

Partie H : HYDROCARBURES AROMATIQUES

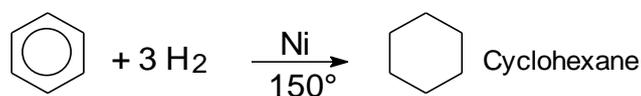
Nous avons vu dans le chapitre Mésomérie, qu'un hydrocarbure est aromatique s'il obéit aux règles de Huckel (cyclique, conjugué, plan et possède $4k + 2$ électrons délocalisables (π et n) avec k un nombre entier $k = 1, 2, 3...$)

Le benzène (formule brute C_6H_6) est un hydrocarbure aromatique qui correspond à la valeur $k = 1$ (6 électrons délocalisables). Les 6 atomes de carbone occupent les sommets d'un hexagone régulier. Les longueurs de liaison entre atomes de carbone sont égales.

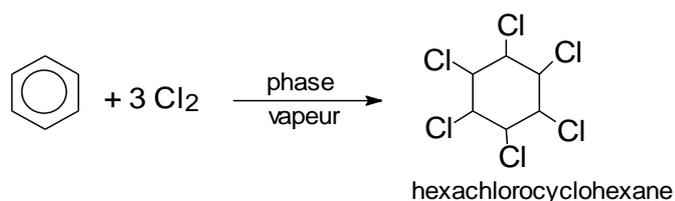
1. Réactivité

1-1- Réaction d'addition : réaction difficile

a. Hydrogénation



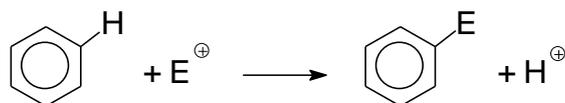
b. Halogénéation



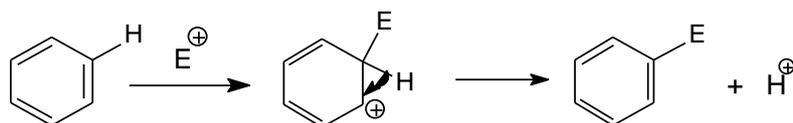
c. Réaction de substitution électrophile

Un réactif électrophile (E^{\oplus}) peut provoquer la substitution d'un hydrogène en attaquant le noyau aromatique riche en électrons.

Bilan :

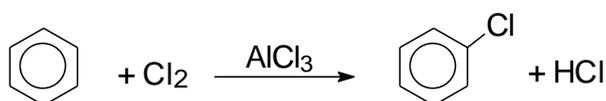


Mécanisme :



Les catalyseurs (H^{\oplus} ou acide de Lewis) favorisent la formation de l'électrophile.

Halogénéation

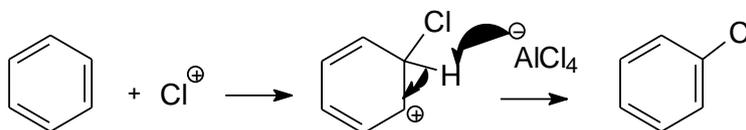


Mécanisme

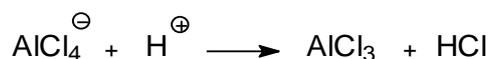
1^{ère} étape : formation de l'électrophile



2^{ème} étape : substitution

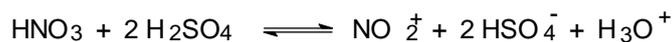


3^{ème} étape : régénération du catalyseur



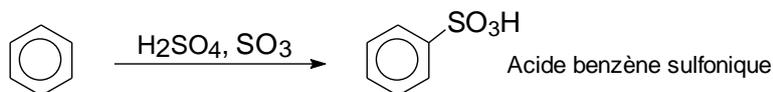
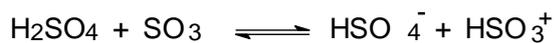
Nitration

La réaction de nitration permet d'introduire le groupement NO_2 sur un cycle aromatique. Pour cela on utilise un mélange $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ce qui permet de former l'entité électrophile NO_2^+ .



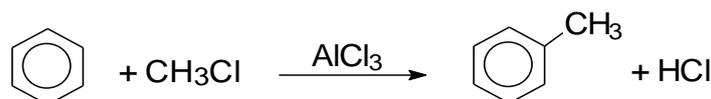
Sulfonation

Pour faire une sulfonation on a besoin de former l'entité électrophile HSO_3^+ , obtenue par le mélange de H_2SO_4 et de SO_3



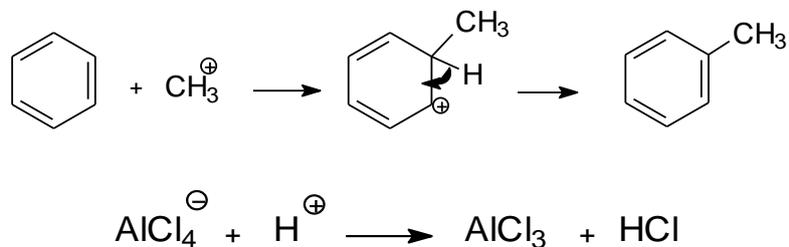
d. Réaction de FRIDEL et CRAFTS

Alkylation : substitution de H par un radical R en présence d'un acide de Lewis

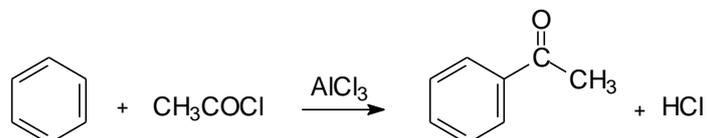


Mécanisme



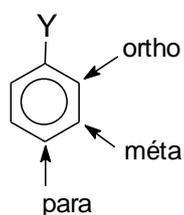


Acylation : substitution de H par un groupe acyle (R-CO)

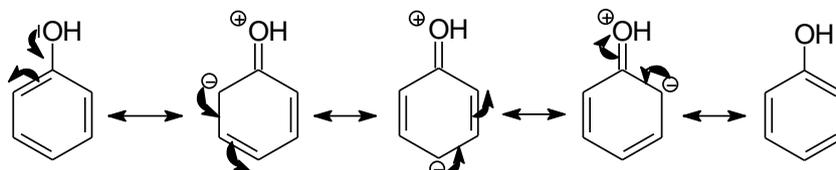


e. Poly substitution

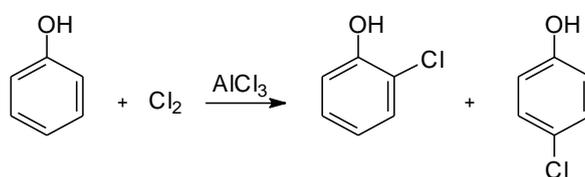
Règle d'Hollemand : Si le noyau aromatique porte un substituant, ce dernier oriente la nouvelle substitution électrophile.



Si Y est électrodonneur (exemple : OH, NH₂, NHR...)



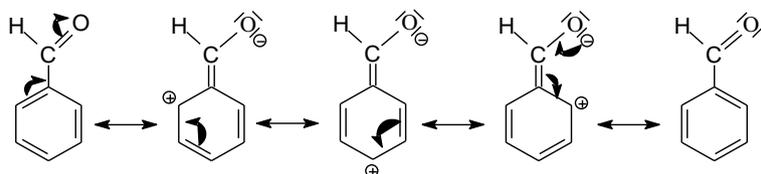
Les formes mésomères (formes limites) font apparaître des charges négatives en ortho et para qui sont le siège de la substitution électrophile.



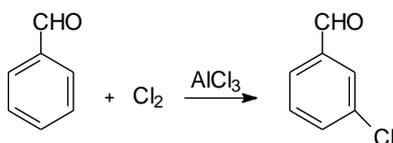
Remarque

Les halogènes X sont considérés comme des électrodonneurs car l'effet mésomère de X l'emporte sur son effet inductif attracteur.

Si Y est électroattracteur (exple : NO₂, CHO ...)

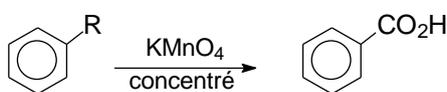


Les formes mésomères font apparaître des charges positives en ortho et para, la substitution électrophile s'effectuera en **méta**.



f. Réaction d'oxydation :

Difficile à réaliser. Les oxydants KMnO_4 et $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ sont sans action sur le noyau aromatique. Ils oxydent la chaîne latérale.

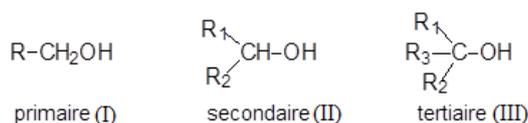


R : Me, Et, -CO-R, ...

2. Alcools

On appelle alcool un composé dans lequel un groupe caractéristique hydroxyle $-\text{OH}$ est lié à un atome de carbone saturé (R-OH)

On distingue 3 classes d'alcool

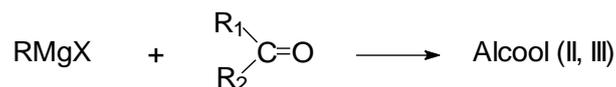


2-1- Préparations

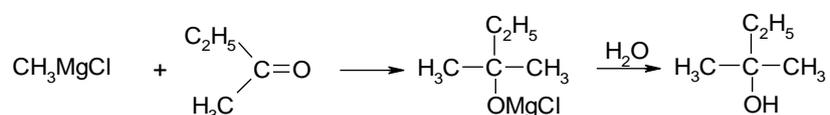
a. Hydratation des alcènes : voir alcènes

b. A partir des organomagnésiens

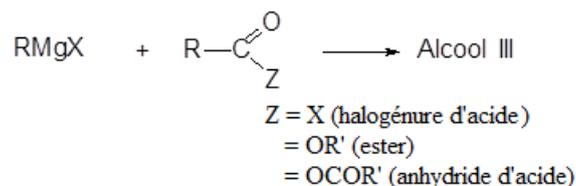
Avec les Aldéhydes et cétones :



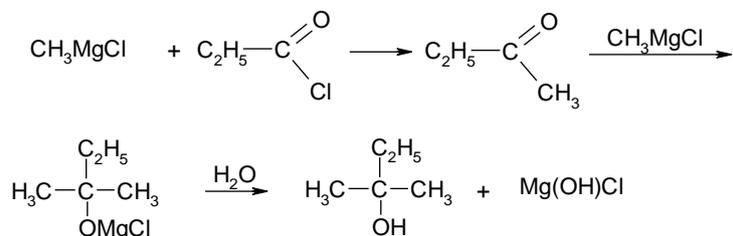
Exemple



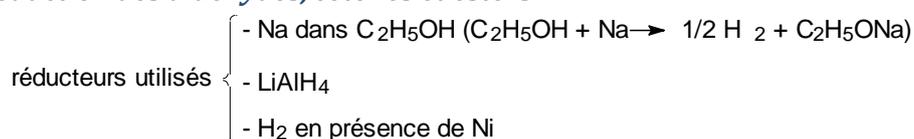
Avec les fonctions dérivées d'acides :



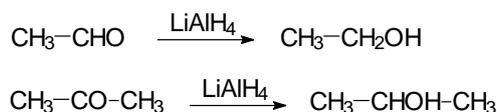
Exemple



c. Réduction des aldéhydes, cétones et esters



Exemple : réduction par LiAlH₄

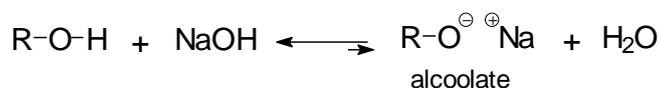


2-2- Réactivité

La fonction alcool présente trois groupes de propriétés

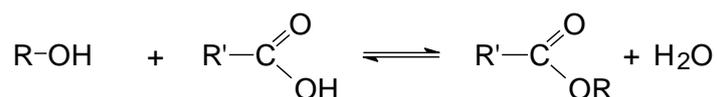
R—O—H	—O—	C—OH
Acidité	Caractère nucléophile	Coupure

a. Propriétés dues à l'acidité de OH : Formation d'alcoolates



b. Propriétés dues au caractère nucléophile de O

Estérification : réaction réversible et athermique



Cette réaction est catalysée par des traces d'acides forts.

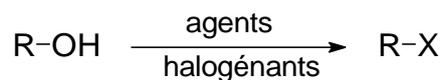
c. Réactions de rupture de la liaison R-OH

Formation d'halogénures d'alkyle (substitution)

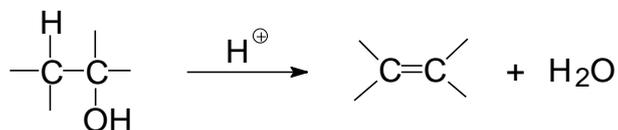
Action d'hydracide HX



Avec SOCl_2 , PCl_5 , PCl_3

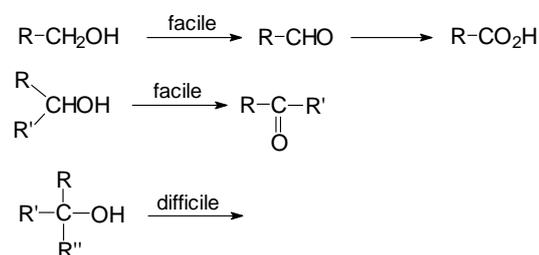


Synthèse d'alcène : déshydratation



d. Réaction d'oxydation

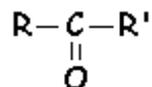
Effectuée en présence d'oxydants (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) en milieu acide.



3. Aldéhydes et Cétones

3-1- Définition

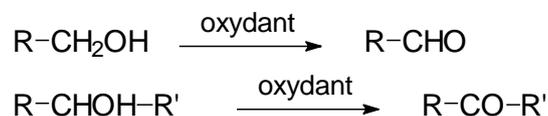
Appelé aussi dérivés carbonylés, ils sont caractérisés par la présence de groupement C=O :



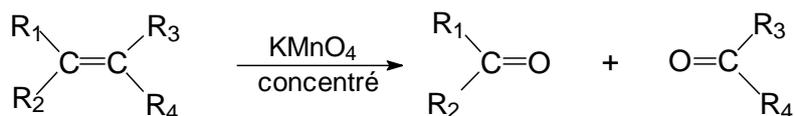
On distingue deux classes : * **Aldéhyde** : $\text{R} = \text{H}$ et $\text{R}' \neq \text{H}$ * **Cétone** $\text{R} \neq \text{H}$ et $\text{R}' \neq \text{H}$

3-2- Préparations

a. Oxydation des alcools

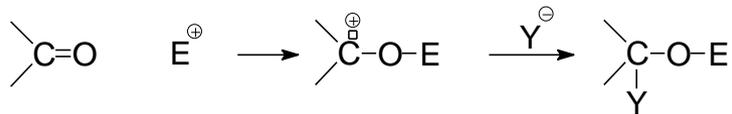


b. Oxydation des alcènes



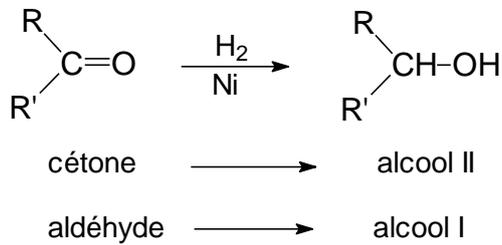
c. Méthodes spécifiques aux aldéhydes

Réduction catalytique par H_2 des chlorures d'acides



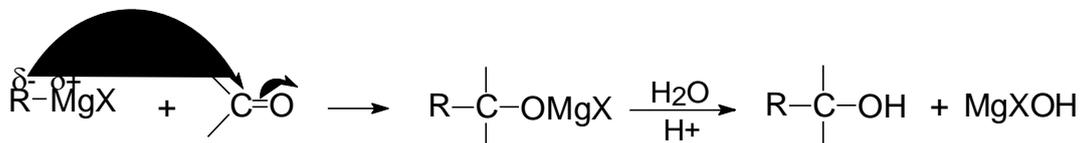
Réaction d'addition nucléophile

Hydrogénation

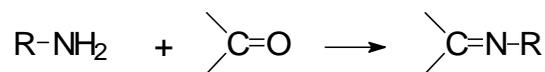


La réduction peut s'effectuer en présence de LiAlH_4 .

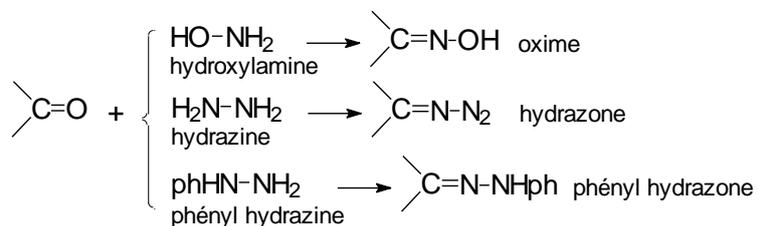
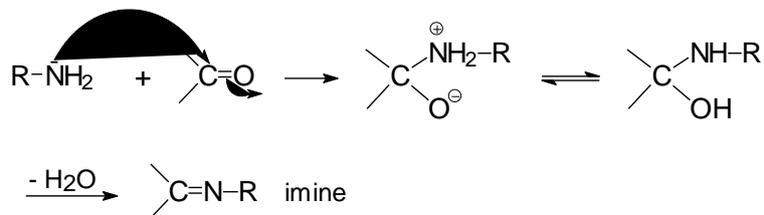
Addition des RMgX



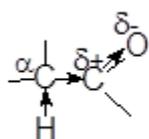
Addition des dérivés azotés



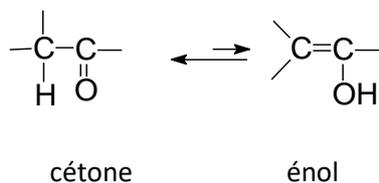
Le mécanisme est le suivant :



Réactions dues à la mobilité des H en α de C=O

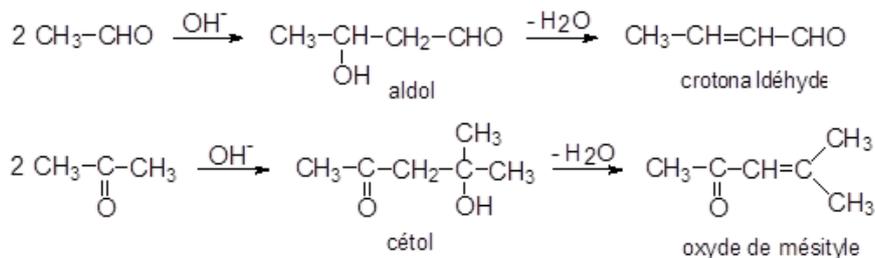


La polarité de la liaison C=O entraîne, par effet inductif, un caractère acide de H en α

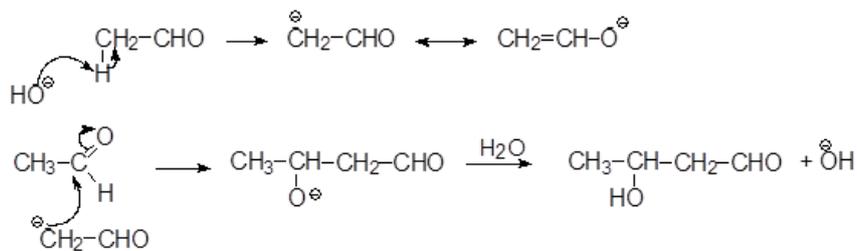


Aldolisation-Cétolisation

Il s'agit d'une réaction de condensation de 2 molécules d'aldéhyde ou de cétone en milieu basique pour conduire à un aldol ou un cétole.

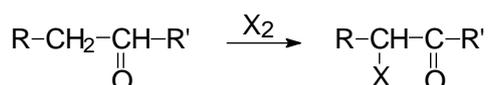


Mécanisme

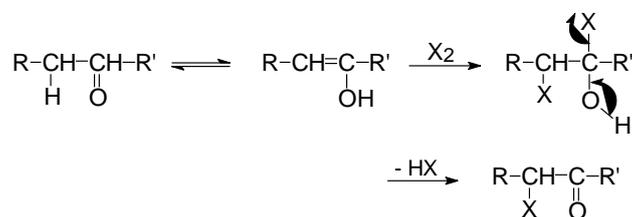


Halogénéation

En milieu acide

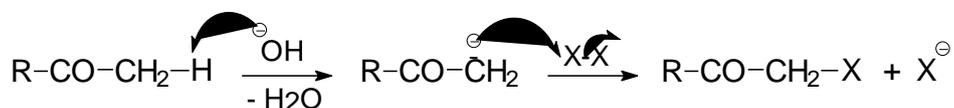


On obtient un dérivé monohalogéné, X₂ s'additionne sur la forme énolique du carbonyle.

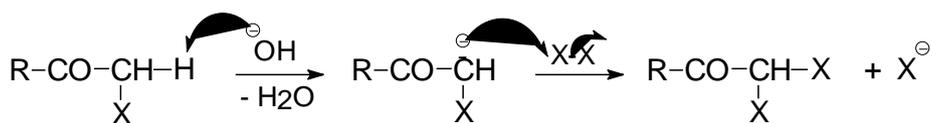


La réaction s'arrête au stade monohalogéné. L'effet inductif -I de X empêche l'énolisation.

En milieu basique

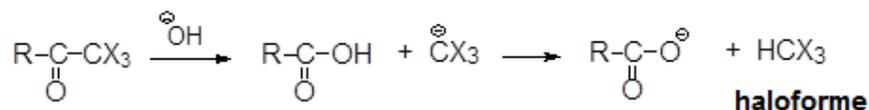


L'effet inductif de X rend plus mobile l'hydrogène



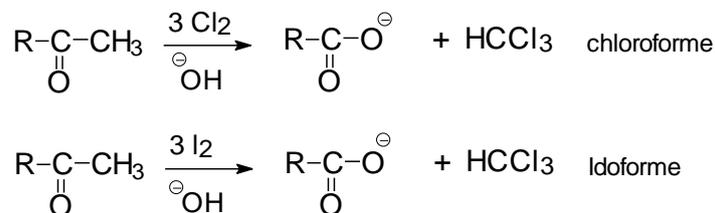
La réaction se produit pour donner la cétone trihalogénée R-CO-CX₃ dans le cas des cétones méthylées.

La cétone trihalogénée est hydrolysée en milieu alcalin à chaud en haloforme.

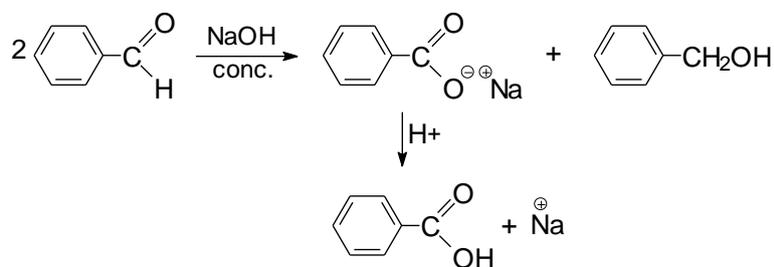


Cette réaction porte le nom de réaction **Haloforme**

Exemple

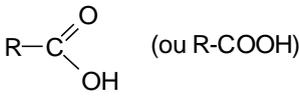


Réaction de Cannizzaro



Les aldéhydes ne possédant pas d'atome d'hydrogène en α du carbonyle, en présence de soude concentrée, donnent une réaction de dismutation au cours de laquelle une molécule d'aldéhyde s'oxyde en acide pendant qu'une autre molécule est réduite en alcool.

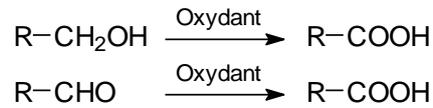
4. Acides carboxyliques

Groupe fonctionnel		Formule générale	
--------------------	---	------------------	---

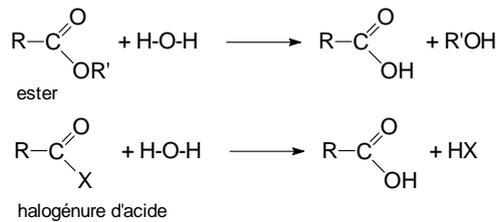
4-1- Préparations

a. Avec conservation de la chaîne carbonée

Oxydation des alcools primaires et des aldéhydes

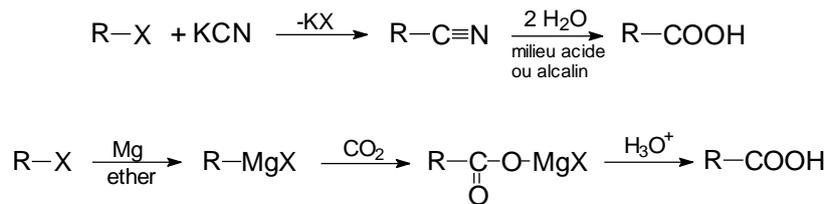


Hydrolyse des dérivés des acides carboxyliques

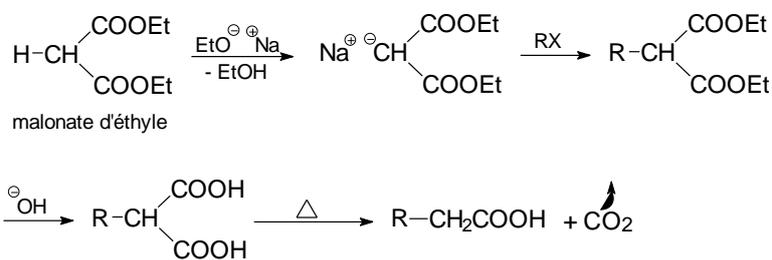
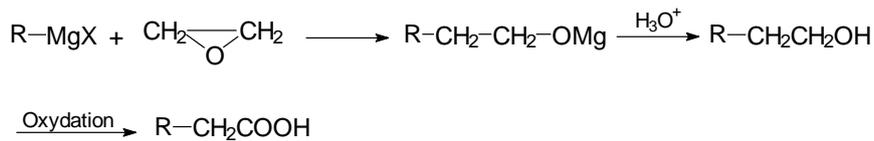


b. Méthodes d'allongement de la chaîne

Introduction d'1 Carbone

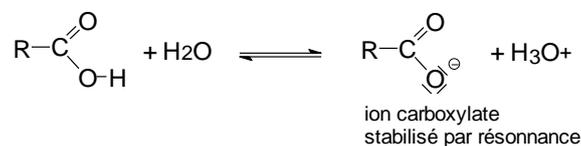


Introduction de 2 carbones



4-2- Réactivité

Acidité : En solution aqueuse, les acides carboxyliques se comportent comme des acides faibles

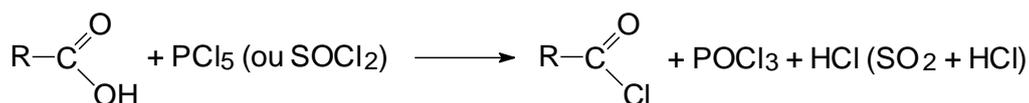


Les noms des groupes acyles dérivent de ceux des acides en remplaçant la terminaison -ique par la terminaison -yle. Les groupes acyle qui dérivent des acides cycloalcanecarboxyliques sont nommés en remplaçant la terminaison -ylique par la terminaison -nyle.

Les halogénures d'acyle sont nommés en faisant précéder le nom du groupe acyle des mots fluorure de, chlorure de, bromure de ou iodure de.

Exemple: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$ Chlorure de propionyle (ou de propanoyle)

b. Préparation



5-2- Anhydrides d'acides : R-CO-O-CO-R

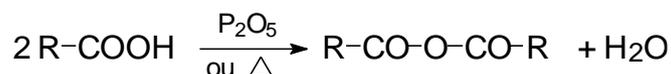
a. Nomenclature

Leur nom est « anhydride alcanoïque alcanoïque », les deux derniers mots correspondant aux noms de la chaîne carbonée des 2 acides dont est issu l'anhydride, l'ordre étant l'ordre alphabétique. Si les deux substituants sont les mêmes, on ne met le nom qu'une fois.

Exemple : $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$: anhydride acétique (ou anhydride éthanoïque)

$\text{CH}_3\text{-CO-O-CO-C}_2\text{H}_5$: anhydride éthanoïque propanoïque.

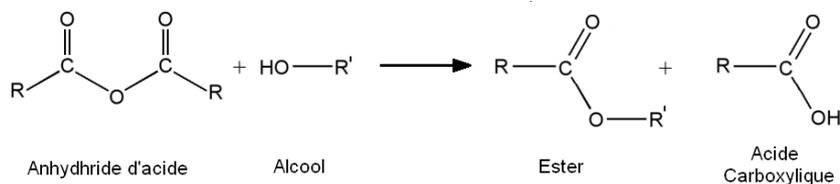
b. Préparation



c. Réactivité

Les anhydrides permettent de préparer les esters avec de très bons rendements.

Exemple



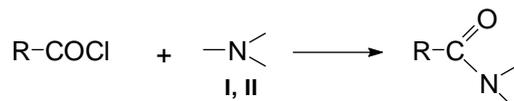
5-3- Esters: R-CO-OR'

a. Préparation



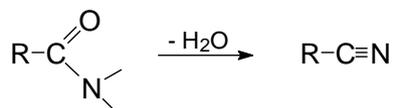
5-4- Amides : R-CO-NH₂

a. Préparation



5-5- Nitriles : R-C≡N

a. Préparation



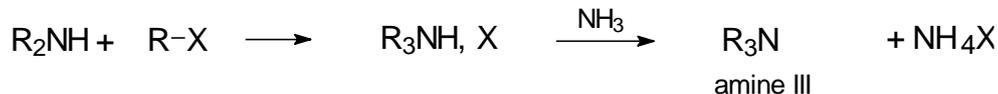
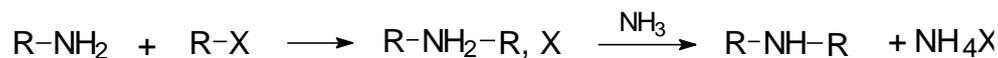
6. Amines

6-1- Préparations

Méthode d'Hoffmann

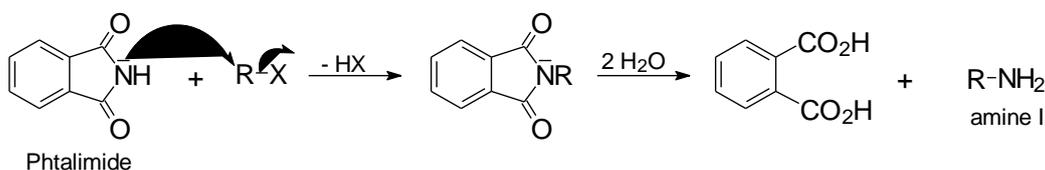


La réaction peut se poursuivre



La réaction conduit à un mélange d'amines I, II, III et de sel d'ammonium.

Méthode de Gabriel



Cette synthèse est spécifique aux amines primaires.

Hydrogénation des nitriles



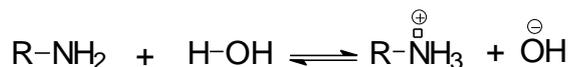
Dégradation des amides, réaction de dégradation d'Hoffmann



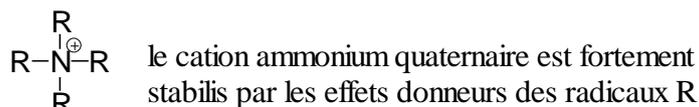
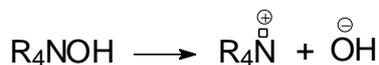
6-2- Réactivité

La présence d'un doublet non liant sur l'azote implique des propriétés basiques et nucléophiles

Basicité



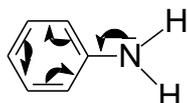
Les hydroxydes d'ammonium quaternaires $\text{RN}^{\oplus}\text{OH}$ se comportent comme des bases fortes.



L'action des hydracides conduit à un sel.



Les amines aromatiques sont moins basiques que les amines aliphatiques : le doublet libre de l'azote entre en résonance avec les électrons π du noyau benzénique.



Caractère nucléophile :

Attaque du doublet libre de l'azote sur un carbone déficient en électron.



Action des dérivés halogénés

