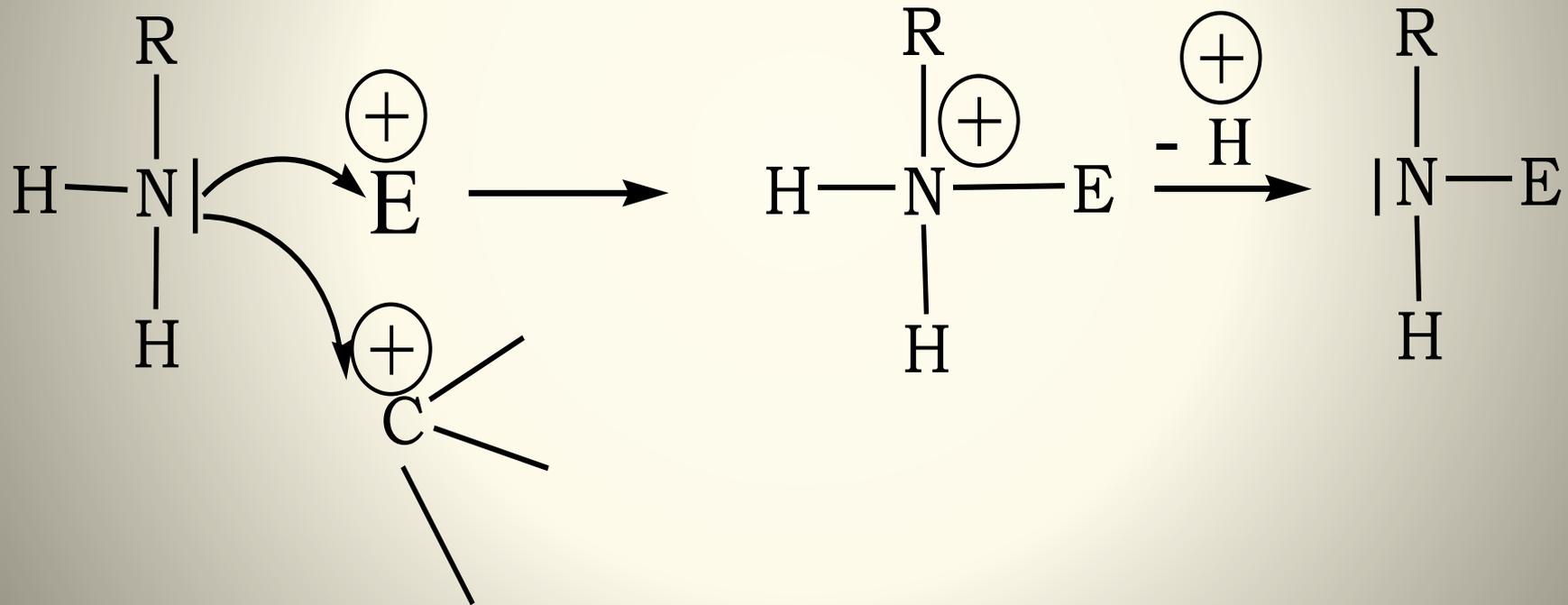


*** Des bases : elles captent un proton**



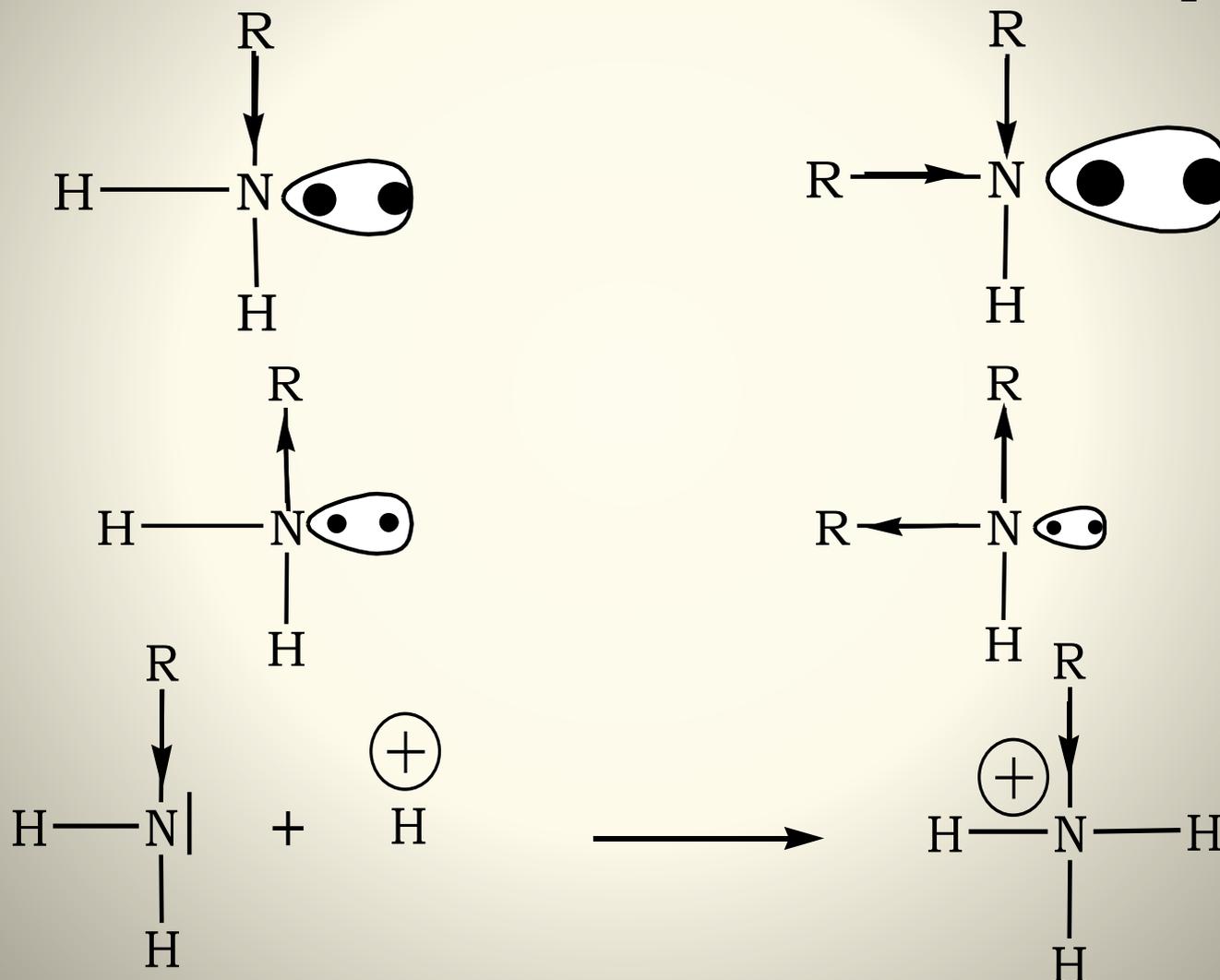
• **Des nucléophiles :**

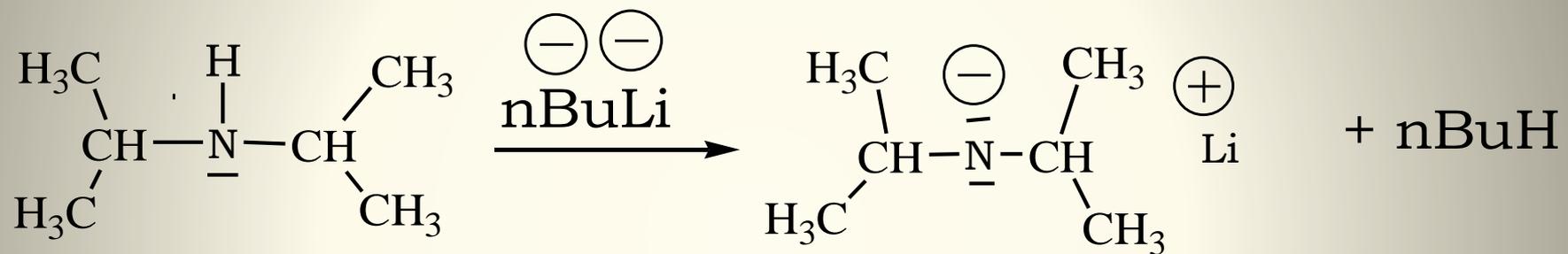
elles se lient à un atome électrophile



Effets des groupements R sur le doublet des électrons libre de l'azote :

page 9



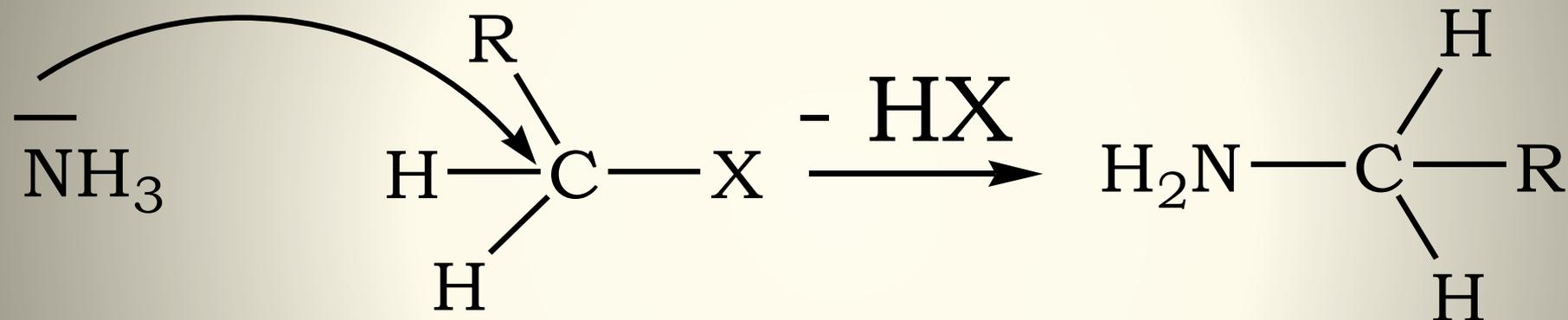


Synthèse des amines aliphatiques :

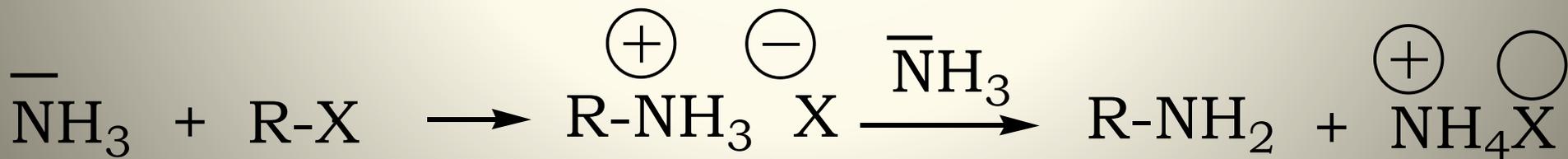
Préparation des amines primaires :

Alkylation de l'ammoniac

page : 10

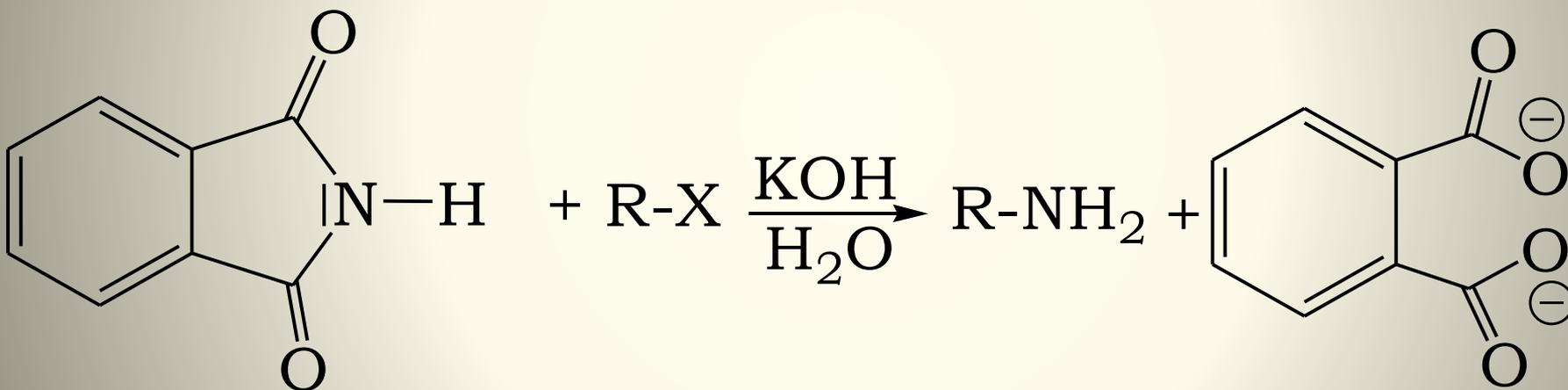


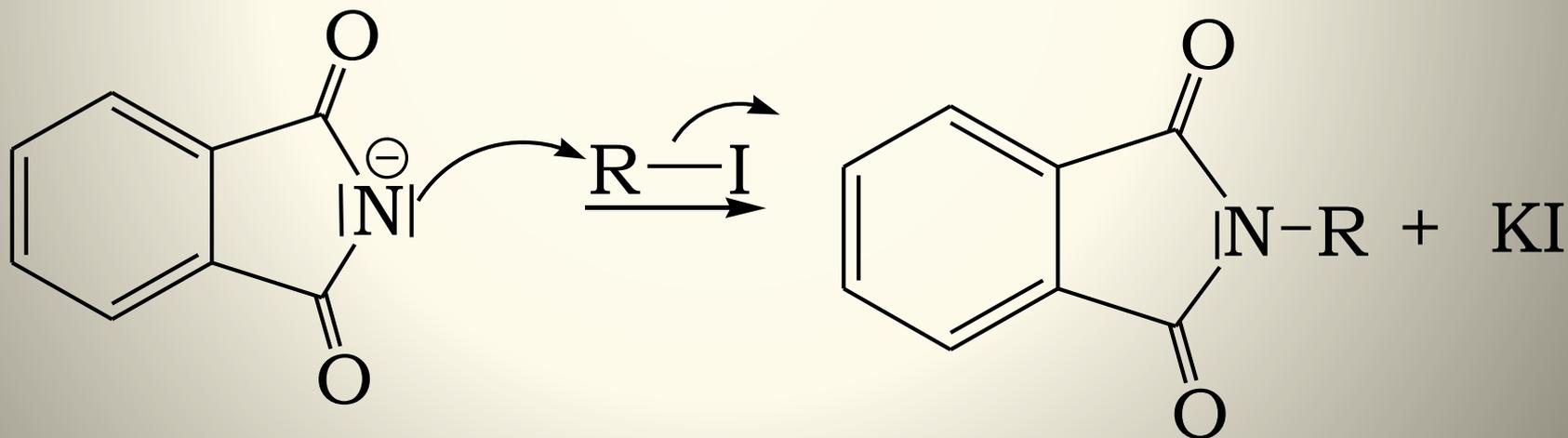
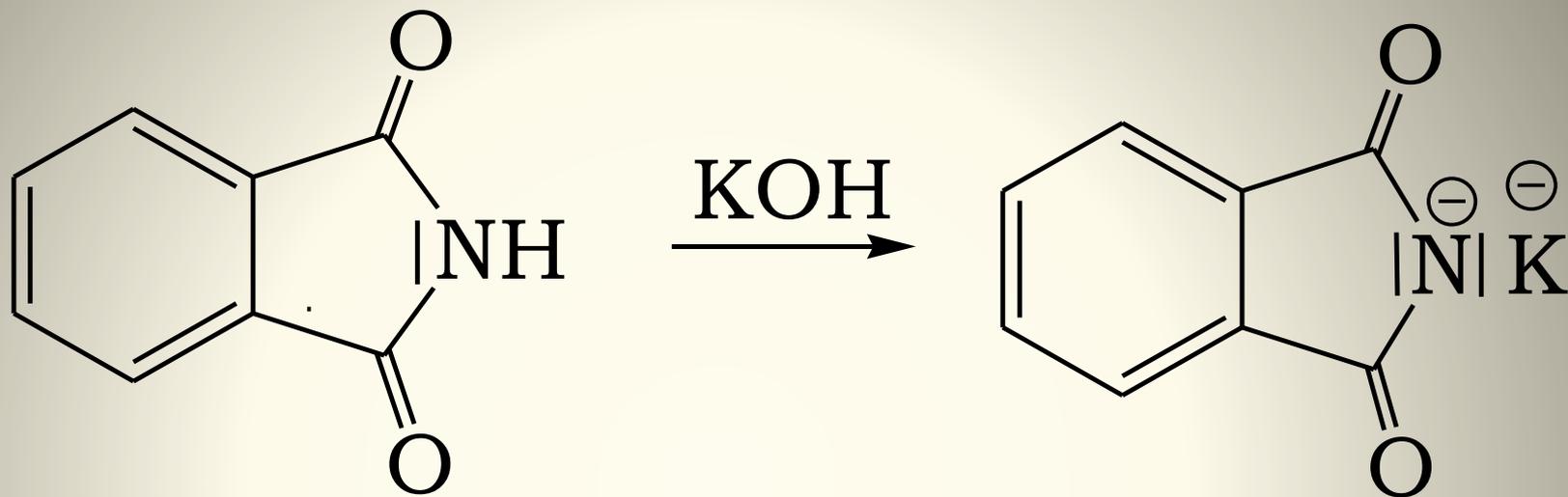
Mécanisme :

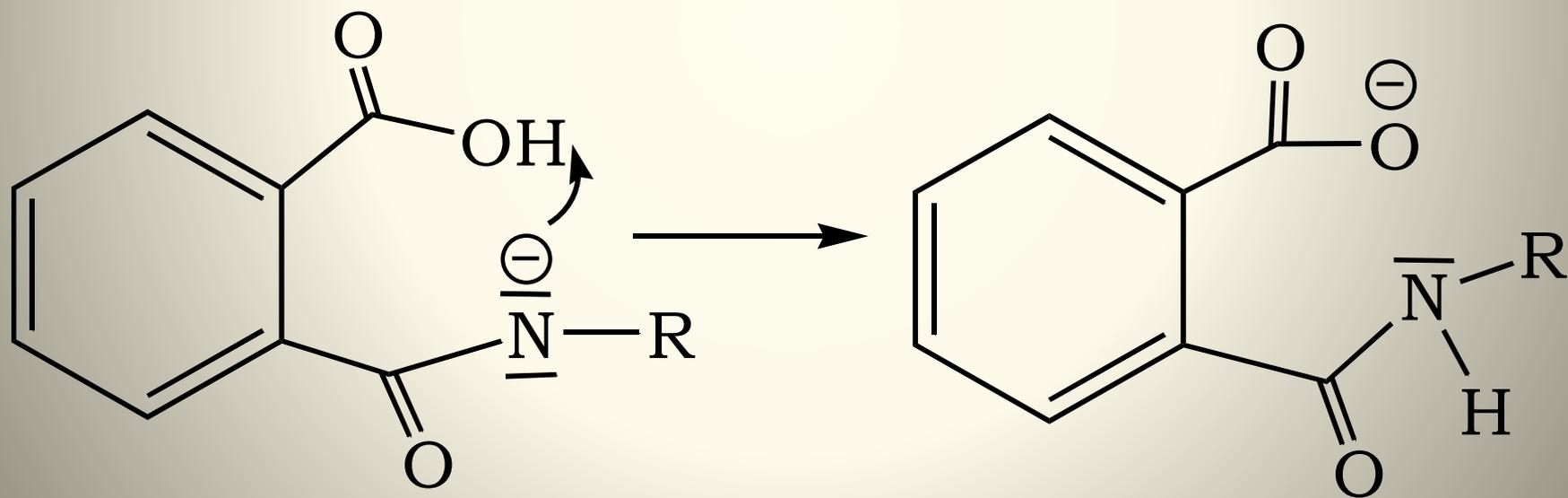
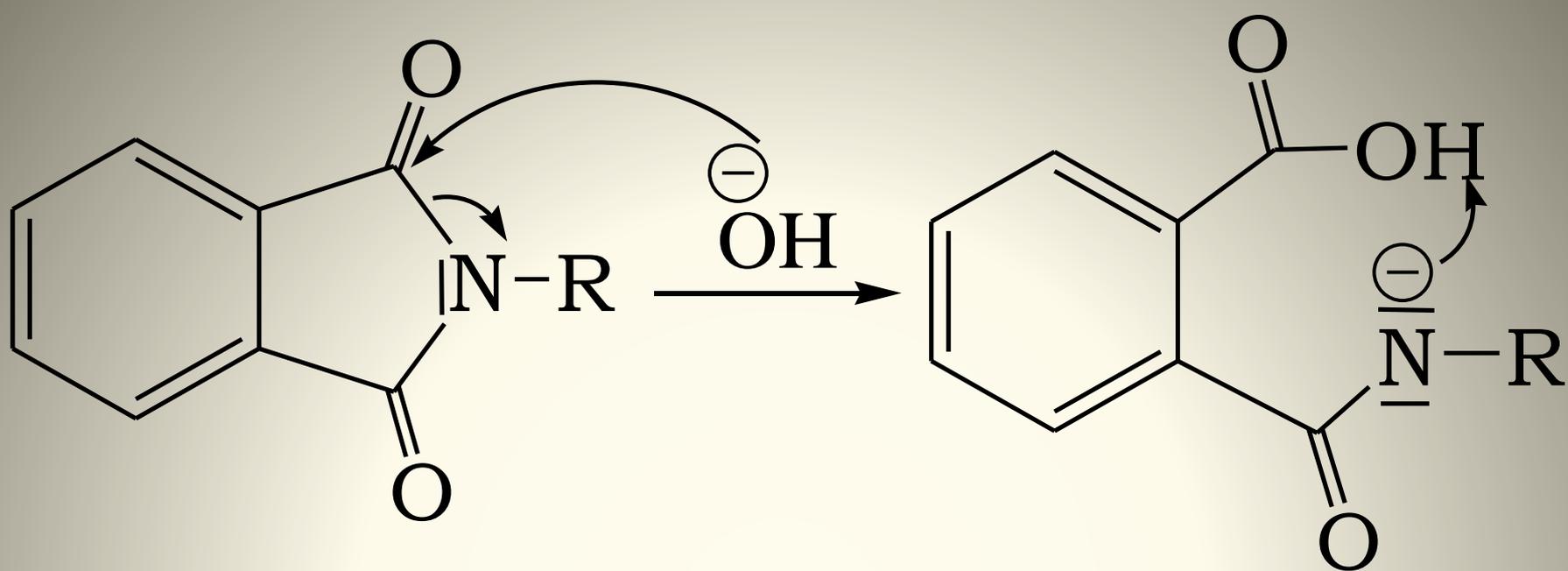


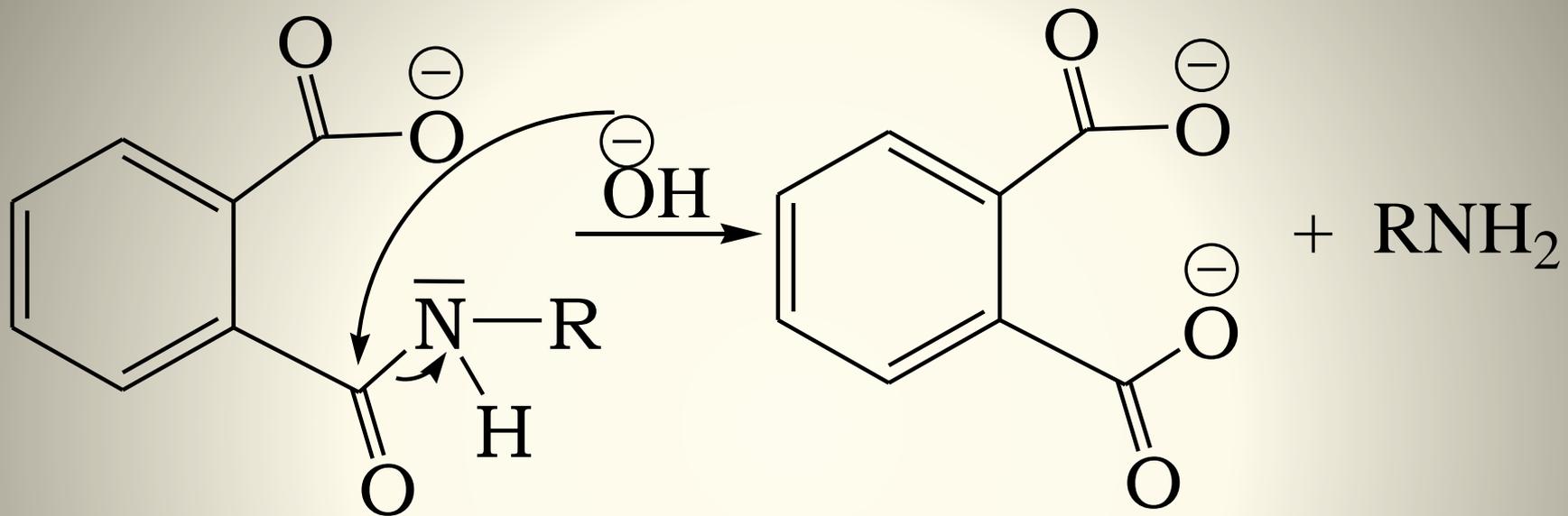


Réaction du phtalimide avec un halogénure d'alkyle en milieu basique :





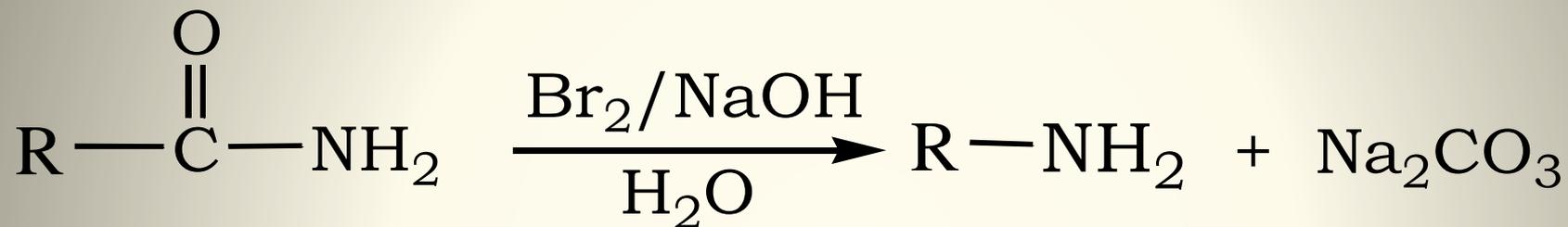




Transposition de Hofmann :

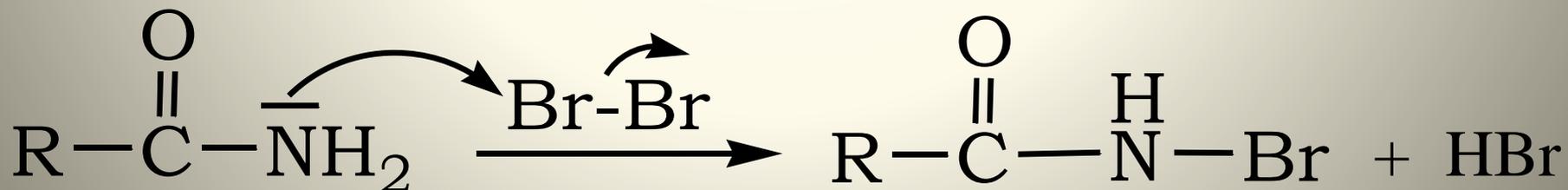
page :13

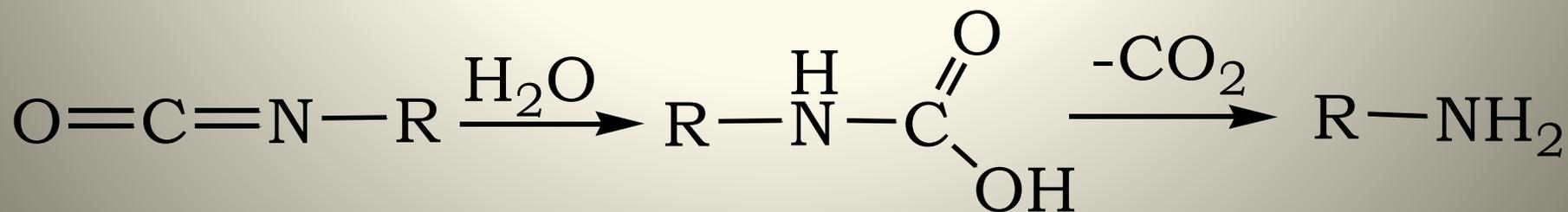
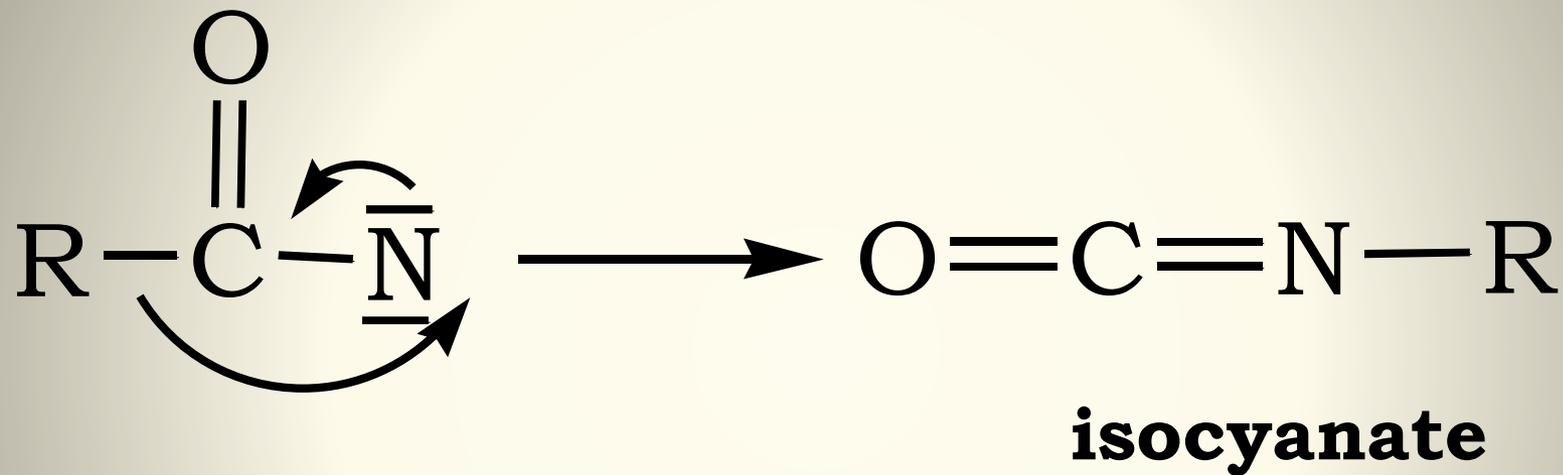
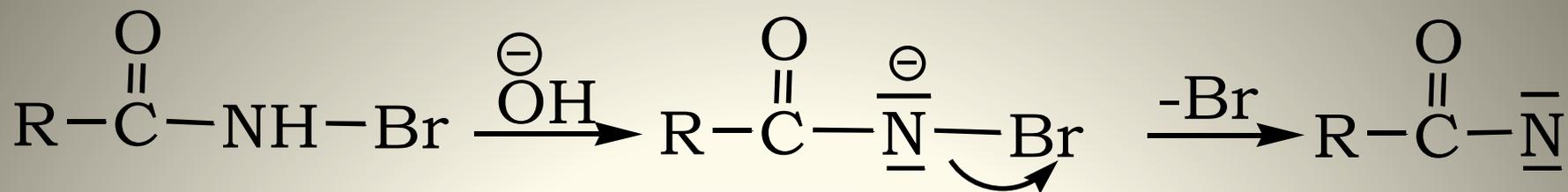
Transformation des amides en amines
par action du brome en milieu basique :



Mécanisme de la réaction :

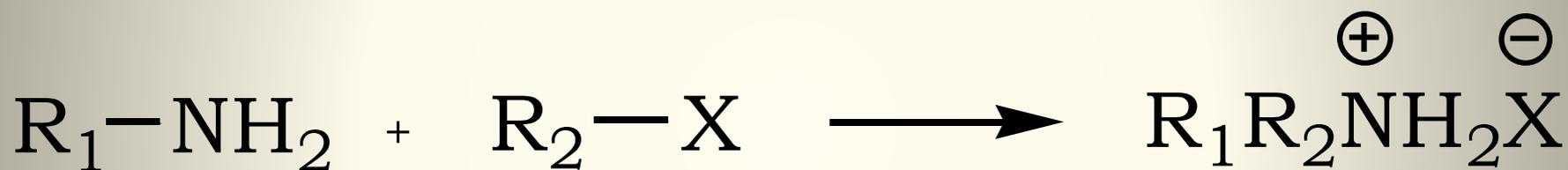
page :13





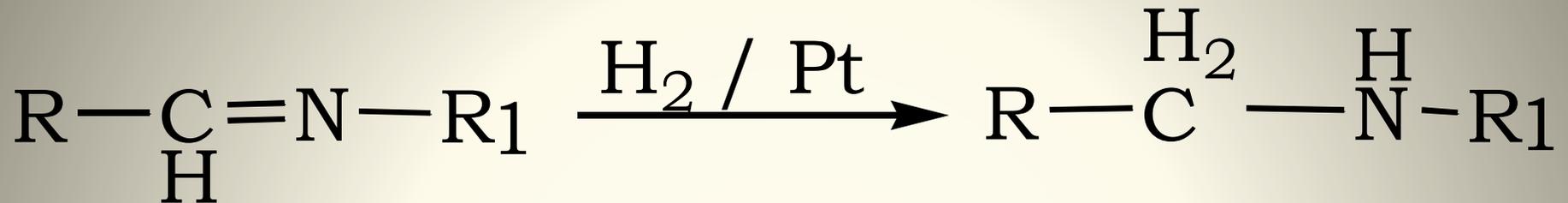
Synthèse des amines secondaires : *page : 14*

Alkylation des amines : *page : 14*



Réduction des imines :

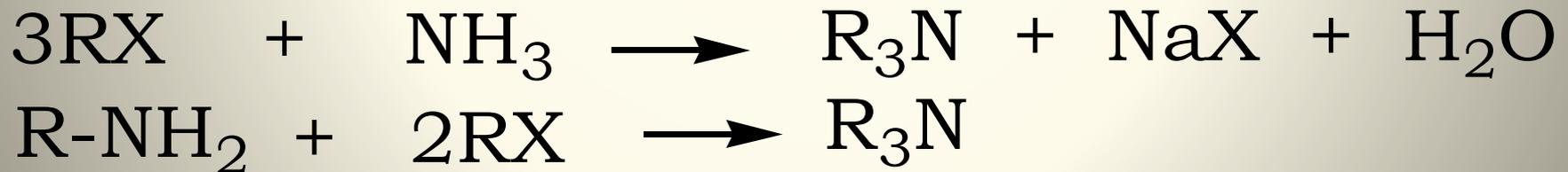
page : 15



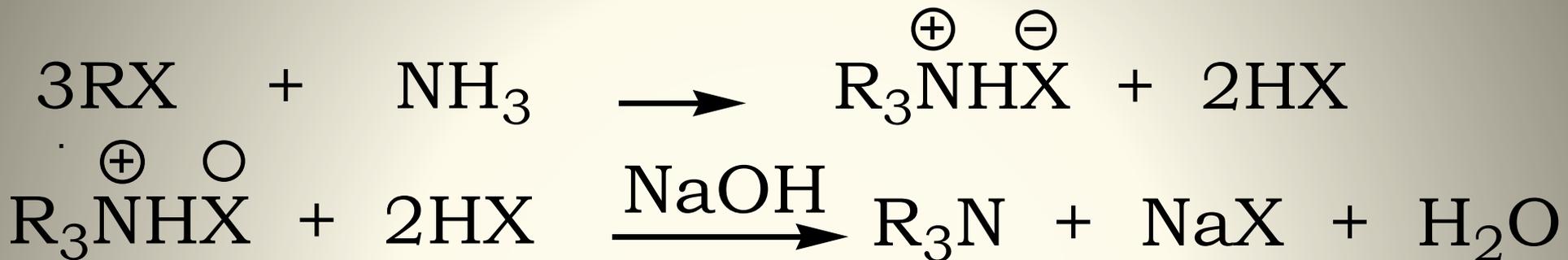
Synthèse des amines tertiaires :

page : 15

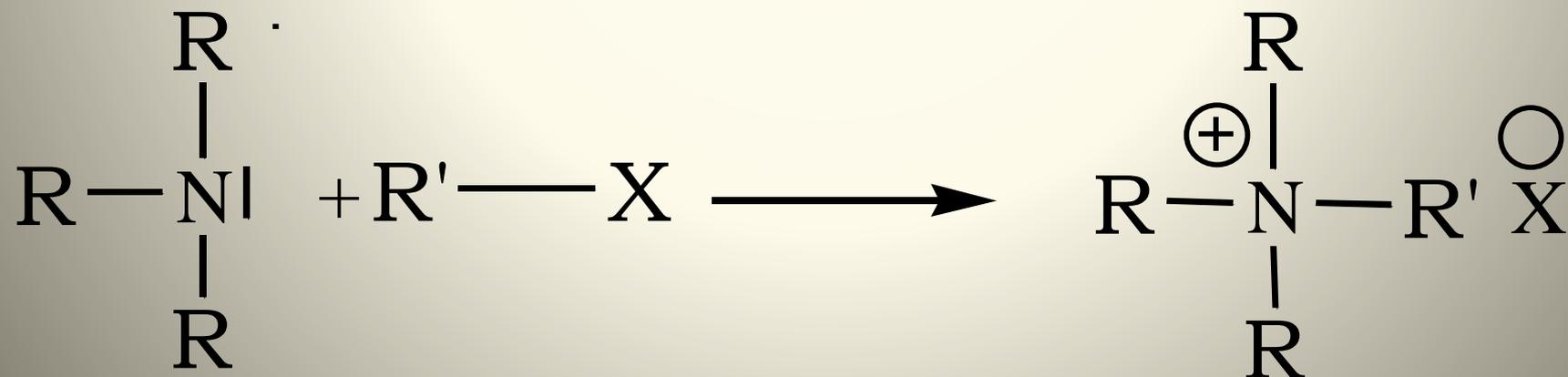
Alkylation de l'ammoniac ou des amines :



Le mécanisme de la réaction :

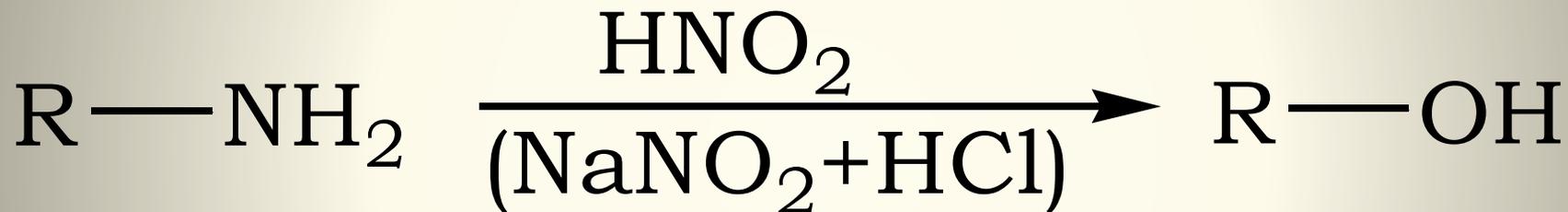


Synthèse des amines quaternaires :



Réaction des amines primaires
avec l'acide nitreux (HNO₂):

La réaction de HNO₂ avec les amines primaires conduit aux alcools :



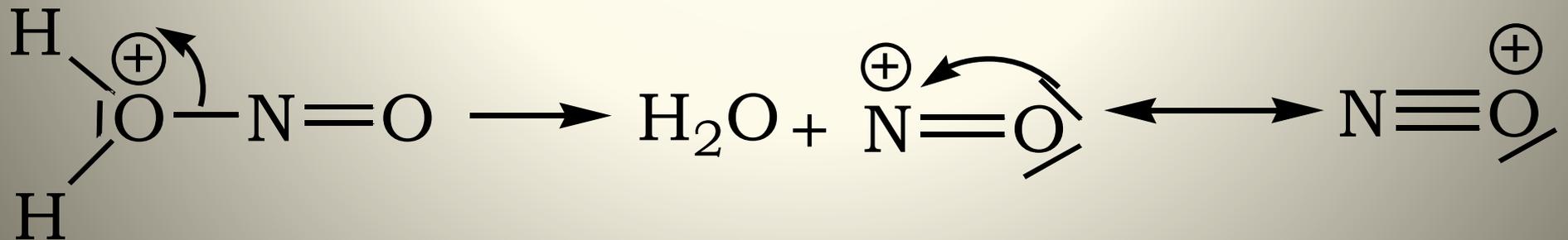
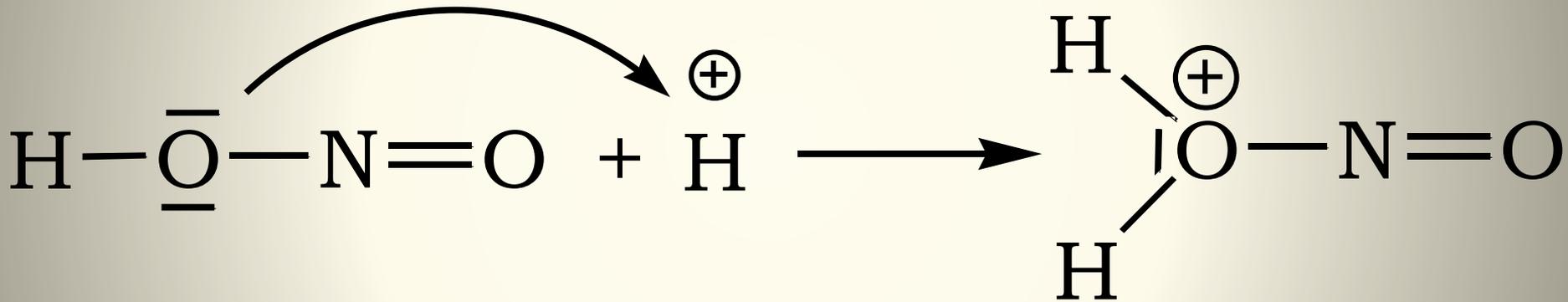
L'acide nitreux est instable, il est obtenu par action d'un acide fort (HCl ou H₂SO₄) sur le nitrite de sodium



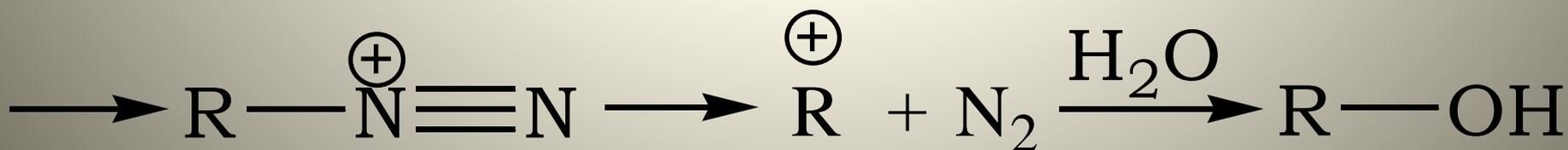
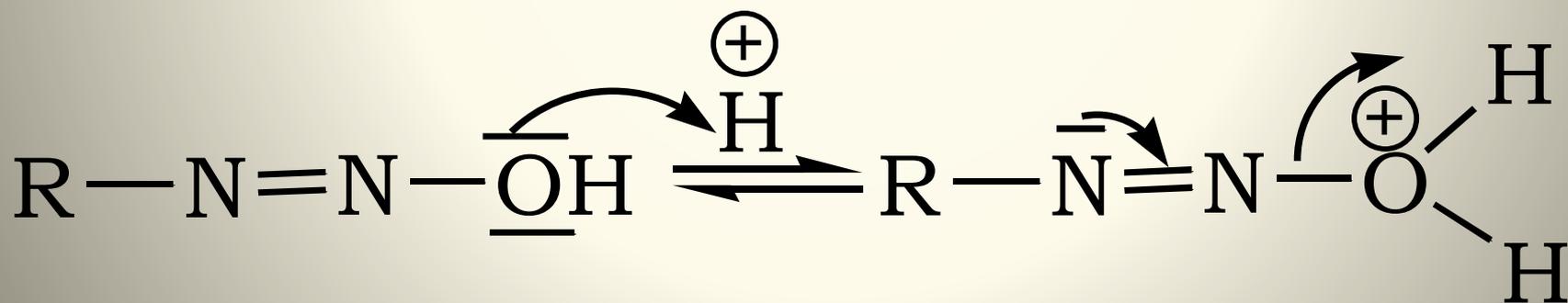
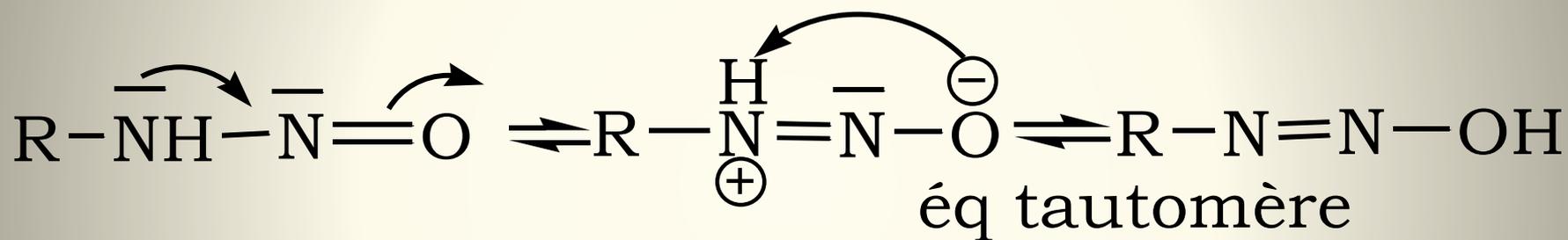
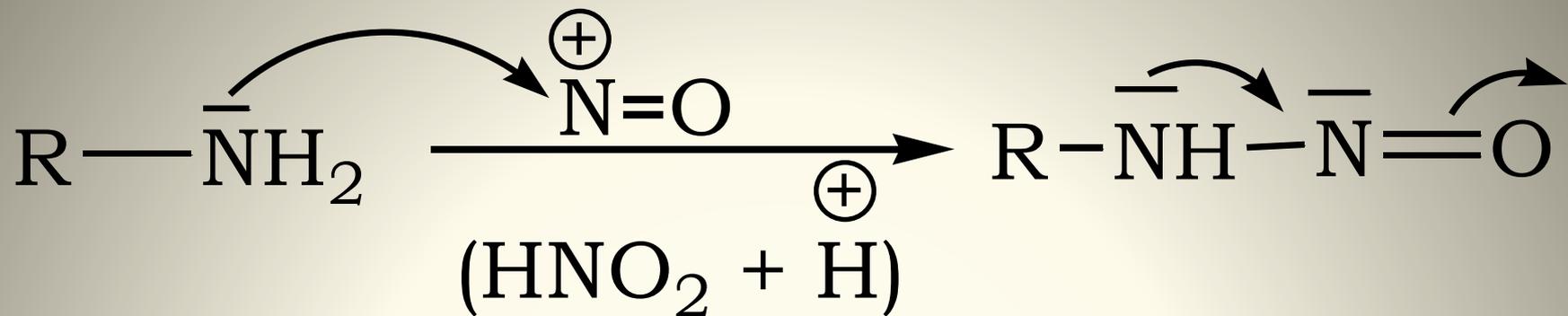
Mécanisme :

page : 17

1°) L'acide nitreux en présence d'un acide fort conduit à un groupe électrophile $^+N=O$:



2)

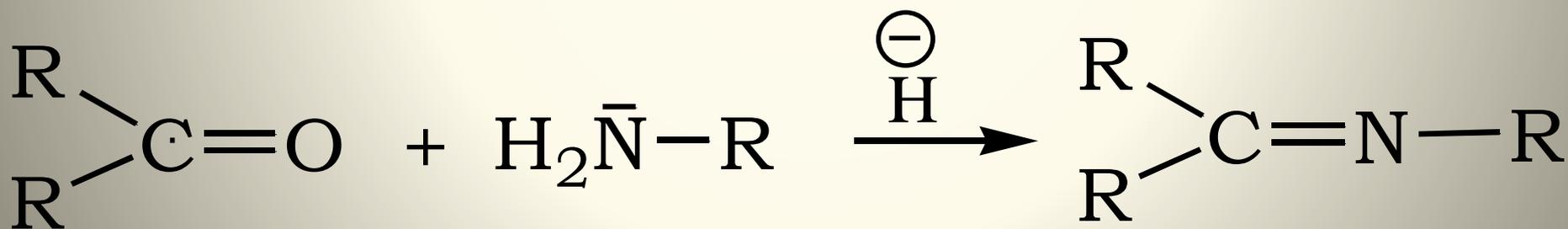


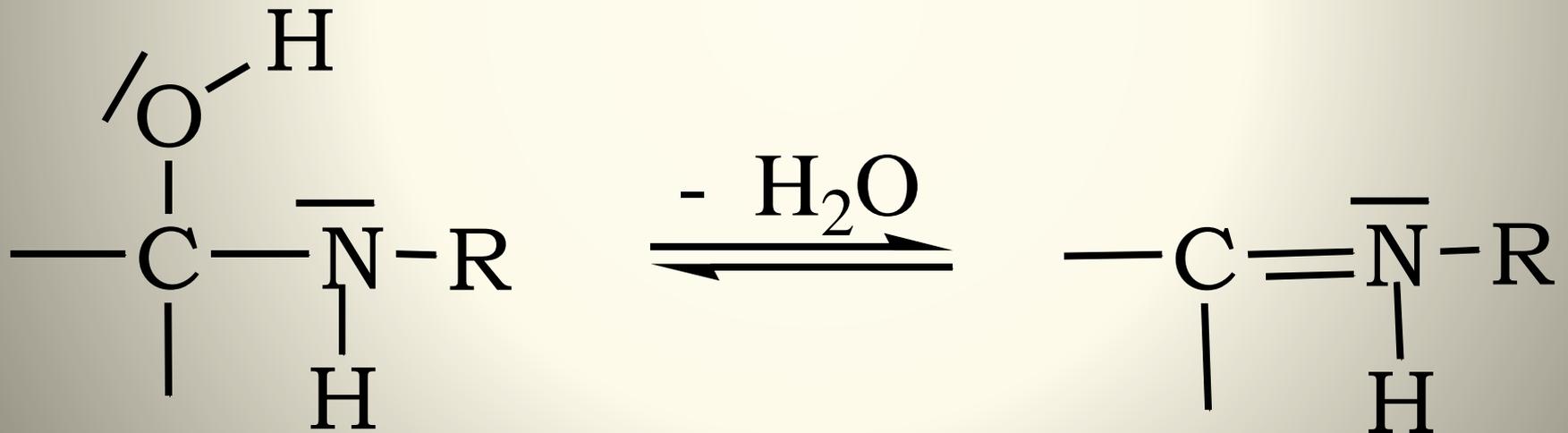
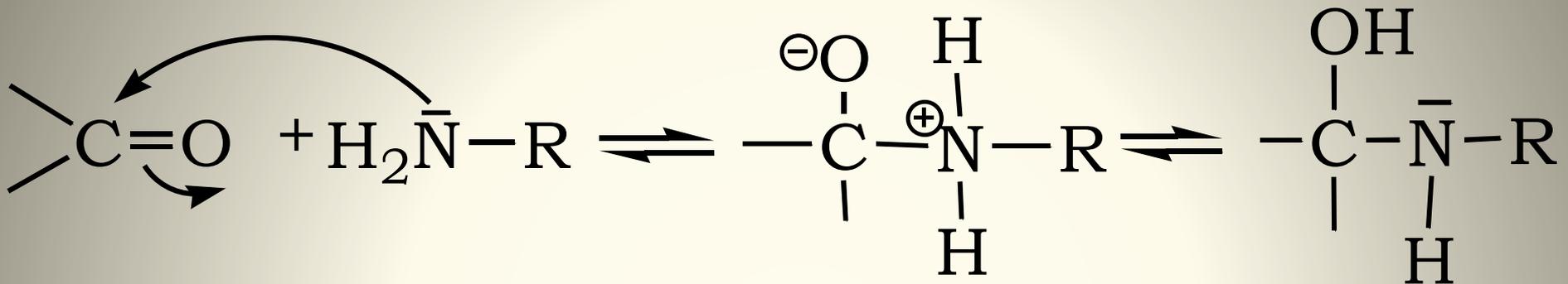
Réaction des amines avec les aldéhydes et les cétones:

page :18

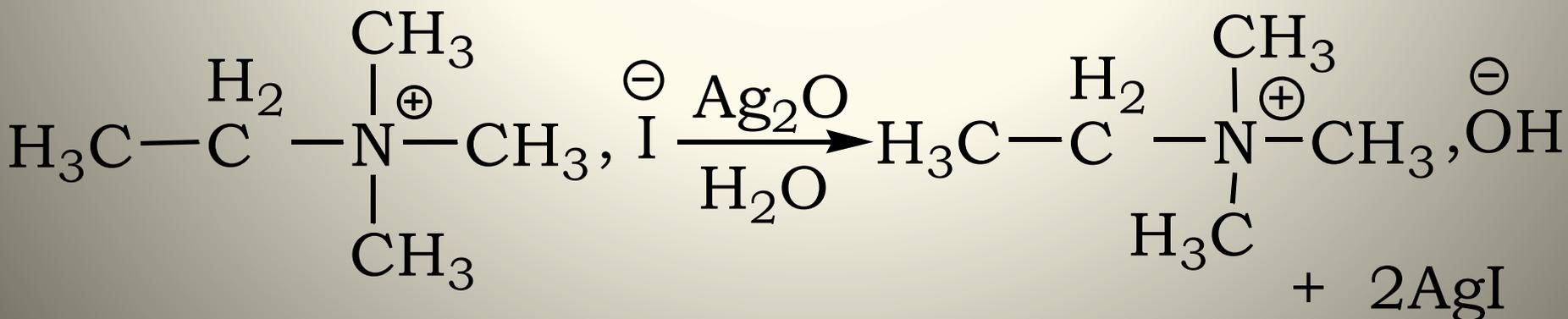
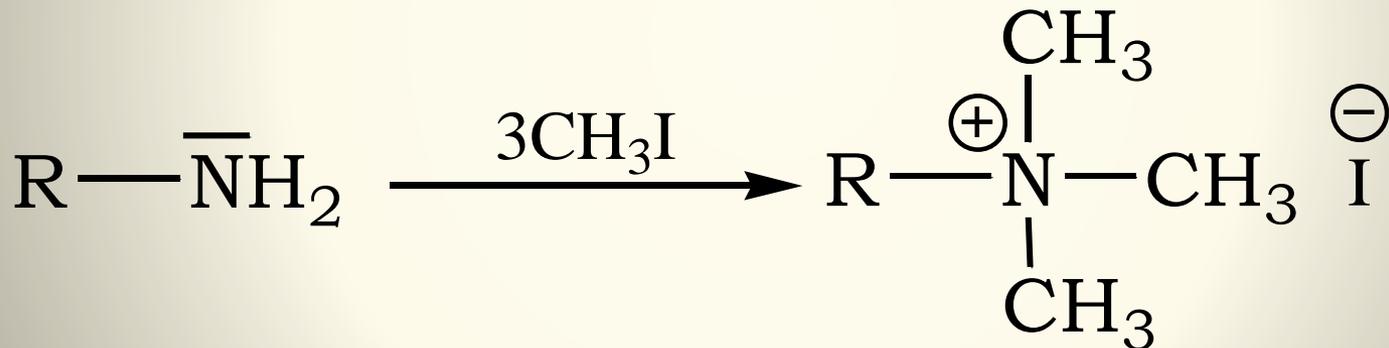
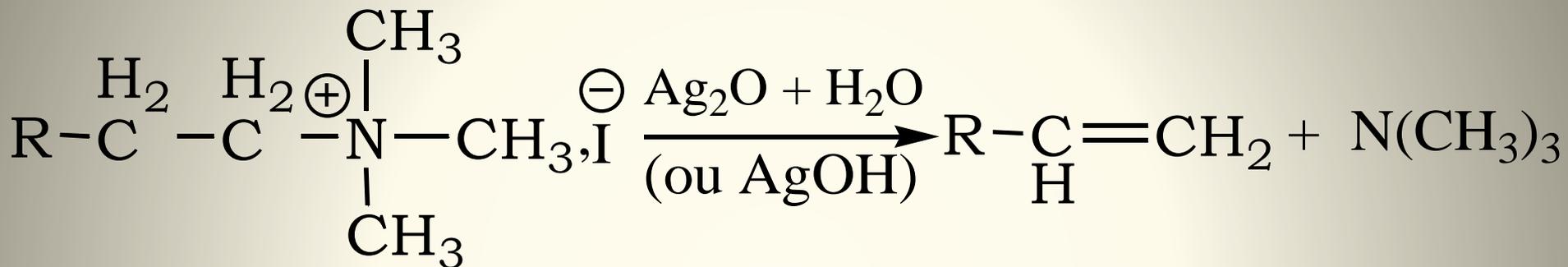
Les amines primaires réagissent avec les aldéhydes et les cétones et conduisent à des produits contenant une double liaison C=N.

Ces produits sont appelés des imines ou bases de Schiff.

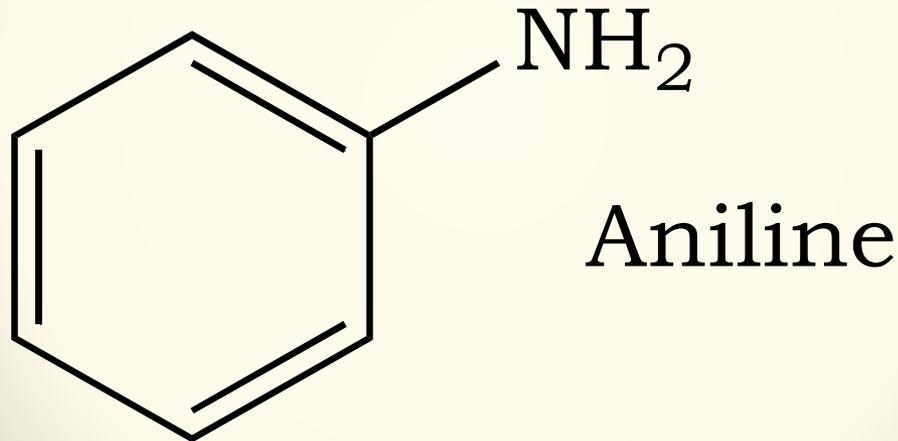




Les hydroxydes des amines quaternaires se décomposent par chauffage en alcènes et amines.



Les amines aromatiques sont des composés qui ont leur atome d'azote lié à au moins un atome de carbone appartenant à un groupe aromatique (ou aryle). Le composé le plus connu est l'aniline.

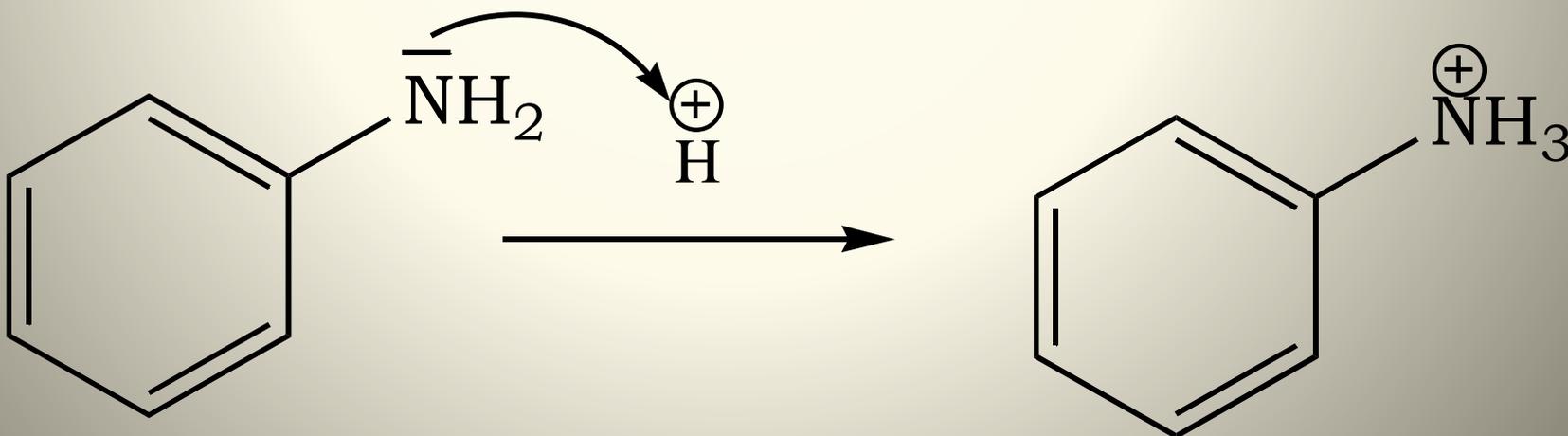


Les amines aromatiques sont moins basiques que les amines aliphatiques car :

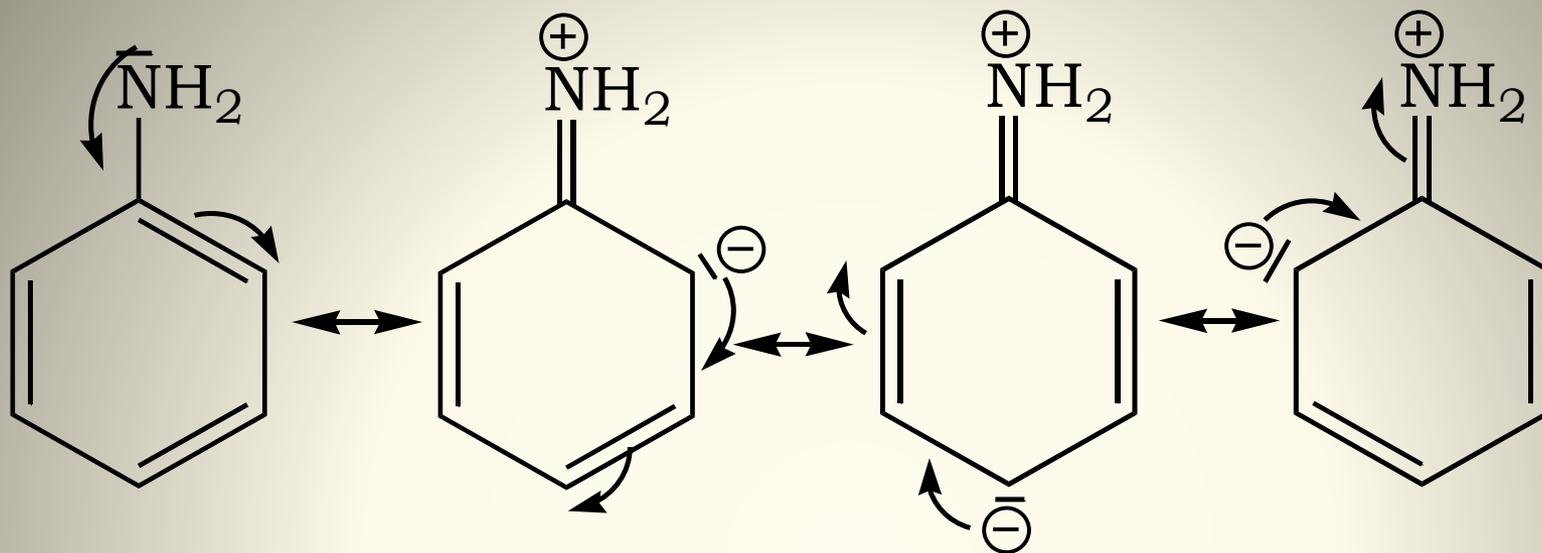
Le doublet de l'azote est conjugué avec les doublets d'électrons du noyau aromatiques.

Le doublet de l'azote n'est pas disponible pour capter un proton en outre les amines aromatiques qui présentent plusieurs formes limites sont stables plus stables que leurs acides conjugués.

Considérons le cas de l'aniline :

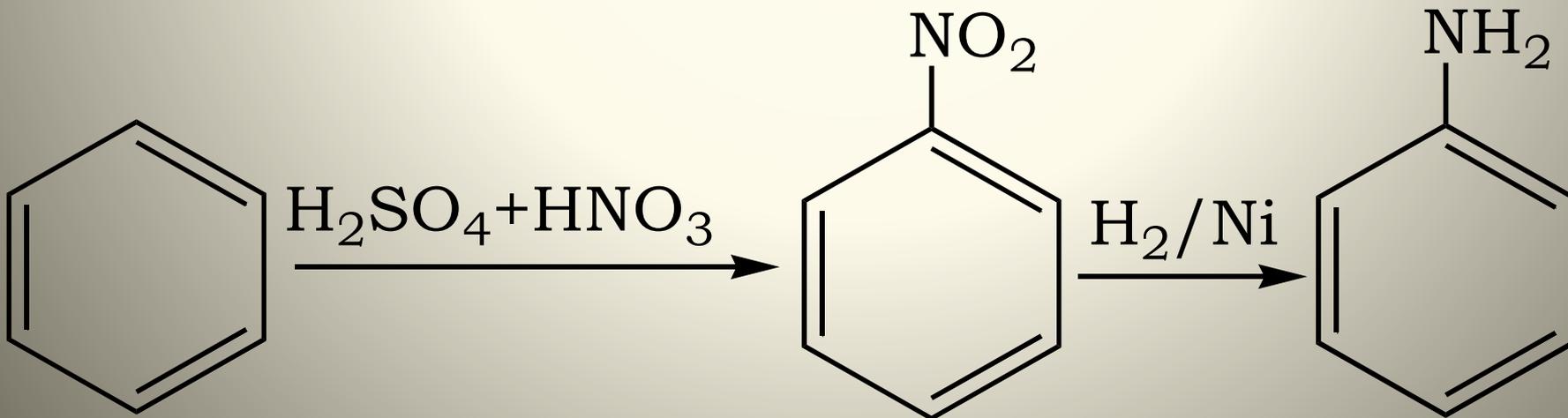


Les formes limites de l'aniline sont :



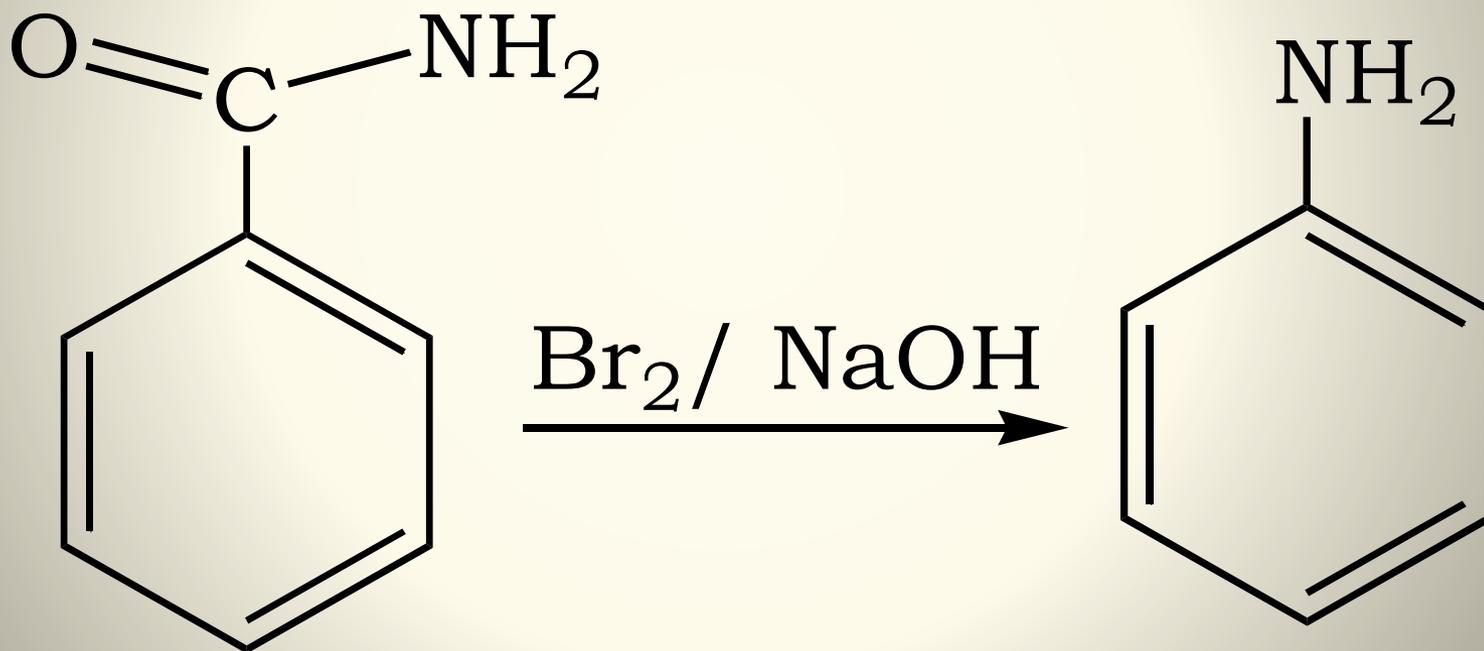
**Préparation des amines aromatiques :
Réduction du groupement nitro**

page 25



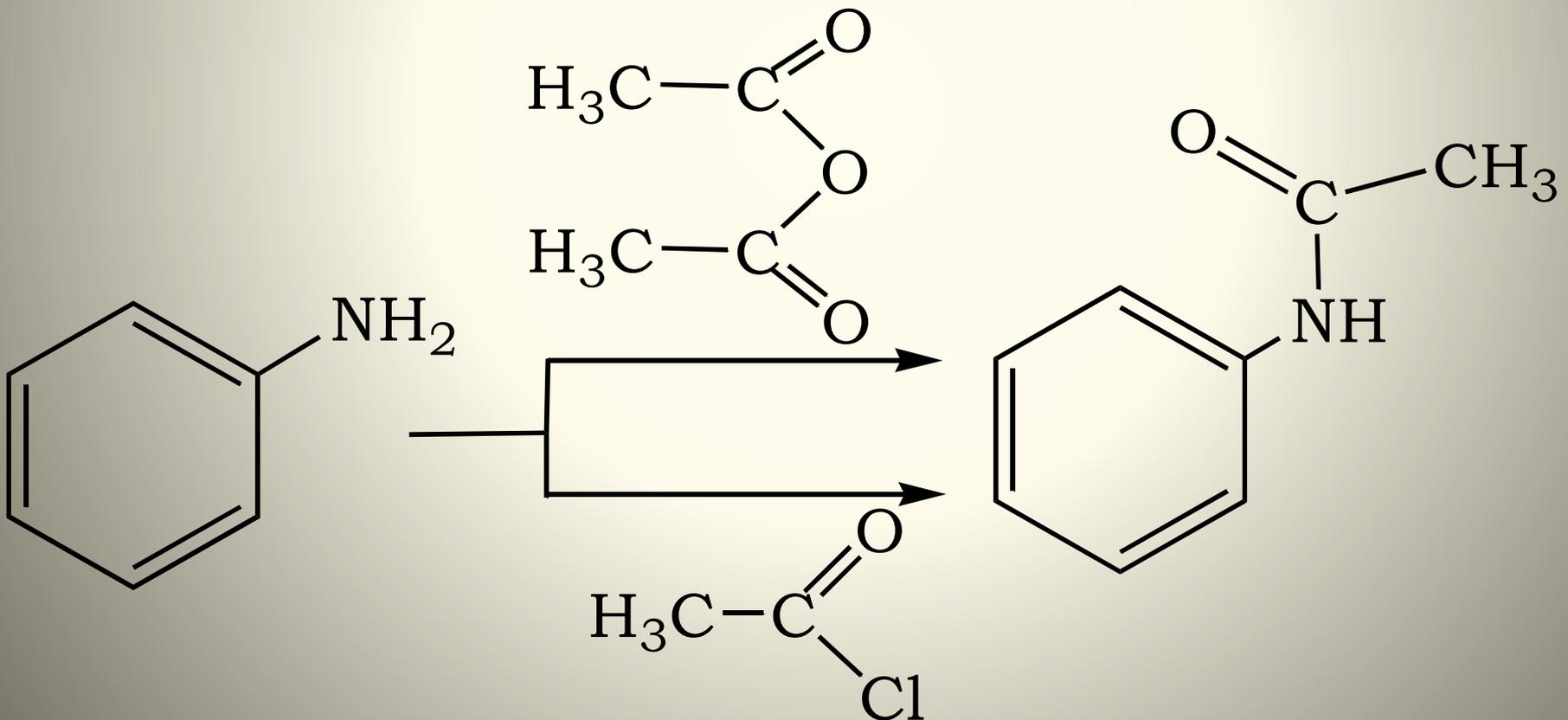
Transposition de Hofmann

Les amides aromatiques traitées par le brome en présence de la soude conduisent aux amines.

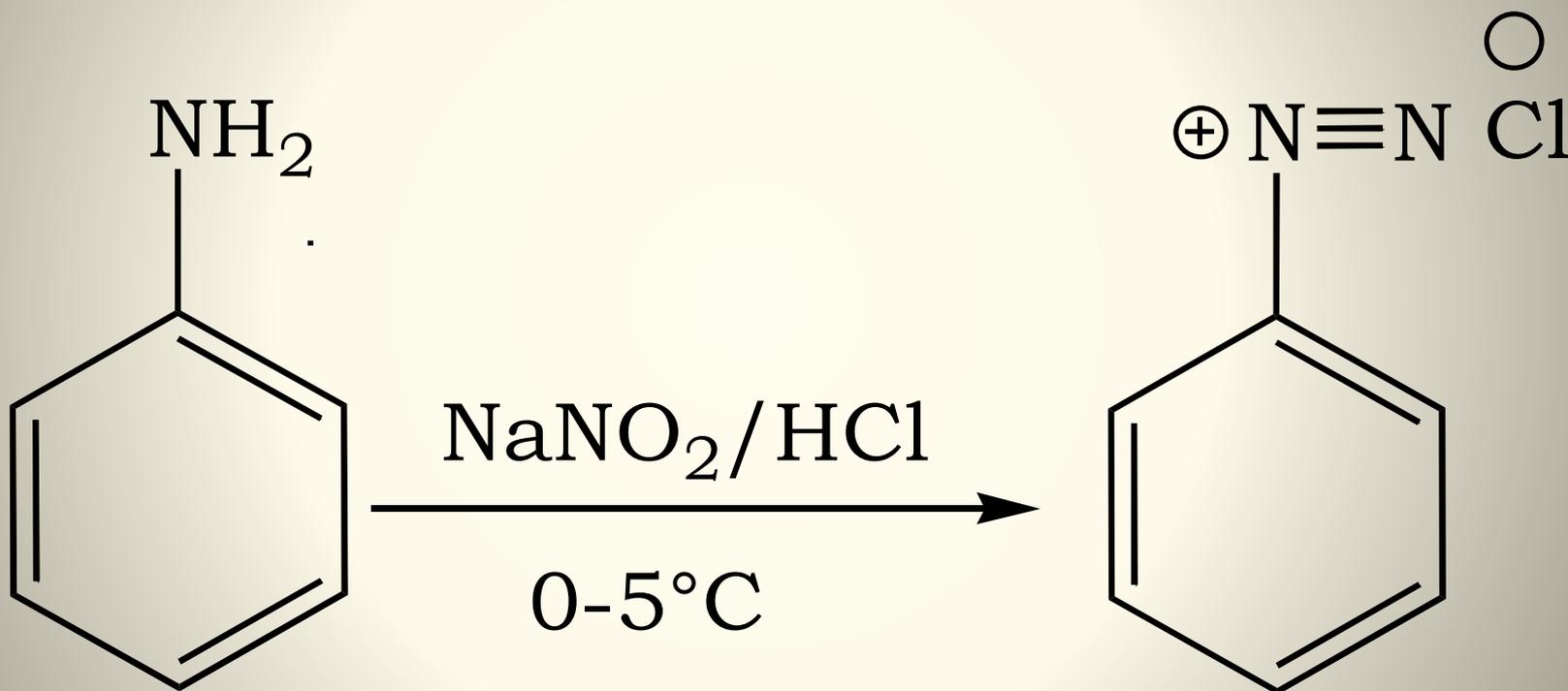


Acylation et synthèse de l'acétaniline :

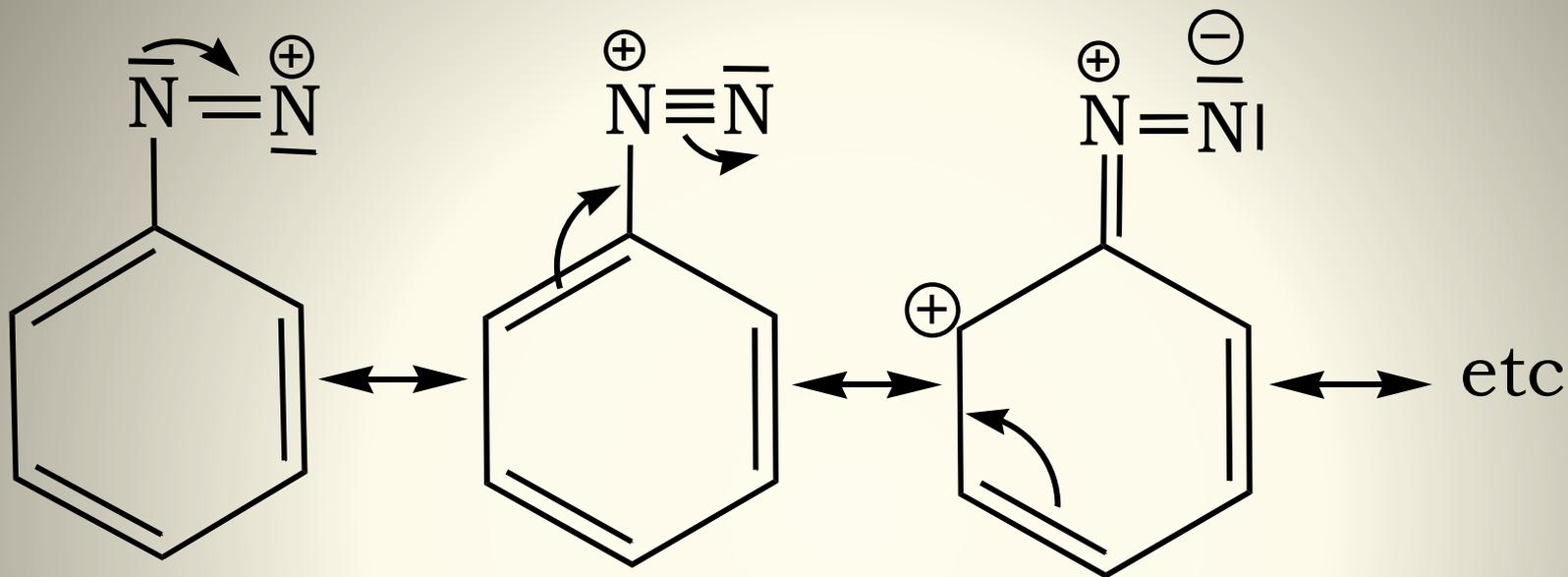
Les amines aromatiques primaires et secondaires réagissent avec les halogénures d'acide les anhydrides ou les acides et conduisent aux amides.



Les amines aromatiques en présence de l'acide nitreux donnent les sels de diazonium.



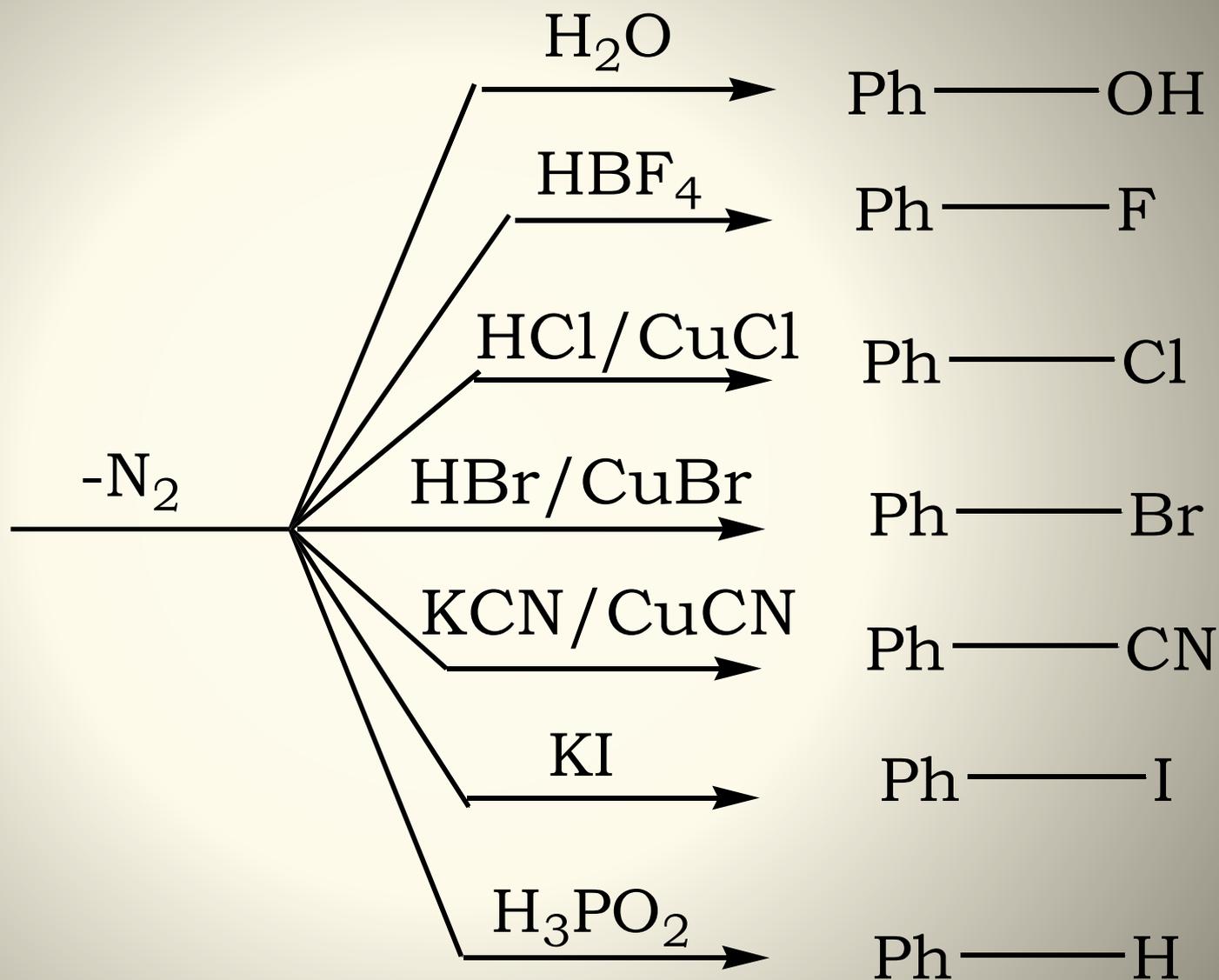
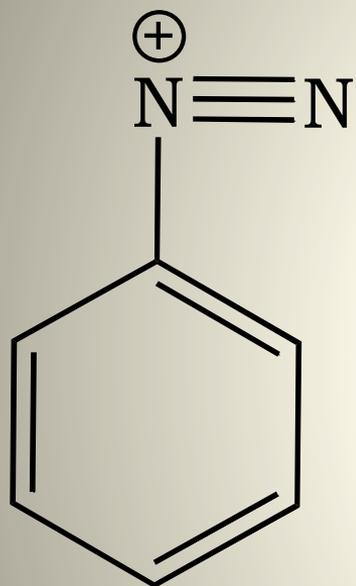
Les sels de diazonium sont stables et peuvent être conservés en solution.



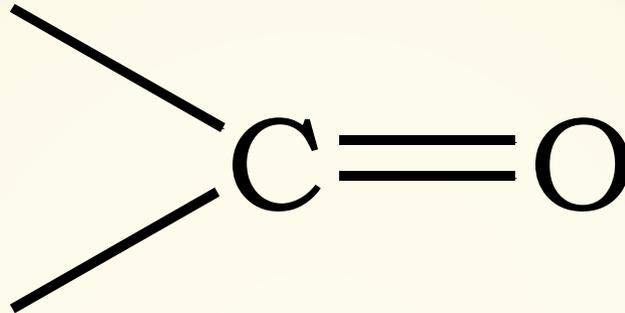
Réaction des composés diazoïques

page 28

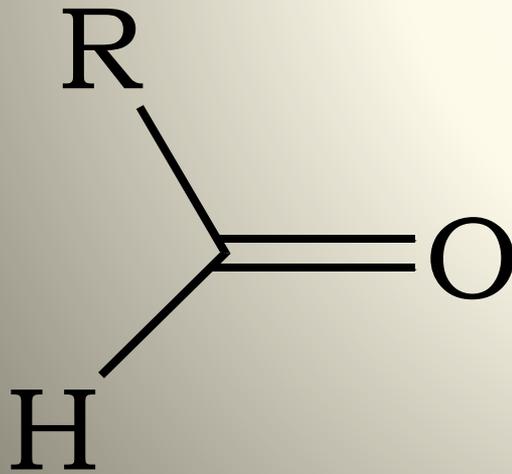
Les sels de diazonium peuvent réagir avec un certain nombre de réactifs conduisant à des produits de substitution :



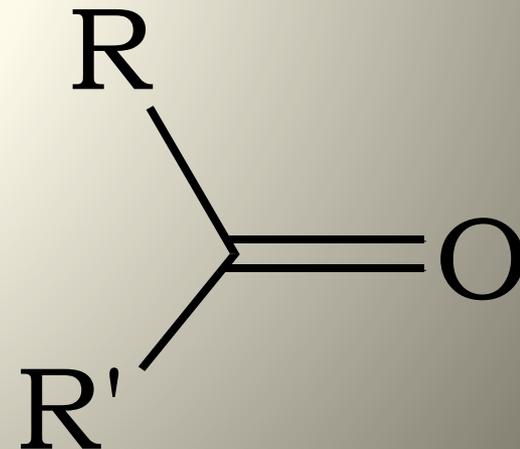
Le groupement carbonylé est constitué de l'atome de carbone doublement lié à l'oxygène :



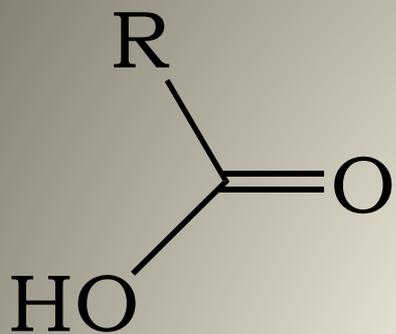
Le groupement carbonyle se retrouve dans une variété de produits qui sont :



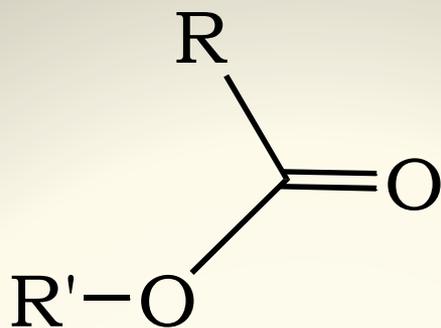
Aldéhydes



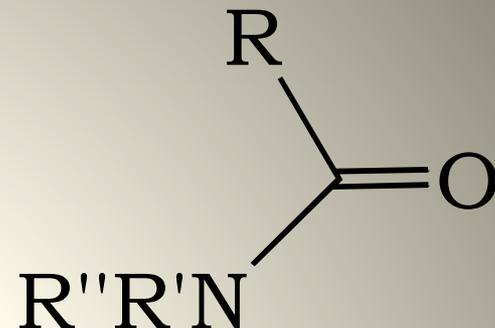
cétones



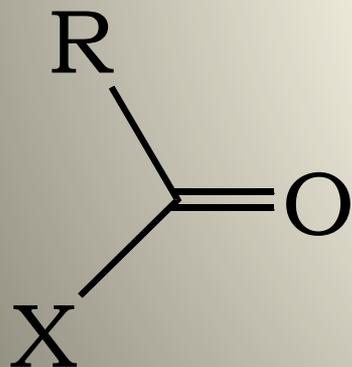
**Acides
carboxyliques**



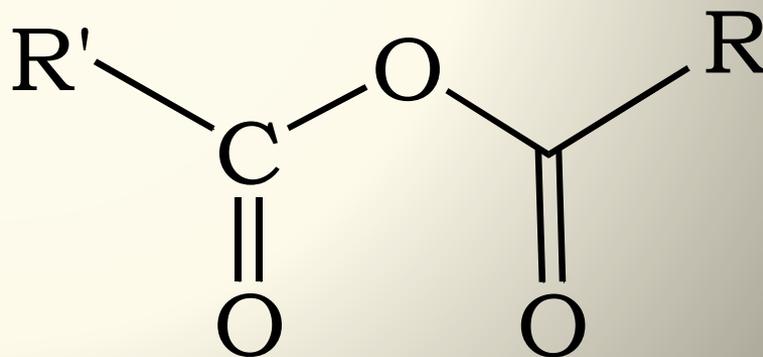
Esters



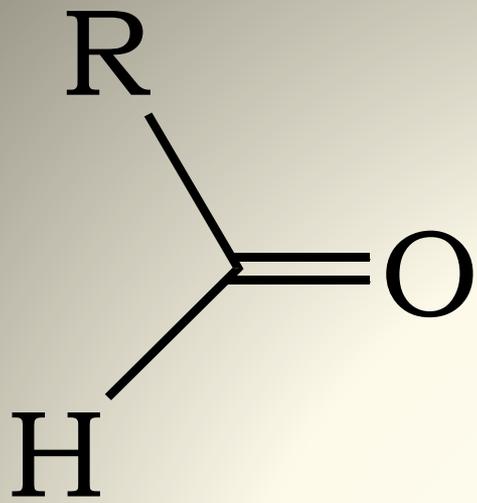
Amides



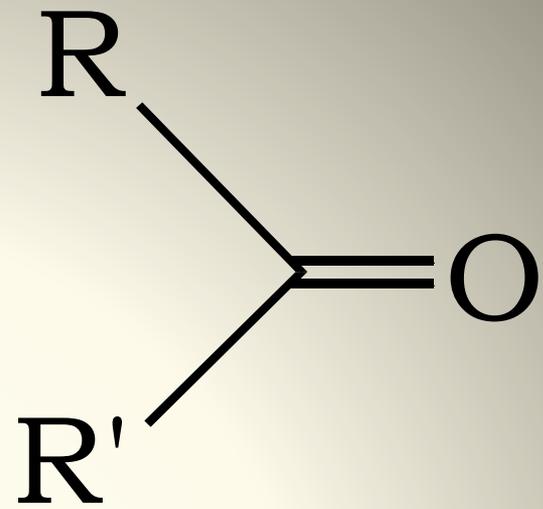
Halogénures d'acides



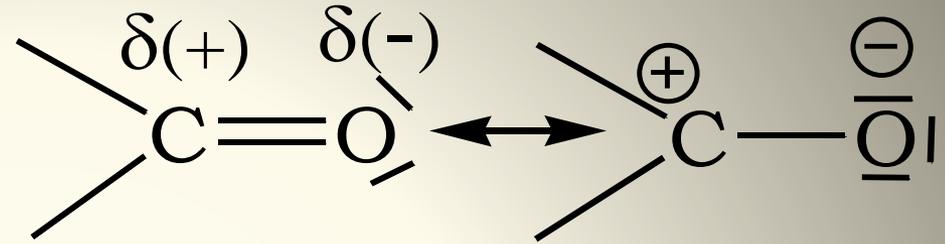
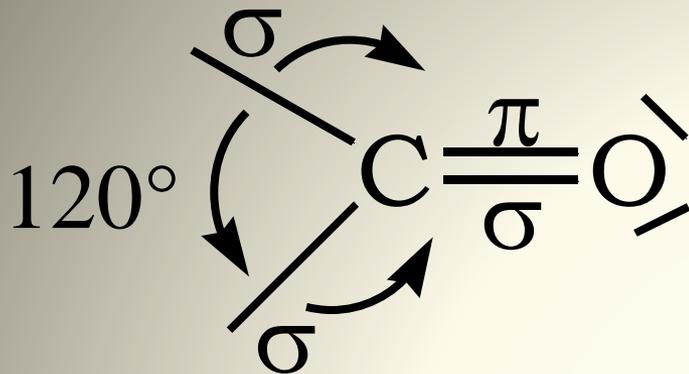
Anhydrides



Les aldéhydes



Les cétones



Le carbone du carbonyle est hybridé sp^2 , il forme trois liaisons σ espacées de 120° et une liaison π . Le carbone forme une liaison σ et une liaison π avec l'oxygène.

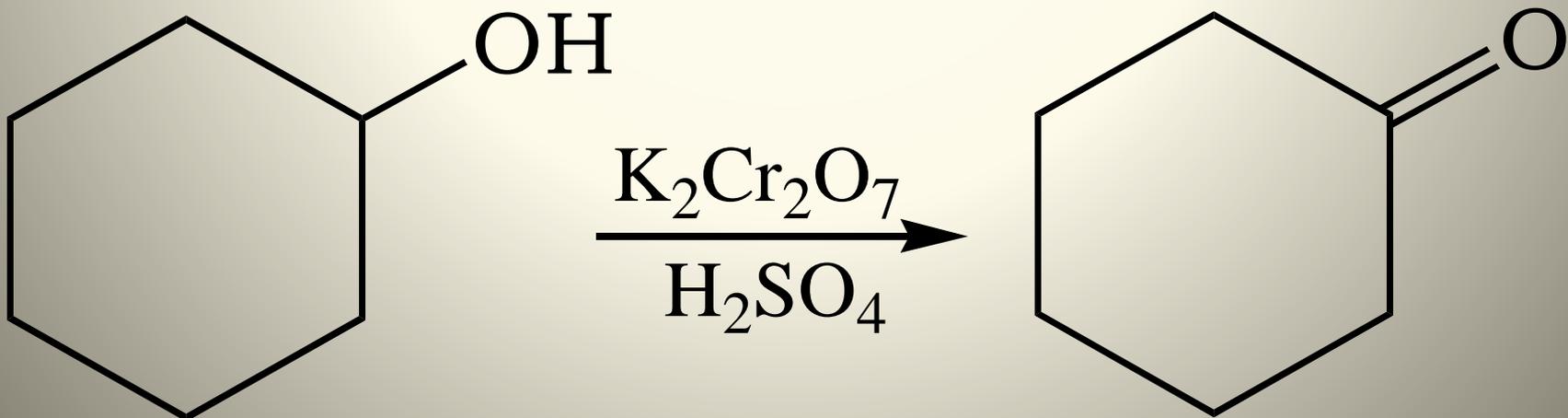
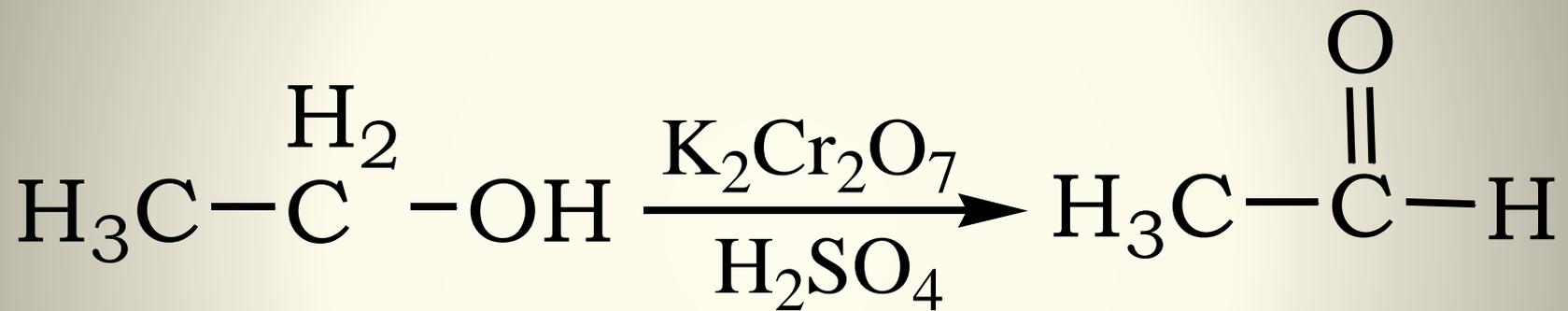
L'oxygène est plus électronégatif que le carbone attire vers lui les électrons de la liaison π . Le carbone a une charge partielle positive $\delta(+)$ et l'oxygène une charge partielle négative $\delta(-)$. La double liaison $C=O$ est polarisée.

Préparation des aldéhydes et des cétones

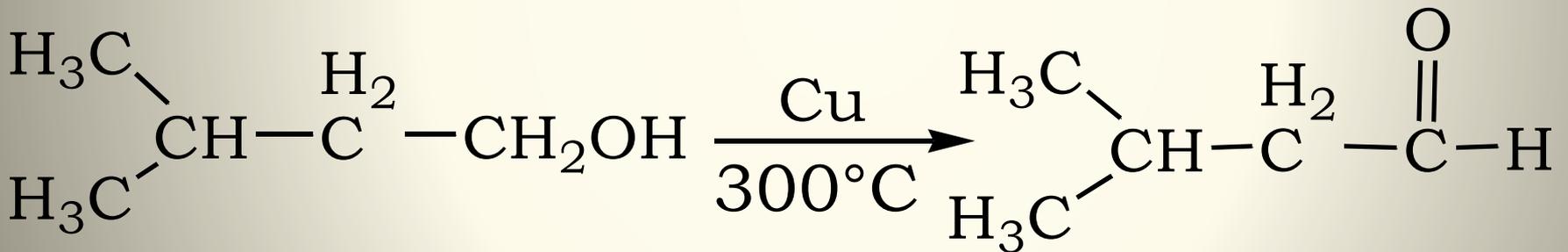
Oxydation des alcools :

page :32

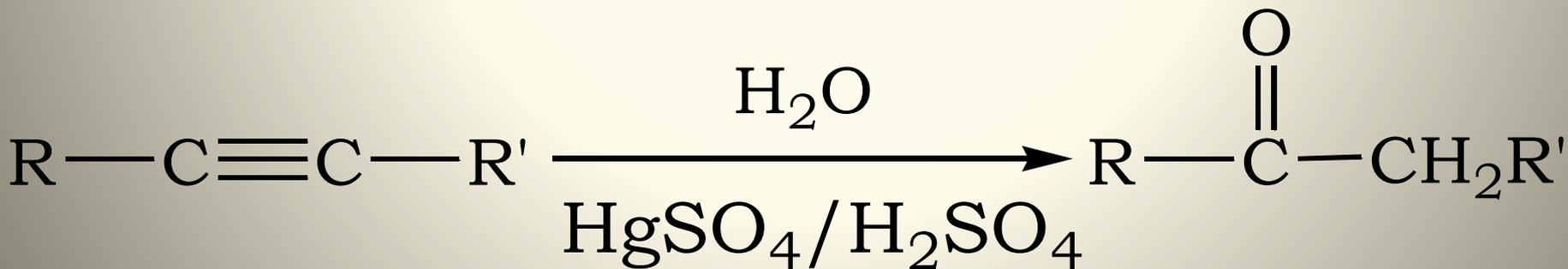
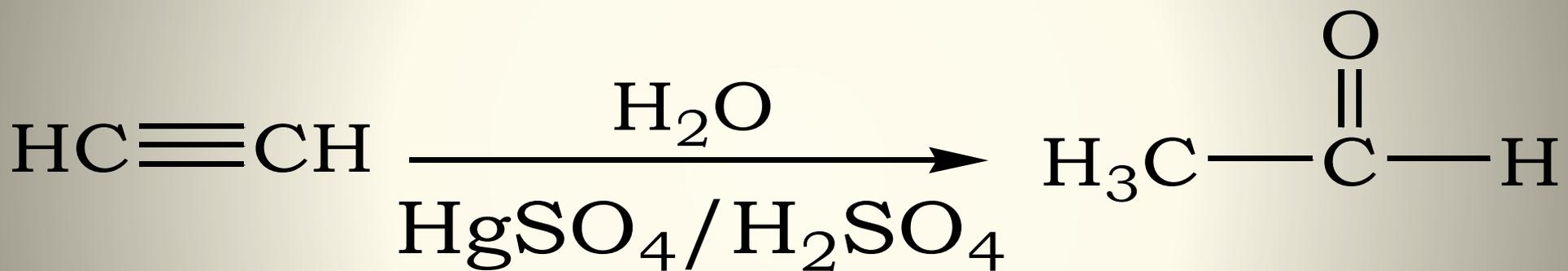
L'oxydation des alcools primaires et secondaires par KMnO_4 ou $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ conduit respectivement aux aldéhydes et aux cétones.



L'oxydation des alcools primaires nécessite un contrôle rigoureux des conditions de la réaction car les aldéhydes sont réducteurs et peuvent durant l'oxydation des alcools primaires conduire aux acides carboxyliques.



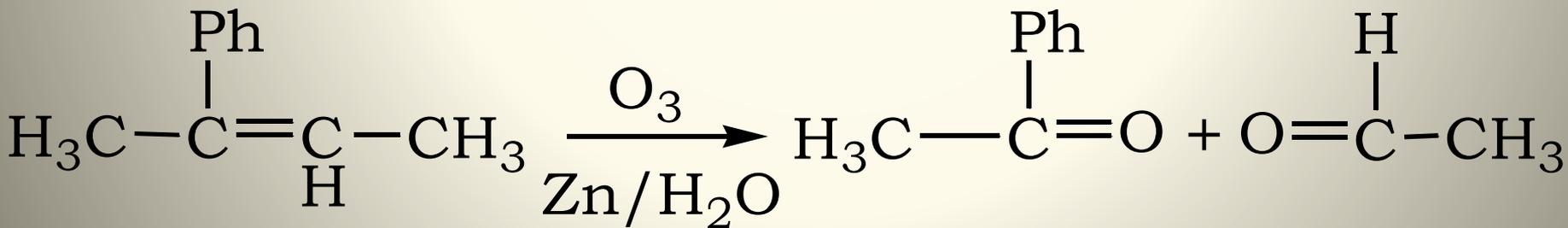
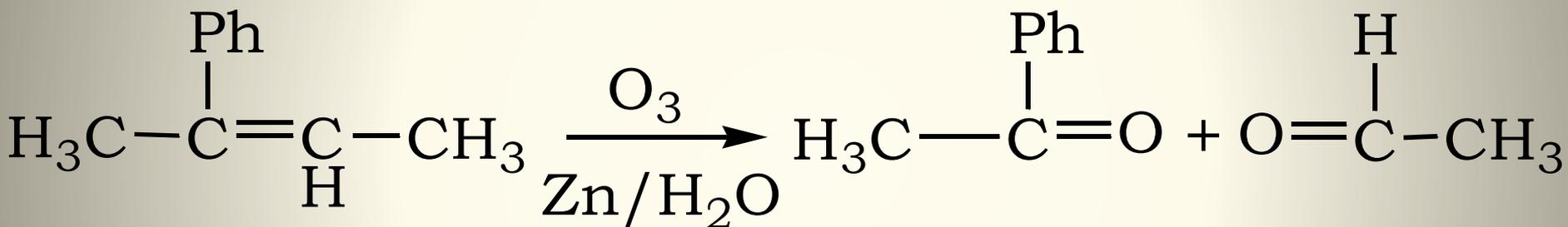
L'hydrolyse de l'acétylène ou des alcynes en présence d'un mélange de HgSO_4 , H_2SO_4 conduit à l'acétaldéhyde et aux cétones.



Ozonolyse des alcènes :

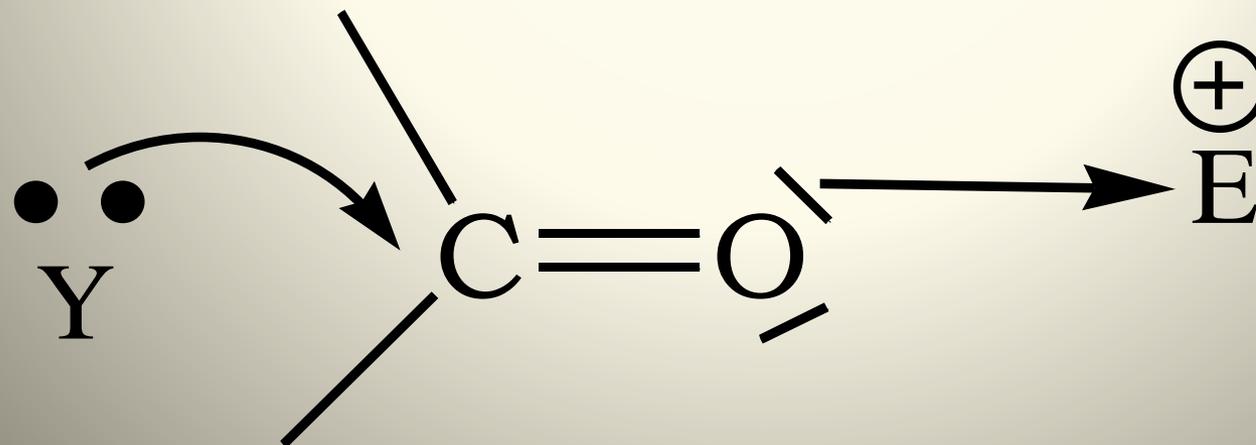
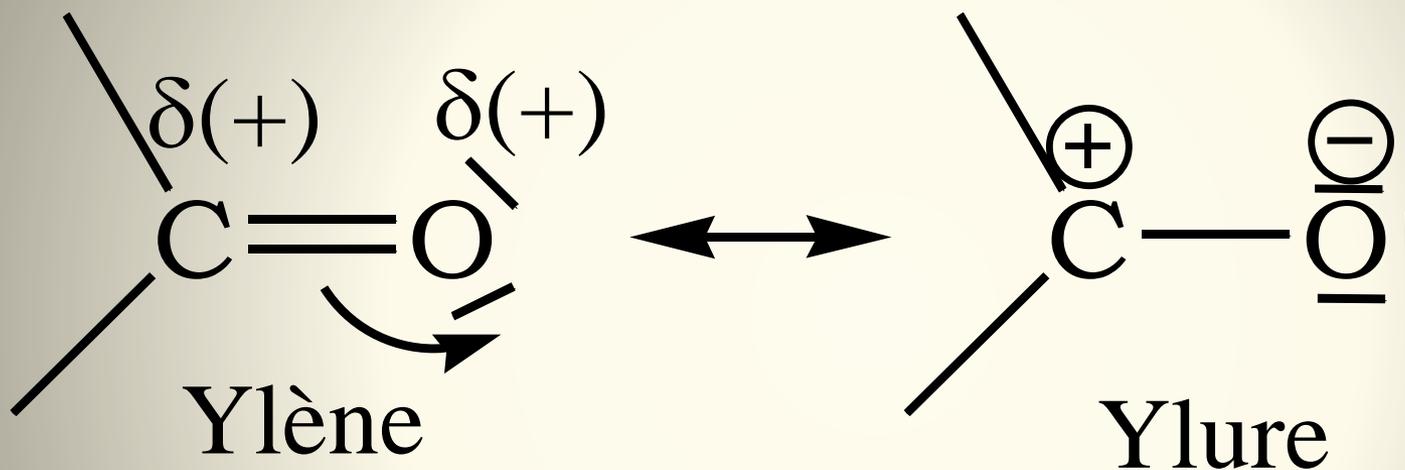
page :34

L'oxydation des alcènes conduit aux aldéhydes ou aux cétones.

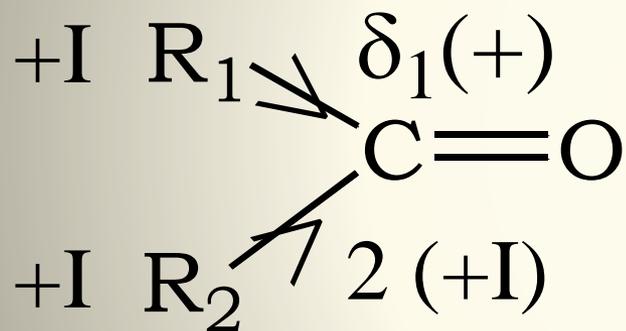


Réactivité des cétones et des aldéhydes.

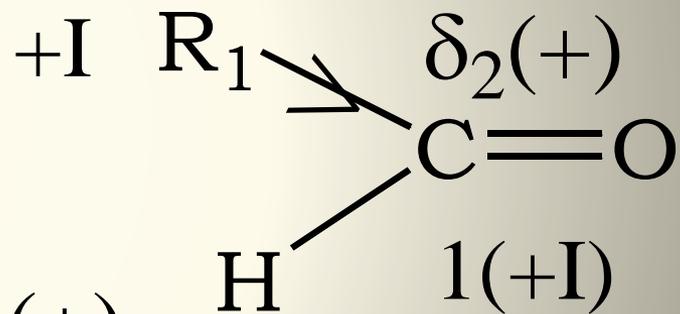
Pages :36-37



Le carbone du carbonyle des aldéhydes est plus électrophile que celui des cétones.



$$\delta_1(+)<\delta_2(+)$$



Réaction d'addition sur le groupement carbonyle

Addition nucléophile : formation de la liaison

Carbone-Carbone

page : 37

Addition des réactifs de Grignard :

page :38

Les composés organomagnésiens ou réactifs de Grignard, sont des substances qui présentent une liaison carbone-magnésium C-Mg. le carbone étant plus électronégatif que le métal auquel il est lié, a la densité électronique la plus élevée $\delta(-)\text{C}-\text{Mg}^{\delta(+)}$. La structure des organomagnésiens :



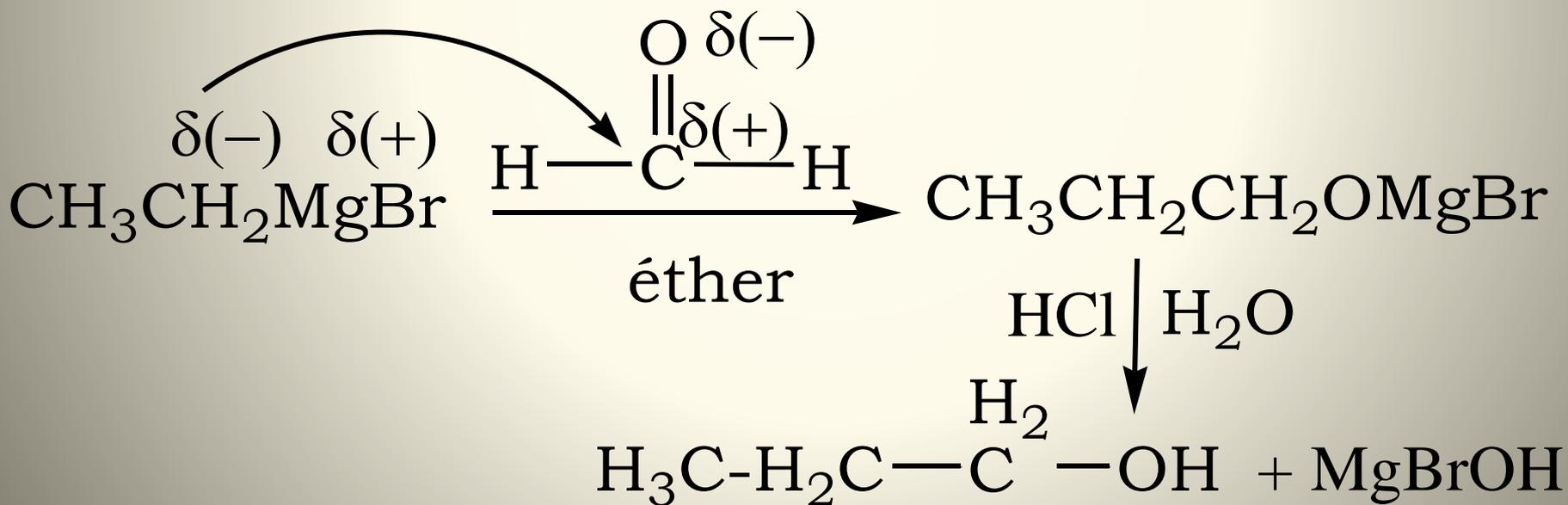
Préparation des organomagnésiens:



Addition sur le formaldéhyde

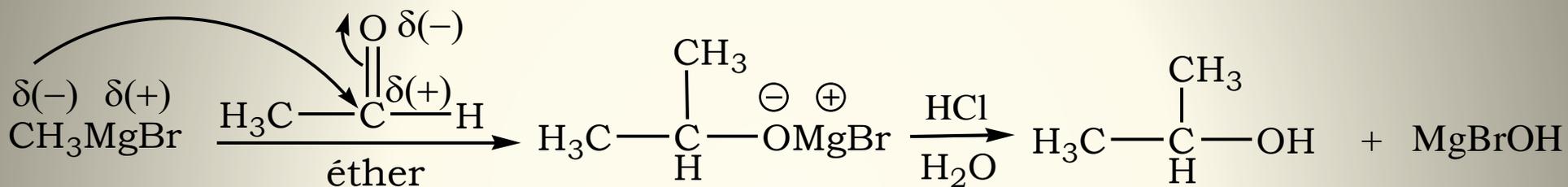
page : 38

Formation des alcools primaires :



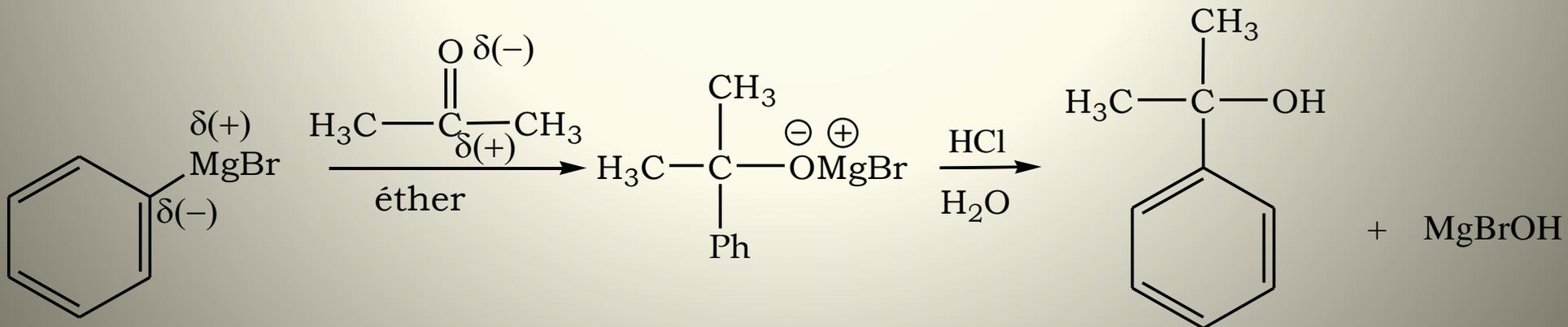
Addition sur les aldéhydes :

Formation des alcools secondaires :

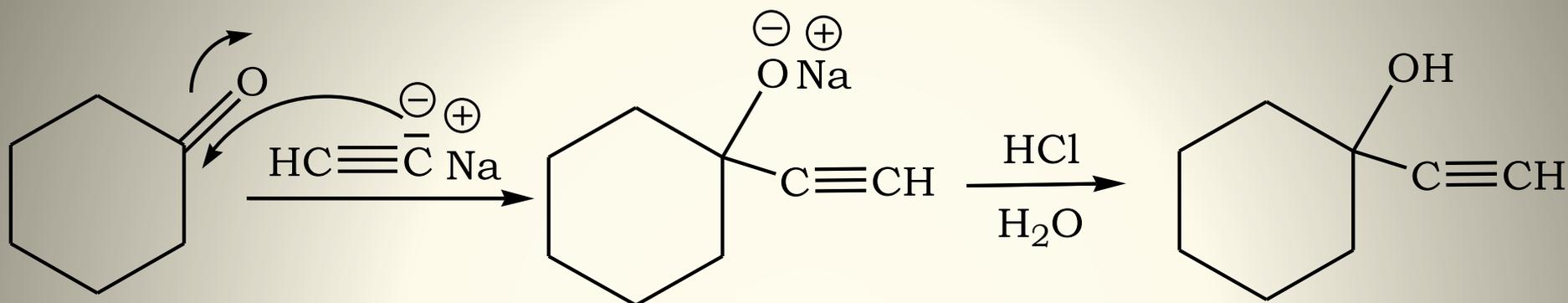


Addition sur les cétones:

Formation des alcools tertiaires :

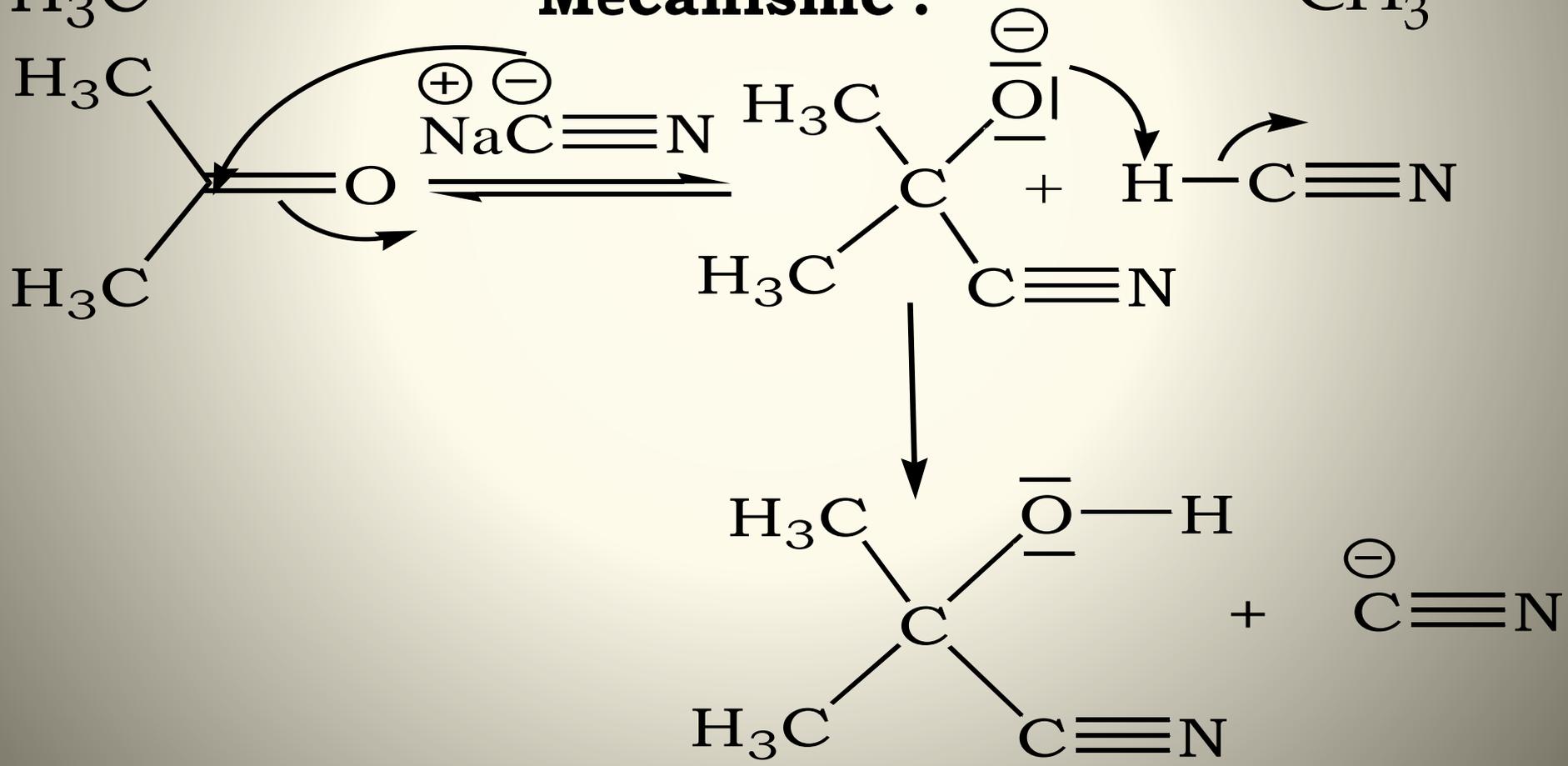
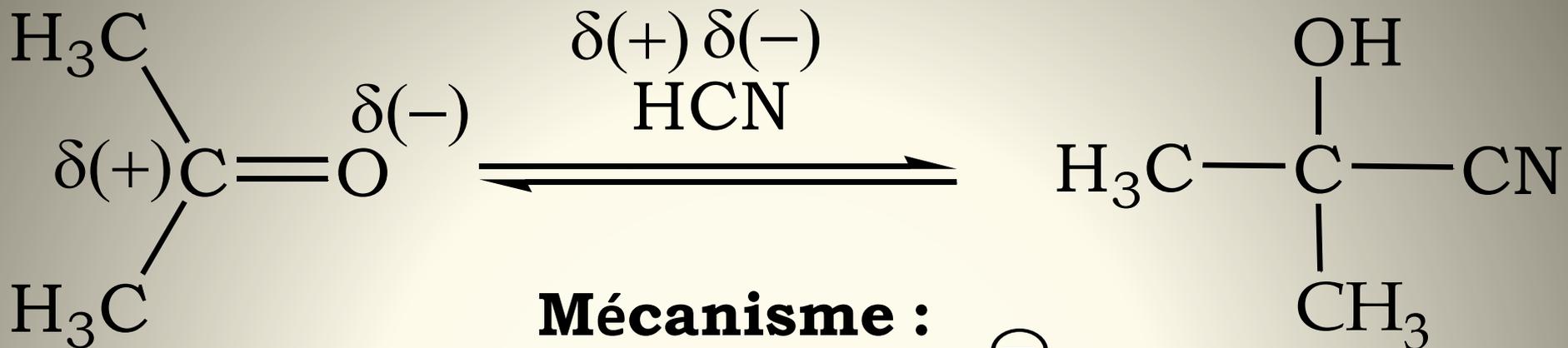


Addition sur les sels d'acétylène : page :39

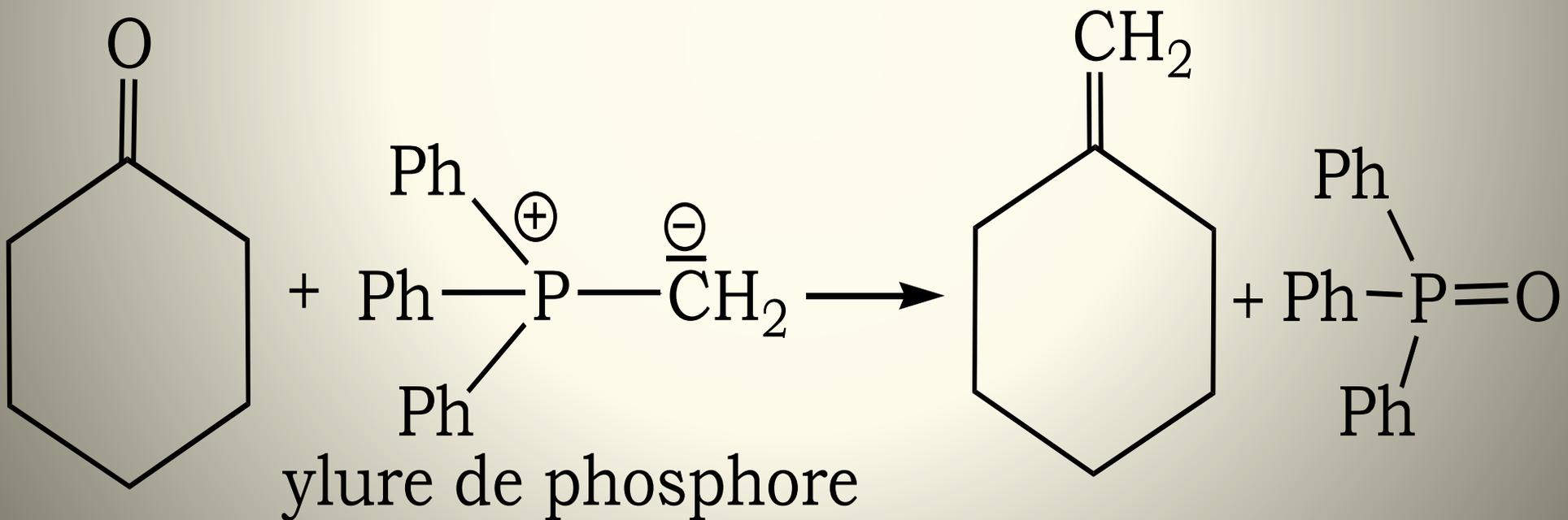


Préparation des sels d'alcynes : pages :39-40



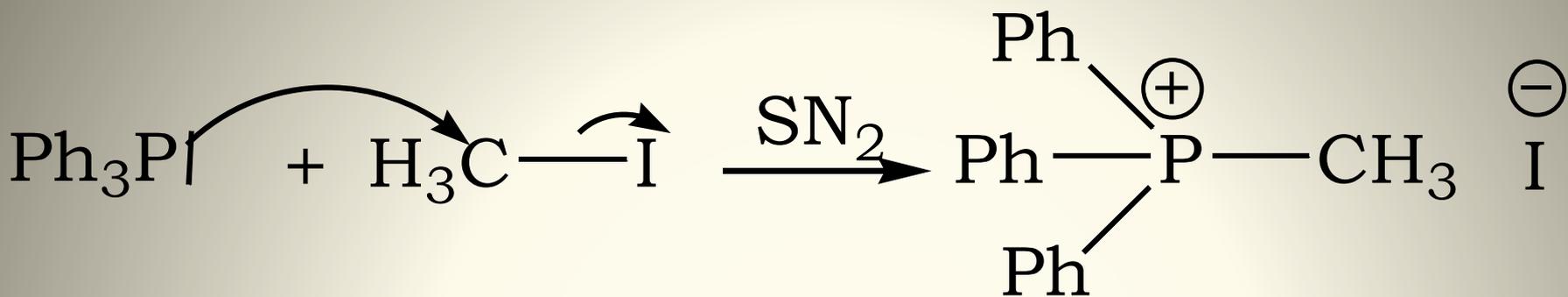


Cette réaction transforme les aldéhydes et les cétones en alcènes. La double liaison C=O devient C=C. Les réactifs utilisés sont les ylures de phosphore.

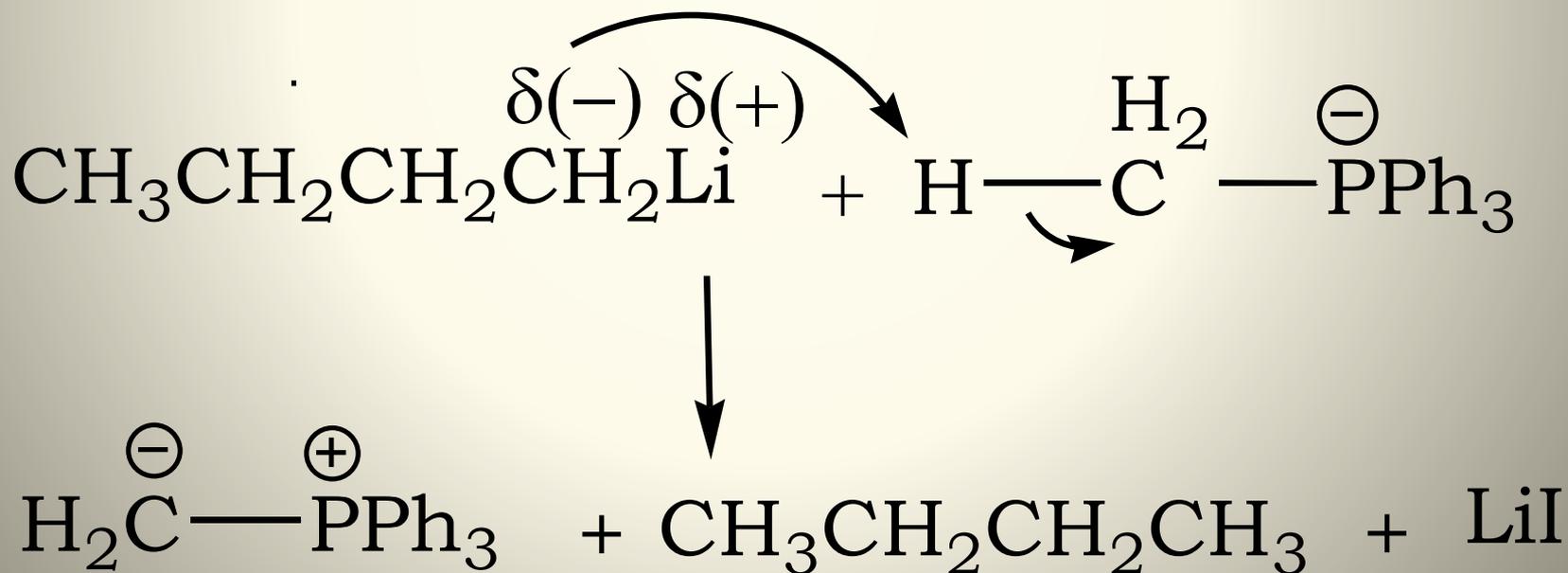


Préparation des ylures de phosphore :

1^{ière} étape : préparation du sel de phosphonium

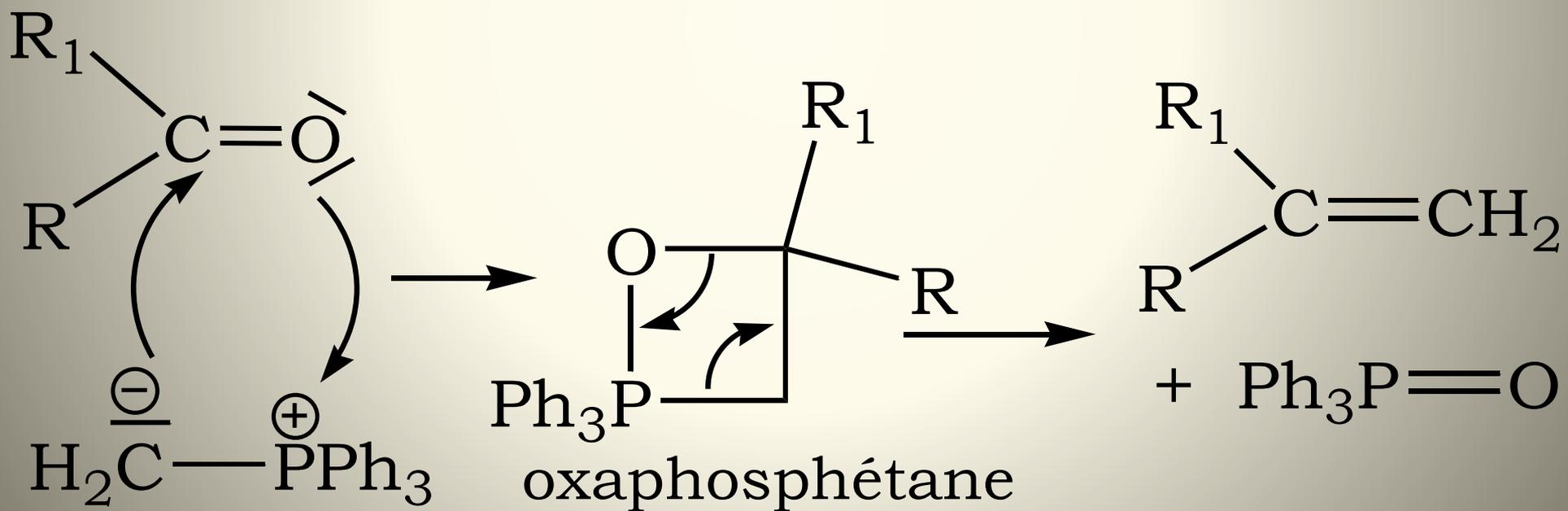


2^{ième} étape : préparation de l'ylure de phosphore



Mécanisme de la réaction de Wittig

Réaction de l'ylure avec la cétone avec formation d'un hétérocycle à 4 chaînons ensuite décomposition de ce cycle.

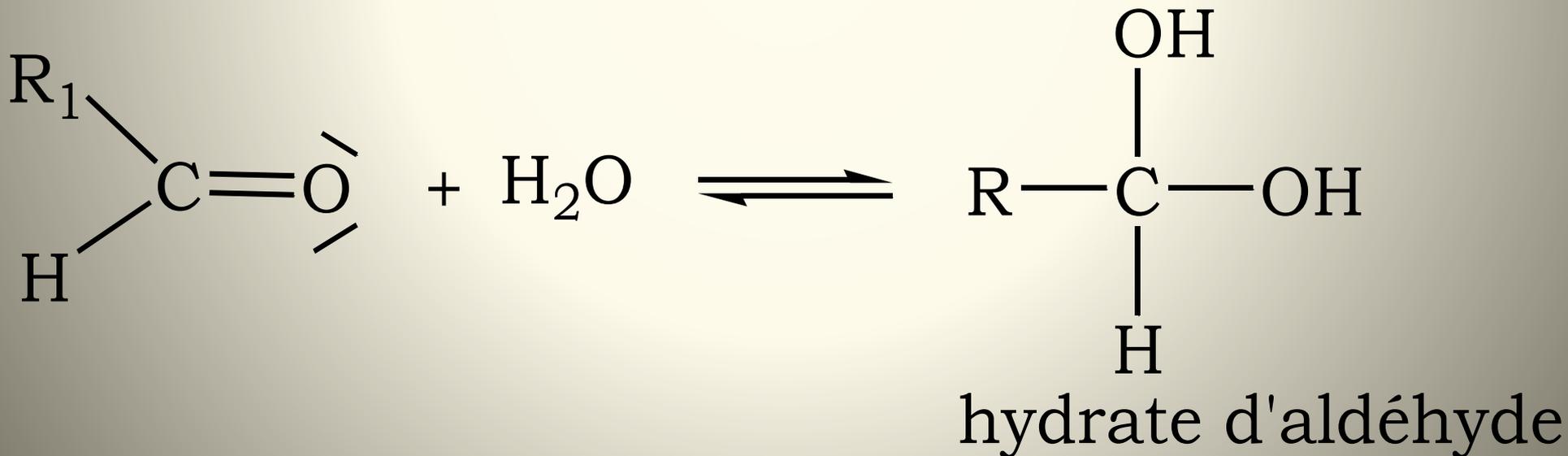


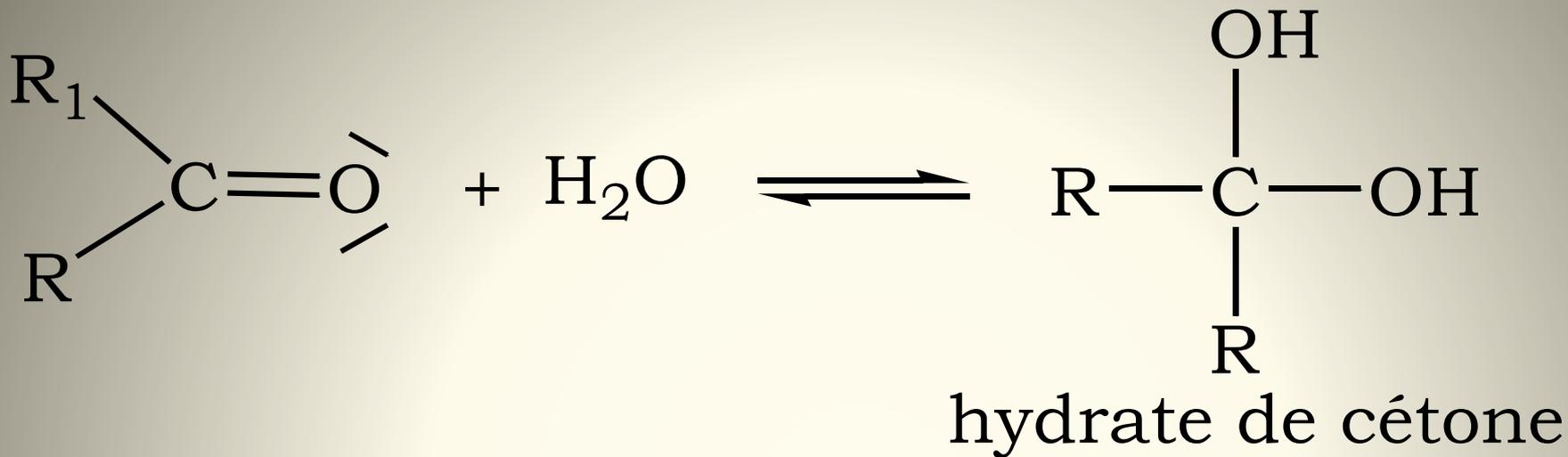
Addition de l'eau et des alcools, formation de la liaison C-O

page :42

Réaction avec H₂O

L'addition de l'eau ou hydratation des aldéhydes et des cétones conduit aux hydrates.

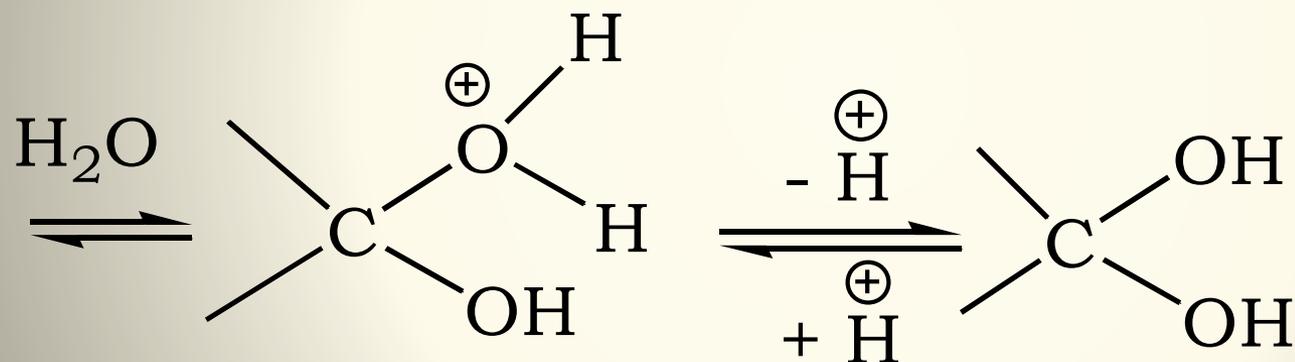
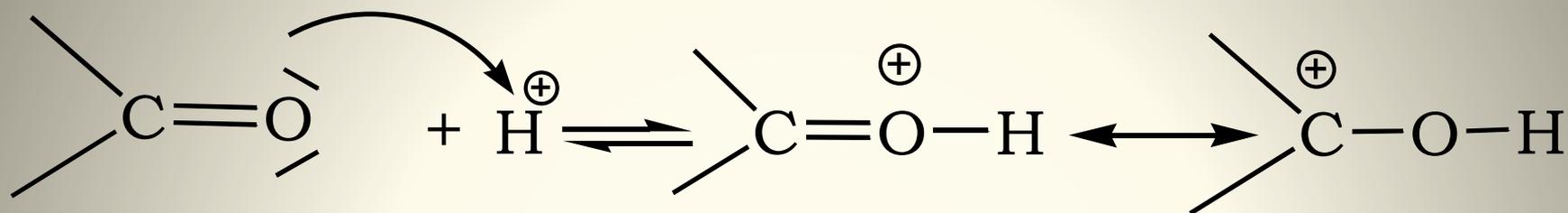




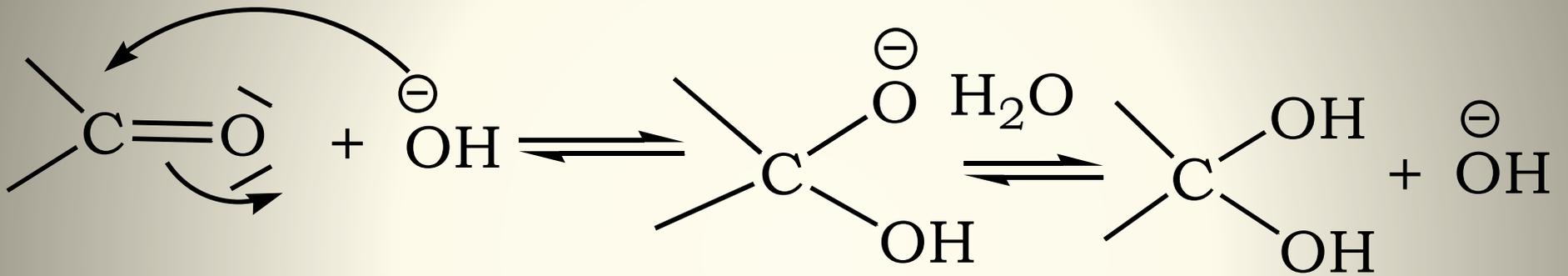
Mécanisme

La réaction d'hydratation est catalysée par les acides et les bases.

Catalyse acide :



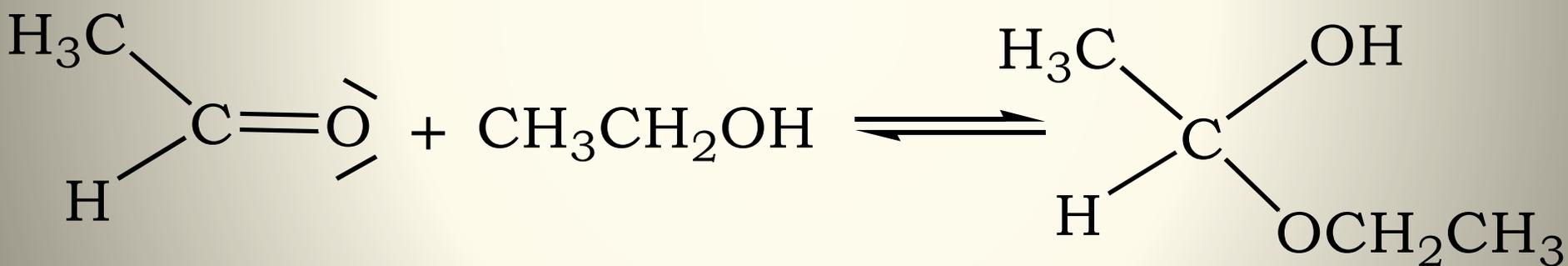
Catalyse basique :



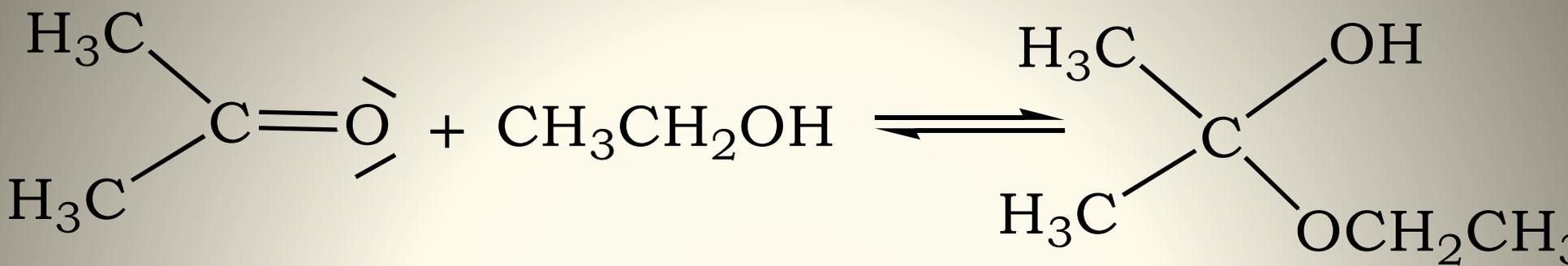
Réaction avec les alcools :

page : 42

L'addition d'une molécule d'alcool avec les aldéhydes et les cétones conduit respectivement aux hémiacétals et aux hémicétals.

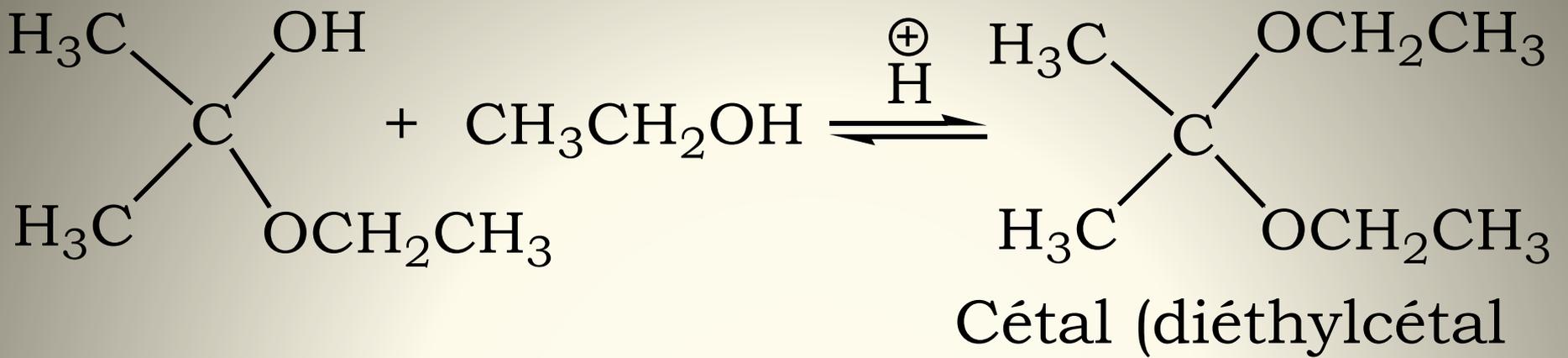


hémiacétal



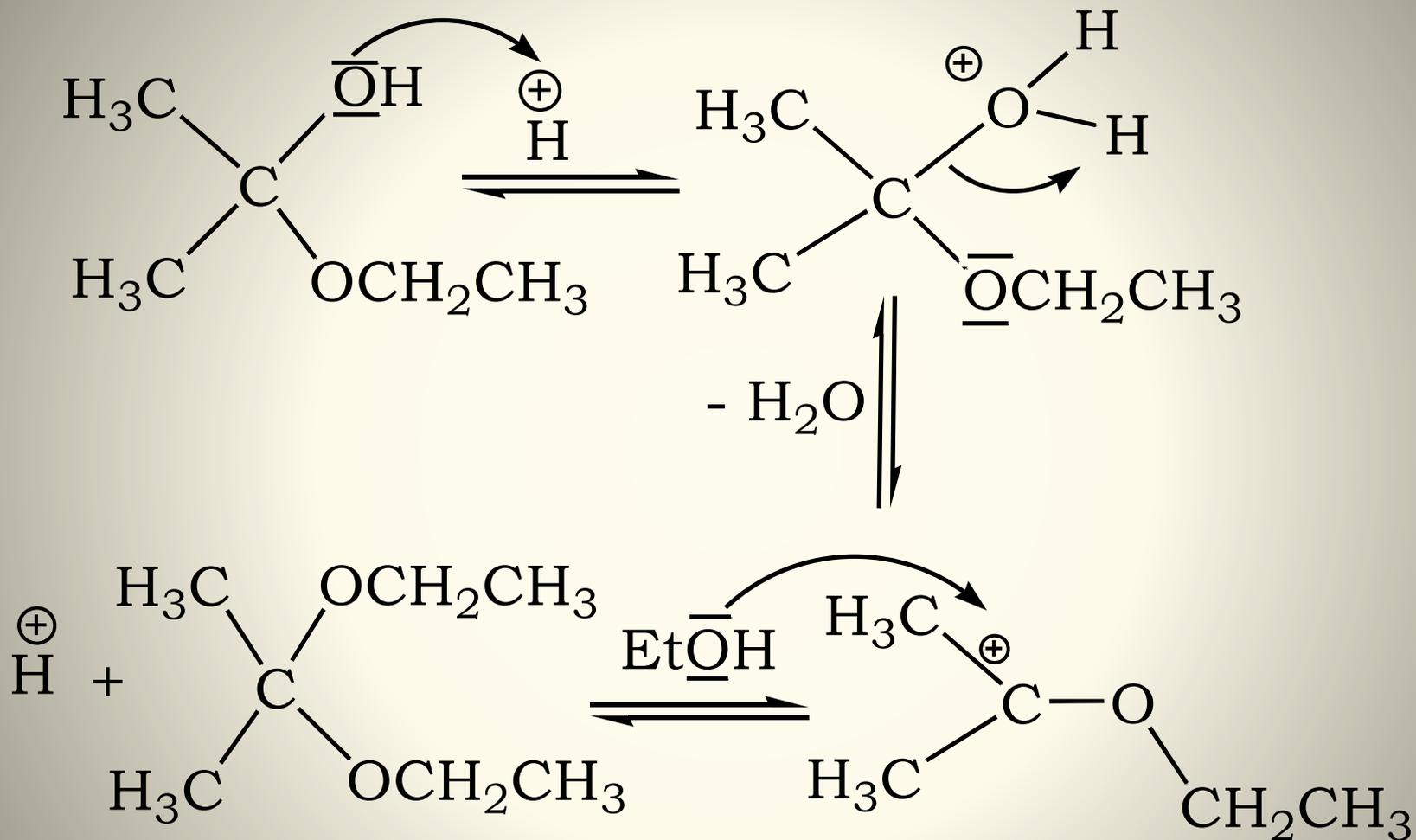
hémicétal

Le mécanisme est le même que précédemment. Les hémiacétals et hémicétals réagissent avec une deuxième molécule d'alcool et conduisent respectivement aux acétals et cétals.



Le mécanisme :

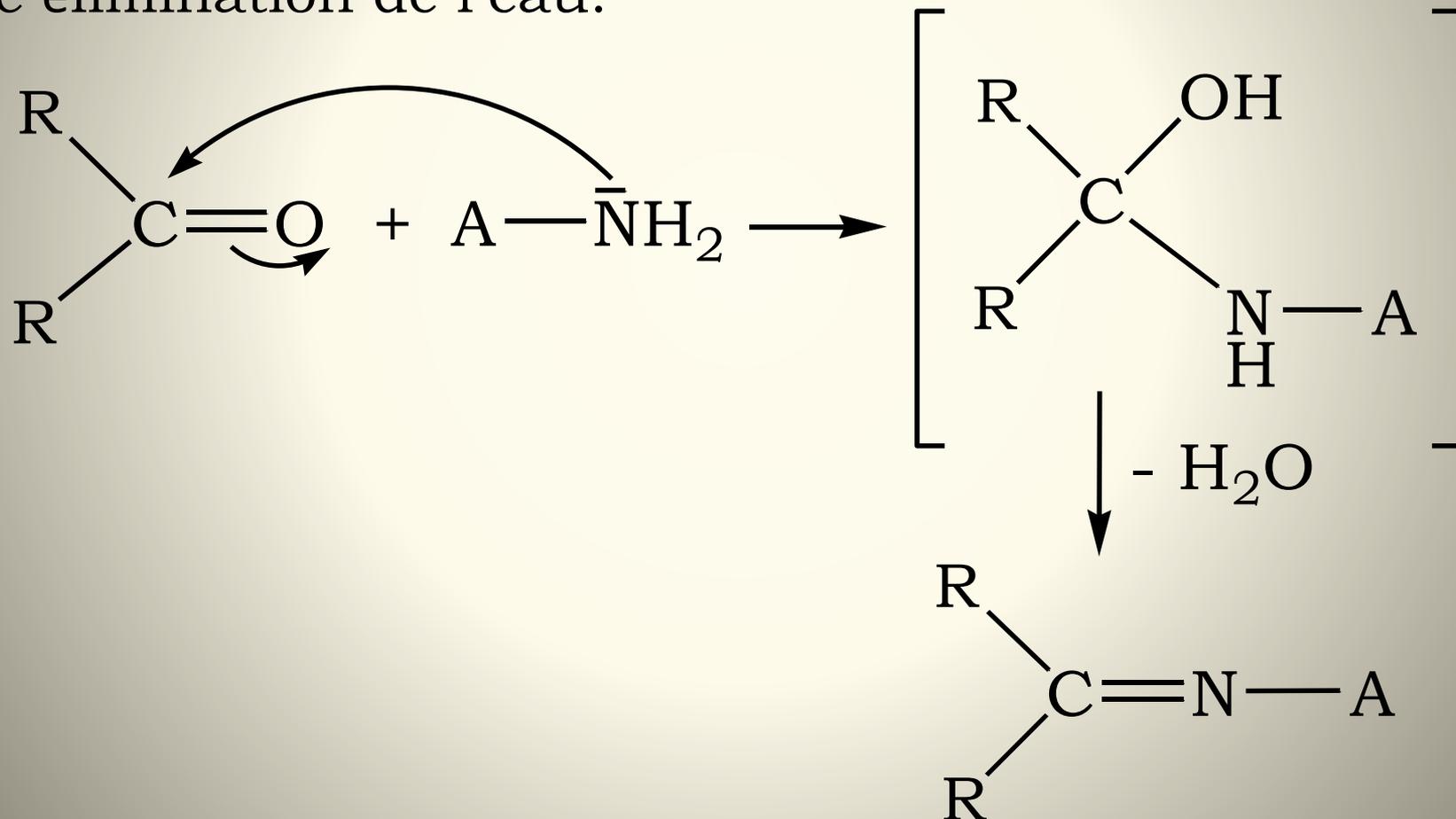
Cette réaction est également catalysée par les acides.



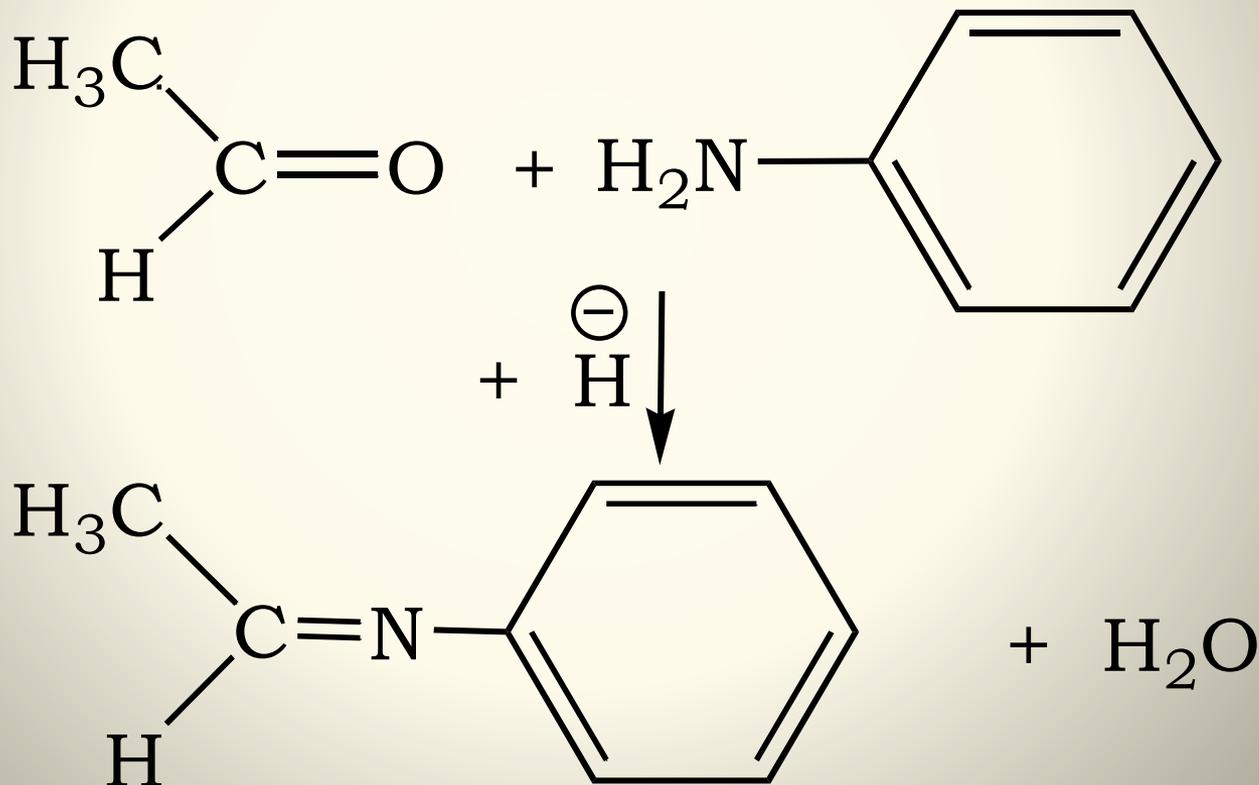
Réaction avec les composés azotés : formation de la liaison carbone-azote.

Page : 44

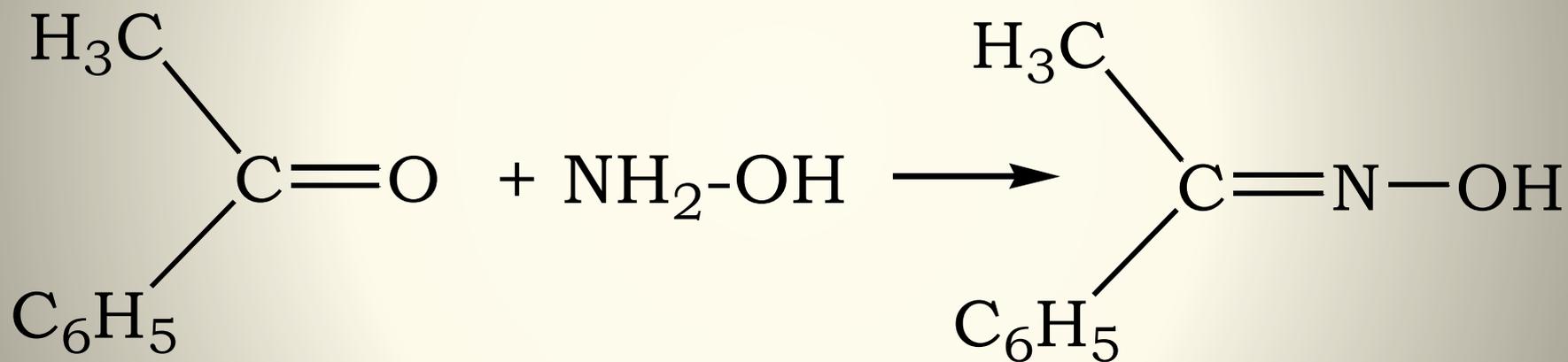
Les composés azotés de type A-NH₂ (A=alkyles, aryles, OH, etc) se condensent avec les cétones et les aldéhydes avec élimination de l'eau.



1°) Condensation avec les amines



2°) condensation avec L'hydroxylamine



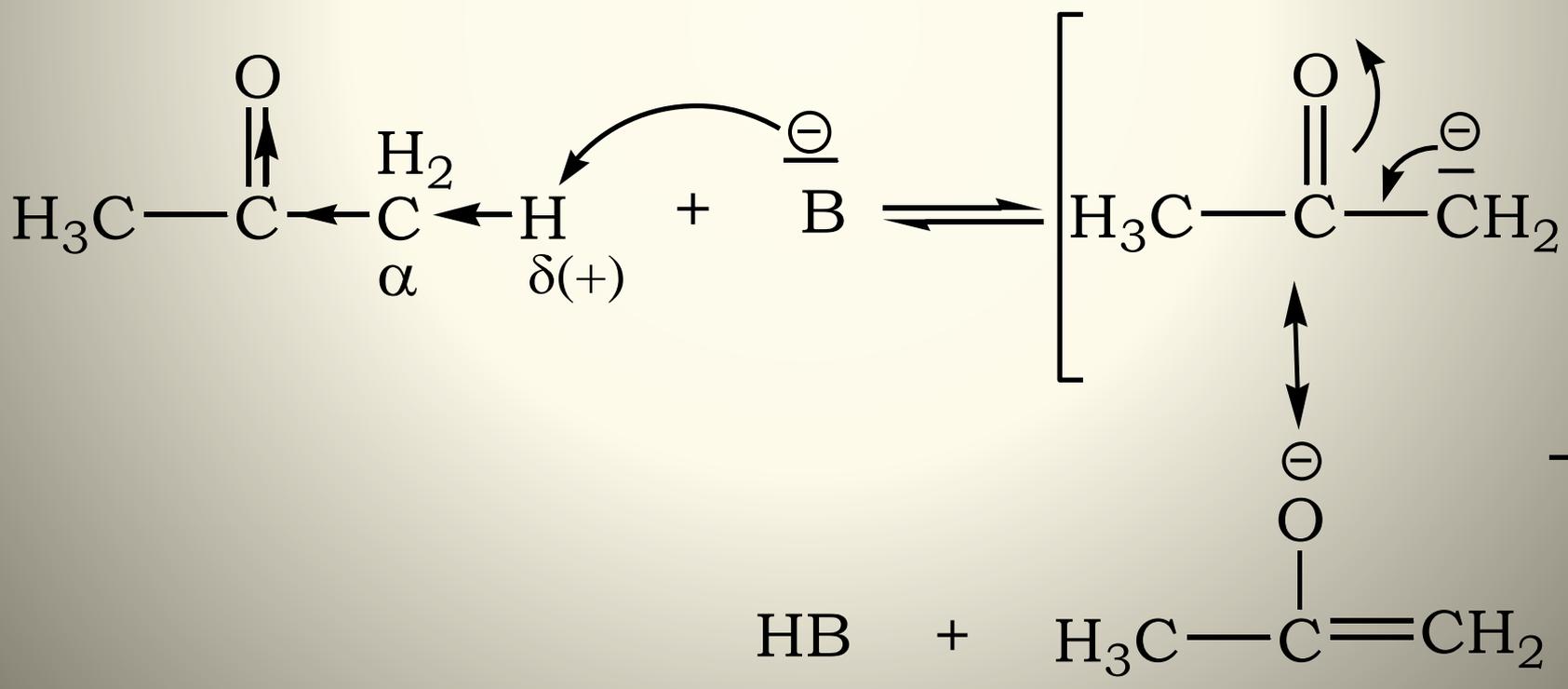
oxime

Réaction sur le carbone en α des cétones et aldéhydes :

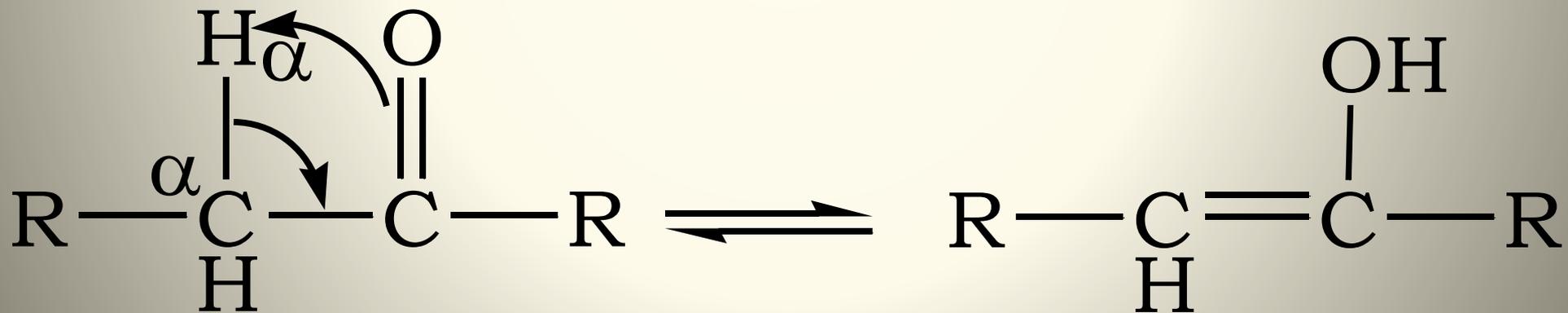
pages : 47-48

Acidité des cétones et aldéhydes :

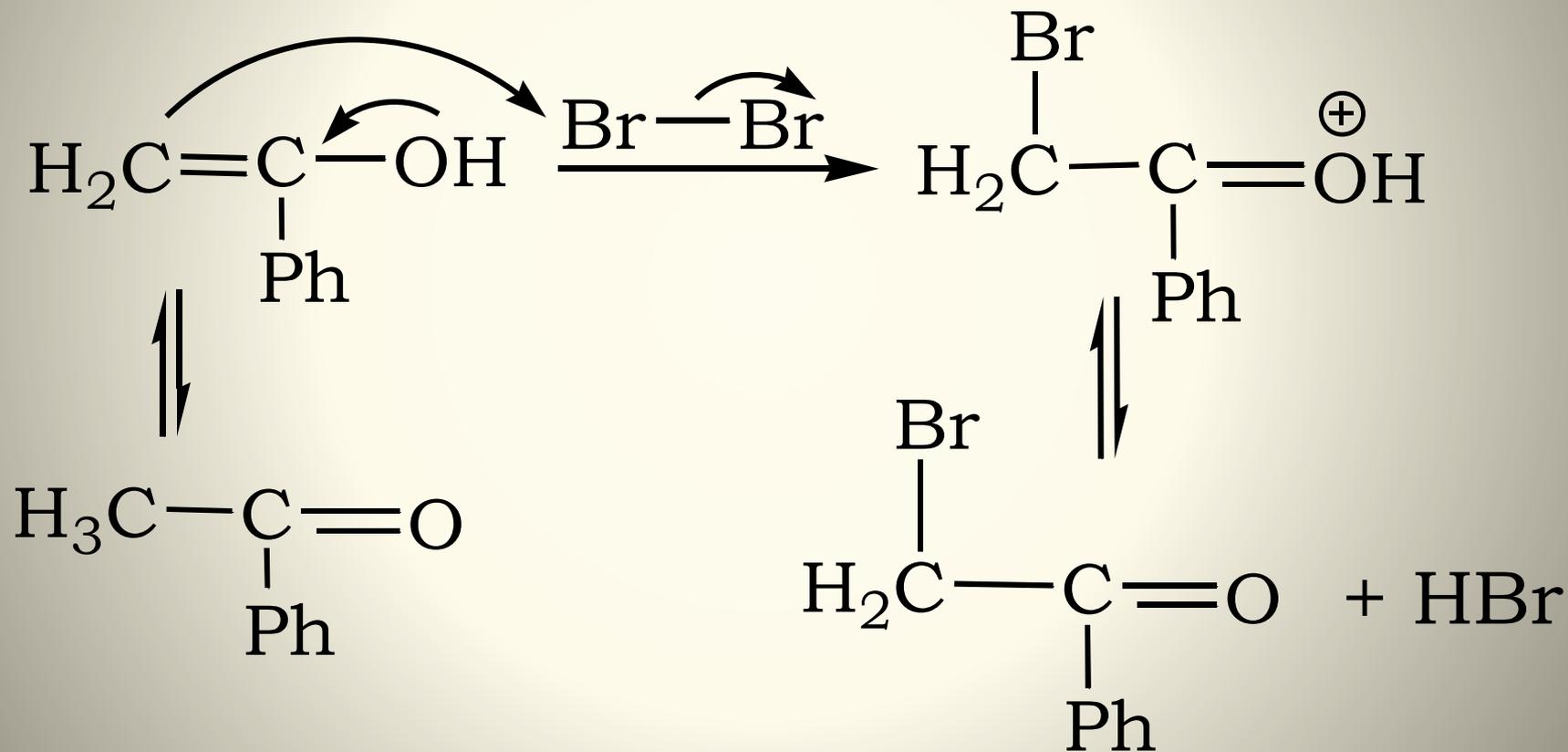
Les hydrogènes en α des cétones et aldéhydes sont acides car ils sont soumis aux effets électroniques attracteurs des électrons du groupement carbonyle(C=O). En outre La base conjuguée obtenue est stabilisée par résonance.



La tautomérie correspond au passage de la cétone ou de l'aldéhyde possédant un hydrogène en position α (la position α correspond au carbone lié au carbone du groupement carbonyle) à l'énol. Dans ce processus l'hydrogène en position α migre vers l'oxygène de la cétone ou de l'aldéhyde. La cétone ou l'aldéhyde est en équilibre avec son énol.



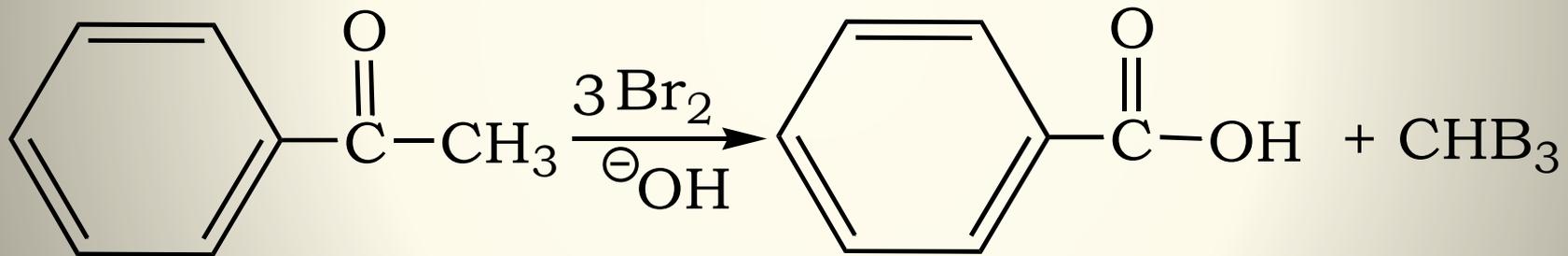
L'halogénération des cétones et aldéhydes se fait sur la forme énolique.



Réaction haloforme :

pages :49-50

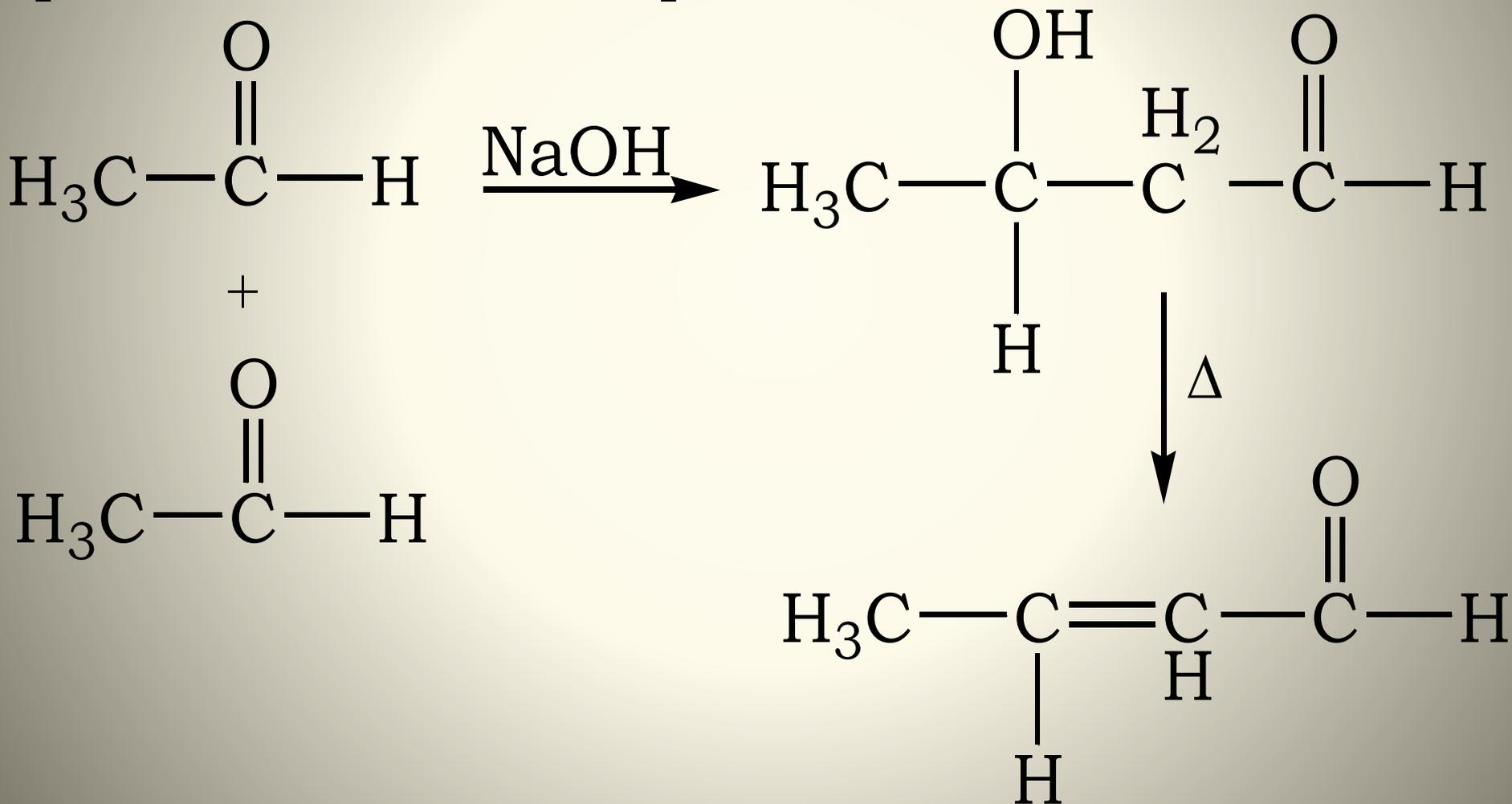
En présence d'un excès de brome les cétones avec un groupe méthyle en α du carbonyle se transforment en acides carboxyliques.



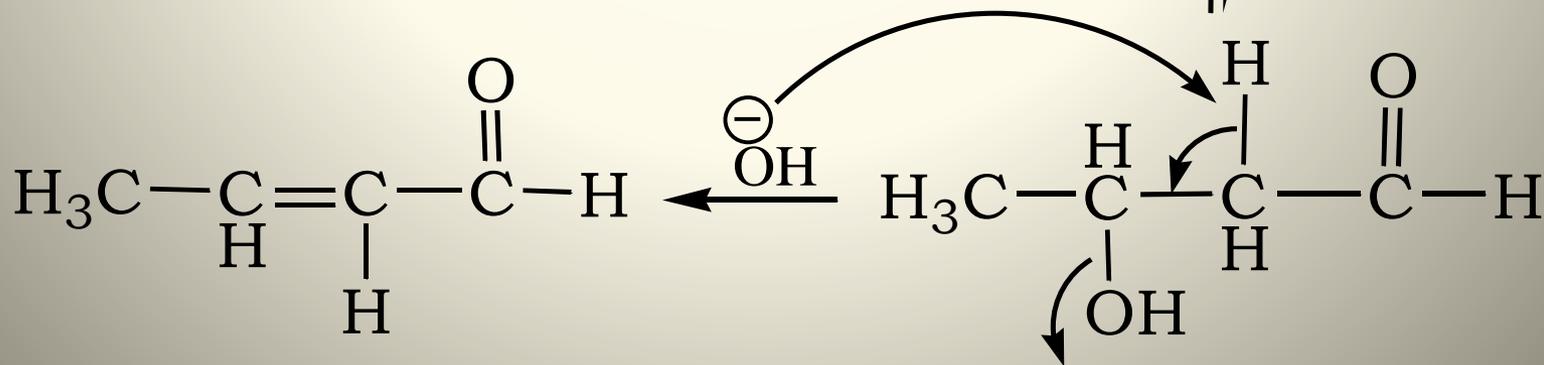
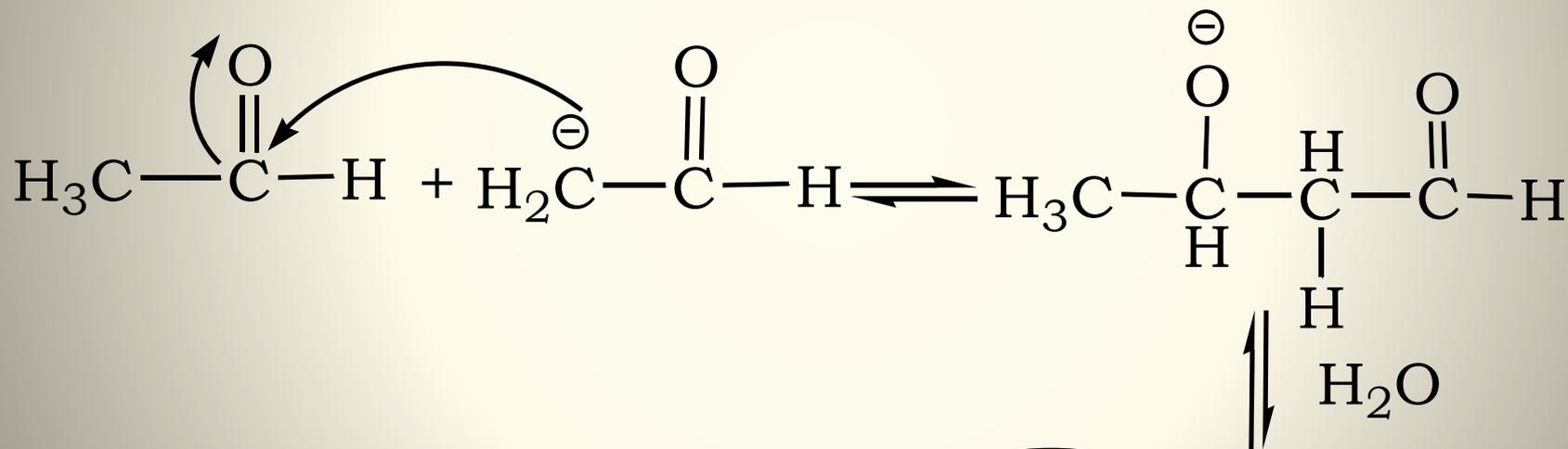
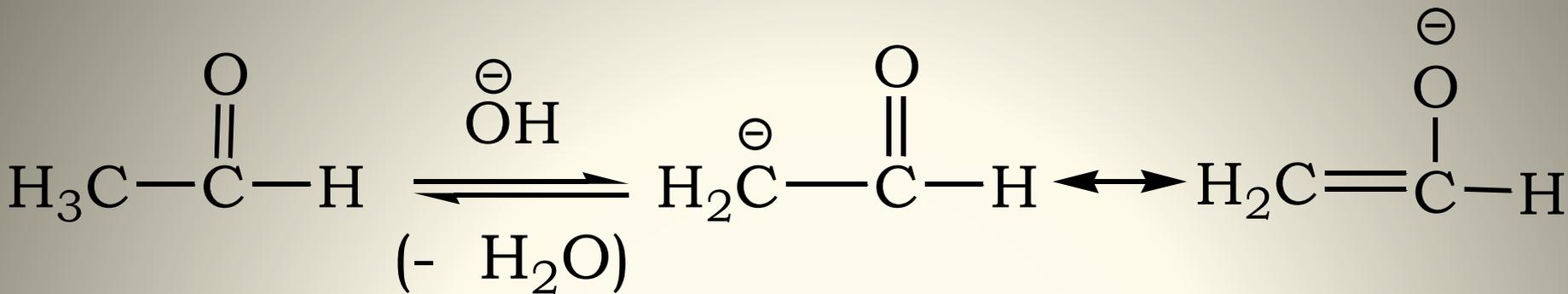
Condensation aldolique

page :50

Cette réaction oppose deux composés carbonylés qui se condensent en présence d'une base.



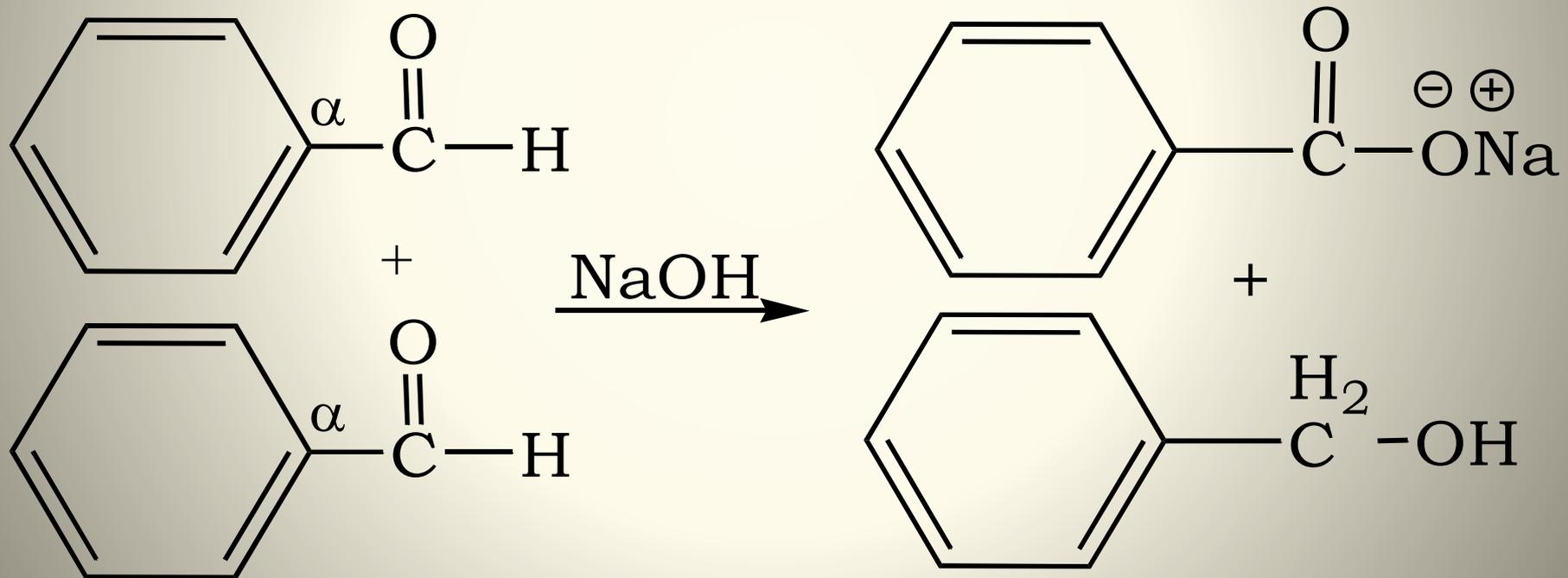
Le mécanisme :



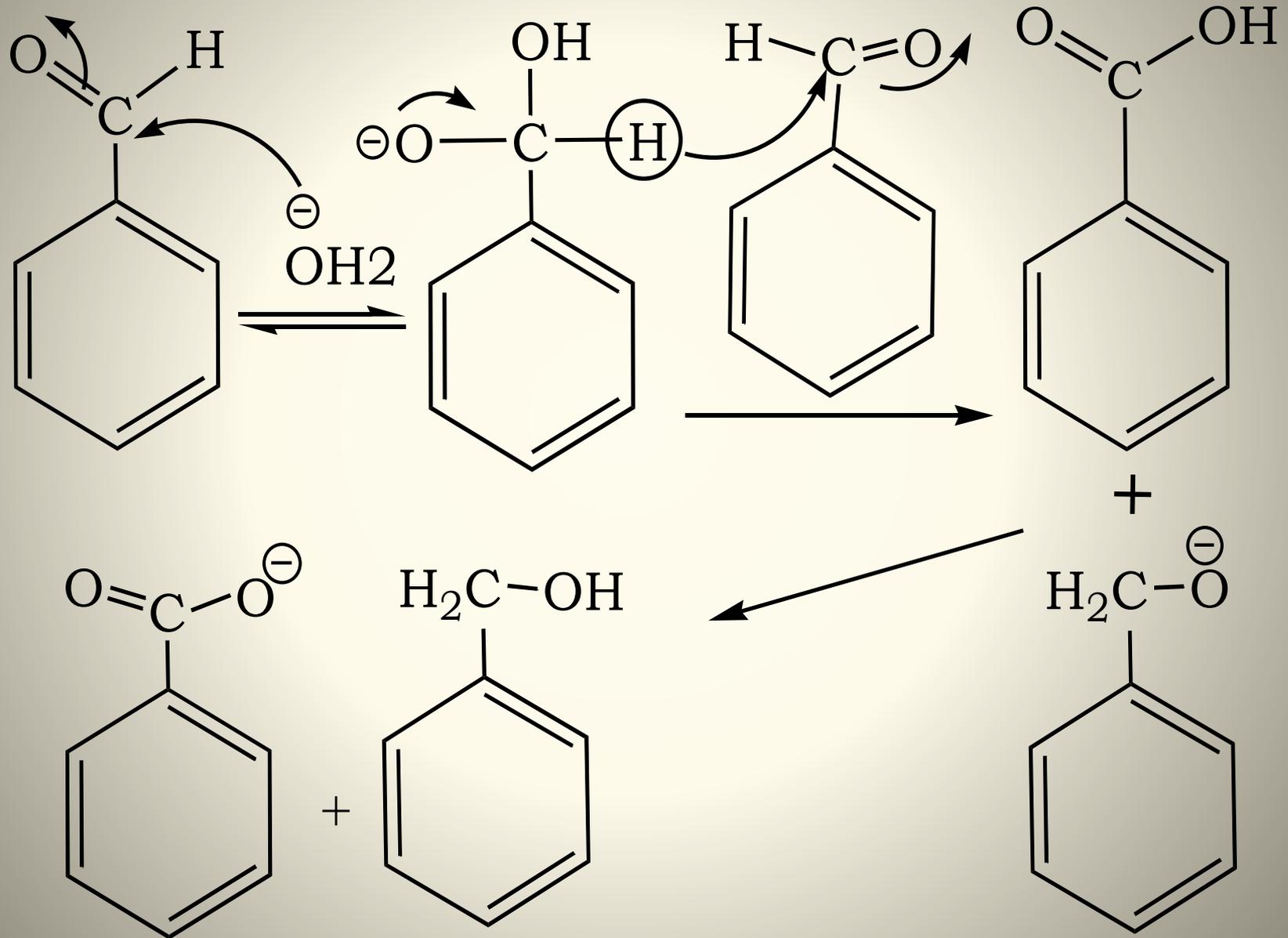
Réaction de Cannizzaro

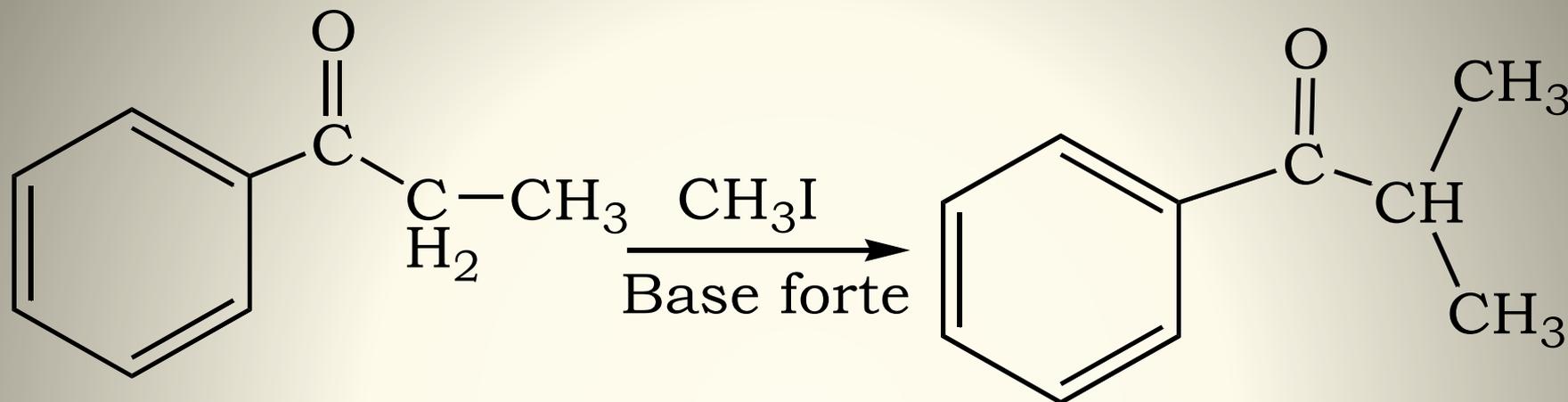
page : 52

Les aldéhydes n'ayant pas d'hydrogène en position α , conduisent aux acides et aux alcools.

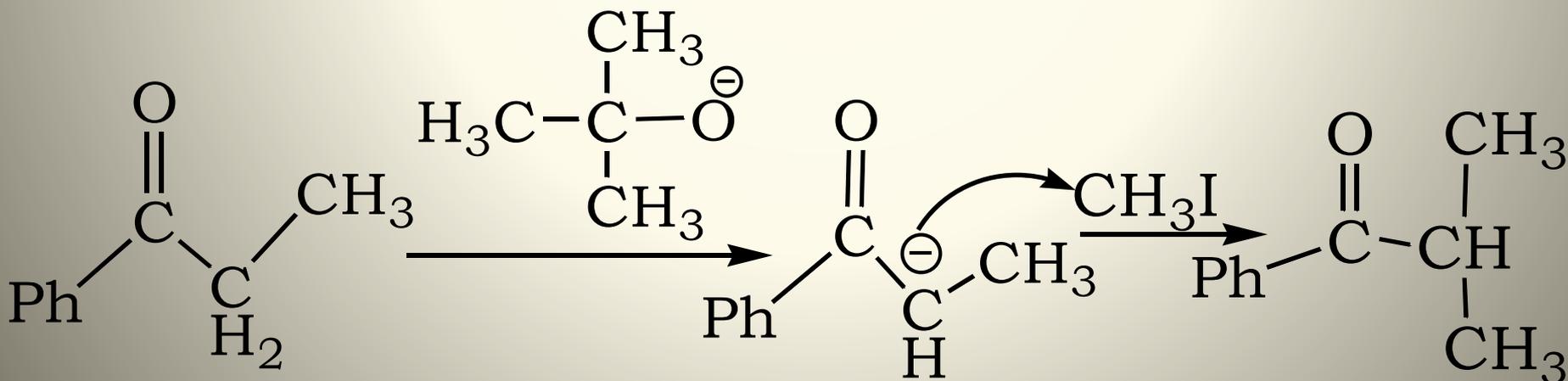


Le mécanisme :



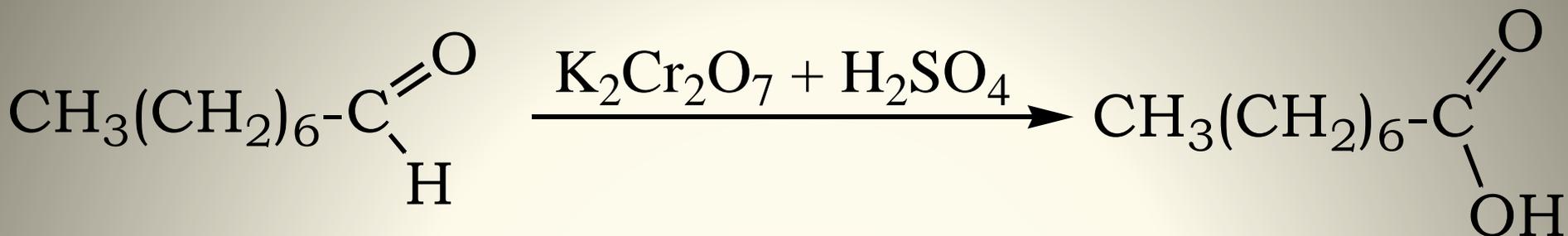


Mécanisme :



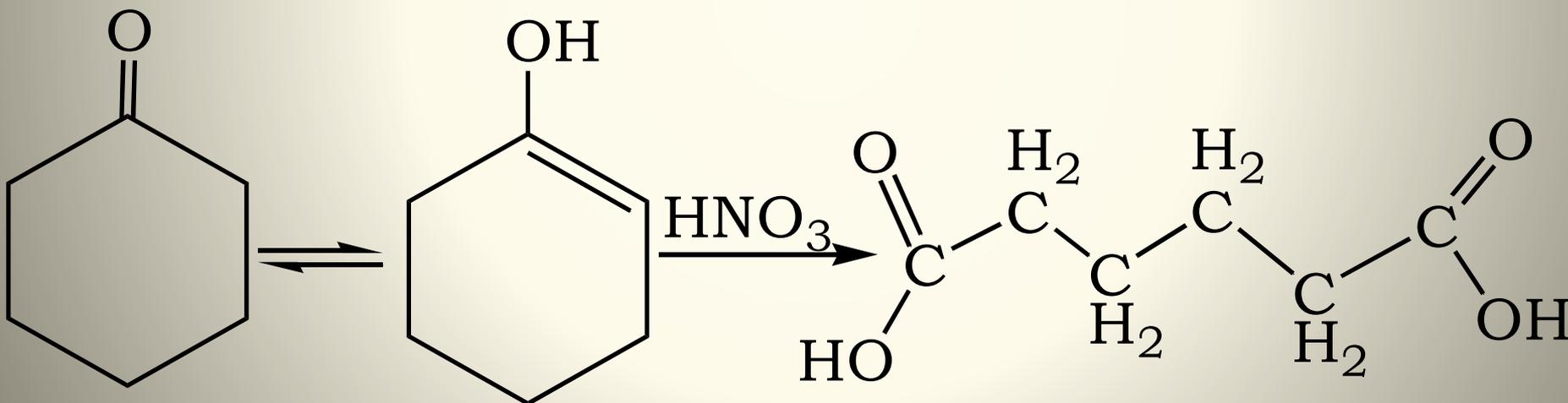
Oxydation des aldéhydes :

page :54



Oxydation des cétones:

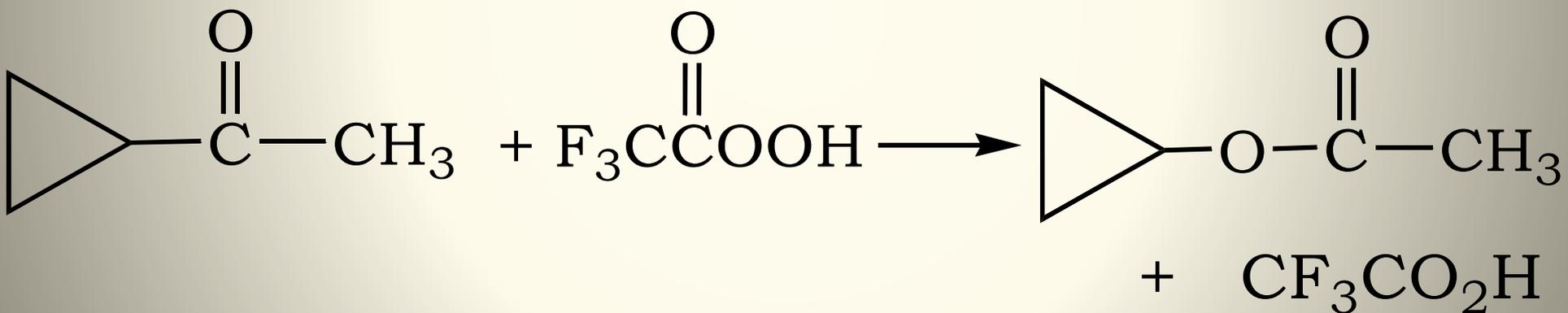
page :55



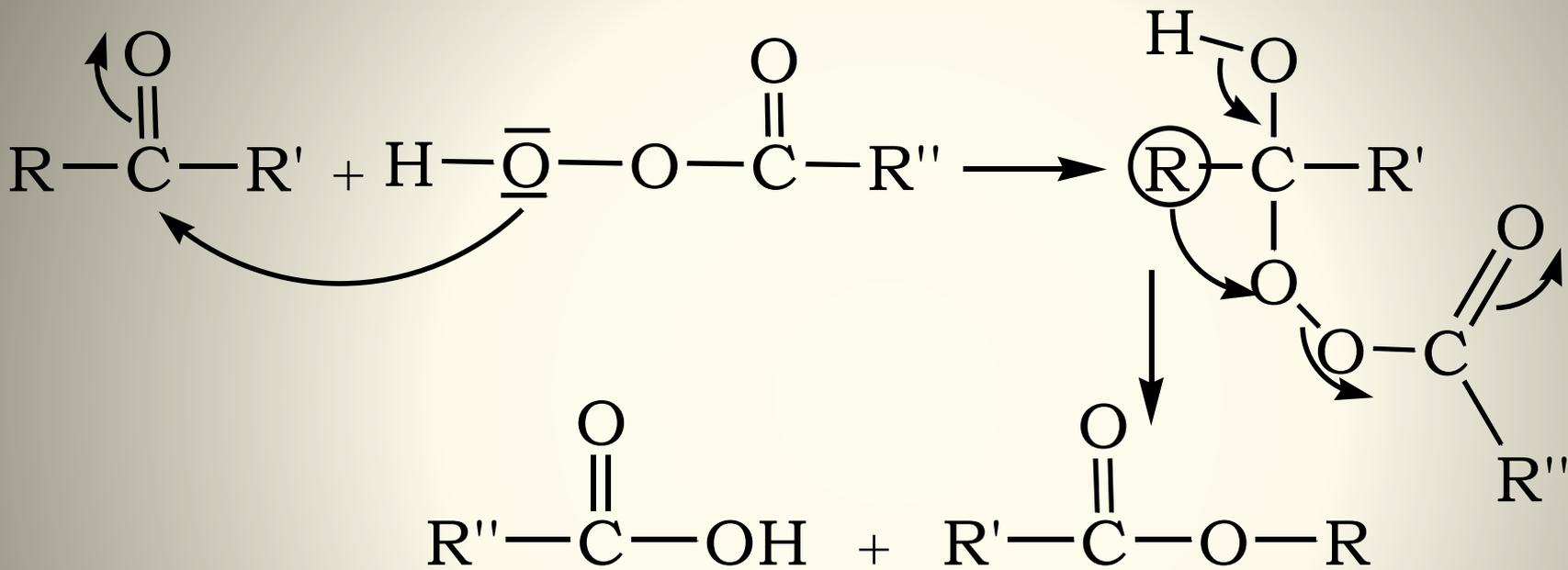
Oxydation de Bayer-Villiger

page :56

L'oxydation de Bayer-Villiger transforme les cétones en esters par le moyen des peracides.



Mécanisme :

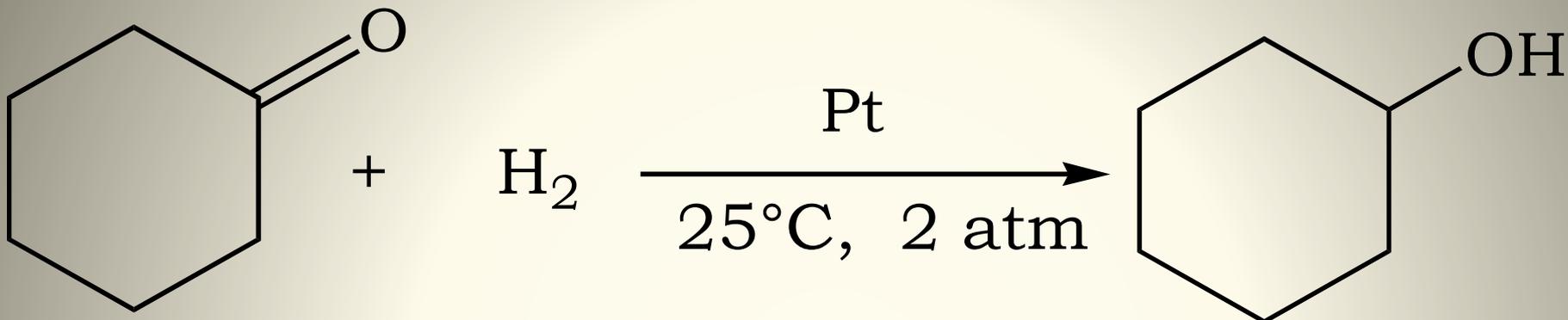


L'aptitude migratoire des groupes R
tert-Alkyle > sec-alkyle > phényle >
n-alkyle > méthyle

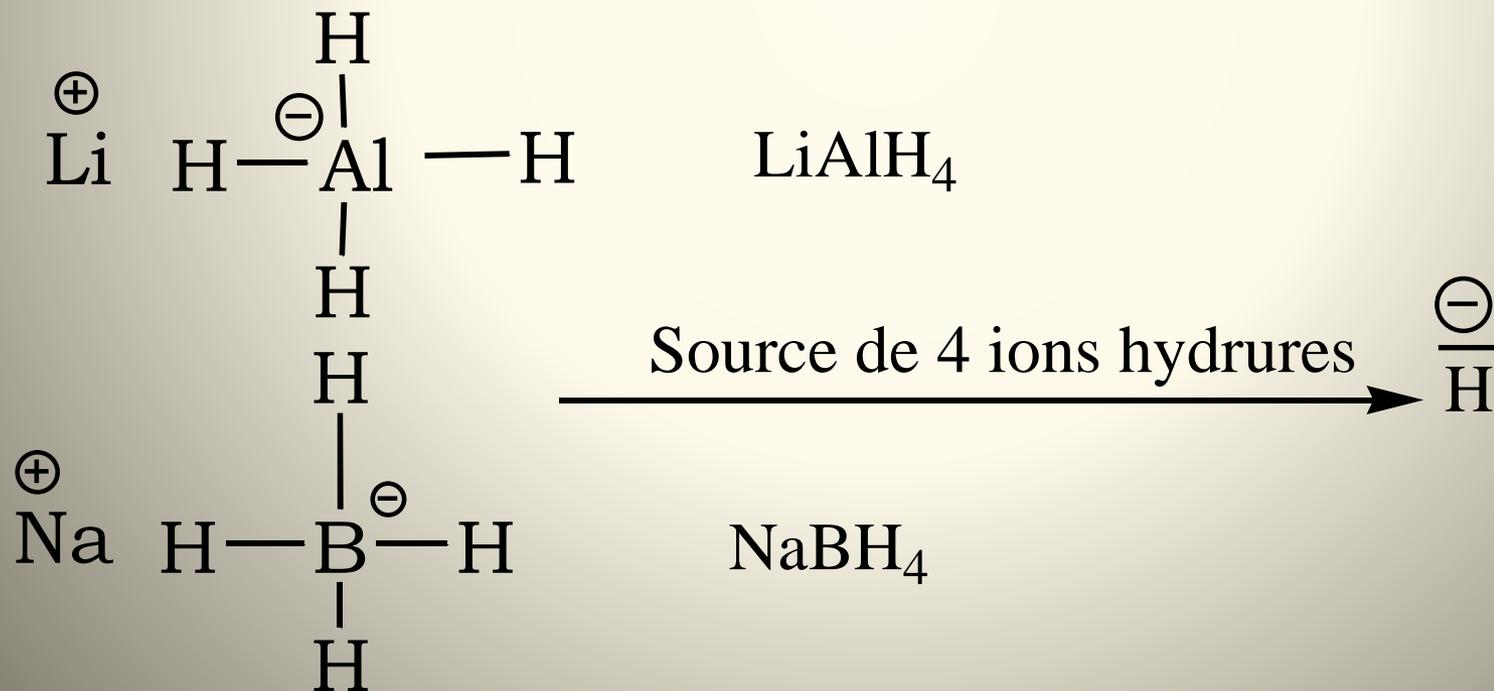
Réduction des cétones et des aldéhydes :

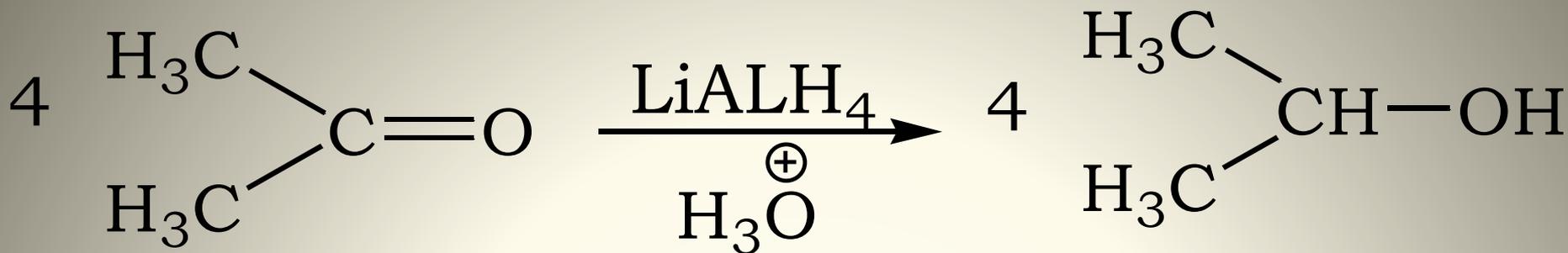
Réduction en alcools :

page :57



On peut également utiliser les réducteurs suivants

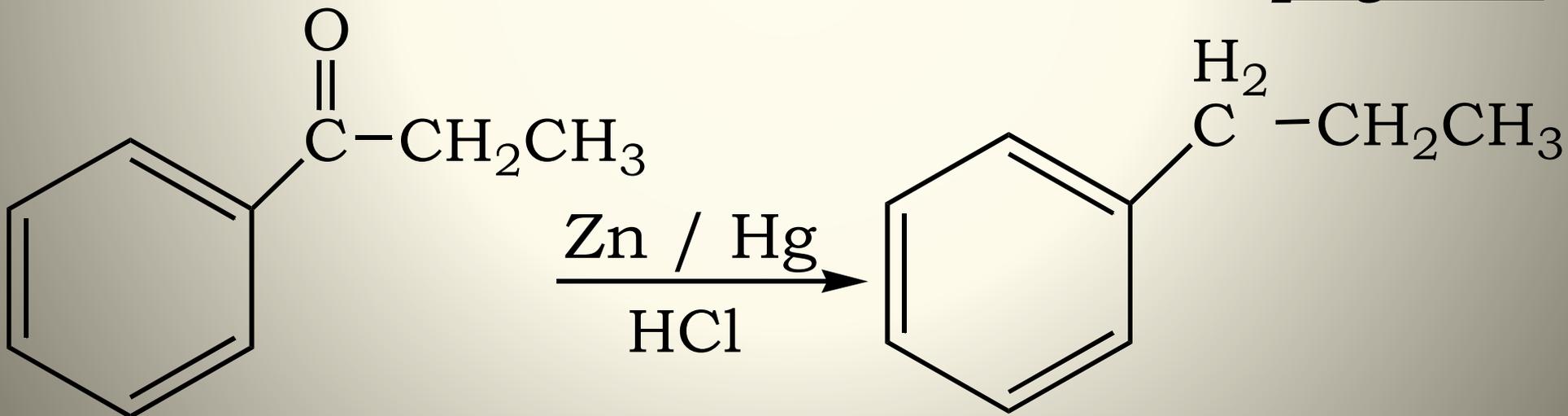




Réduction des cétones et des aldéhydes en alcanes *pages :59-60*

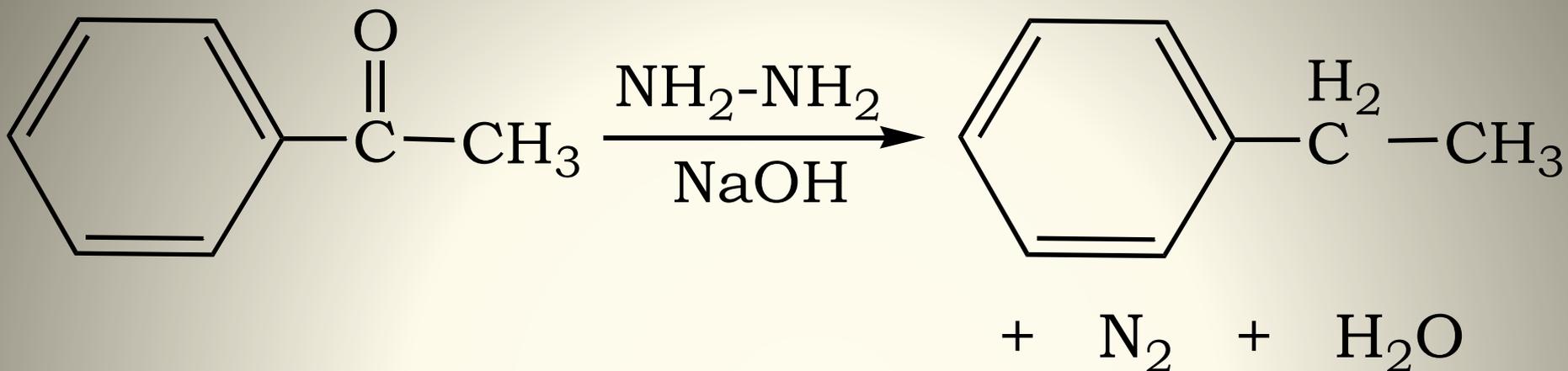
Réduction de Clemmensen

page :59



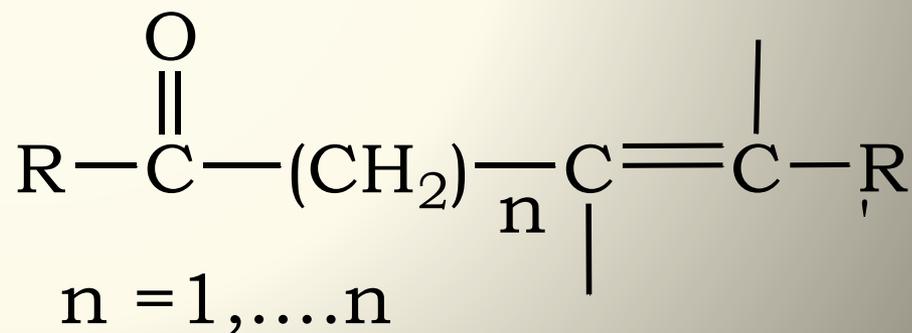
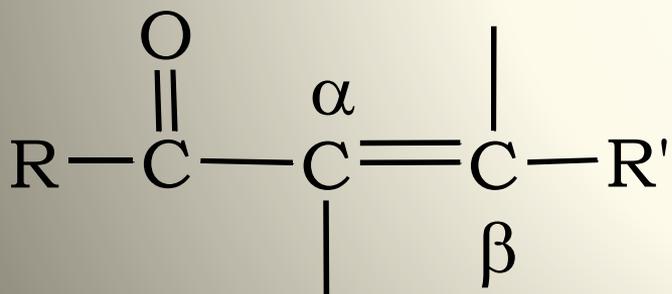
Réduction de Wolff-Kishner

page :60



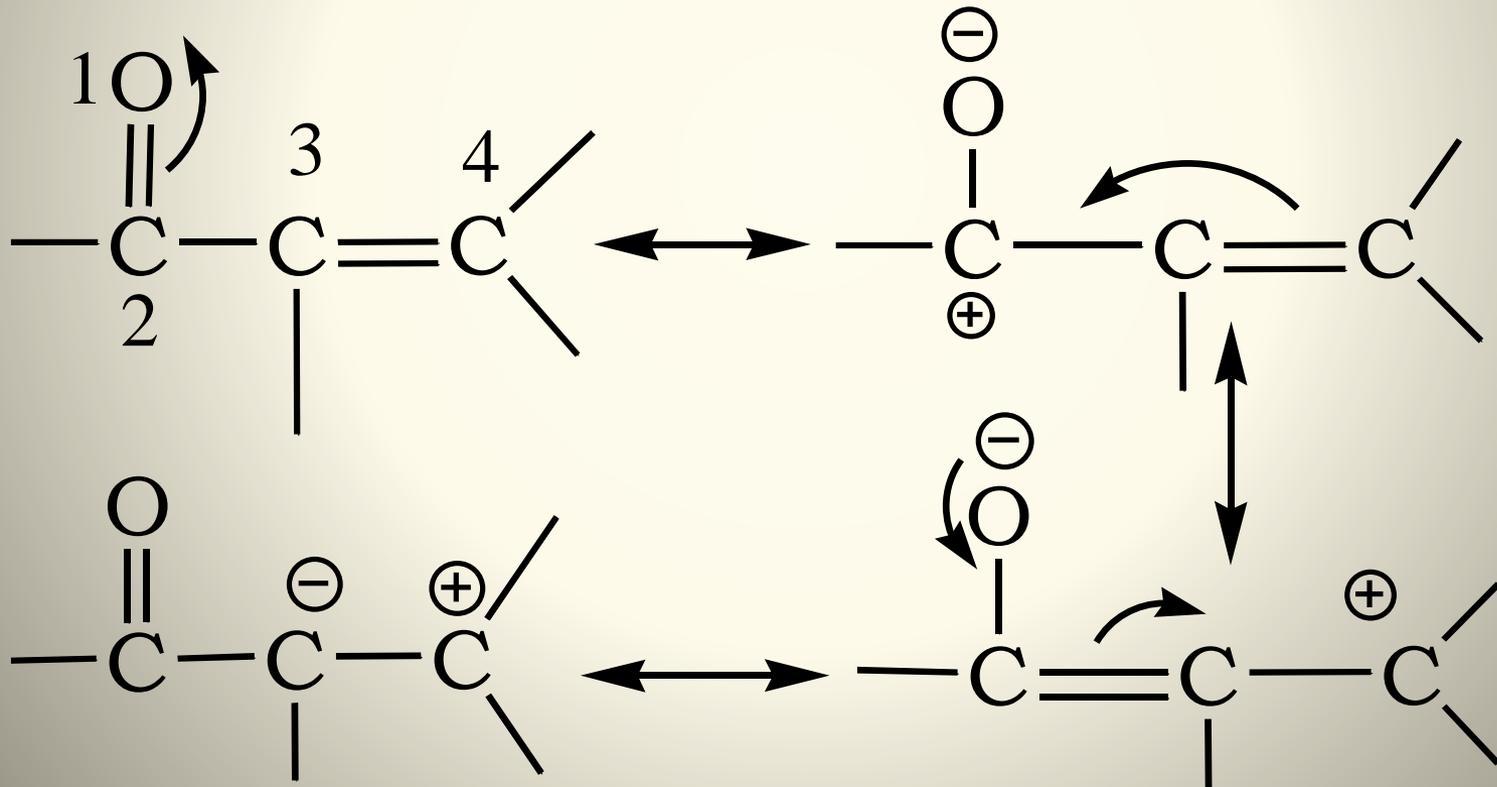
Aldéhydes et cétones α,β -éthyléniques

page :60



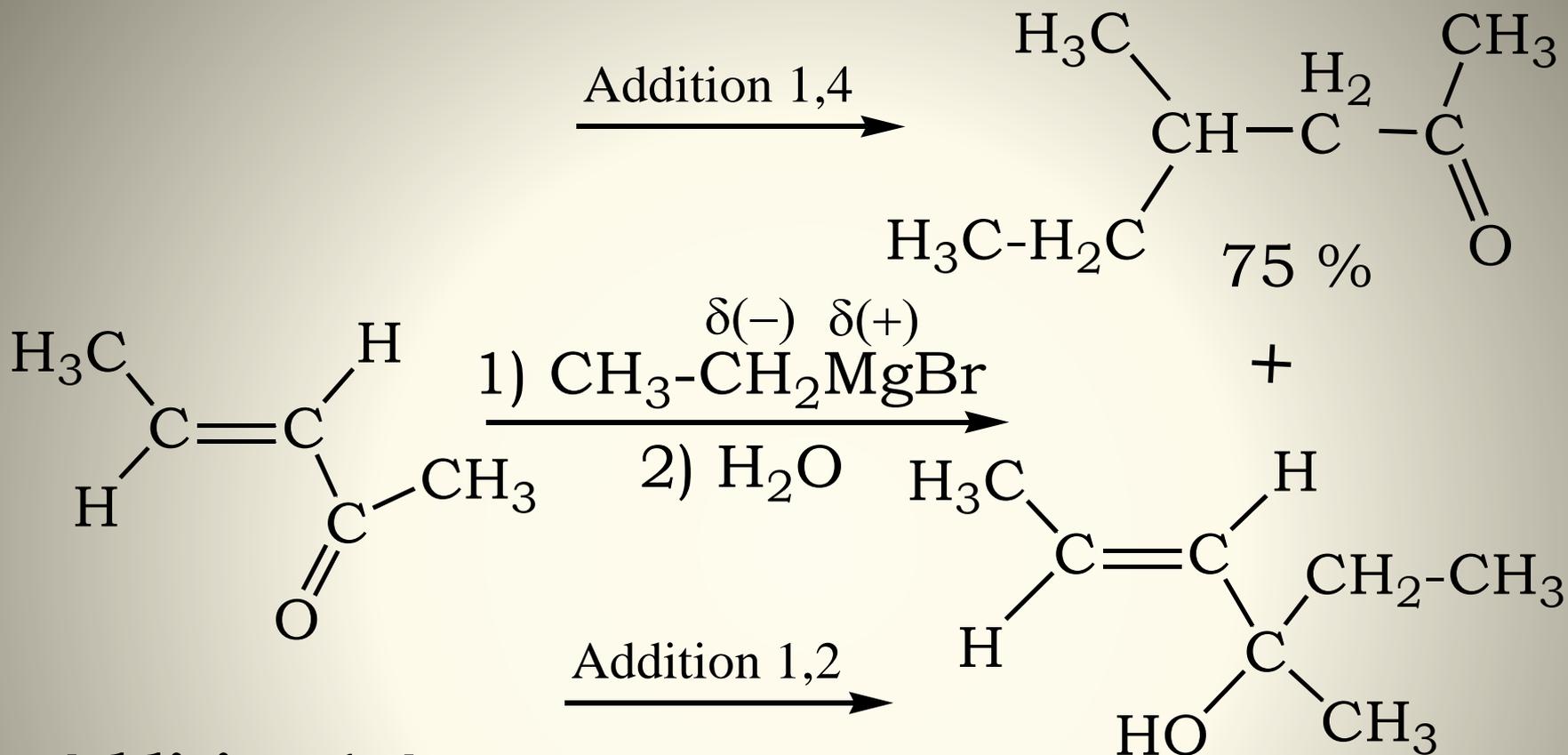
Formes limites

page : 61

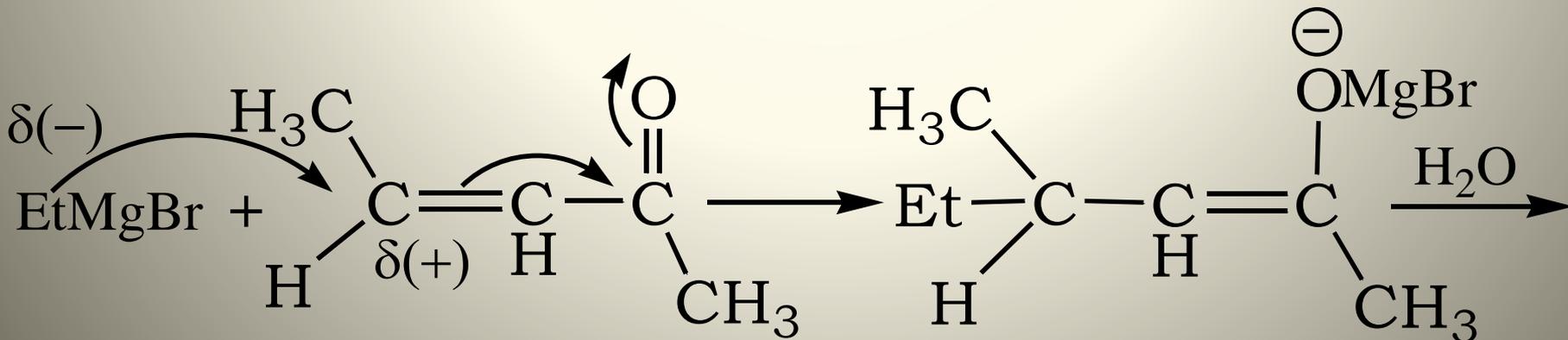


Addition des Organomagnésiens

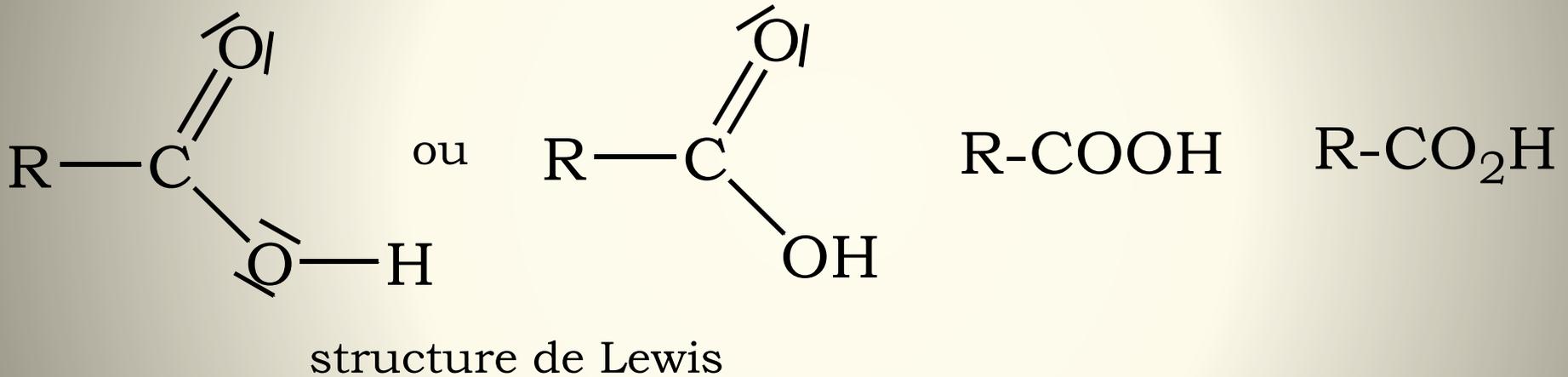
page : 64

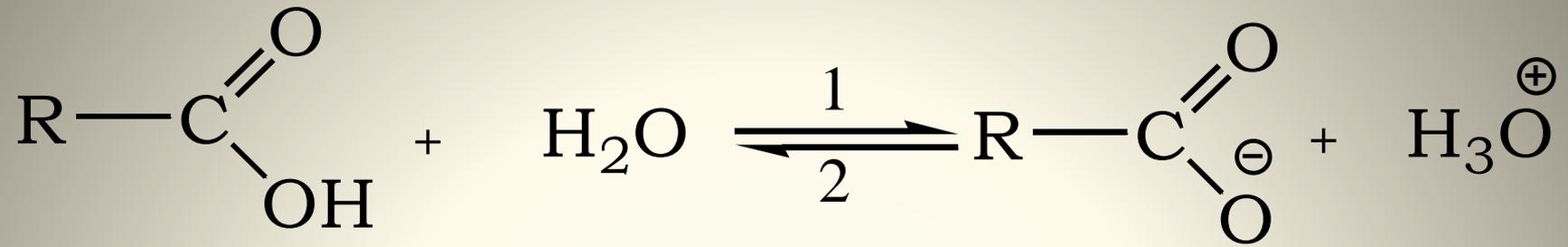


Addition 1,4



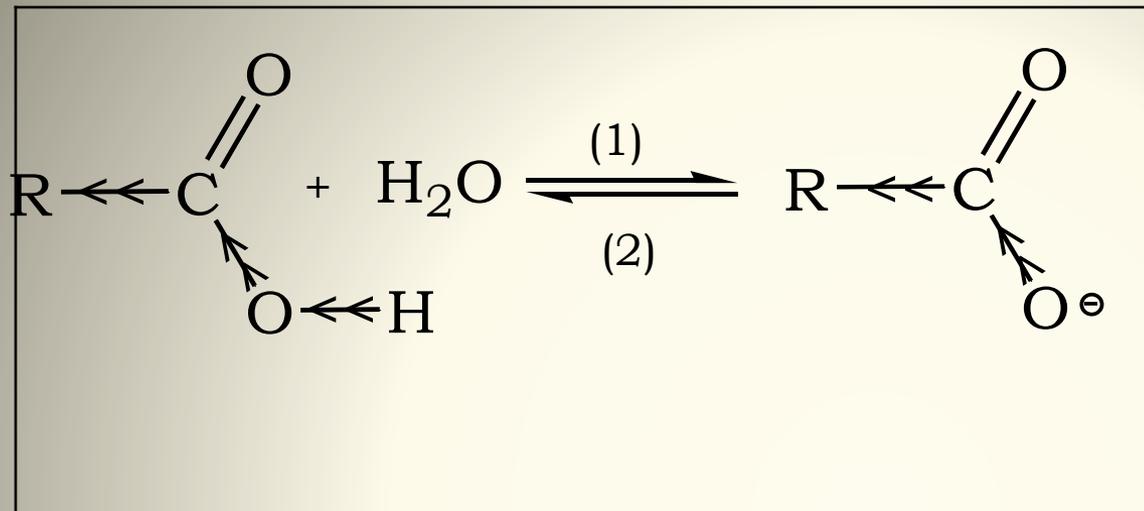
Les acides carboxyliques ont pour formules :



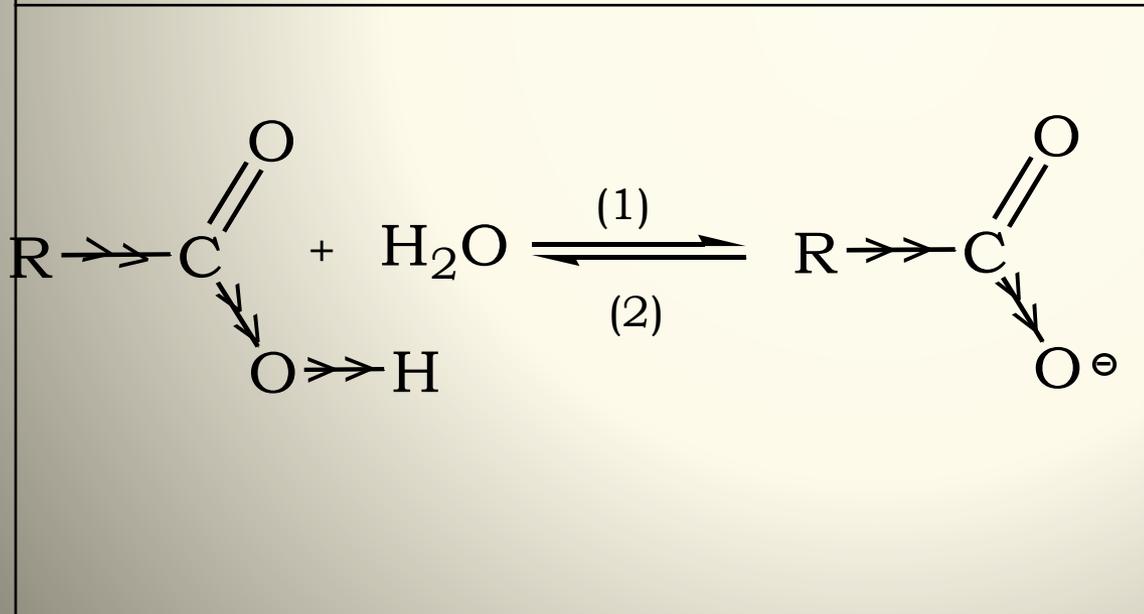


$$K_a = \frac{[\text{RCO}_2^{\ominus}][\text{H}_3\text{O}^{\oplus}]}{[\text{RCO}_2\text{H}]}$$

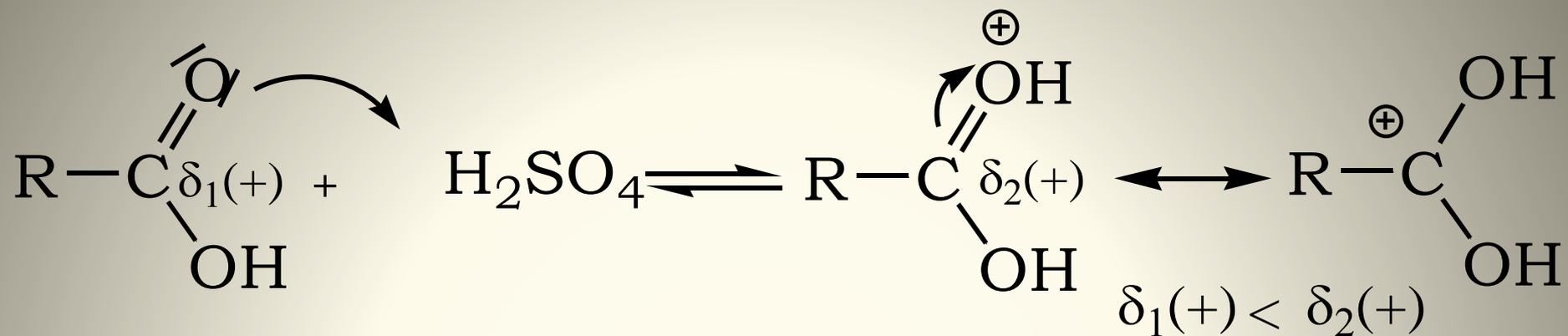
Plus le K_a
est grand plus
l'acide est fort.
Le sens 1 est
favorisé.



Effet $-I$ de R.
l'acide est fort (K_a élevé).

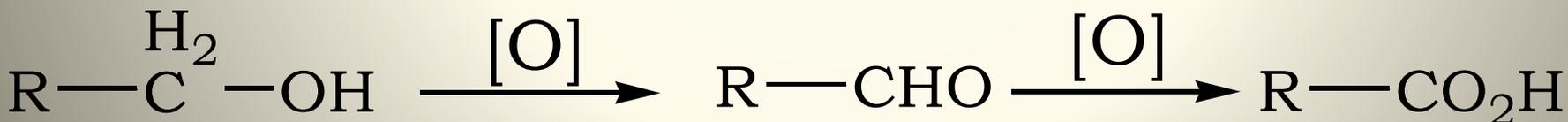


Effet $+I$ de R.
l'acide est faible
(K_a faible).



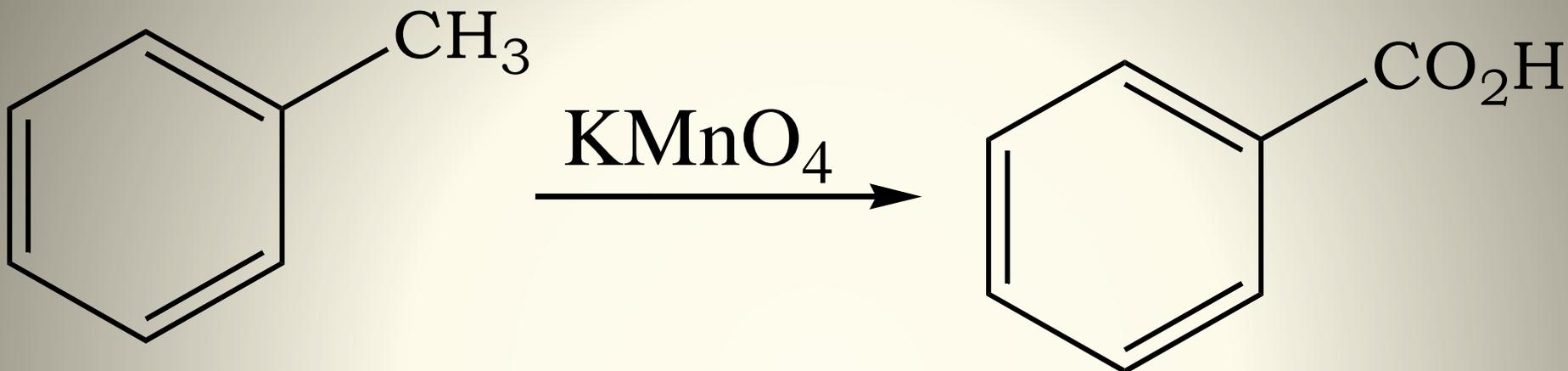
Méthodes de synthèse des acides carboxyliques

Oxydation des alcools

page :71

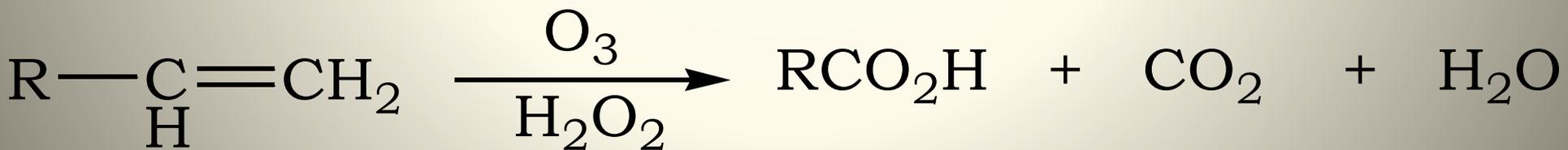
Oxydation des composés aromatiques substitués

page :72



Oxydation des alcènes

page :72



A partir des réactifs de Grignard

page :72

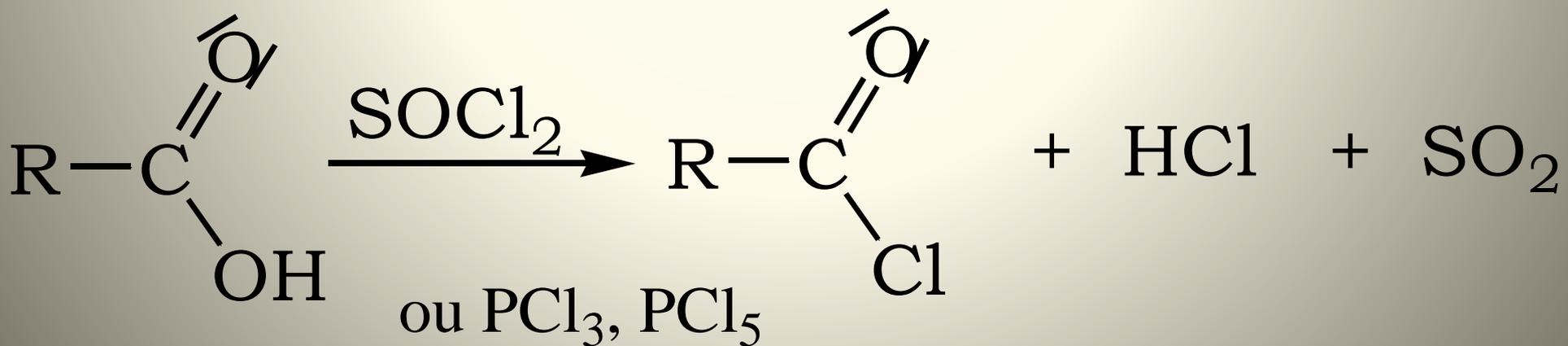


Réactivité des acides carboxyliques

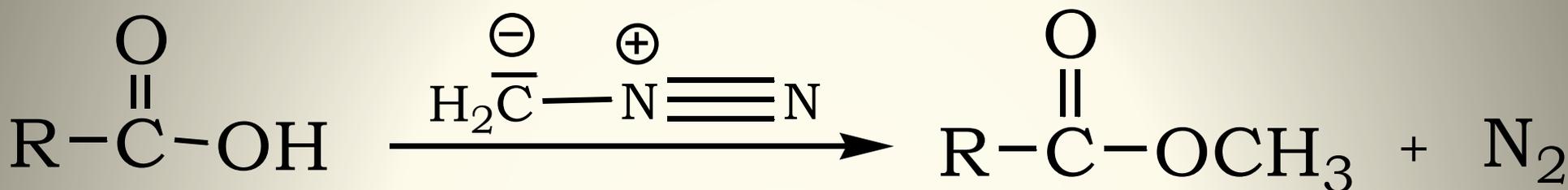
page :73

Formation des chlorure d'acides

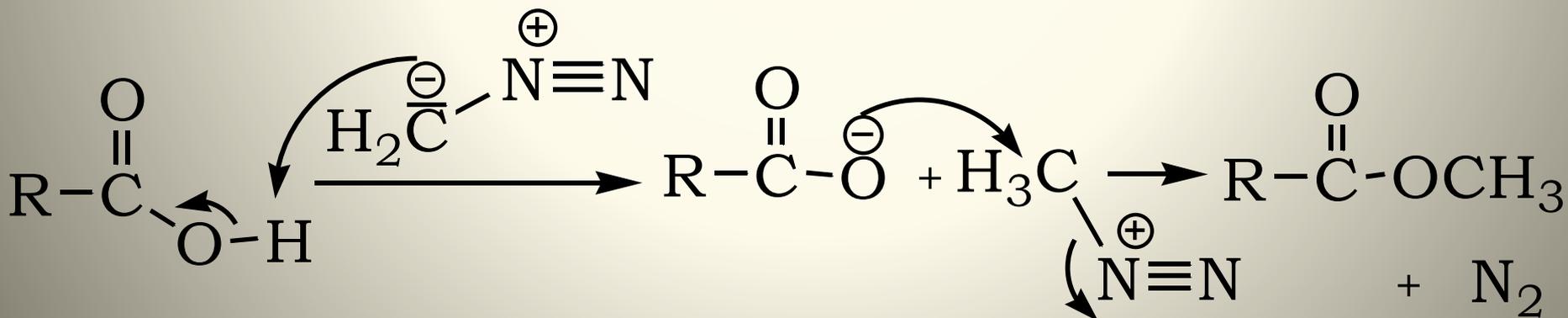
page :73

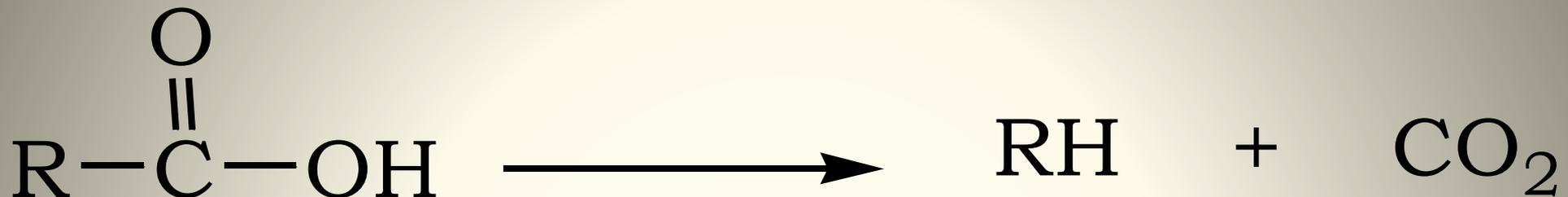


A partir des acides et du diazométhane page :74

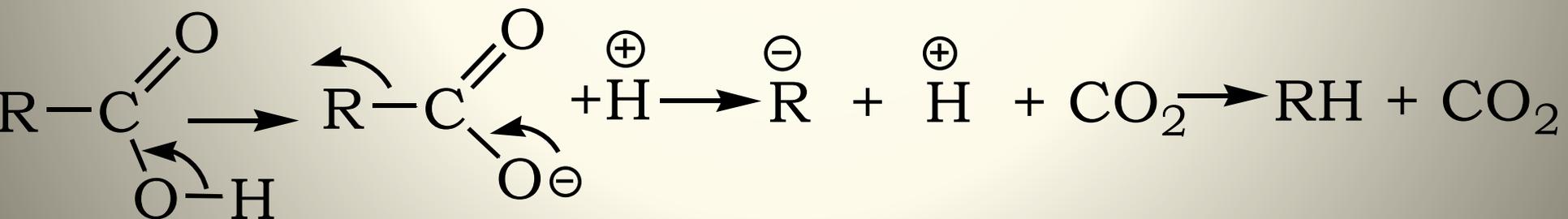


Mécanisme :





Mécanisme :



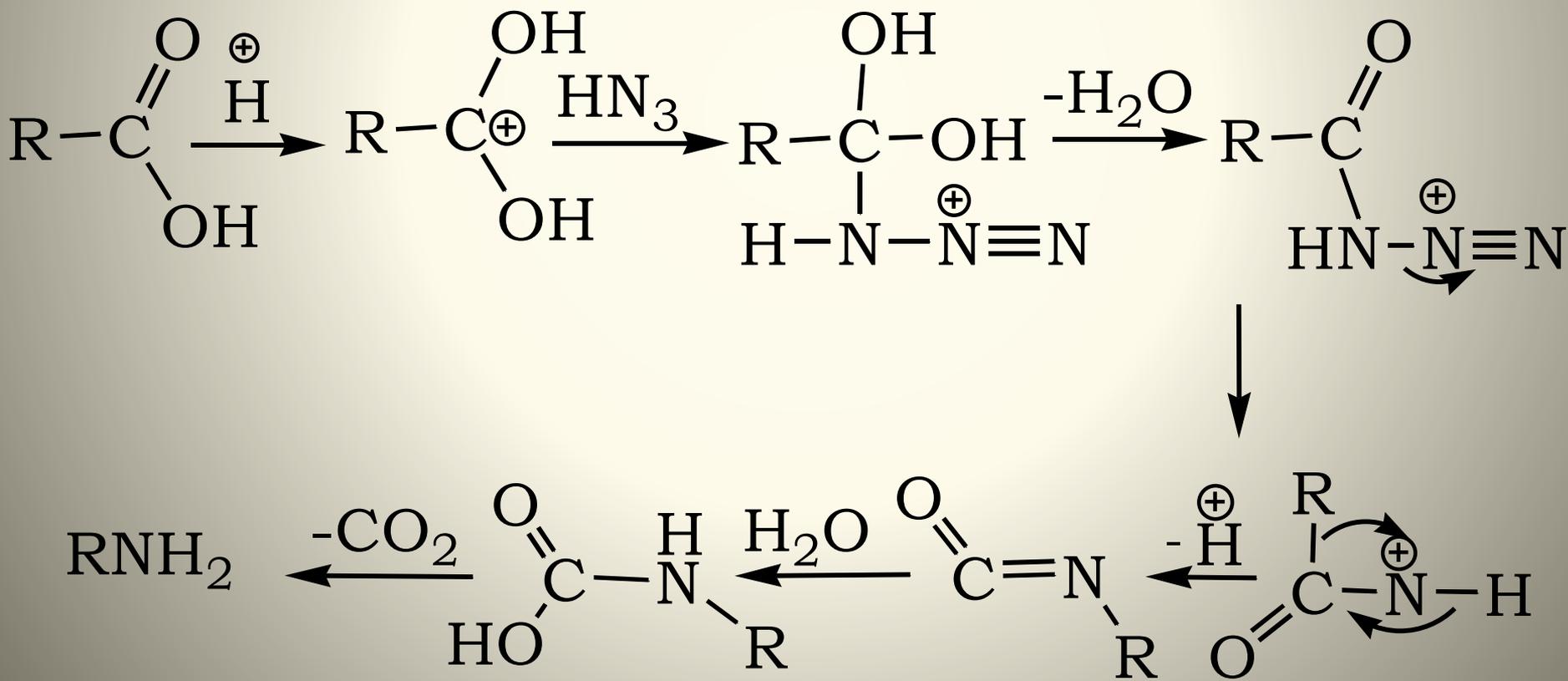
Réaction de Schmidt :

page :76



Mécanisme :

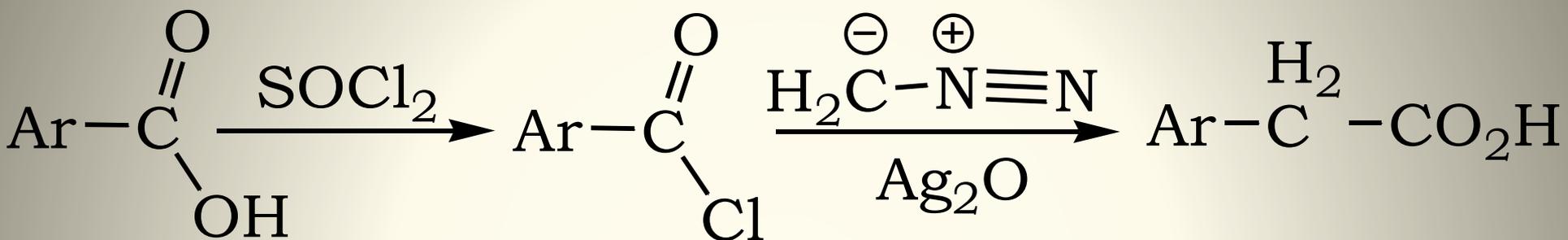
page :77



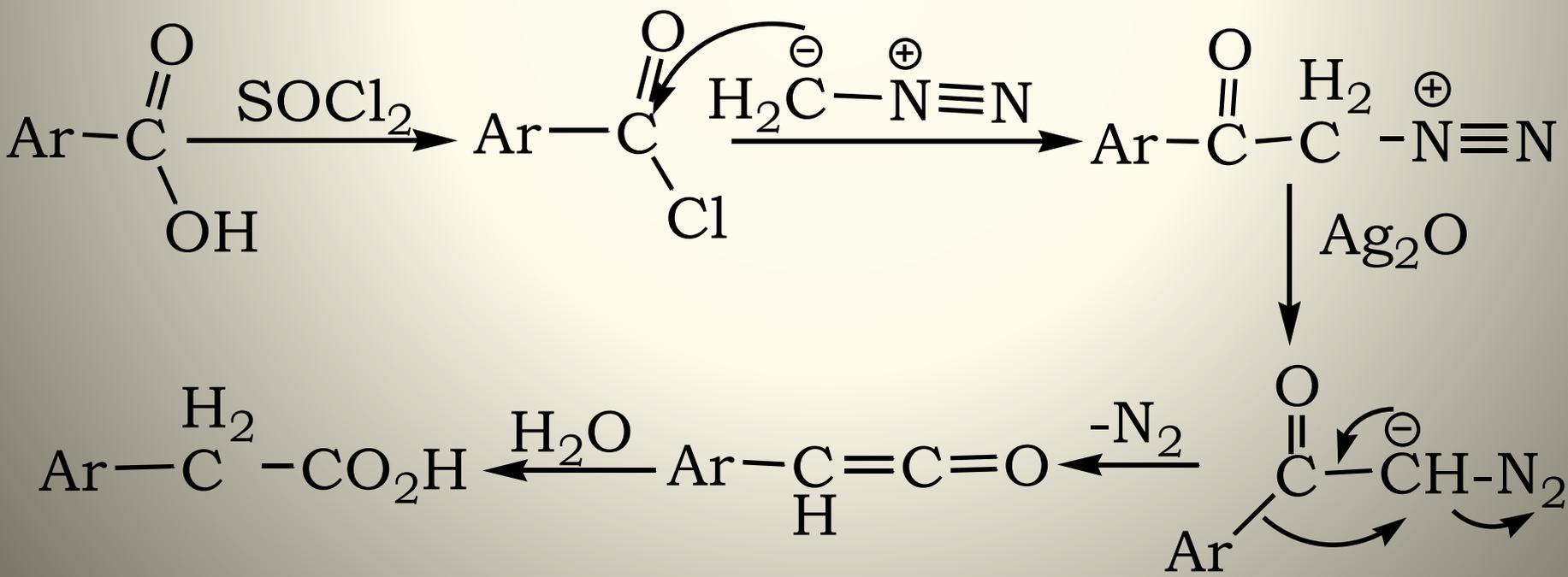
Réaction de Arndt-Eistert

page :77

Synthèse des homologues supérieurs des acides.

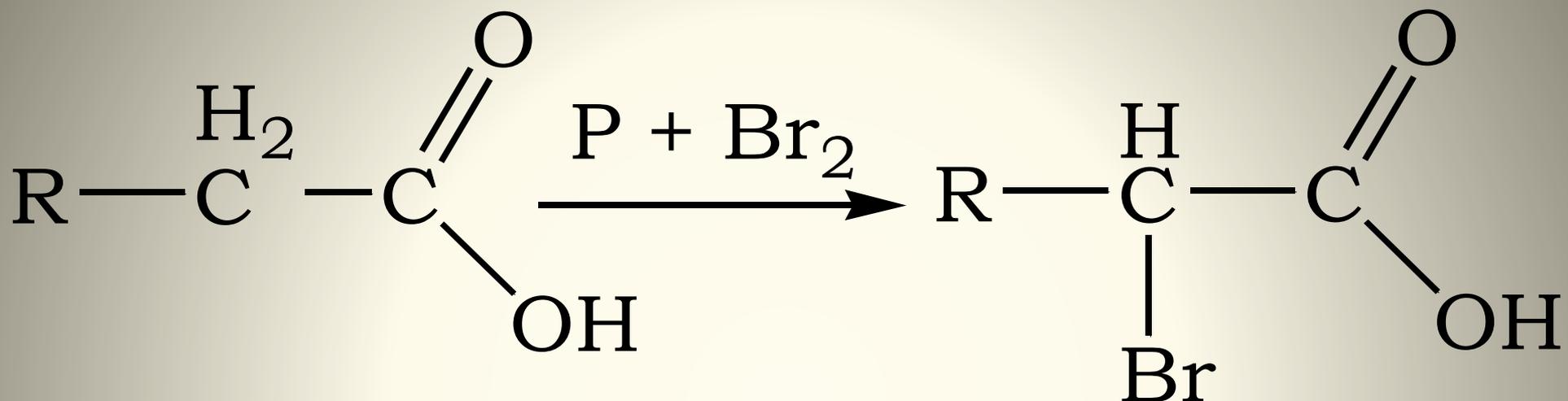


Mécanisme :



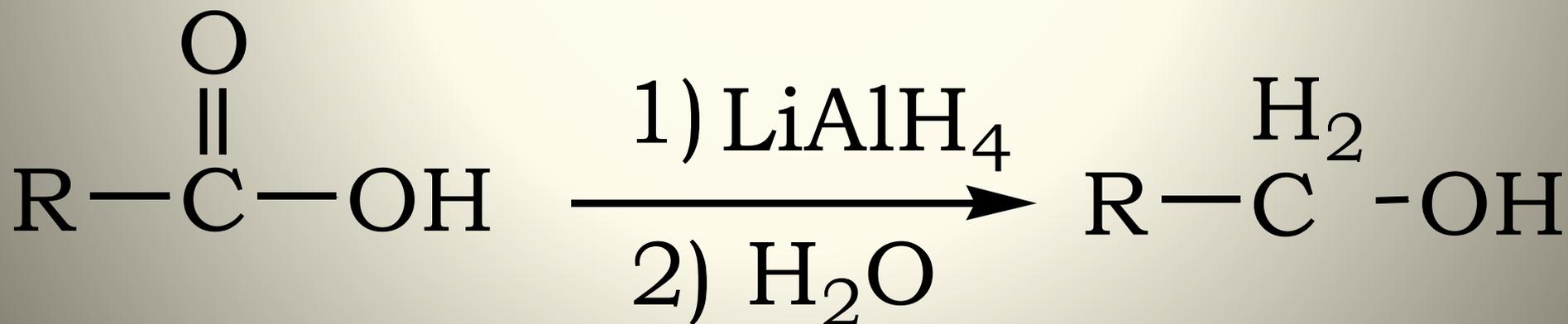
Réaction de Hell-Volhard-Zelinsky

page : 77



Réduction des acides carboxyliques

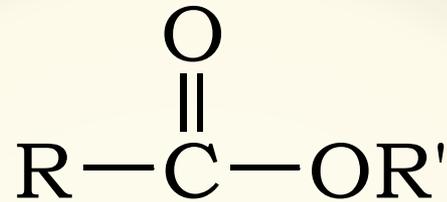
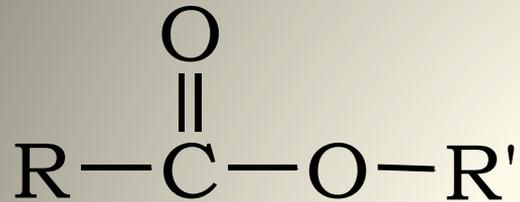
page : 79



Les esters

Les esters ont pour formules :

page :80

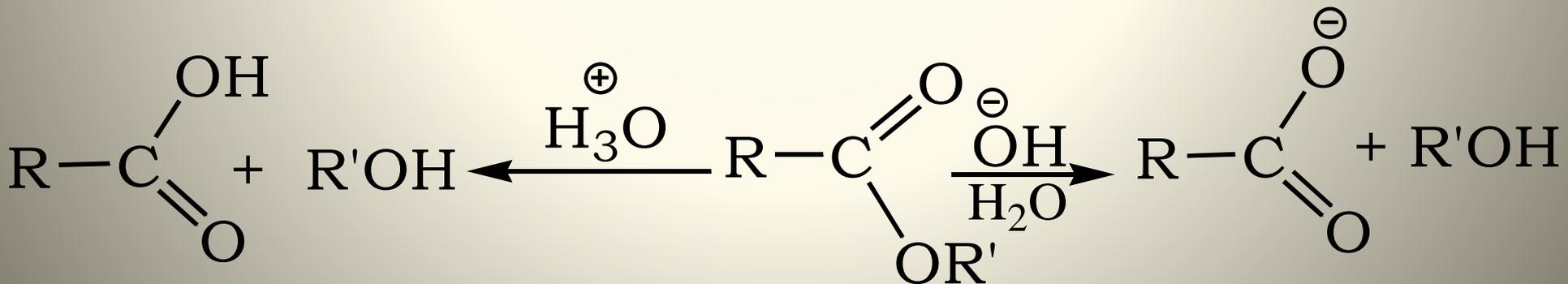


Réactivité des esters

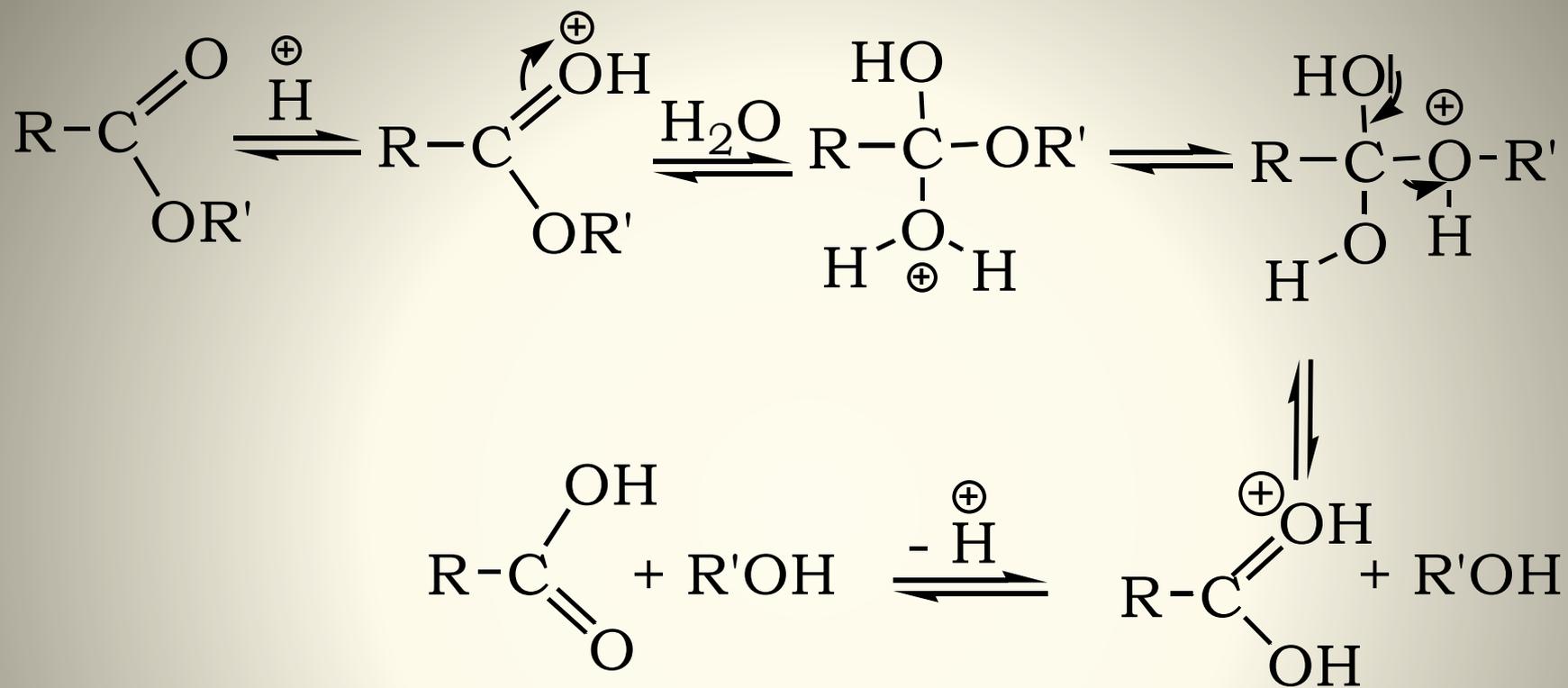
page :82-83

Hydrolyse des esters :

page :83

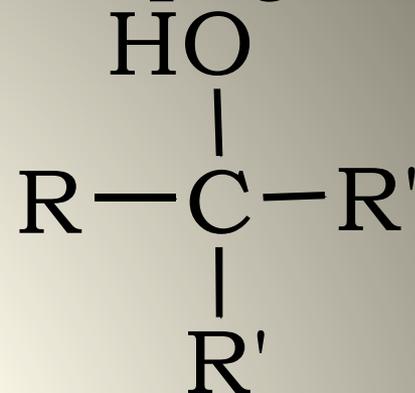
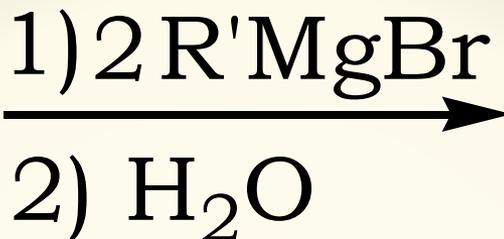
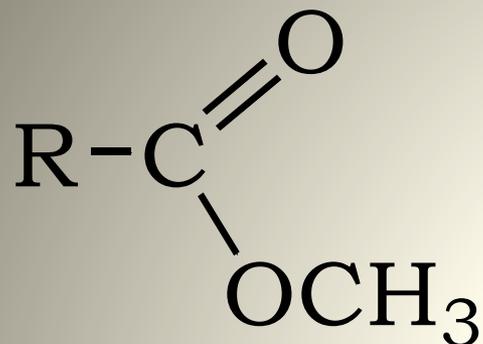


Mécanisme :



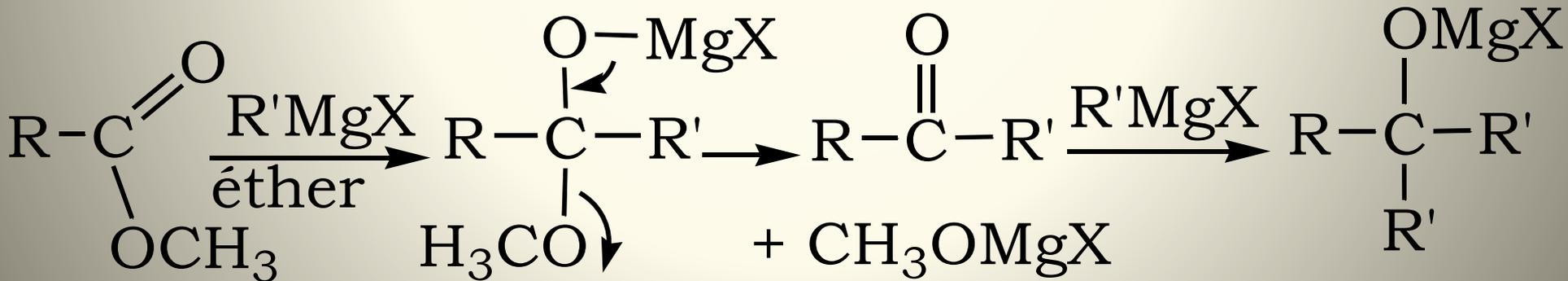
Addition des réactifs de grignard

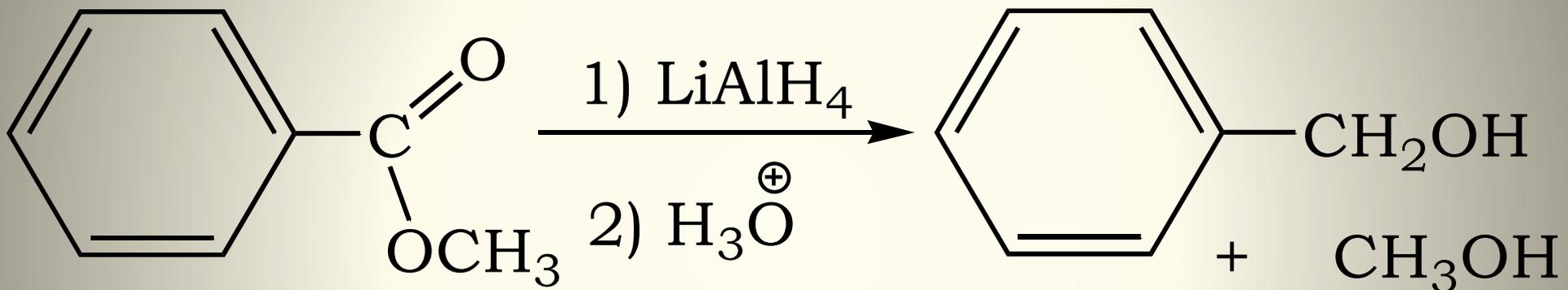
page :83



Mécanisme :

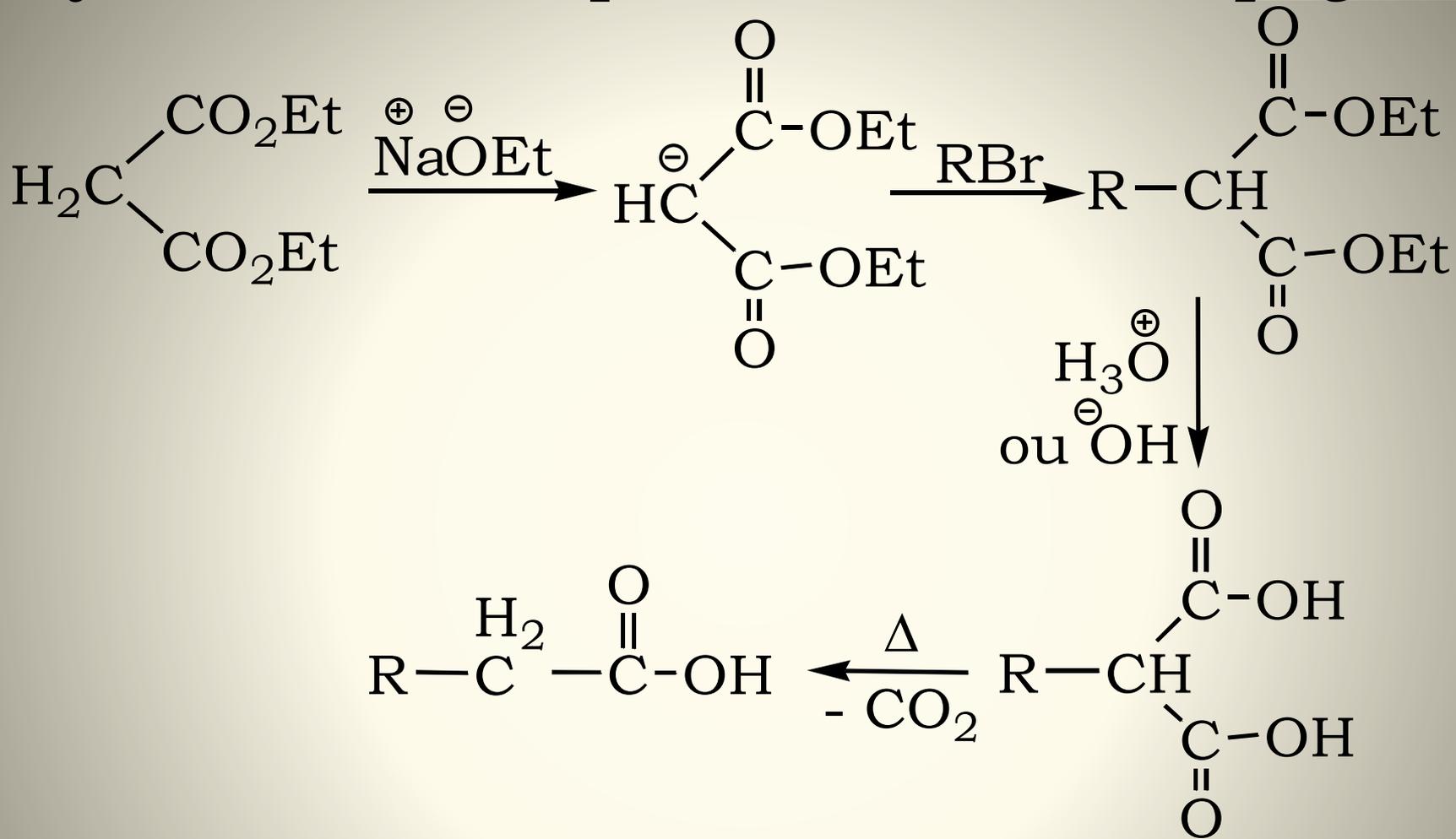
page :84



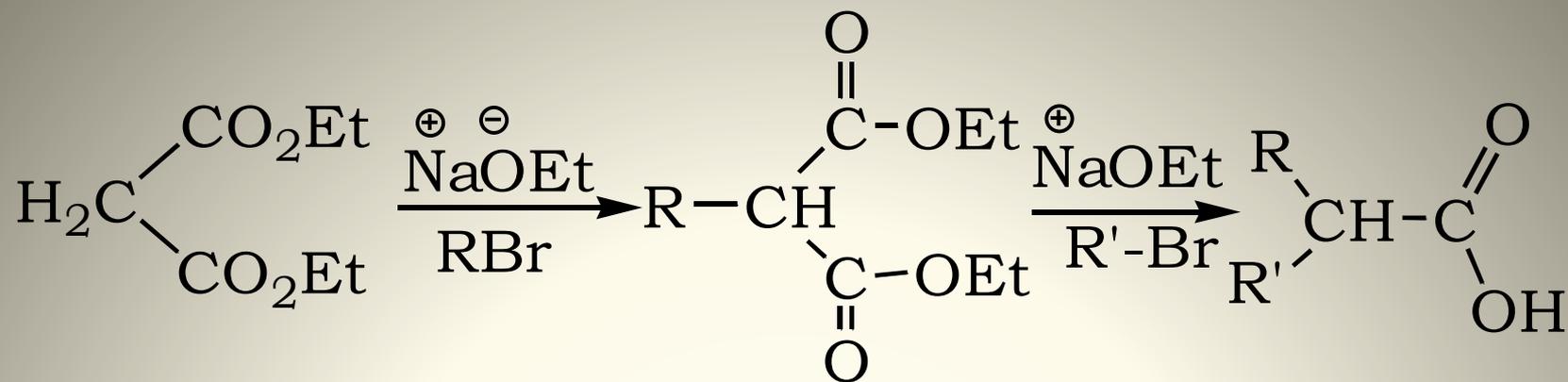


Synthèse malonique :

page :85

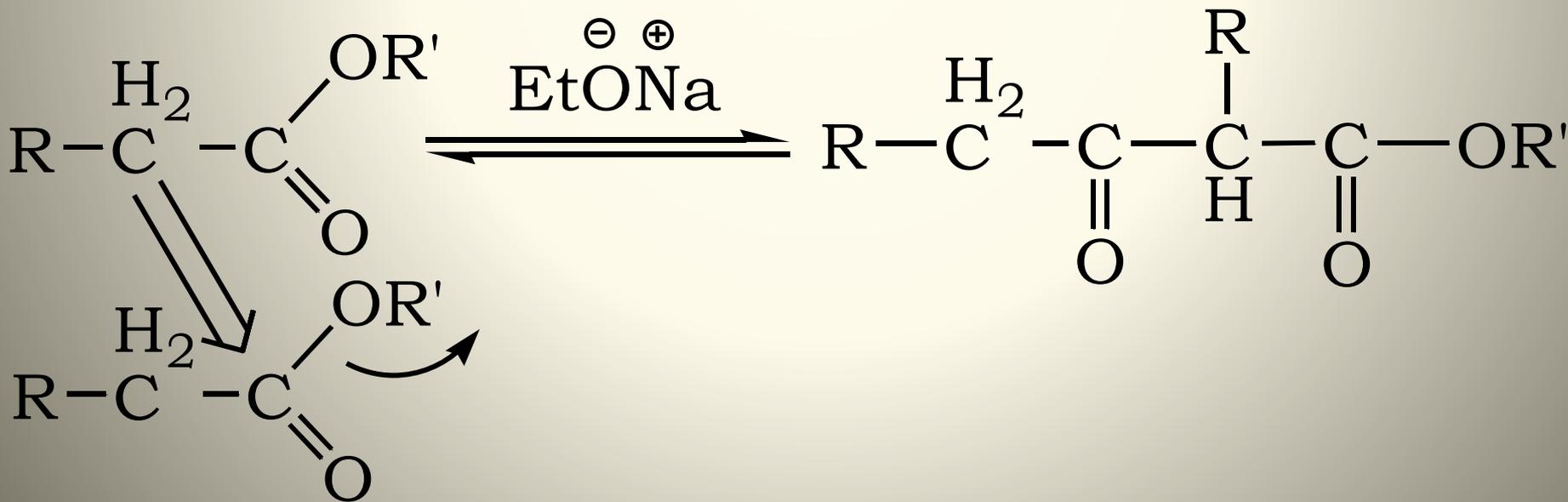


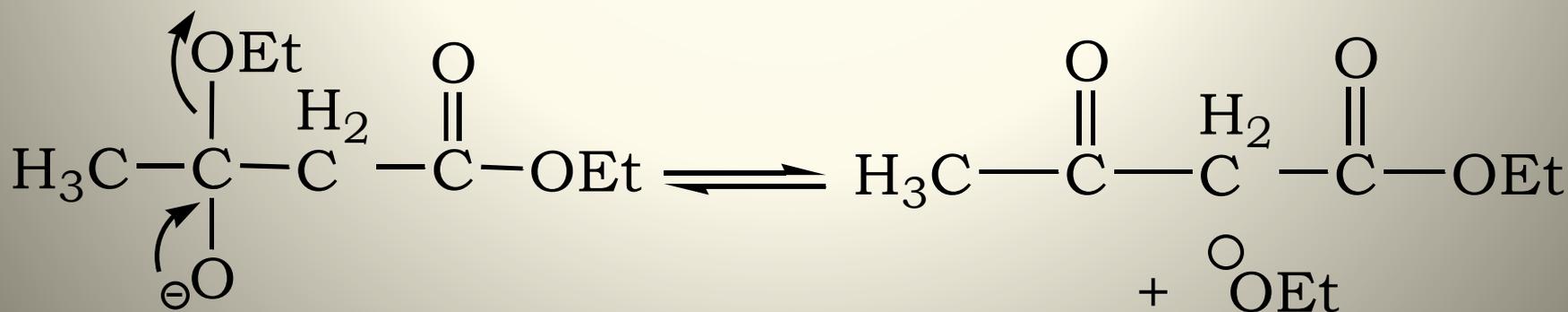
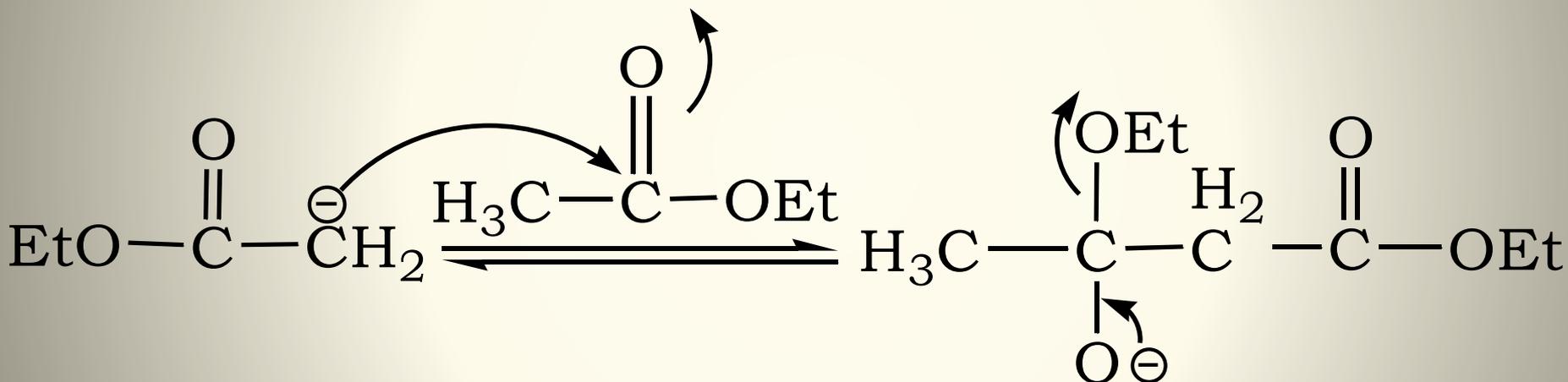
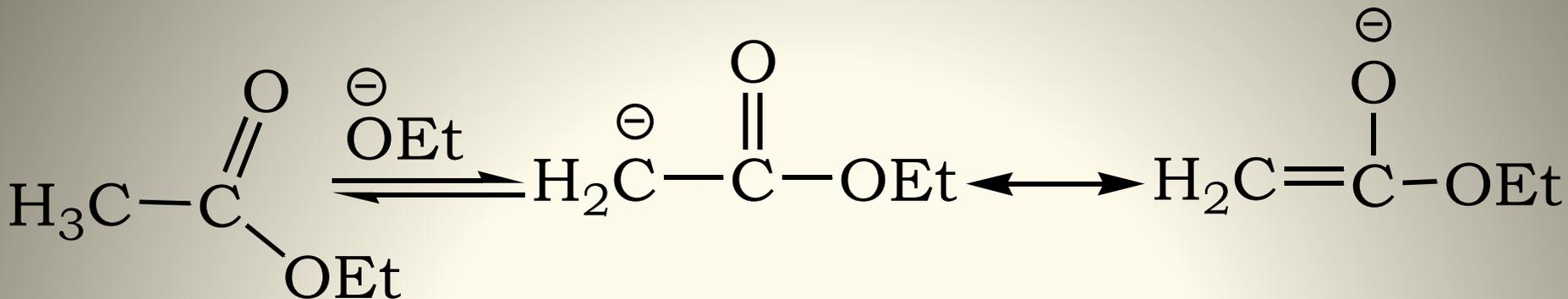
La synthèse malonique est une bonne méthode de préparation des acides avec le squelette de l'acide acétique $\text{R-CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$ ou $\text{RR}'\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$.



Condensation de Claisen

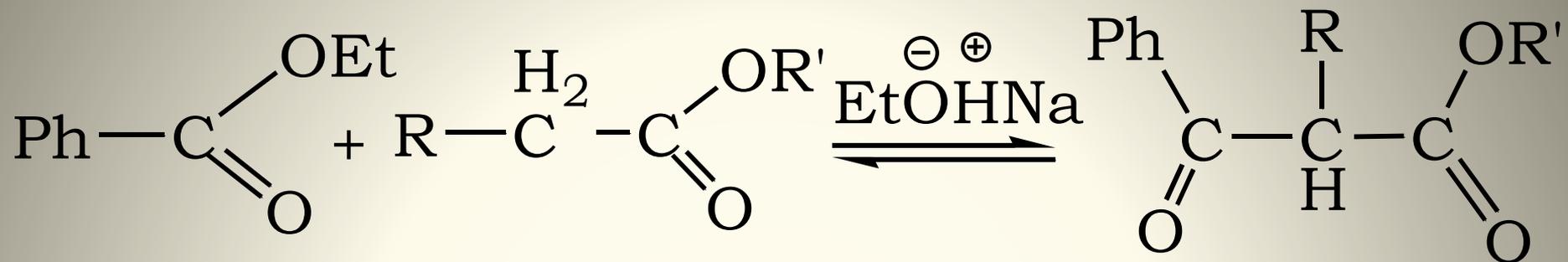
page :85





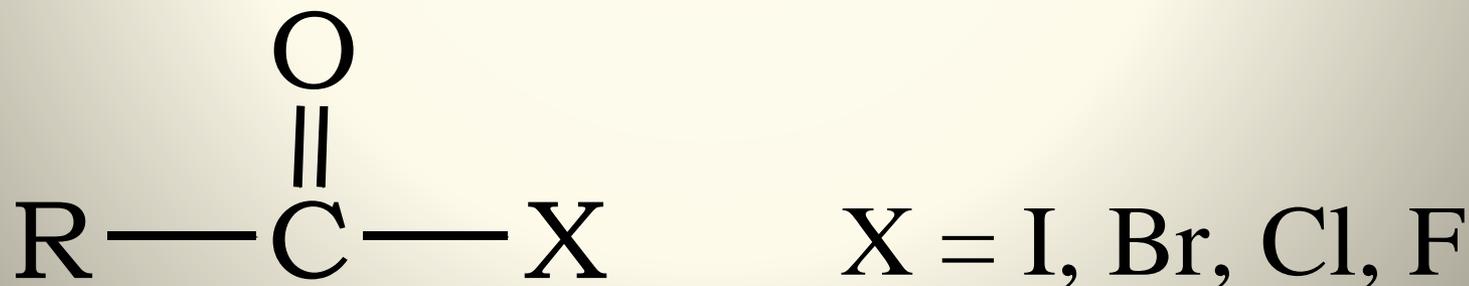
Autre exemple :

page :86



Les Halogénures d'acides

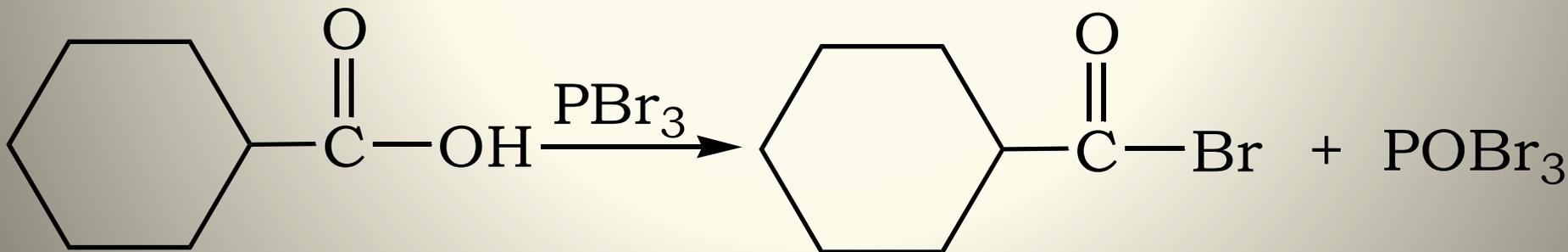
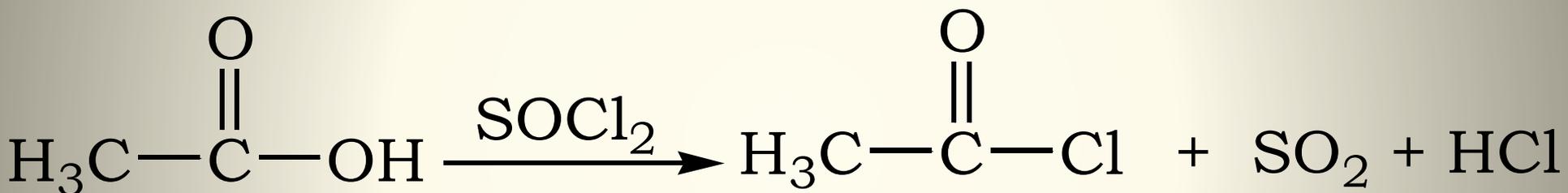
Les halogénures d'acides ont pour formule :



Préparation :

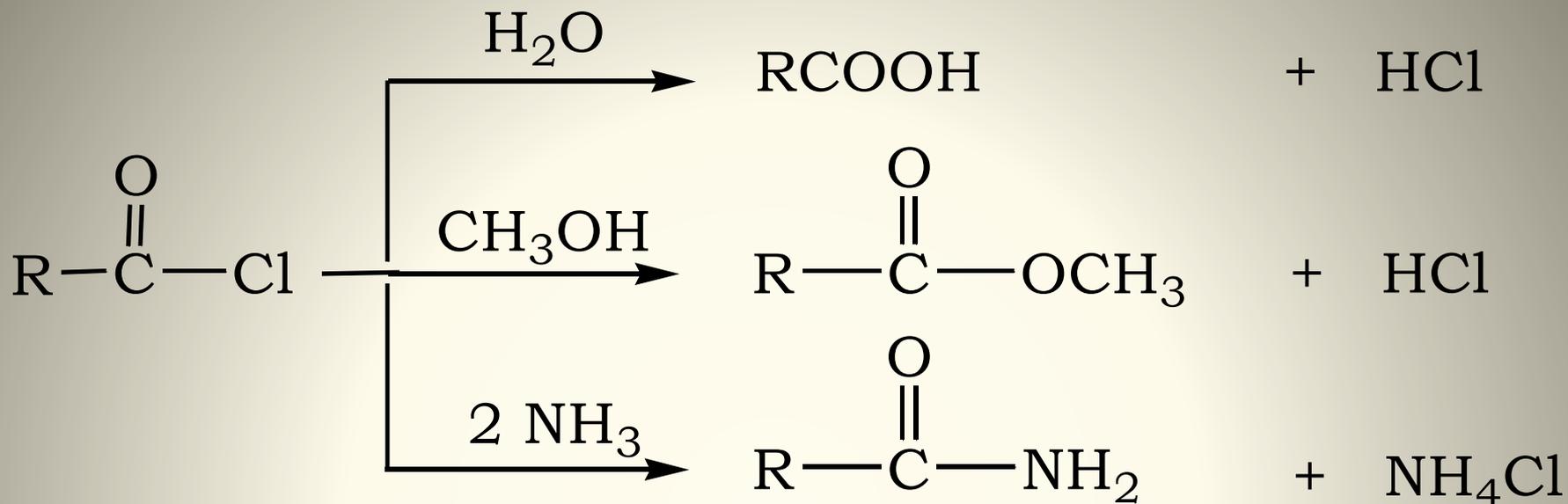
page :88

A partir des acides carboxyliques :



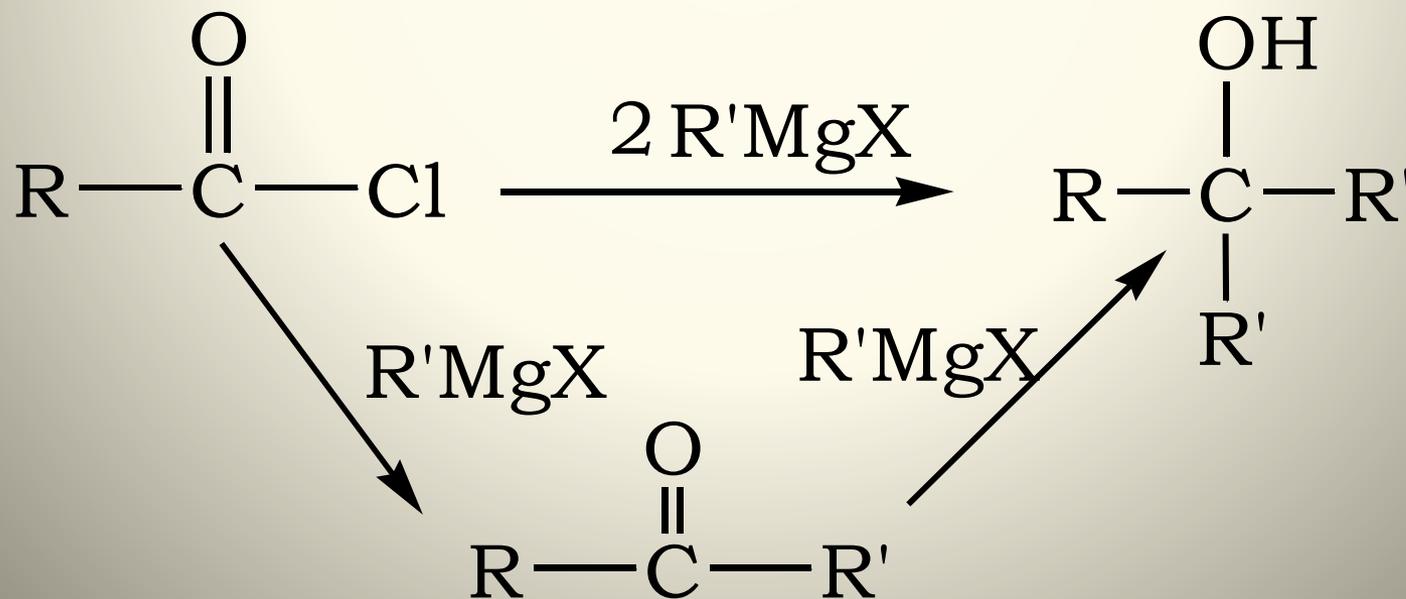
Réactivité des chlorure d'acides

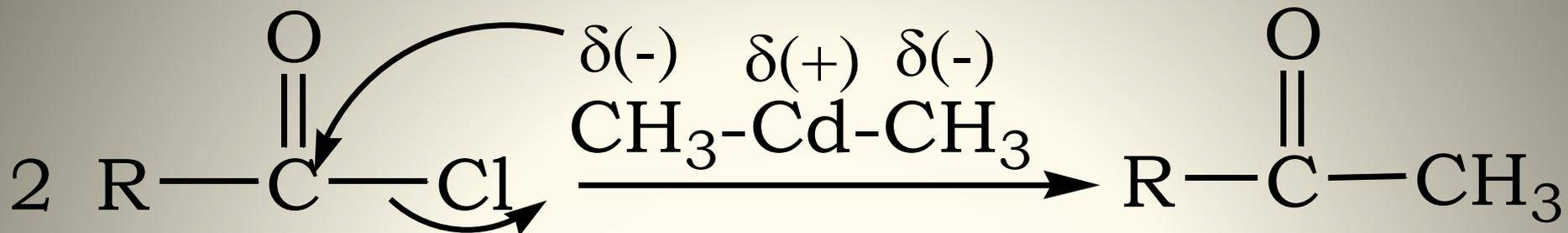
page : 88



Réaction avec les organomagnésiens

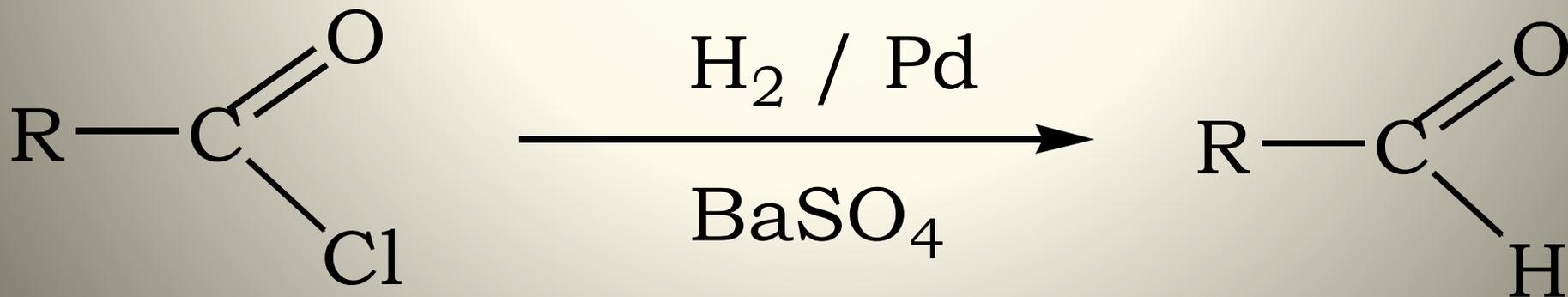
page : 88



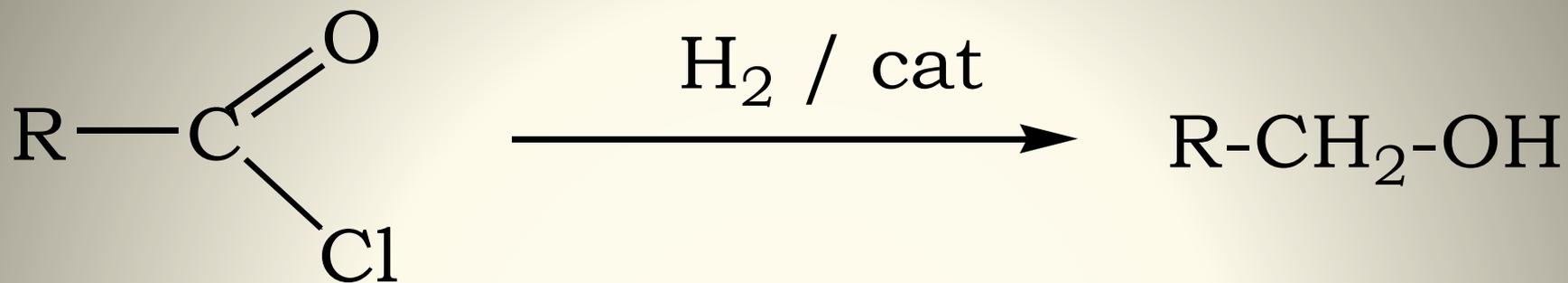


Réduction des halogénures d'acides : page : 89

Formation des aldéhydes : Réduction de Rosenmund

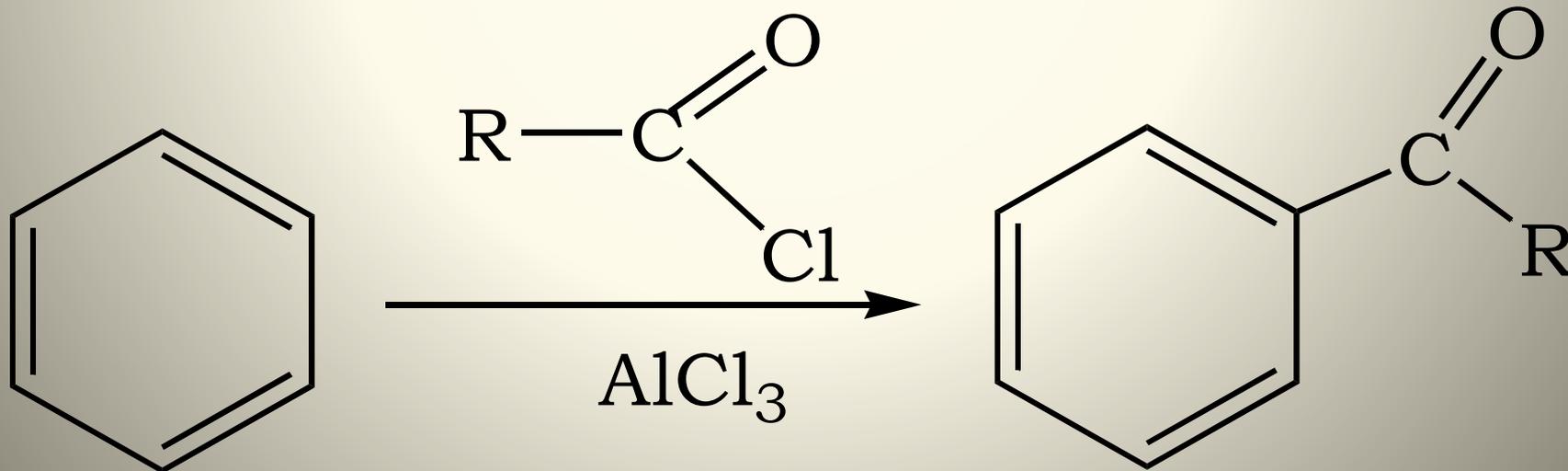


Formation des alcools :

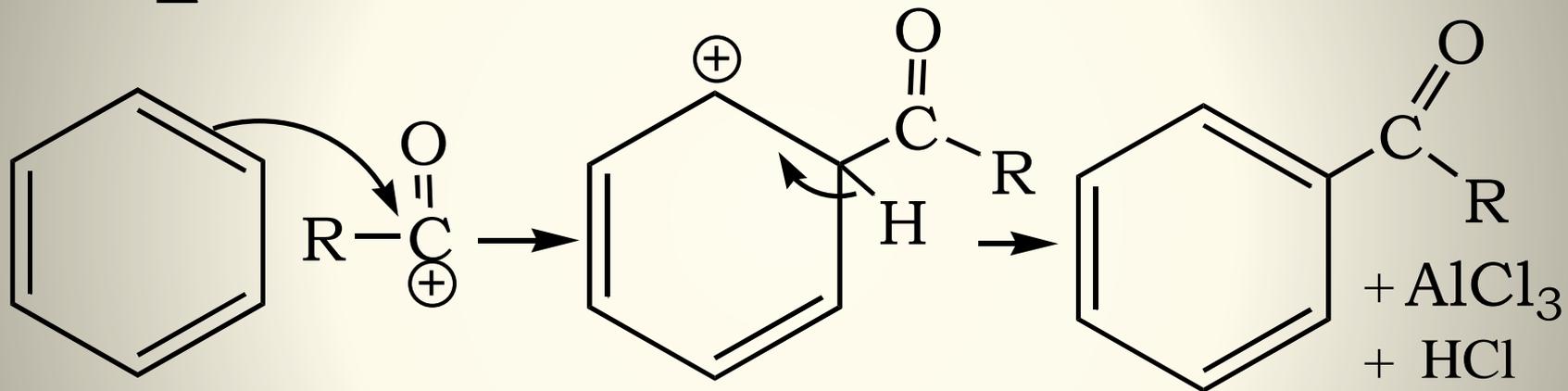
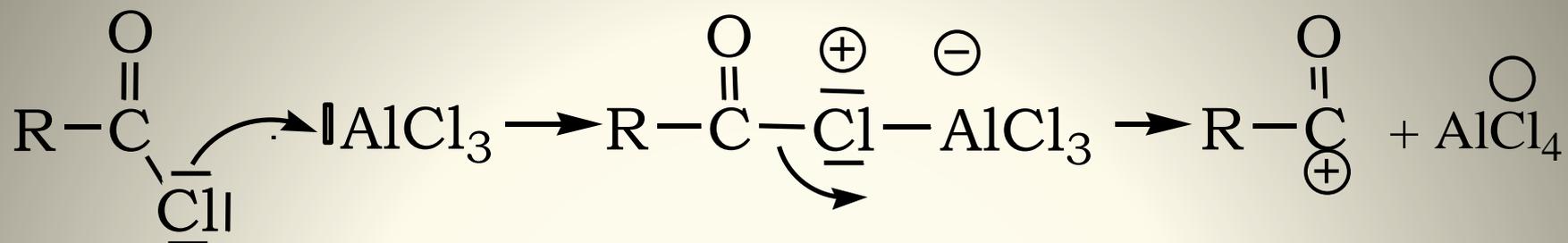


Réaction de Friedel-Crafts

page :89

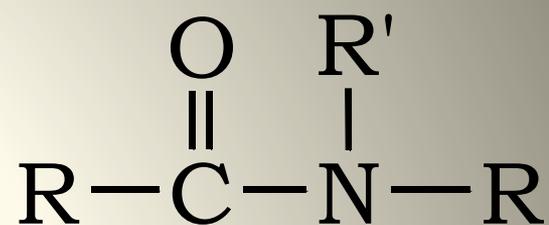
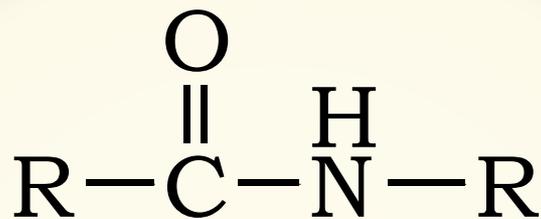
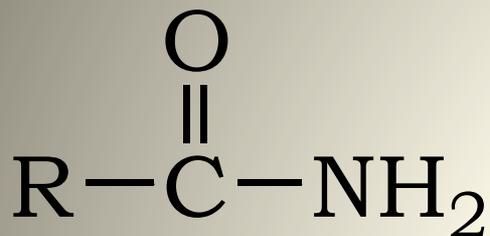


Mécanisme :



Les amides

Les structures des amides sont :

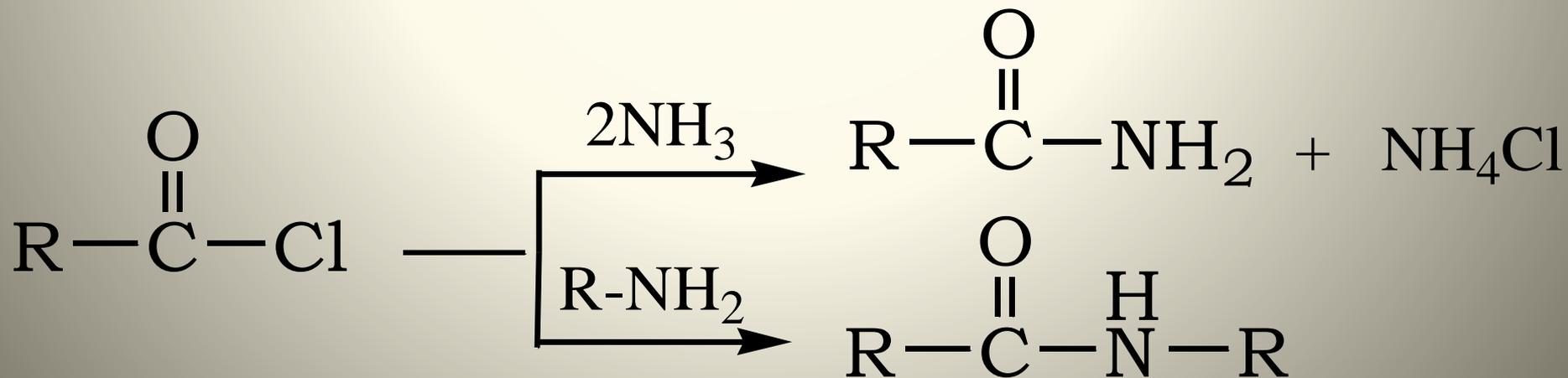


Synthèse des amides :

page :94

A partir des halogénures d'acides

page :94



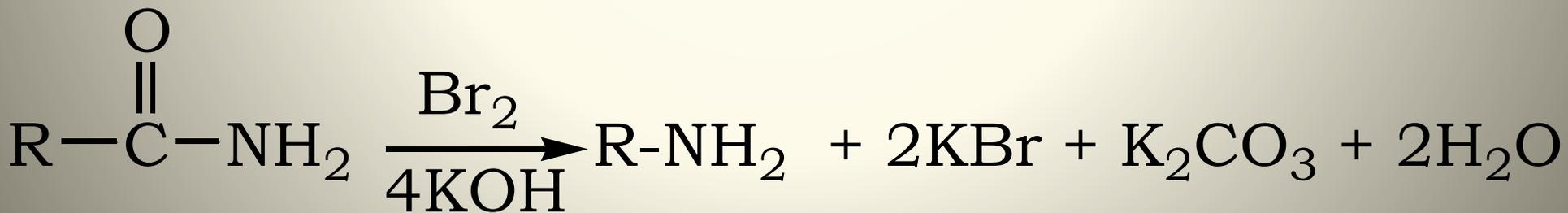
Réduction des amides

page :96



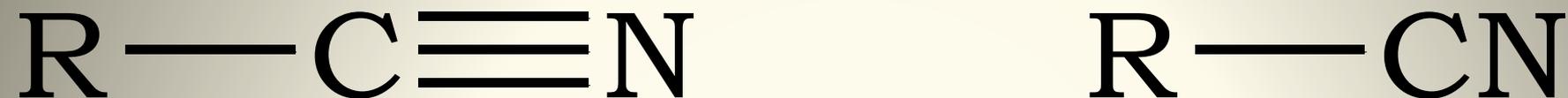
Préparation des amines

page :97



Les nitriles

Les nitriles ont pour formules :

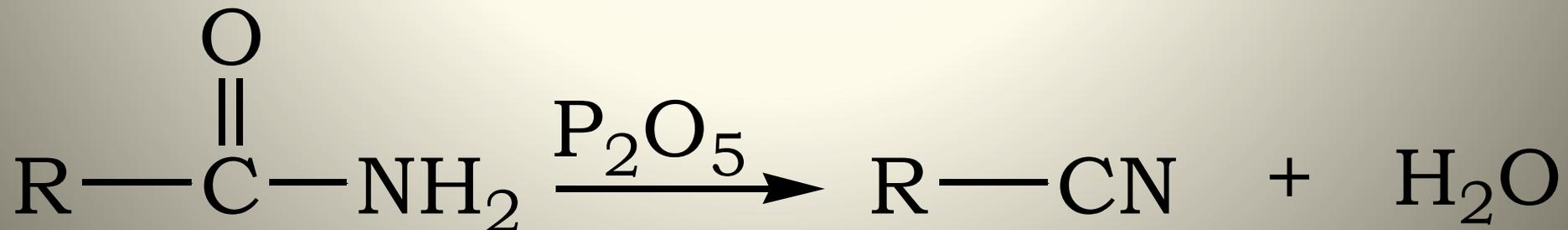


Propriétés générales des nitriles : page :98

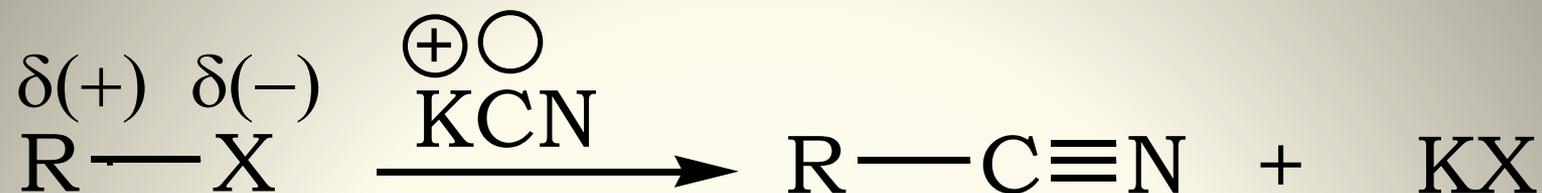


Préparation des nitriles : page :98

Déshydratation des amides :

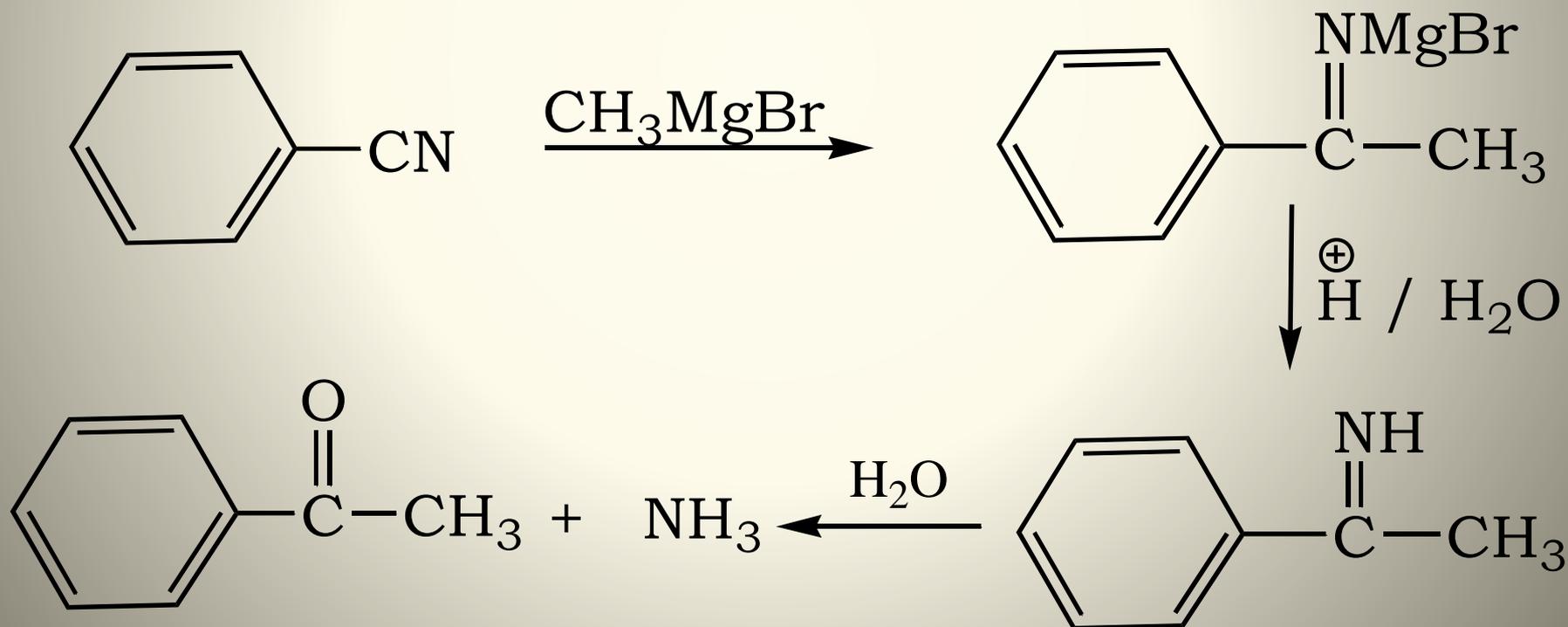


A partir des halogénures d'alkyles : page :98



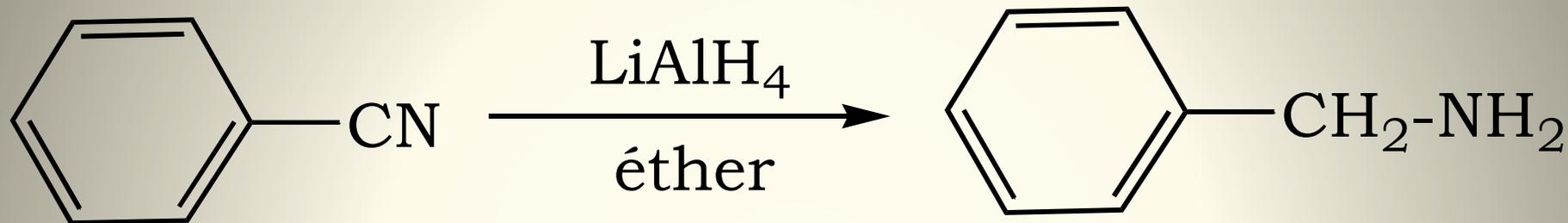
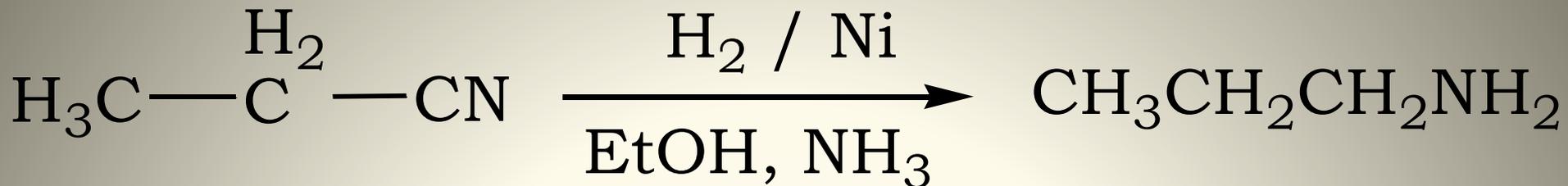
Réactivité des nitriles :

page :99



Réduction des nitriles :

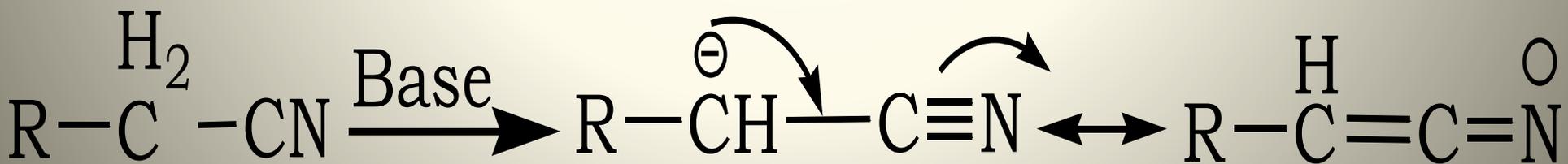
page :99



Réaction sur le carbone en α des nitriles :

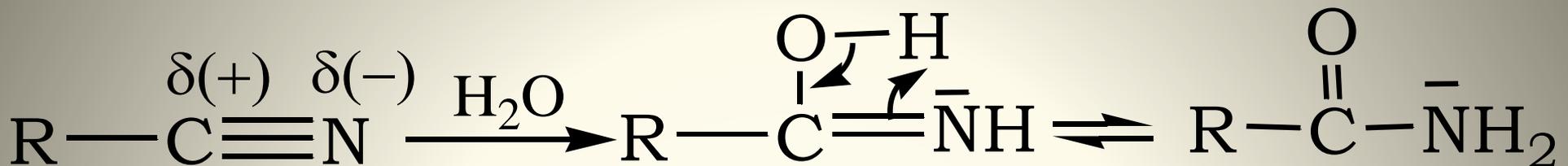
page :100

L'hydrogène lié au carbone α des nitriles est acide.



A partir des nitriles

page :95

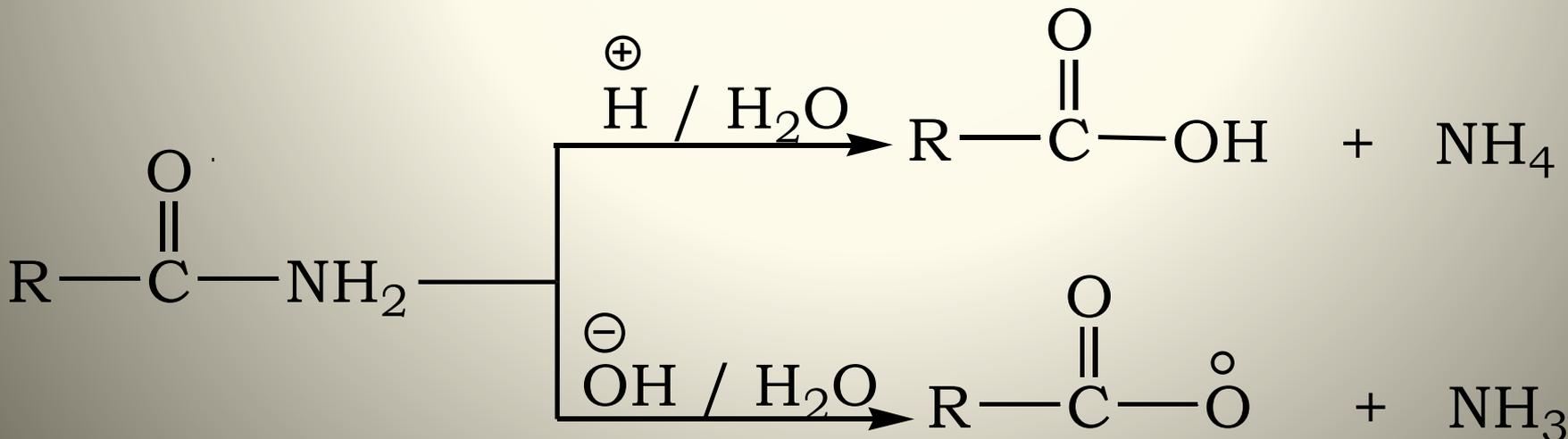


Réaction des amides

page :95

Hydrolyse :

page :95



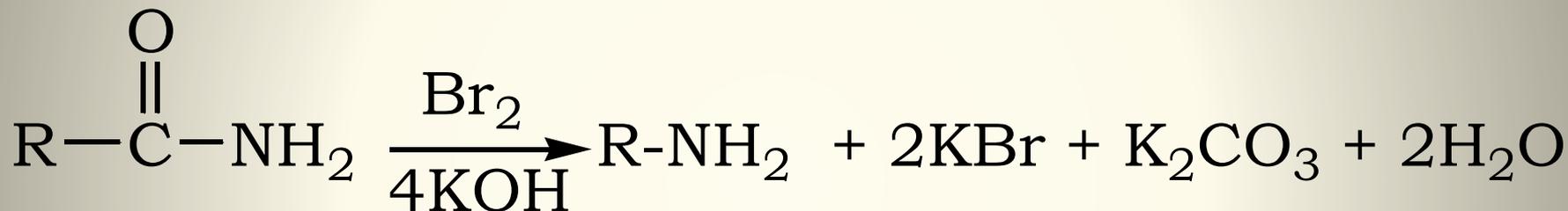
Réduction des amides

page :96



Préparation des amines

page :97



Les nitriles

Les nitriles ont pour formules :

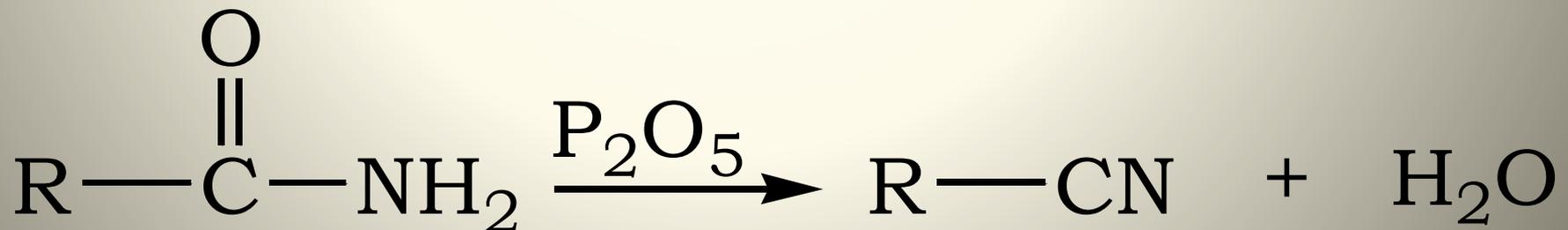


Propriétés générales des nitriles : page :98



Préparation des nitriles : page :98

Déshydratation des amides :



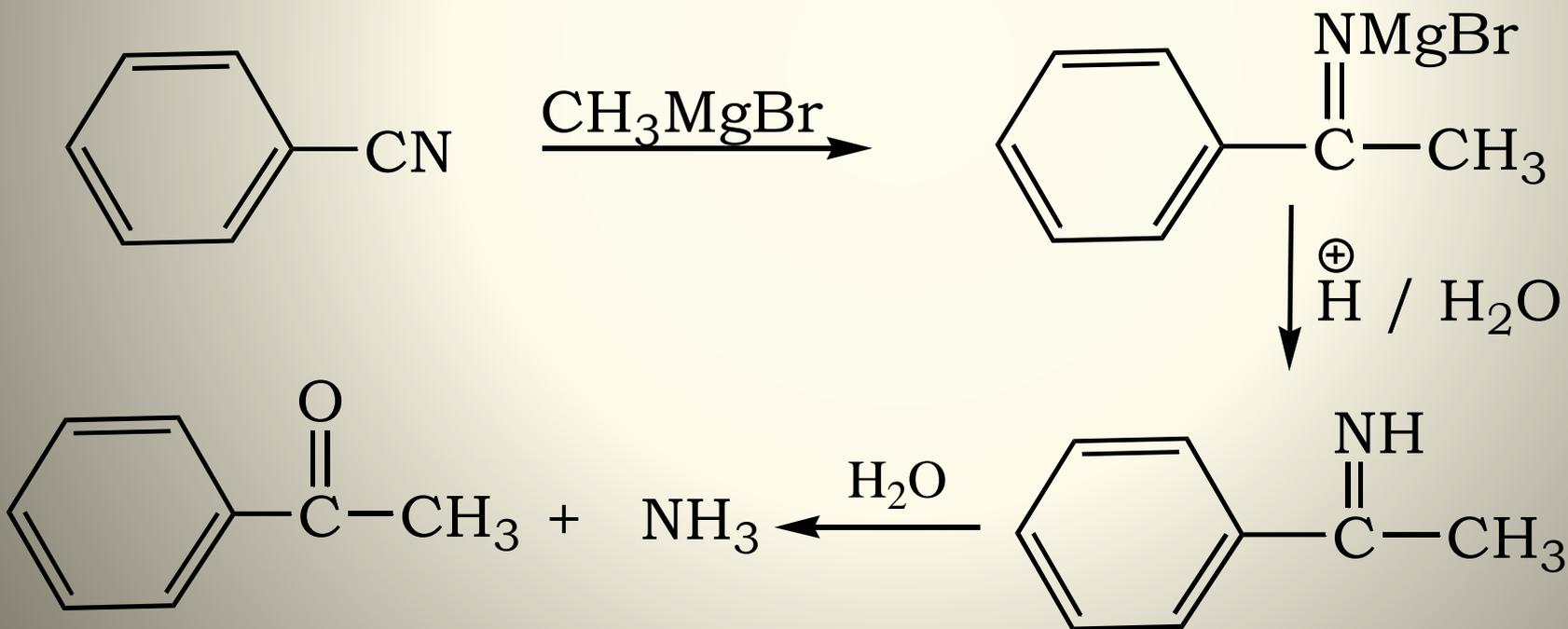
A partir des halogénures d'alkyles :

page :98



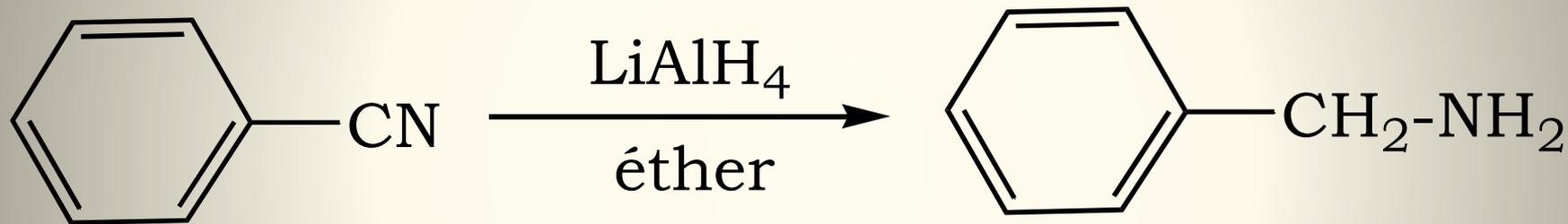
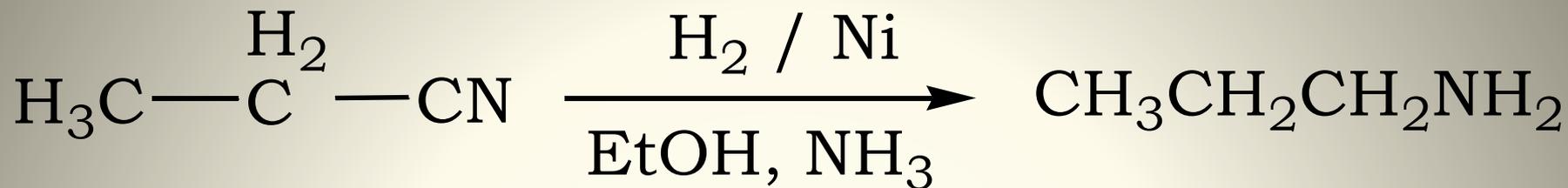
Réactivité des nitriles :

page :99



Réduction des nitriles :

page :99



Réaction sur le carbone en α des nitriles :

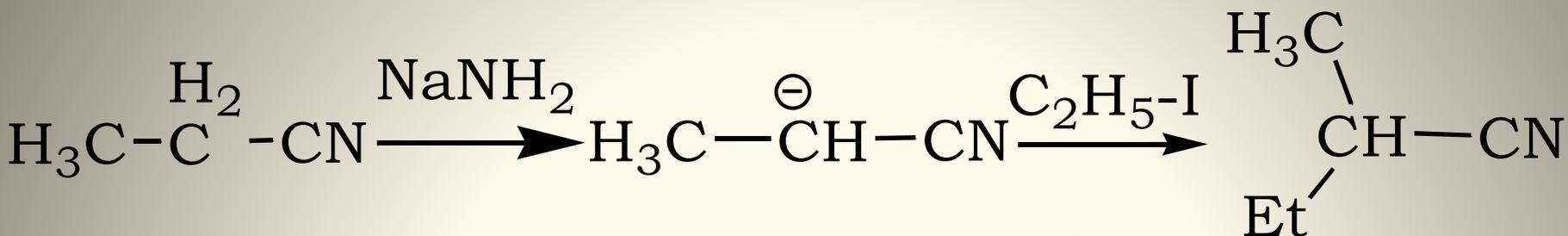
page :100

L'hydrogène lié au carbone α des nitriles est acide



Alkylation des nitriles

page : 100



Condensation avec les esters

page : 100

