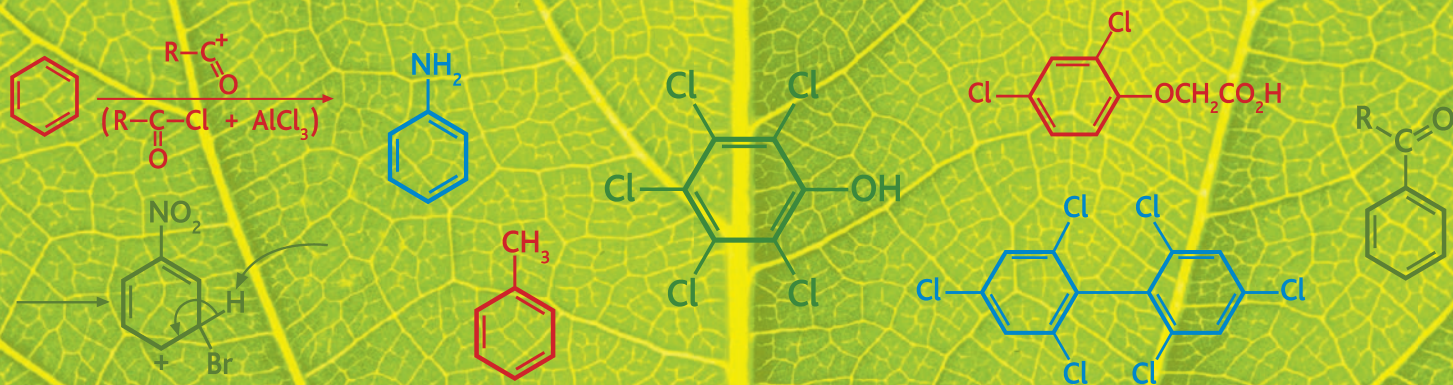


RICHARD HUOT · GÉRARD-YVON ROY

CHIMIE ORGANIQUE

Notions fondamentales



5^e édition
REVUE ET CORRIGÉE

FIDES
ÉDUCATION

CHIMIE ORGANIQUE

CHIMIE ORGANIQUE

Notions fondamentales

Richard Huot
D.Sc. (chimie organique)

Gérard-Yvon Roy
B.A., B.Sc. (chimie)

5^e édition

CONSULTATION

Judith Bouchard
Cégep du Vieux-Montréal

Sonia Bourgeois
Collège Ahuntsic

Catalogage avant publication de Bibliothèque et Archives
nationales du Québec et Bibliothèque et Archives Canada

Huot, Richard, 1943-

CHIMIE ORGANIQUE : NOTIONS FONDAMENTALES
5^e éd.

Comprend des réf. bibliogr.

ISBN 978-2-89748-088-2

1. Chimie organique. I. Roy, Gérard-Yvon, 1944- . II. Titre.
QD251.2.H86 2011 547 C2011-940341-2

Dépôt légal : 2^e trimestre 2011
Bibliothèque et Archives nationales du Québec
© Éditions Saint-Martin, 2011

Mise en pages : Gérald Prud'homme
Montage de la couverture : Gianni Caccia

La maison d'édition reconnaît l'aide financière du Gouvernement du
Canada par l'entremise du Fonds du livre du Canada pour ses activités
d'édition.

La maison d'édition remercie de leur soutien financier le Conseil
des Arts du Canada et la Société de développement des entreprises
culturelles du Québec (SODEC).

La maison d'édition bénéficie du Programme de crédit d'impôt pour
l'édition de livres du Gouvernement du Québec, géré par la SODEC.

Tous droits réservés

Il est illégal de reproduire la totalité ou une partie quelconque de ce
livre sans l'autorisation écrite de la maison d'édition. La reproduction
illégal de cette publication, par n'importe quel procédé, sera
considérée comme une violation des droits d'auteurs.



TABLE DES MATIÈRES

PRÉSENTATION DE LA CINQUIÈME ÉDITION	XIII
INTRODUCTION À LA CHIMIE ORGANIQUE	XV
QU'EST-CE QUE LA CHIMIE ORGANIQUE?	XVII

Chapitre 1 - RAPPELS 1

L'atome	3
1.1 Composition	3
1.2 Représentation électronique	3
1.3 Propriétés de l'atome	5
La molécule	8
1.4 Propriétés de la molécule	8
1.5 Liaisons intramoléculaires	8
1.5.1 Liaison covalente : cas du carbone	9
1.5.2 Polarité des molécules	15
1.6 Attractions intermoléculaires	18
Exercices	21

Chapitre 2 - L'ÉCRITURE ORGANIQUE 29

Représentation des molécules organiques	32
Formules chimiques planes	32
2.1 Formules empiriques et formules moléculaires	32
2.2 Formules structurales	33
Stéréochimie	36
2.3 Représentation précise des molécules	36
2.4 Représentation des molécules avec carbones sp^3	38
2.5 Les cycles avec carbones sp^3	41
Regroupements d'atomes	45
2.6 Hydrocarbures, groupes et fonctions	45
2.7 Séries homologues	50
2.8 Classification générale des substances organiques	51
Nomenclature	52
2.9 Principes généraux	52
2.10 Composés acycliques	54
2.11 Composés cycliques	63
2.12 Composés benzéniques	65
Exercices	69

Chapitre 3 - L'ISOMÉRIE	87
3.1 Présentation	89
3.2 Isomérisation de structure (Isomérisation plane)	89
3.3 Stéréoisomérisation	91
3.3.1 Convention R/S	95
3.3.2 Propriétés des énantiomères	99
3.3.3 Mélange racémique	100
3.3.4 Cas des molécules à deux carbones asymétriques	101
3.3.5 Projections de Fischer	104
3.4 Isomérisation géométrique	107
Exercices	113
Chapitre 4 - RÉACTIVITÉ, RÉACTIFS, RÉACTIONS	119
Réactivité des substances organiques	121
4.1 Réactivité générale	121
4.2 Polarité	121
4.3 Effet inductif	122
4.4 Effet mésomère	125
Types de réactifs	134
4.5 Réactifs ioniques ou polaires	135
4.6 Autres réactifs	141
Réactions	143
4.7 Généralités	143
4.8 Thermodynamique et cinétique des réactions	144
4.9 Types de ruptures et intermédiaires de réactions	146
4.10 Classification des réactions selon le bilan de réaction	150
4.11 Description d'un mécanisme de réaction	154
Exercices	157
Chapitre 5 - LES HYDROCARBURES	167
Introduction	169
5.1 Présentation	169
5.2 Classification	169
Pétrole	172
5.3 Distillation du pétrole brut	173
5.4 Raffinage du pétrole et pétrochimie	174
Synthèse des hydrocarbures	177
5.5 Synthèse des hydrocarbures saturés (alcane)	177
5.5.1 L'hydrogénation catalytique (réduction)	178
5.5.2 La condensation de deux halogénures	179
5.6 Synthèse des alcènes	180
5.6.1 Synthèse d'un alcène à partir d'un halogénure R—X	182
5.6.2 Synthèse d'un alcène à partir d'un alcool R—OH	185
5.6.3 Synthèse d'un alcène à partir d'un sel d'ammonium quaternaire	186
5.6.4 Synthèse d'un alcène à partir d'un dihalogénure vicinal	188
5.6.5 Autres synthèses d'alcènes	188
5.6.6 Stéréochimie des réactions d'élimination E2	189
5.7 Synthèse des alcynes	192

Réactivité des hydrocarbures	194
5.8 Combustion	194
5.9 Réactivité des alcanes	194
5.9.1 La pyrolyse	195
5.9.2 L'halogénéation (substitution radicalaire)	195
5.10 Réactivité des alcènes	197
5.10.1 L'addition	197
5.10.2 L'oxydation	202
5.11 Réactivité des alcynes	206
5.11.1 Réactions d'addition	206
5.11.2 Réactions d'oxydation	208
5.11.3 Acidité des alcynes	208
Exercices	217
<hr/>	
Chapitre 6 - LES COMPOSÉS BENZÉNIQUES	227
Introduction	229
6.1 Présentation	229
6.1.1 L'aromaticité	229
Réactivité	230
6.2 La substitution	231
6.2.1 Substitution électrophile, S _E	231
6.2.2 Substitution nucléophile, S _N	239
6.3 L'addition d'hydrogène (réduction)	241
6.4 L'oxydation	241
Exercices	243
<hr/>	
Chapitre 7 - LES COMPOSÉS HALOGÉNÉS	247
Introduction	249
7.1 Généralités	249
Synthèse des composés halogénés	253
7.2 Par réaction de substitution	253
7.3 Par réaction d'addition	254
Réactivité des composés halogénés	257
7.4 La substitution	257
7.5 L'élimination	263
7.6 La compétition substitution/élimination	263
7.7 Réactivité avec un métal	266
Réactivité des organomagnésiens	267
7.8 Le réactif de Grignard comme nucléophile	267
7.8.1 La réaction d'addition nucléophile	267
7.8.2 La réaction de substitution nucléophile	270
7.9 Le réactif de Grignard comme base	270
Exercices	283
<hr/>	
Chapitre 8 - LES COMPOSÉS OXYGÉNÉS SATURÉS	292
8.1 Généralités	293
Synthèse des alcools et des éthers	296
8.2 Par réaction de substitution nucléophile	296

8.3	Par réaction d'addition	297
8.3.1	Sur un alcène	297
8.3.2	Sur un composé carbonylé	299
8.4	Synthèse des phénols	301
8.5	Synthèse d'autres composés oxygénés importants	302
Réactivité des alcools et des éthers		304
8.6	Rupture de la liaison O—H	304
8.7	Rupture de la liaison C—O	308
8.7.1	Sur un alcool	308
8.7.2	Sur un éther	309
8.8	Réactions d'oxydation des alcools	311
Exercices		317

Chapitre 9 - LES COMPOSÉS OXYGÉNÉS INSATURÉS		327
9.1	Présentation	329
9.2	Le carbonyle	330
9.3	État naturel	332
9.3.1	Les aldéhydes et les cétones	332
9.3.2	Les acides carboxyliques et leurs dérivés	335
9.4	Nomenclature des composés carbonylés	338
9.4.1	Les règles de l'UICPA	338
9.4.2	Les esters	343
9.4.3	Les halogénures d'acides (d'acyles)	344
9.4.4	Les anhydrides (d'acides)	344
9.4.5	Les amides	345
9.4.6	Les nitriles	346
Exercices		347

Chapitre 10 - LES ALDÉHYDES ET LES CÉTONES		351
Synthèse des aldéhydes et des cétones		353
10.1	À partir de fonctions simples	354
10.1.1	À partir d'un alcool	354
10.1.2	À partir d'un alcène	354
10.1.3	À partir d'un alcyne	355
10.1.4	À partir d'un nitrile	355
10.2	À partir d'un acide carboxylique	355
10.2.1	Par addition d'un organolithien	355
10.2.2	Par pyrolyse	356
10.3	À partir d'un chlorure d'acide	356
10.3.1	Par substitution électrophile	356
10.3.2	Par hydrogénation catalytique	356
Réactivité des aldéhydes et des cétones		358
10.4	Addition nucléophile	358
10.4.1	Addition d'un réactif de Grignard	359
10.4.2	Addition de cyanure d'hydrogène	360
10.4.3	Addition d'acétylure	362
10.4.4	Addition d'eau	363
10.4.5	Addition d'alcool	364
10.4.6	Addition d'hydrogène (réduction)	365
10.4.7	Réaction de Cannizzaro	366
10.5	Disponibilité de l'hydrogène α	367
10.5.1	Condensations aldolique et céto-aldolique	368

10.5.2	Halogénéation en α	369
10.5.3	Alkylation en α	369
10.6	Oxydation des aldéhydes et des cétones	369
10.7	Analyse qualitative des aldéhydes et des cétones	370
10.7.1	Par oxydation	370
10.7.2	Par halogénéation en α	371
10.7.3	Par addition nucléophile d'un réactif azoté	371
	Spectroscopie infrarouge	372
	Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire	375
	Exercices	379

Chapitre 11 - LES ACIDES CARBOXYLIQUES ET LEURS DÉRIVÉS 385

	Acides carboxyliques	388
	État physique	388
	Synthèse des acides carboxyliques	390
11.1	Par réaction d'oxydation	390
11.2	Par réaction de Grignard	391
11.3	Par formation d'un haloforme	391
11.4	Par réaction d'hydrolyse	391
	Réactivité des acides carboxyliques	395
11.5	Rupture de la liaison O—H (acidité)	395
11.6	Rupture de la liaison C—OH	396
11.6.1	Formation d'un chlorure d'acide (acyle)	397
11.6.2	Estérification	397
11.7	Décarboxylation	398
11.8	Réactions sur le carbone α	399
	Dérivés d'acides carboxyliques	399
11.9	Substitution nucléophile sur un carbonyle	399
	État physique, synthèse et réactivité	403
11.10	Les halogénures d'acyles	403
11.11	Les esters	404
11.12	Les amides	405
11.13	Les anhydrides d'acides	406
11.14	Les nitriles	407
	Composés dicarboxylés	409
11.15	Les acides dicarboxyliques	409
11.15.1	Acidité	409
11.15.2	Pyrolyse	410
11.15.3	Alkylation du malonate d'éthyle	411
11.16	Les composés β -dicarboxylés	412
	Exercices	417

Chapitre 12 - LES GLUCIDES 423

12.1	Généralités	425
	Classification et structure	427
12.2	Classification des glucides	427

12.3	Structure des oses	428
12.4	Structure des osides	436
Les oses (monosaccharides)		436
12.5	Réactivité du carbonyle	437
12.5.1	Addition de cyanure (synthèse de Kiliani)	437
12.5.2	Addition de l'hydroxylamine (dégradation de Wöhler)	438
12.5.3	Addition de la phénylhydrazine	438
12.5.4	Oxydation des oses	439
12.5.5	Réduction des oses	441
12.6	Réactivité des fonctions alcool	442
12.6.1	Acétylation (formation d'esters)	442
12.6.2	Éthérisation et acétalisation	442
Les osides		443
12.7	Les hétérosides	444
12.8	Les holosides	445
12.8.1	Les disaccharides	445
12.8.2	Les polysaccharides	449
Exercices		459

Chapitre 13 - LES AMINES **465**

13.1	Généralités	467
13.1.1	Nomenclature des amines	467
13.1.2	Structure et état physique des amines	468
13.1.3	Basicité des amines	470
Synthèse des amines		470
13.2	À partir d'un halogénure d'alkyle (par substitution nucléophile)	471
13.3	À partir d'un composé azoté	472
13.3.1	Par réduction	472
13.3.2	Par dégradation d'un amide (dégradation de Hofmann)	473
13.4	À partir d'un aldéhyde ou d'une cétone	473
Réactivité des amines		474
13.5	Substitution nucléophile	474
13.5.1	Sur un halogénure d'alkyle, R-X	475
13.5.2	Sur un dérivé d'acide carboxylique	475
13.6	Élimination de Hofmann	476
13.7	Formation et réactivité d'un sel de diazonium	476
13.8	Analyse qualitative des amines (test de Hinsberg)	478
Exercices		481

Chapitre 14 - LES AMINOACIDES ET LES PROTÉINES **485**

Les aminoacides		487
14.1	Présentation et structure	487
14.1.1	Nomenclature et classification	487
14.1.2	Structure des aminoacides	490
Synthèse des aminoacides		492
14.2	Par substitution nucléophile sur un acide α -halogéné	492
14.3	Par addition sur un aldéhyde (réaction de Strecker)	492
Réactivité des aminoacides		493
14.4	Caractère acidobasique	493

14.5	Formation d'un ester	493
14.6	Formation d'un amide	493
Les protéines		494
14.7	Présentation	494
14.8	Synthèse sélective d'un peptide	495
14.9	Analyse qualitative d'un peptide	496
14.10	Les protéines comme tampons acidobasiques	498
Exercices		503
<hr/>		
Chapitre 15 - LES LIPIDES		507
15.1	Introduction	509
15.1.1	Définitions	509
15.1.2	Classification	510
15.2	Les lipides simples	510
15.2.1	Les glycérides	510
15.2.2	Les cérides	516
15.3	Les lipides complexes	516
15.4	Les lipides et l'alimentation	518
15.5	Les stéroïdes	520
Exercices		523
<hr/>		
Complément A - LES HÉTÉROCYCLES		525
A.1	Présentation et nomenclature	525
A.2	Cycles à 5 atomes : le pyrrole, le furane et le thiophène	527
A.3	Cycle à 6 atomes, la pyridine	529
A.4	Hétérocycles importants	530
<hr/>		
Complément B - LES MACROMOLÉCULES		537
B.1	Introduction	537
B.2	Classification	538
B.3	Synthèse des polymères	539
B.3.1	Polymérisation par addition	539
B.3.2	Polymérisation par condensation	544
B.4	Structure et propriétés physiques	547
B.4.1	Propriétés physiques macroscopiques	547
B.4.2	Structure cristalline	549
B.4.3	Structure moléculaire fine	550
B.5	Quelques polymères naturels	551
B.5.1	Homopolymères	551
B.5.2	Copolymères	554
<hr/>		
Index		557
Table internationale des masses atomiques		566
Tableau périodique des éléments		567

Présentation de la cinquième édition

Cette cinquième édition de *Chimie organique, notions fondamentales* constitue un jalon important dans l'histoire de cet outil pédagogique fort apprécié déjà par quelques milliers d'étudiants depuis sa première parution. Les auteurs ont toujours eu le souci d'en améliorer le contenu à chaque tirage et à chaque nouvelle édition. Le texte et les exercices ont été révisés et quelques ajouts ont été effectués à la suite des suggestions des lecteurs. Le contenu de cet ouvrage est totalement conforme aux compétences à acquérir pour l'ensemble des cours de chimie organique 1 et 2. Les auteurs ont inclus plusieurs références à Internet et ont actualisé les textes d'enrichissement et d'information (encadrés) en les reliant à cette plateforme. Tous les changements apportés l'ont été dans le but de maintenir un niveau élevé de qualité et d'assurer une continuité pour les enseignants.

MESSAGE AUX ÉTUDIANTS*

Vous assistez à un premier cours de chimie organique, peut-être avec une certaine appréhension.

Votre contact avec la chimie au secondaire vous a sûrement émerveillés sinon étonnés. Puis cette chimie s'est révélée abstraite tout en étant très concrète en laboratoire. C'est d'ailleurs l'un des paradoxes de la chimie.

Ce niveau d'abstraction exigé vous a hissés à un autre palier de connaissances. Ne vous en faites pas, vous vous y sentirez de plus en plus à l'aise avec le temps. Vous y découvrirez la chimie organique avec son langage propre, les structures de ses molécules, les mécanismes de leurs réactions. Vous aurez l'impression d'ouvrir une porte sur un monde chimique nouveau et tout à fait étrange.

UN OUTIL DE TRAVAIL

Ce livre respectera votre rythme d'apprentissage. Il vous accompagnera et vous attendra si vous lisez lentement.

À une époque où la télévision, l'Internet et les plateformes numériques sont omniprésents, où l'image est fragmentée et présentée en accéléré, pourquoi un livre en caractères d'imprimerie statiques couchés sur des fibres organiques extraites d'épinettes qui ont mis 60 ou 70 ans à pousser? On est en droit de se le demander.

Comme les fibres de bois réunies pour faire ce papier, le contenu de ce livre a mis longtemps à mûrir. Il est le résultat de plusieurs dizaines d'années de cohabitation des auteurs avec la chimie organique. Le fruit de cette longue gestation, on l'espère, vous facilitera l'accès à ce monde fantastique qu'est la chimie organique.

Monde fantastique ? Oui. Mais il faut inévitablement faire des efforts pour y pénétrer et découvrir toutes ses merveilles. Ce livre est conçu pour vous aider à y accéder le plus facilement possible, tout en respectant votre rythme d'apprentissage. Votre effort sera de lire, d'analyser, de comprendre, d'interroger, d'évaluer et même de critiquer. Bien sûr, il faudra entrer dans les détails, il faudra parler de **quincaillerie** : nomenclature, classification, structure et comportement des composés organiques. Tout cela pour une meilleure compréhension.

* Le masculin est utilisé sans aucune discrimination et uniquement dans le but d'alléger le texte.

LA CHIMIE ORGANIQUE VOUS SUIVRA TOUTE VOTRE VIE...

Vous ne deviendrez probablement pas des professionnels de cette chimie. Mais si vous vous dirigez dans une carrière reliée de près ou de loin au domaine de la santé, soyez assurés que la chimie organique vous tiendra compagnie dans votre étude de la biologie ou de la biochimie. Vous constaterez que vous détenez la clé de la compréhension dans ces deux domaines de la science grâce à vos connaissances en chimie organique.


Et si vous ne faites pas carrière en sciences, vos connaissances de la chimie organique vous serviront un jour. Nous sommes à l'ère de la haute technologie, rendue possible en partie par les trouvailles de la chimie organique. Un citoyen bien informé saura toujours mieux s'y retrouver.

Que vous deveniez chimiste, professionnel de la santé ou que vous exerciez toute autre profession, le niveau de votre culture sera toujours plus élevé si vous possédez des notions de chimie organique.

La chimie organique coupable? Non! Responsable!

Aujourd'hui, notre monde fait face à des problèmes d'énergie, de pollution de l'environnement et d'épuisement des ressources. Il faut admettre que, à ce sujet, la chimie organique y est pour quelque chose, mais elle jouera sûrement un rôle de plus en plus important dans l'avenir pour la résolution de ces problèmes. Qu'il suffise de penser aux nouveaux fréons, aux sacs et aux produits de nettoyage biodégradables, aux engrais et aux herbicides organiques écologiques, etc.

INTERNET

Les références à Internet sont indiquées dans le texte par le symbole , lequel renvoie au site www.fideseducation.ca.

AVERTISSEMENT

La **nomenclature internationale** est utilisée dans ce volume.

Le contenu de ce livre constitue une formation complète de chimie organique de base en respectant toutes les compétences à acquérir dans les cours de chimie organique 1 et 2 des cégeps.

Dans le but d'alléger le texte et de conserver son impact pédagogique tout en l'enrichissant, les auteurs ont choisi de présenter, sous forme de textes complémentaires placés à la fin du livre, quelques notions de base sur les hétérocycles et les macromolécules. L'étudiant pourra les consulter au besoin. Noter qu'aucun exercice n'accompagne ces textes.

Vous trouverez, à plusieurs endroits dans le texte, le « Problème du prof », un retour immédiat sur le contenu du cours. Vous obtiendrez plus d'informations concernant les solutions à ces exercices sur le site Web de l'éditeur (www.fideseducation.ca). Voici un exemple de « Problème du prof » :

- Donner la formule semi-développée et le nom de tous les isomères de constitution du C_4H_8 .
- Parmi ces isomères, lesquels sont des isomères de position?

1

Vous trouverez également des exemples d'exercices résolus à quelques endroits dans les chapitres 5, 6, 7 et 8.

- Plusieurs exercices sont présentés à la fin de chacun des chapitres. Ils sont répartis par section pour faciliter le repérage. Pour le corrigé des exercices, consulter le site Web de l'éditeur (www.fideseducation.ca).
- Vous rencontrerez occasionnellement des encadrés renfermant de l'information générale se rapportant à la chimie organique mais ne faisant pas partie du cours de chimie organique proprement dit. Ces encadrés sont facilement identifiables par :

Titre

Le contenu d'un encadré est parfois relié à un complément d'information actualisé sur le site

Bon voyage dans le vaste monde de la chimie organique!

Introduction à la chimie organique

La position centrale du carbone

L'atome de carbone occupe une position centrale dans toute la chimie des systèmes biologiques (plantes et animaux). On pourrait même dire qu'il l'occupe aussi dans la lithosphère (minéraux), l'hydrosphère (eau) et l'atmosphère (oxygène, azote, dioxyde de carbone) si on considère les interactions du vivant avec son environnement. En effet, on ne peut dissocier l'existence de la vie sur Terre du sol qui supporte et nourrit la plante, de l'eau qui sert aux réactions biochimiques et de l'air aussi essentiel que les deux autres.

La « force vitale »

Historiquement, il est normal que la matière, sous ses formes les plus accessibles (roche, terre, eau, air), ait d'abord été étudiée. Elle était plus évidente et représentait moins de mystère qu'une simple grenouille douée de vie, capable d'autonomie dans ses déplacements, son alimentation, son art du camouflage, sa reproduction, etc. Même les sécrétions des animaux leur conféraient un pouvoir spécial, une « force vitale », laquelle, croyait-on, ne pourrait jamais être imitée.

La « force vitale » et la révolution scientifique

Pourtant, grâce à la formidable évolution des esprits qui éclata au cours des XVI^e, XVII^e, XVIII^e et XIX^e siècles, on en vint à explorer l'intérieur des animaux et à vouloir comprendre leur fonctionnement, qu'on sait maintenant d'une complexité incroyable.

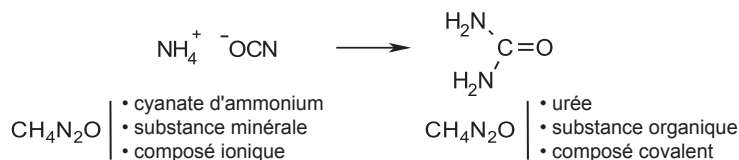
Découverte d'un monde nouveau : la chimie du carbone

On a constaté, graduellement, que toute la composition et le fonctionnement des organes vitaux d'un animal ou d'une plante reposaient sur une chimie tout à fait inconnue jusqu'alors et presque étrangère à la chimie dite **minérale** (ou inorganique). Cela était d'autant plus évident que plusieurs composés ne se retrouvaient que dans le monde animal ou végétal et contenaient toujours du carbone. Jöns Jacob Berzélius (1779-1848), un Suédois, appela **organiques** les substances isolées des organismes vivants.

On peut mentionner le travail d'Antoine Laurent de Lavoisier (1743-1794) démontrant les similitudes entre la respiration animale et la combustion, toutes deux consommant de l'oxygène et produisant de l'eau et du dioxyde de carbone. Avec ces observations commençait l'élucidation chimique des processus biologiques au sens moderne du terme.

Abandon de la théorie de la « force vitale »

L'un des points tournants de l'histoire du développement de la chimie organique fut l'abandon, en 1828, de la théorie de la « force vitale », ce mystère qui entourait la formation et la transformation des substances naturelles issues des plantes et des animaux, lorsque Friedrich Wöhler (1800-1882) fabriqua, par accident, de l'urée (présente dans l'urine de tous les animaux) en chauffant une substance minérale, le cyanate d'ammonium :



Évidemment, Friedrich Wöhler était mentalement préparé pour se rendre compte de la nature du produit qu'il avait fabriqué (la mesure du point de fusion le mettait déjà sur la piste, puisque le composé ne pouvait pas contenir d'autres atomes que les C, H, N et O).

Un peu plus tard, en 1845, Kolbe fabriqua de l'acide acétique (ingrédient du vinaigre actuel) qu'on retrouvait alors dans du vin vieilli. Puis ce fut Berthelot qui, entre 1856 et 1863, fabriqua du méthane (principal constituant du gaz naturel issu de la décomposition des matières animales et végétales en absence d'air).

Lente évolution des idées

À partir de ce moment, on sut qu'on pouvait recréer toutes les molécules utilisées et produites par les plantes et les animaux. La chimie organique était née.

Mais cette naissance ne fut pas instantanée. Elle se fit sur une longue période, suscitant des polémiques (chacun défendant ses théories) et impliquant des scientifiques : Wöhler, Wurtz, Van 't Hoff, Le Bel, Saytsev, Markovnikov, Grignard, Kekulé, etc., des noms maintenant associés à une loi ou à un type de réaction.

La chimie organique contribua évidemment à l'essor de la biologie puis de la biochimie, cette chimie organique spécifique au vivant.

La chimie organique de synthèse

De son côté, la chimie organique, possédant des outils extraordinaires de transformation de la matière, s'est développée rapidement. Elle a permis de refaire de **mains d'homme** plusieurs substances d'origine biologique. Elle s'est mise également à fabriquer de toutes pièces des composés qui n'existent pas chez les vivants.

Berthelot, entre 1856 et 1863, fabriqua également de l'acétylène (utilisé dans la soudure oxyacétylénique). Le domaine de la chimie organique de synthèse était né.

Nous profitons aujourd'hui de ces **fabrications** : matières plastiques, caoutchoucs synthétiques, peintures, colles, médicaments, textiles, mousses de polyuréthane, additifs pour l'essence, agents de conservation pour les aliments, etc. Ces substances et ces matériaux sont très éloignés de la matière vivante, certes, mais on persiste à les appeler **organiques** (de synthèse, évidemment) à cause de la présence du carbone.

Le carbone : le maillon principal

Le carbone demeure donc l'élément clé de ces composés, grâce à l'étonnante aptitude que possèdent ses atomes à se lier entre eux un grand nombre de fois, capacité inégalée par aucun autre élément du tableau périodique.

Créer de la nouvelle matière, il faut le faire!

Refaire ce que la nature faisait déjà très bien fut une grande réussite. Faire ce qu'elle n'avait jamais fait fut encore plus spectaculaire.

On peut même affirmer que la chimie organique est la seule science capable de créer de la nouvelle matière!

La chimie organique est une science bien vivante où se développent continuellement de nouvelles connaissances. Elle est au cœur de la chimie industrielle moderne et contribue ainsi à l'économie de plusieurs pays.

Qu'est-ce que la chimie organique?

Pour bien saisir l'ampleur de la chimie organique, examinons la nature des matériaux qui font partie de notre quotidien, en commençant par nous-mêmes et tous les êtres vivants, matière végétale ou animale.

Voici un petit test pour nous aider à comprendre une partie de ce qu'est le monde organique :

Vous assistez à un cours de chimie; dressez la liste de tous les matériaux que vous voyez sur les lieux.

Imaginez ensuite qu'un incendie majeur rase complètement votre salle de cours.

1. Quels matériaux sont encore là?

2. Quels matériaux ont disparu?

Après un incendie, tout est noir.

Cette substance noire est le carbone obtenu par la dégradation des substances organiques.

Tous les composés organiques contiennent du carbone et presque toujours de l'hydrogène. Ces produits sont presque tous combustibles et produisent du CO_2 et de l'eau. Si l'oxygène de l'air n'est pas suffisant, la combustion demeure incomplète et le carbone ne s'oxyde pas totalement en CO_2 ; c'est ce qui explique la présence du carbone noir.

De leur côté, les substances minérales s'oxydent différemment et sont plus résistantes à la chaleur et au feu. Ainsi, de façon générale, ce sont les matériaux inorganiques qui restent intacts après un incendie : structures métalliques, béton, verre, plâtre, etc.

Les matériaux fondus, carbonisés ou disparus sont de nature organique. Dans cet exemple, il y en a beaucoup. Qu'est-ce qui a brûlé? Les chaises en bois, le dessus des tables en polymère, les rideaux, le plafond suspendu, les portes en bois, vos notes de cours, votre ordinateur, etc.

La composition des substances organiques se limite en général à quelques éléments seulement. En voici les principaux :

C, **N** (toujours)

O, **H** (très souvent)

Cl, **F**, **S**, **P**, **K** (assez souvent)

Mg (occasionnellement)

En plus, quelques métaux se joignent occasionnellement à la partie purement organique : ils forment des sels ou des dérivés organométalliques.

Bien que le nombre d'éléments présents dans une substance organique soit assez limité, cela n'empêche pas ce domaine de la chimie de fournir la majorité des 12 000 nouveaux composés (inorganiques et organiques) inscrits **quotidiennement** dans le registre du CAS (*Chemical Abstracts Service*) et d'être largement majoritaire dans les quelque 56 655 228 de composés inscrits en date du 24 janvier 2011 à 14 heures. Une des explications de la possibilité de former autant de substances différentes est le fait que chaque atome de carbone peut réagir avec d'autres atomes de carbone identiques et former des chaînes plus ou moins longues. Ce phénomène, appelé **caténation**, permet aussi toutes sortes de fantaisies quant à la géométrie des structures. L'amidon et la cellulose en sont des exemples intéressants puisque ces deux polymères, qui ne contiennent que des unités de glucose, sont différents dans leur géométrie; cette seule disparité rend la cellulose difficilement assimilable par l'homme. Parmi ces quelques millions de substances organiques, l'encadré suivant n'en mentionne que quelques-unes, bien connues de tous.

Quelques substances organiques

La gazoline et tous les produits pétroliers : gaz naturel, huile à chauffage, huile à moteur, cire à chandelles, solvants.

Les alcools : éthanol dans les boissons, méthanol (liquide lave-glace), éthylène glycol (antigel), glycérol, alcool à friction.

Les polymères : caoutchouc, plastique, téflon, matériaux d'emballage, isolants, glucides (cellulose, amidon), fibres textiles.

Les médicaments et les drogues : aspirine, cortisone, pénicilline; cocaïne, héroïne, L.S.D.

Une foule d'autres substances : colorants, composants de la peinture, additifs alimentaires, etc.

Pour terminer cette brève introduction, il est instructif de dresser un tableau des différentes propriétés entre les composés **organiques** et les composés **inorganiques**. Pour bien montrer ces différences, utilisons le sel de table, NaCl, comme substance inorganique et le naphthalène, C₁₀H₈, (boules à mites), comme substance organique. Les tableaux **A** et **B** ci-après mettent en évidence les différences importantes existant entre ces deux catégories de composés.

Tableau A

Comparaison des propriétés physiques des composés organiques et inorganiques.

Paramètre	Composés organiques	Composés inorganiques
Type de liaisons	liaisons covalentes (quelquefois polaires) ex. : C ₁₀ H ₈ naphthalène (boules à mites)	liaisons ioniques ex. : Na ⁺ Cl ⁻ chlorure de sodium (sel de table)
Propriétés électriques	sont de mauvais électrolytes rarement solubles dans l'eau	sont souvent de bons électrolytes parfois très solubles dans l'eau
Stabilité à la chaleur	points de fusion et d'ébullition relativement bas (< 400 °C) ex. : naphthalène, F 80,2 °C peuvent se décomposer	très stables à la chaleur; ce sont souvent des solides à points de fusion élevés ex. : NaCl, F 801 °C
Masse volumique	voisine de 1 g/mL	souvent très élevée ex. : NaCl 2,165 g/mL

Tableau B

Comparaison des propriétés chimiques des composés organiques et inorganiques.

Paramètre	Composés organiques	Composés inorganiques
Combustibilité	presque tous combustibles	rarement combustibles
Vitesse des réactions	lente et souvent réversible (donc incomplète); réactions compétitives (différentes réactions sont possibles en même temps)	souvent rapide et complète
Effets thermiques	effets thermiques souvent peu marqués	dégagent ou absorbent souvent beaucoup de chaleur

RAPPELS

PRÉAMBULE

Ce chapitre résume les principales notions de chimie générale nécessaires pour aborder l'étude de cette matière. Sans la maîtrise de ces rappels importants, la compréhension de la chimie organique serait beaucoup plus ardue. Le carbone, élément central des composés organiques, y est abordé principalement sous l'angle de ses trois types d'hybridation, responsables de l'immense variété de composés organiques et de l'apparition de la vie sur Terre. Les types de liaisons intramoléculaires, intermoléculaires et la polarité des liaisons et des molécules sont également abordés dans ce chapitre.

SOMMAIRE

- **L'atome**

- 1.1 Composition
- 1.2 Représentation électronique
- 1.3 Propriétés de l'atome

- **La molécule**

- 1.4 Propriétés de la molécule
- 1.5 Liaisons intramoléculaires
 - 1.5.1 Liaison covalente : cas du carbone
 - 1.5.2 Polarité des molécules
- 1.6 Attractions intermoléculaires

- **Exercices**

MOTS / CONCEPTS CLÉS

- noyau atomique : électron, proton, neutron (charge nucléaire)
- atome, molécule, ion
- énergie d'ionisation, électronégativité
- masse molaire
- orbitale atomique
- configuration électronique
- orbitale atomique hybride
- électron interne, périphérique, célibataire, apparié
- règle de l'octet, structure de Lewis
- hétéroatome
- ion carbonium (carbocation)
- liaison intramoléculaire, intermoléculaire (Van der Waals)
- liaison ionique, covalente (polaire, non polaire)
- forme tétraédrique, plane, linéaire
- liaisons σ et π
- isomères *cis/trans*
- polarité des liaisons, des molécules, dipôle

ÉLÉMENTS DE COMPÉTENCE

- Rappeler les notions de base sur la structure électronique du carbone et de ses hybridations.
- Revoir les types de liaisons chimiques et la polarité des liaisons et des molécules.

HABILETÉS

Vous devez être capable de :

- écrire la configuration électronique de base des atomes C, N, O, F, Cl, Br, Na, Mg;
- spécifier, pour un atome donné, le nombre de protons, de neutrons, d'électrons internes, d'électrons périphériques, d'électrons célibataires, de paires d'électrons libres;
- représenter la structure de Lewis de molécules simples (règle de l'octet);
- distinguer les ions, des atomes et des molécules;
- distinguer les substances ioniques des substances covalentes;
- localiser la polarité des liaisons sur une molécule, le type d'hybridation sur les carbones (incluant les caractéristiques angulaires), les liaisons σ et π ;
- dessiner la forme géométrique des molécules à partir des types d'hybridation de chacun de ses atomes de carbone;
- localiser les ponts hydrogène, s'il y a lieu, entre deux molécules;
- prédire la solubilité dans l'eau de certaines molécules organiques;
- définir et expliquer les mots/concepts clés.

L'atome

1.1 - Composition de l'atome

L'essentiel de la masse totale d'un atome est concentré dans le noyau où se trouvent les protons et les neutrons. Les électrons sont responsables du reste de la masse. Le noyau est chargé positivement parce que chaque proton porte une charge positive unitaire. Les électrons sont chargés négativement et sont les seules particules à être mises en jeu dans une réaction chimique.

	ÁTOMO		
	noyau		nuage électronique
	protons	neutrons	électrons
Symbole	p^+	n^0	e^-
Charge électrique	+1	0	-1
Masse (uma)	1,007276	1,008665	0,0005486 (négligeable)
Masse (g)	$1,6726 \times 10^{-24}$	$1,6749 \times 10^{-24}$	$9,109 \times 10^{-28}$

Puisque seuls les électrons sont impliqués dans toute réaction chimique, notre intérêt se limitera à l'étude du nuage électronique entourant le noyau de l'atome.

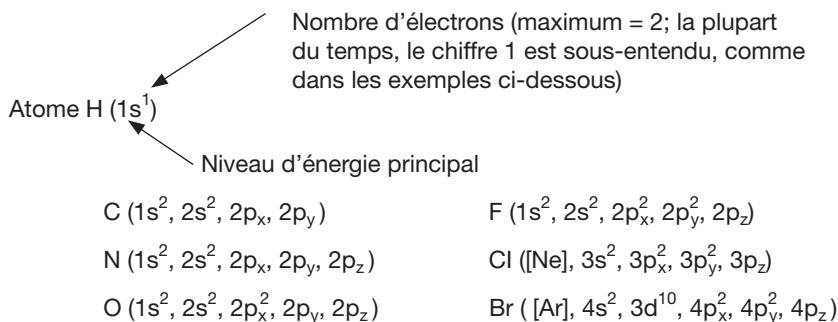
L'atome de carbone, en particulier, possède les caractéristiques suivantes :

$p = 6$	$n = 6$	$e = 6$	masse molaire = 12,011 g/mol
---------	---------	---------	------------------------------

1.2 - Représentation électronique

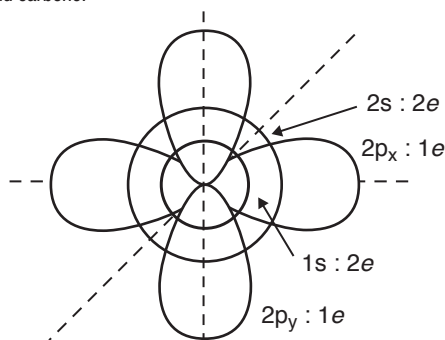
Les électrons circulent autour du noyau de l'atome, mais leur position ne peut être définie qu'en terme de région la plus probable dans laquelle il y a une bonne chance de les trouver. Cette zone de haute probabilité de trouver l'électron s'appelle **orbitale atomique**. Elle peut prendre diverses formes et se situer plus ou moins loin du noyau.

Il existe différentes orbitales appelées s, p, d, f, etc. situées à divers niveaux principaux d'énergie 1, 2, 3... Les électrons des éléments contenus dans les substances organiques peuvent être identifiés au moyen de la configuration électronique de ces éléments. En voici quelques exemples :



Les régions de l'espace occupées par les électrons des orbitales s sont de forme sphérique tandis que celles occupées par les électrons des orbitales p se présentent sous forme de ballons allongés orientés perpendiculairement selon les axes x , y et z , tel qu'illustré à la figure 1.1 pour l'atome de carbone.

Figure 1.1 Les orbitales atomiques du carbone.



Les électrons du **dernier** niveau d'énergie sont appelés « périphériques », (externes ou de valence), alors que les autres sont des électrons internes. Ces derniers ne participent jamais aux réactions chimiques et sont beaucoup plus difficiles à enlever, parce que mieux retenus par le noyau de l'atome.

Parmi les électrons périphériques, nous distinguons ceux qui sont célibataires (seuls dans une orbitale) des autres dits « appariés ». Selon la nature de l'atome considéré, les orbitales à demi-remplies ont tendance à perdre ou à gagner un électron jusqu'à ce que leur dernier niveau électronique soit complet, c'est-à-dire généralement porté à huit électrons (règle de l'octet).

C'est d'ailleurs dans cet ordre d'idée que nous représenterons, à l'occasion, les éléments en schématisant leurs électrons périphériques par des points (ou des x) autour de leur symbole chimique. Dans cette représentation, dite de **Lewis**, seuls les électrons périphériques sont notés :



Grâce à cette convention, il devient facile de repérer le nombre de liaisons que forme normalement un élément dans une molécule. Ainsi, pour respecter la **règle de l'octet**, le carbone, l'azote, l'oxygène et le chlore partageront respectivement 4, 3, 2 et 1 électron(s) dans la plupart de leurs composés de type covalent.

1.3 - Propriétés de l'atome

Les électrons dits périphériques sont plus ou moins retenus par le noyau positif. L'énergie requise pour arracher un électron d'un atome est appelée **énergie d'ionisation** et varie selon :

- la charge nucléaire,
- le niveau d'énergie de l'orbitale considérée,
- l'effet d'écran,
- la répulsion électronique.

Le tableau 1.1 rassemble les valeurs des principales propriétés des éléments les plus fréquemment rencontrés dans un composé organique.

Tableau 1.1 Tableau périodique partiel*

1 H 2,20 1312 $1s^1$ 1,008 hydrogène								
3 Li 0,98 520 $1s^2 2s^1$ 6,94 lithium			6 C 2,55 1087 $1s^2 2s^2 2p^2$ 12,011 carbone	7 N 3,04 1403 $1s^2 2s^2 2p^3$ 14,01 azote	8 O 3,44 1304 $1s^2 2s^2 2p^4$ 16,00 oxygène	9 F 3,98 1681 $1s^2 2s^2 2p^5$ 19,00 fluor		
11 Na 0,93 496 $[Ne] 3s^1$ 22,99 sodium	12 Mg 1,31 738 $[Ne] 3s^2$ 24,31 magnésium			15 P 2,19 1012 $[Ne] 3s^2 3p^3$ 30,97 phosphore	16 S 2,58 1000 $[Ne] 3s^2 3p^4$ 32,07 soufre	17 Cl 3,16 1251 $[Ne] 3s^2 3p^5$ 35,45 chlore		
19 K 0,82 419 $[Ar] 4s^1$ 39,10 potassium						35 Br 2,96 1140 $[Ar] 4s^2 3d^{10} 4p^5$ 79,90 brome		
						53 I 2,56 1009 $[Kr] 5s^2 4d^{10} 5p^5$ 126,90 iode		

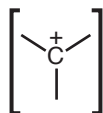
Tf PΛUÏÏ

numéro → atomique	6	C	← symbole
	2,55		← électronégativité
	1087		← énergie de 1 ^{re} ionisation (kJ/mol.)
	$1s^2 2s^2 2p^2$		← configuration électronique
	12,011		← masse atomique
	carbone		← nom

* Ce tableau présente les principaux éléments contenus dans les composés organiques.








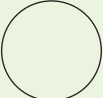
Cette plus ou moins grande facilité de perdre un ou plusieurs électrons pour un atome peut donc nous aider à mieux comprendre la formation des cations. En chimie organique, nous rencontrons très fréquemment l'ion du type H^+ (qui, en réalité, n'existe pas isolément) appelé proton et des carbones chargés positivement. Ces derniers se nomment ions « carboniums » ou « carbocations ».

Figure 1.2 Représentation d'un ion carbonium ou carbocation.



La **taille** des atomes varie pour chaque élément selon sa position dans le tableau périodique. Cette dimension est étroitement liée au nombre d'électrons de l'atome et à sa charge nucléaire.

Tableau 1.2 Quelques rayons atomiques ($\times 10^{-10}m$)

H 0,79 	C 0,91 	N 0,75 	O 0,65 	F 0,57 
				Cl 0,97 
				Br 1,12 
				I 1,32 

En général, nous remarquons une augmentation du rayon atomique avec le nombre d'électrons dans un même groupe, alors que, dans une même période, ce rayon diminue avec la croissance de la charge nucléaire.

Une autre propriété importante des atomes, très utile pour la chimie organique, est l'**électronégativité** (voir tableau 1.1). Elle est définie comme étant la tendance relative d'un élément à attirer vers lui le doublet d'électrons de sa liaison avec un autre atome.

Ces valeurs, sans unité, augmentent généralement de gauche à droite dans une même période et de bas en haut pour un groupe donné (à cause de la charge nucléaire et l'effet d'écran). Cette propriété est d'une utilité capitale pour la compréhension des réactions chimiques (bris et formation de liaisons covalentes); elle permet de prévoir le sens du déplacement des doublets d'électrons lors de ces transformations.

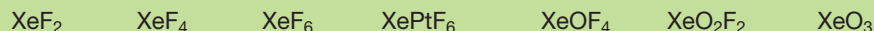
Plusieurs chimistes ont suggéré, dans le passé, différentes échelles d'électronégativité. Celle que Pauling a proposée en 1932 est la plus connue et la plus utilisée. Elle est basée sur l'écart entre l'énergie d'une liaison A-B et la moyenne géométrique des énergies de liaison A-A et B-B.



Carl Linus Pauling

Ce chimiste américain est l'un de ceux qui a le plus marqué son époque. Né le 28 février 1901, il est décédé à l'automne 1995. Pauling s'est fait remarquer par ses théories avant-gardistes sur la liaison chimique et, dans le domaine médical, sur la nature moléculaire héréditaire de l'anémie pernicieuse et sur la consommation de fortes doses de vitamine C pour contrer le rhume.

C'est lui qui a d'abord suggéré que le fluor puisse réagir avec le xénon, un gaz rare soi-disant inerte. On lui a donné raison 30 ans plus tard. On a effectivement réussi à fabriquer des composés du xénon :



Linus Pauling a été l'un des premiers à utiliser la notion de liaison hydrogène (pont hydrogène) proposée en 1912 par Tom Moore et Thomas Winmill.

C'est lui qui a démontré que l'hémoglobine de malades atteints d'anémie pernicieuse migre plus lentement que celle d'individus normaux dans le champ électrique de la technique de séparation et d'identification appelée électrophorèse.

Par analogie avec la biologie, Linus Pauling a inventé la notion et la théorie de l'hybridation ou processus par lequel les orbitales atomiques se modifient au moment de la formation d'une liaison. Il fut également le premier à proposer une forme en hélice pour la structure de base des protéines.

Conscient des dangers potentiels des retombées radioactives suite aux essais nucléaires, il prône l'abandon des essais et présente, en 1958, une pétition de 11 000 signatures de scientifiques à l'ONU. Il reçut le prix Nobel de chimie en 1954 et celui de la paix en 1962.

La molécule

1.4 - Propriétés de la molécule

Tout le monde sait que le sel de table (chlorure de sodium) et le sucre (saccharose) sont solubles dans l'eau. Nous avons aussi souvent remarqué que l'huile à moteur et l'essence flottent sur l'eau sans s'y dissoudre. L'explication fondamentale de cette différence se situe dans le type de liaisons intermoléculaires et intramoléculaires.

Le tableau 1.3, ci-dessous, met en évidence le fait que l'eau, liquide polaire, dissout facilement les substances ioniques et les substances constituées de molécules covalentes polaires. Dans le cas des substances ioniques, cette propriété de l'eau est due à sa grande efficacité à solvater autant les ions positifs que les ions négatifs. En ce qui concerne les molécules covalentes polaires, ce sont les interactions dipôle-dipôle qui prédominent et favorisent la solvataion.

Quant aux substances constituées de molécules covalentes non polaires, il est pratiquement impossible, pour l'eau, d'entrer en interaction avec elles, ne pouvant pas établir d'attractions suffisamment fortes pour les solvater efficacement. Elles y sont donc insolubles.

Donc, la nature des atomes constitutifs des molécules, les types de liaisons intramoléculaires, la polarité des liaisons, la polarité des molécules et les types de liaisons intermoléculaires sont les facteurs à considérer pour expliquer la solubilité de divers solutés dans l'eau.

Tableau 1.3 Propriétés de quelques substances usuelles.

Substance	F (°C)	Éb (°C)	État physique à 25°C	Solubilité dans l'eau à 25 °C	Espèces chimiques en solution	Type de liaison intramoléculaire
Chlorure de sodium NaCl	801	---	solide	très	ions	ionique
Oxygène O ₂	- 218,4	- 182,96	gaz	légèrement	molécules	covalente non polaire
Méthanol CH ₃ OH	- 93,9	65,1	liquide	très	molécules	covalente polaire
Saccharose C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	185,6	---	solide	très	molécules	covalente polaire
Méthane CH ₄ (gaz naturel)	- 182	- 164	gaz	négligeable	molécules	covalente non polaire

1.5 - Liaisons intramoléculaires

L'électronégativité d'un élément est le principal facteur qui régit le type de liaison qu'il établit avec un autre élément. D'une part, lorsque deux atomes de même électronégativité s'unissent, ils partagent un doublet électronique de manière **égale**. Cela constitue alors une **liaison covalente non polaire**. D'autre part, lorsqu'il y a une différence d'électronégativité entre deux atomes liés, cela entraîne un partage **inégal** d'électrons qui peut, à la limite, produire un **transfert** d'électrons d'un atome à un autre. Un tel transfert produit des ions qui peuvent alors s'unir par attractions électrostatiques (**liaison ionique**). Une liaison intermédiaire entre liaison covalente et liaison ionique est appelée **liaison covalente polaire**. Le tableau suivant illustre trois cas typiques de liaisons intramoléculaires.

Zghrkgf '74 "Formation de trois types de liaisons intramoléculaires.

NaCl		Cl ₂		HCl	
Sodium	Chlore	Chlore	Chlore	Hydrogène	Chlore
Én.*	0,93	3,16	3,16	2,20	3,16
Δ Én.**	2,23	0		0,96	
<p>Transfert d'e</p>		<p>Partage égal d'e</p>		<p>Partage inégal d'e</p>	
<p>Na⁺ ⁻Cl⁻</p> <p>Liaison ionique</p>		<p>Cl-Cl</p> <p>Liaison covalente non polaire</p>		<p>H-Cl</p> <p>Liaison covalente polaire</p>	
<p>Na⁺ Cl⁻</p>		<p>Cl₂</p>		<p>HCl</p>	
<p>Les ions font partie d'un réseau cristallin</p>		<p>Liaison σ symétrique non polaire</p>		<p>Liaison σ déformée polaire</p>	
<p>Δ H_{diss}* : 408 kJ / mol</p>		<p>Δ H_{diss} : 243 kJ / mol</p>		<p>Δ H_{diss} : 431 kJ / mol</p>	

La chimie organique comprend surtout des molécules dont les éléments de base, C et H, ont une électronégativité du même ordre de grandeur; donc les liaisons covalentes peu polaires y sont le plus fréquemment rencontrées. Mais cela n'empêche pas l'existence de liaisons plus polaires impliquant des atomes comme O, N, X (halogène).

1.5.1 Liaison covalente : cas du carbone

Le carbone, commun à toutes les substances organiques, est très polyvalent puisqu'il se lie de diverses façons avec lui-même et avec plusieurs autres éléments. Sa position dans le tableau périodique lui attribue une électronégativité de valeur moyenne et, de ce fait, il peut aussi bien gagner que perdre des électrons selon la nature des atomes voisins. En termes plus concrets, si nous comparons les électrons à de l'argent, le carbone est comparable à quelqu'un dont la richesse ou la pauvreté ne dérange guère.

Le carbone possède en plus une forte tendance à la caténation (formation de chaînes d'atomes de carbone) et la géométrie des substances formées présente une incroyable variété.

L'étude **expérimentale** très poussée de la structure de molécules simples a fourni les résultats suivants :

* Én. = électronégativité. ΔÉn. = différence d'électronégativité. ΔH_{diss} = énergie de dissociation.

**Une différence d'électronégativité de 1,7 entre deux éléments confère 51 % de caractère ionique à la liaison. Cette dernière est alors dite ionique.

Tableau 1.5 Structure de quelques substances organiques.

	Formule	Structure	Géométrie	Angles de liaison
Méthane (gaz naturel)	CH ₄	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} $	Tétraédrique	109° 28'
Éthylène	C ₂ H ₄	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \backslash \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	Plane	120°
Acétylène	C ₂ H ₂	H—C≡C—H	Linéaire	180°

Les données du tableau 1.5 montrent, entre autres, la capacité du carbone de se lier à lui-même soit par liaison simple, soit par liaison multiple. On verra dans la suite du texte comment la formation de liaisons simples, doubles ou triples impose une forme géométrique particulière à la disposition spatiale des atomes liés.

Comment une liaison entre deux atomes de carbone peut-elle conduire à une molécule plane, linéaire ou tridimensionnelle?

Une première théorie issue de la mécanique quantique propose que les orbitales atomiques normales du carbone se réorganisent (s'hybrident) en de nouvelles orbitales appelées orbitales atomiques hybridées. Voici le cheminement théorique proposé pour la formation de ces orbitales :

1. Carbone fondamental : C (1 s², 2 s², 2p_x¹, 2p_y¹)



Cette configuration pourrait nous laisser croire que le carbone ne formera que deux liaisons puisqu'il n'a que deux orbitales à demi-garnies (deux électrons célibataires); or, le carbone forme toujours quatre liaisons. Il est donc logique de supposer qu'il doit posséder quatre électrons célibataires. Pour cela, il passe par un état excité (gain d'énergie) avant de former des liaisons.



2. Carbone excité : C* (1 s², 2 s¹, 2p_x¹, 2p_y¹, 2p_z¹)



Dans ce cas, un électron du sous-niveau énergétique 2s passe au sous-niveau énergétique 2p_z. Toutefois, cette nouvelle configuration ne permet pas d'expliquer convenablement les observations expérimentales de la structure des composés du carbone (par exemple, les quatre liaisons identiques du méthane). Allons plus loin pour expliquer les faits mentionnés dans le tableau 1.5.



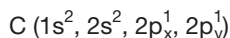
3. Carbone hybridé : C** (trois possibilités) : sp³, sp², sp.



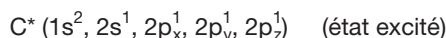
En se basant sur des équations mathématiques de la mécanique quantique, on a proposé une réorganisation des orbitales atomiques fondamentales s et p pour donner de nouvelles orbitales atomiques appelées **orbitales hybridées** sp³, sp², sp (voir le tableau 1.6).

Hybridation du carbone

Le carbone possède six électrons dont quatre sont périphériques :



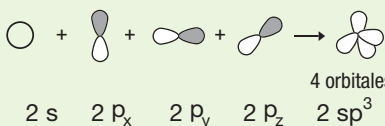
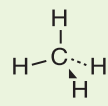
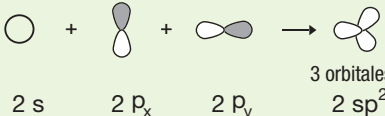
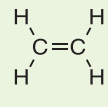
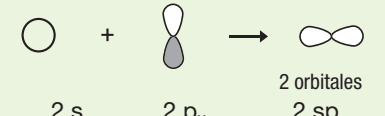
Avant de former quatre liaisons, le carbone devient :



Ces liaisons peuvent être simples, doubles ou triples et, selon le cas, le carbone s'hybride de trois façons différentes.

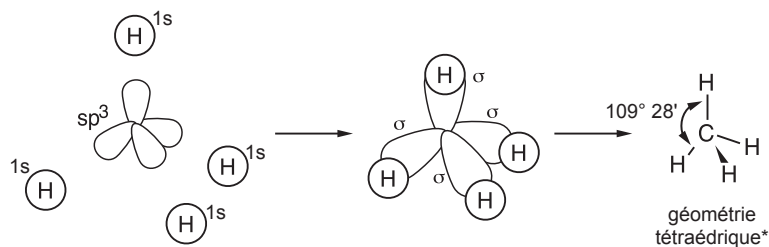
Note : Les orbitales moléculaires σ se forment par un recouvrement **axial** d'orbitales atomiques. Les orbitales moléculaires π se forment seulement par un recouvrement **latéral** d'orbitales atomiques p.

Tableau 1.6 Résumé (hybridation du carbone et géométrie des molécules).

Hybridation sp^3	Géométrie, nombre de voisins, angles de liaison et types de liaisons.	Exemple
$\text{C}^{**} (1s^2, sp^3, sp^3, sp^3, sp^3)$  2 s 2 p_x 2 p_y 2 p_z 2 sp^3 4 orbitales	tétraédrique 4 voisins $109^\circ 28'$ 4 σ	CH_4 méthane  rotation libre autour des liaisons simples
Hybridation sp^2 $\text{C}^{**} (1s^2, sp^2, sp^2, sp^2, 2p_z)$  2 s 2 p_x 2 p_y 2 sp^2 3 orbitales	plane 3 voisins 120° 3 σ 1 π	C_2H_4 éthylène  molécule rigide et plane
Hybridation sp $\text{C}^{**} (1s^2, sp, sp, 2p_y, 2p_z)$  2 s 2 p_x 2 sp	linéaire 2 voisins 180° 2 σ 2 π	C_2H_2 acétylène $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ molécule linéaire

Lors de la formation de composés, les nouvelles orbitales hybrides sont responsables de la création des liaisons σ . Les orbitales 2p non utilisées, lorsque c'est le cas, servent à former les liaisons π (par recouvrement latéral) dans les liaisons multiples. En examinant la structure des trois composés du tableau 1.6, il est possible de tirer des généralisations valables pour toute la chimie organique.

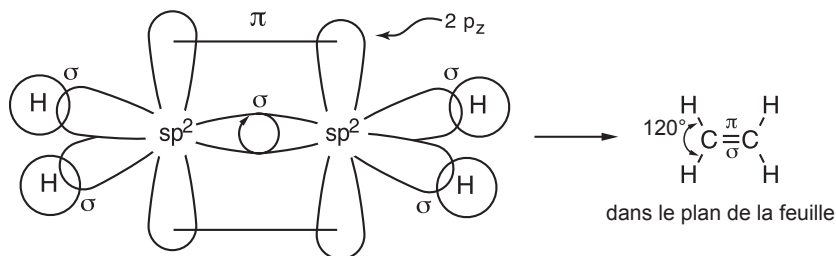
1. Méthane (implique une hybridation sp^3 du carbone).



Principales caractéristiques :

- Recouvrement axial de chaque orbitale atomique sp^3 du carbone avec l'orbitale $1s$ de chaque hydrogène, d'où la formation de quatre orbitales moléculaires σ ;
- Forme tétraédrique.

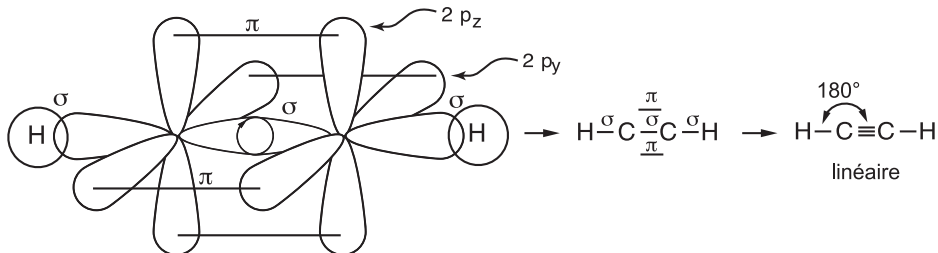
2. Éthylène (implique une hybridation sp^2 du carbone).



Principales caractéristiques :

- Recouvrement axial carbone-carbone de deux orbitales atomiques sp^2 de chaque carbone, d'où la formation d'une orbitale moléculaire σ ; même chose avec les orbitales $1s$ des quatre hydrogènes;
- Recouvrement latéral des orbitales $2p_z$ de chacun des carbones; d'où la formation d'une orbitale moléculaire π ;
- Forme plane (tous les noyaux atomiques occupent le même plan).

3. Acétylène (implique une hybridation sp du carbone).



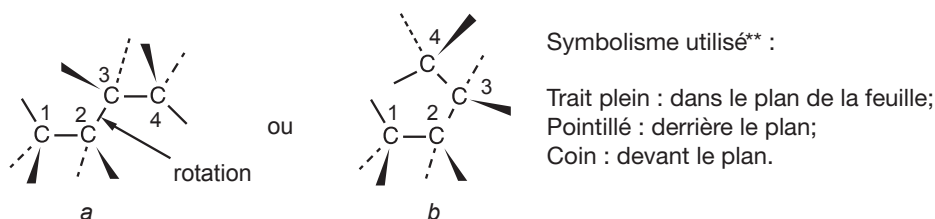
* Voir section 2.3.

Principales caractéristiques :

- Recouvrement axial carbone-carbone de deux orbitales atomiques sp de chaque carbone, d'où la formation d'une orbitale moléculaire σ ; même chose avec les orbitales $1s$ des deux hydrogènes;
- Recouvrement latéral des orbitales $2p_z$ et $2p_y$ de chacun des carbones; d'où la formation de deux orbitales moléculaires π ;
- Forme linéaire (une même droite relie les quatre noyaux atomiques).

L'hybridation sp^3

Ce type d'hybridation ne permet que la formation de liaisons σ et la géométrie tétraédrique (angles de liaisons voisins de $109^\circ 28''$) y sera toujours associée. Ces orbitales moléculaires σ , grâce à leur section cylindrique, confèrent une mobilité remarquable aux molécules. Il y a donc une **rotation** continue autour de l'axe de liaison. Cette rotation permet aux molécules de prendre plusieurs formes (qu'on appelle conformations*) dont la stabilité varie selon l'encombrement de l'espace entre voisins (atomes ou groupes d'atomes).

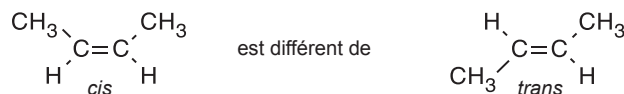


Une rotation autour de la liaison σ (C_2, C_3) dans la forme *a* produit la forme *b*. Cette propriété caractérise les liaisons simples exclusivement. Elle est approfondie au chapitre 2.

L'hybridation sp^2

Ce genre d'hybridation a comme particularité de conduire à des molécules de forme géométrique plane où la liaison double formée ne permet plus la rotation libre comme dans le cas de liaisons σ . L'une des conséquences importantes de ce genre de structure est l'existence d'isomères, appelés *cis* et *trans*.

Par exemple :



Les propriétés physiques et chimiques de ces deux substances sont différentes. Ces notions seront détaillées au chapitre 3.

* Notion explicitée en 2.4.

** Ce symbolisme est repris en 2.3.

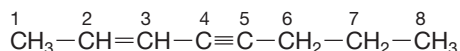
L'hybridation sp

Les régions d'une molécule qui contiennent des carbones hybridés sp ont une géométrie linéaire. On y retrouve une importante densité électronique entre les atomes unis par le lien triple constitué de deux électrons σ et quatre électrons π .

Présence de plusieurs types d'hybridation

En général, on rencontre presque toujours plus d'un type d'hybridation du carbone dans une même molécule. Dans ce cas, chaque hybridation conserve ses propriétés et la géométrie d'une telle molécule en sera d'autant plus complexe.

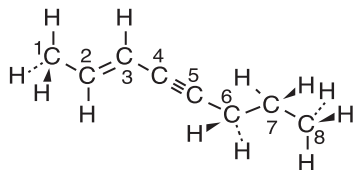
Exemple :



Cette molécule se détaille comme suit :

- les carbones C_1 , C_6 , C_7 et C_8 sont hybridés sp^3 parce qu'ils ne forment que des liaisons σ ;
- les carbones C_2 et C_3 sont hybridés sp^2 parce qu'ils forment une seule liaison π ;
- les carbones C_4 et C_5 sont hybridés sp parce qu'ils forment deux liaisons π .

D'où la géométrie globale suivante :



Nous remarquons une géométrie :

- tétraédrique autour de C_1 , C_6 , C_7 et C_8
- plane autour de C_2 et C_3
- linéaire autour de C_4 et C_5 .

Il existe une autre approche pour expliquer la géométrie des molécules :

Théorie de la répulsion électronique

Cette théorie (appelée théorie de Gillespie ou RPEV) repose sur l'hypothèse suivante : autour d'un noyau central, les nuages électroniques qui l'entourent se disposent dans l'espace de façon symétrique.

Les nuages électroniques pertinents à considérer sont ceux des liaisons σ directement reliées à l'atome étudié et ceux des doublets d'électrons libres de cet élément. Ces nuages électroniques sont appelés des « voisins ». En voici quelques illustrations :

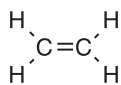
1.



L'oxygène est entouré de quatre voisins :

- deux liaisons σ O—H
- deux doublets libres.

2.

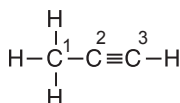


Chaque carbone a trois voisins :

- deux liaisons σ C—H
- une liaison σ C—C.

Note : Le carbone n'a jamais de doublet libre.

3.

C₁ a quatre voisins : 3 liaisons σ C—H et 1 liaison σ C—C;C₂ a deux voisins : 2 liaisons σ C—C;C₃ a deux voisins : 1 liaison σ C—C et 1 liaison σ C—H

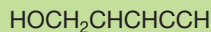
Le nombre de voisins détermine la géométrie autour d'un point central et, par conséquent, le type d'hybridation de cet élément :

- quatre voisins : géométrie tétraédrique et sp^3
- trois voisins : géométrie plane et sp^2
- deux voisins : molécule linéaire et sp .

1. Établir le nombre de voisins pour chacun des huit carbones de l'exemple de la page précédente.

2. Dessiner la molécule suivante le plus exactement possible et y indiquer: le type d'hybridation de chaque élément, la nature de chaque liaison (s ou p) et tous les angles de liaison.

1

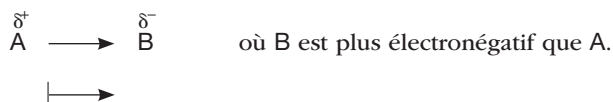


1.5.2 - Polarité des molécules

Depuis le début de ce chapitre, nous nous sommes limités aux hydrocarbures (molécules qui ne contiennent que du carbone et de l'hydrogène). Il existe cependant une foule de substances organiques qui contiennent d'autres éléments dont les principaux sont : l'oxygène, l'azote et les halogènes.

Le carbone et l'hydrogène forment des liaisons covalentes avec ces nouveaux éléments, mais la symétrie du partage des électrons dans les orbitales s et p est perdue, à cause du caractère fortement électro-négatif de ces éléments; ce qui donne des **liaisons covalentes polaires**.

Le degré de polarité est proportionnel à l'**écart** entre les électro-négativités des atomes liés. Il y a alors déformation du nuage électronique et création d'un dipôle que l'on représente comme suit :



2

Compléter le tableau suivant en utilisant les valeurs du tableau 1.1.

Calculer la différence d'électronégativité entre l'atome indiqué et le carbone ou l'hydrogène, selon le cas.

Élément	Électronégativité	Différence d'électronégativité par rapport à C	Différence d'électronégativité par rapport à H
Carbone		0	
Hydrogène			0
Oxygène			
Azote			
Fluor			
Chlore			
Brome			
Iode			

a) Quelle est la liaison la plus polaire?

b) Quelle différence importante y a-t-il entre la polarité d'une liaison C—H et celle d'une liaison C—Br?

À mesure que la différence d'électronégativité augmente, l'élément le plus électronégatif a de plus en plus tendance à former un anion, ce qui fait que la liaison devient de plus en plus polaire (ex. : HCl).

S'il est facile de reconnaître une liaison polaire entre deux atomes, est-il aussi simple d'évaluer la polarité d'une molécule polyatomique constituée de plusieurs liaisons?

Le chlorométhane, CH_3Cl , est polaire et le dioxyde de carbone, CO_2 , ne l'est pas; pourtant les deux molécules contiennent des éléments très électronégatifs. Pourquoi?

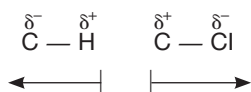
La polarité globale d'une molécule peut être analysée théoriquement par la combinaison de la polarité de chacune des liaisons dans la molécule. Pour ce faire, il faut tenir compte de l'**électronégativité** des différents atomes liés et de la **géométrie** de la molécule. Examinons le cas du chlorométhane :



Cette molécule contient 3 liaisons C—H et 1 liaison C—Cl.

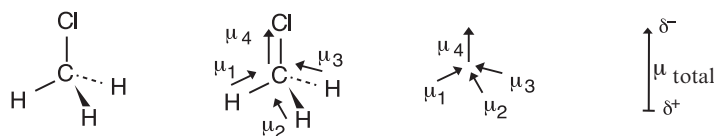
Les électronégativités des éléments sont : C : 2,55 H : 2,20 Cl : 3,16

Ces valeurs correspondent aux polarités suivantes :



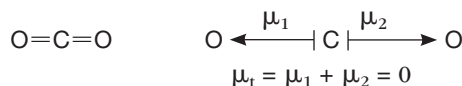
La prochaine étape consiste à construire la molécule en respectant sa géométrie le plus fidèlement possible et faire la somme vectorielle (μ^*) des polarités de toutes les liaisons.

* $\mu = \delta \times l$, moment dipolaire ou $\delta =$ charge électrique et $l =$ longueur de la liaison.



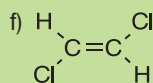
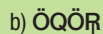
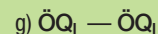
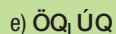
De cette façon, nous concluons que la molécule CH_3Cl est polaire à cause d'une densité électronique intense au voisinage du chlore.

C'est aussi de cette façon que nous pouvons arriver à expliquer pourquoi la molécule de dioxyde de carbone est non polaire : sa géométrie linéaire conduit à la compensation de ses deux polarités opposées.



En résumé, les composés ne contenant que du carbone et de l'hydrogène peuvent être considérés d'une polarité négligeable, alors que ceux qui contiennent un ou plusieurs éléments très électro-négatifs (comme O, N, X) sont le plus souvent polaires. Pour ces derniers, une analyse détaillée de la situation s'impose.

Les molécules suivantes sont-elles polaires ?



3

La polarité des liaisons et des molécules a une énorme influence sur les propriétés physiques et chimiques des substances; la section 1.6 traite de cette question.

Terminons cette étude des liaisons covalentes par la présentation de quelques données sur leur **longueur** et l'**énergie** requise pour les briser.

Tableau 1.7 Longueur et énergie de liaison.

Liaison	Longueur (nm)	Énergie (kJ / mol)	Exemples
C—C	0,153	335	CH_3-CH_3
C=C	0,134	611	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
C≡C	0,120	833	$\text{CH}\equiv\text{CH}$
C—H	0,109	414	CH_4
C—Cl	0,178	327	CH_3-Cl
C—O	0,142	337	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{H}$
C=O	0,123	741	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$
C—N	0,147	260	CH_3-NH_2
C≡N	0,116	892	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$

Noter la variation de la **longueur** d'une liaison simple, double ou triple dans le tableau 1.7. **L'énergie** de liaison varie en sens inverse.

1.6 - Attractions intermoléculaires

Pourquoi, aux conditions normales de température et de pression, l'eau est-elle **liquide**, le méthane (gaz naturel) **gazeux**, le sucre de table (saccharose) **solide**?

Les attractions intermoléculaires (London, Keesom, Debye) peuvent expliquer en partie cette situation, du moins en ce qui concerne les solides et les liquides. Bien que ces attractions soient faibles, une certaine quantité d'énergie est quand même nécessaire pour les briser lors d'une fusion ou d'une vaporisation. Le tableau 1.8 permet de comparer les propriétés physiques de quelques substances organiques simples.

Tableau 1.8 Propriétés physiques de quelques composés organiques.

Composé	F (°C)	Éb (°C)	Solubilité dans l'eau (25°C)
CH ₄ gaz naturel	- 182	- 164	insoluble
C ₃ H ₈ propane	- 189,7	- 42,1	insoluble
CH ₃ OH alcool de bois	- 93,9	65,1	soluble en toutes proportions
C ₃ H ₇ OH alcool à friction	- 89,5	82,4	soluble en toutes proportions
CH ₃ COOH acide acétique	16,6	117,9	soluble en toutes proportions
C ₆ H ₅ COOH acide benzoïque	122,13	249,13	peu soluble

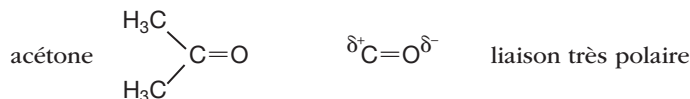
Les attractions intermoléculaires, appelées aussi forces de Van der Waals, s'établissent entre les dipôles instantanés ou permanents qui peuvent exister dans une molécule. Ces attractions sont de plus en plus importantes lorsque les atomes liés présentent de grandes différences d'électronégativité. Le méthane et le méthanol illustrent bien ce fait :

méthane	CH ₄	méthanol	CH ₃ OH
Différence d'électronégativité faible entre les éléments liés		Différence d'électronégativité élevée entre les éléments liés (à cause de l'oxygène)	
dipôle global nul (symétrie)		dipôle important	
attractions faibles		attractions fortes (ponts hydrogène*)	
molécules libres		molécules étroitement liées	
point d'ébullition bas		point d'ébullition élevé	
(- 164°C)		(65,1°C)	

En général, les petites molécules non polaires sont souvent des gaz (ex.: CO₂ et CH₄), alors que des molécules polaires, ou très grosses, prennent souvent l'aspect solide (les composés ioniques sont toujours solides). La solubilité d'une substance dans un solvant est aussi très influencée par l'affinité de l'un pour l'autre. Ainsi l'eau, solvant polaire, dissout facilement les produits ioniques ou polaires, alors qu'elle est non miscible avec les substances non polaires (exemples, tableau 1.8).

* Représentation des ponts hydrogène entre les molécules de méthanol : section 8.1.

La présence d'électrons π au voisinage d'atomes fortement électronégatifs comme O et N augmente la polarisabilité d'une molécule et souvent lui permet une meilleure solubilité dans l'eau. L'acétone est un bel exemple de substance complètement miscible avec l'eau à cause de la grande polarité autour de $C=O$.



Il faut toutefois ajouter que même si les attractions intermoléculaires sont importantes et influencent grandement l'état physique des substances, elles demeurent faibles comparativement aux liaisons covalentes ou ioniques. L'énergie qu'elles représentent se situe autour de 20 kJ/mol ou moins en général, alors qu'il faut quelques centaines de kJ/mol pour briser la plupart des liaisons covalentes (tableaux 1.7 et 1.9). Il est donc beaucoup plus facile de briser les liaisons intermoléculaires parce que l'énergie libérée au moment de leur formation est très faible si on la compare aux énergies libérées lors de la formation des réseaux ioniques et des liaisons covalentes. Le tableau 1.9 est très éloquent à cet égard.

Tableau 1.9 Comparaison des énergies* de liaisons inter- et intramoléculaires, en kJ/mol.

Espèce chimique	London	Keesom	Debye	Ionique	Covalente
HCl	9,39	2,39	0,46	—	—
HBr	12,60	0,53	0,27	—	—
HI	17,88	0,02	0,07	—	—
HF	2,65	48,1	—	—	—
H ₂ O	9,22	28,9	—	—	—
NH ₃	14,5	15,0	—	—	—
Tgl r	—	—	—	408	—
N₈	—	—	—	—	436

Une conclusion importante se dégage : l'énergie des liaisons intramoléculaires est élevée alors que celle impliquée entre les molécules (London, Keesom, Debye) est plutôt faible (≈ 20 kJ / mol), sauf s'il y a présence de ponts hydrogène (cas de HF, H₂O et NH₃).

Le méthanol et le saccharose du tableau 1.3 sont très solubles dans l'eau. Ils semblent faire exception à la règle selon laquelle les composés organiques sont rarement solubles dans l'eau, comme cela a été mentionné au tableau A (Propriétés physiques) de l'introduction. Expliquer cette contradiction apparente en termes de liaisons intermoléculaires. (Indice : le saccharose contient plusieurs liaisons O—H.)

4

* Énergies en kJ/mol

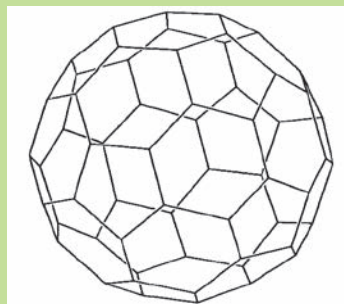
Le carbone 60

Depuis mai 1990, le diamant et le graphite ont un nouveau « petit frère » : le carbone 60. Mais quel frère! Le carbone, ou C60, est en réalité le troisième état physique connu du carbone. Ses propriétés sont extraordinaires.

Le C60 prend la forme d'un ballon de soccer, il est supraconducteur, on peut en faire des fibres de moins de 5 nm de diamètre, il est indifférent aux chocs les plus violents, c'est le lubrifiant le plus performant que l'on puisse imaginer. Mais le C60 n'est pas tout à fait seul. On a en effet découvert que d'autres membres de la même famille existent : C32, C44, C50, C58, C70, C240, C540 et même C960. Ce sont des assemblages d'atomes de C selon une architecture où la très grande symétrie est la caractéristique la plus frappante... sans parler de toutes les autres propriétés étonnantes.

Il a fallu créer une nouvelle catégorie de composés qu'on a appelé « buckminsterfullerene », du nom de l'architecte américain Buckminster Fuller, théoricien et praticien des dômes géodésiques. (Qu'il suffise de se rappeler la structure du pavillon américain d'Expo 67 encore sur le site de l'Île Ste-Hélène à Montréal.)

La superballe est formée, comme les dômes géodésiques, d'un assemblage de pentagones et d'hexagones dont chaque sommet est un atome de carbone. Les Américains l'ont surnommée *buckyball*. Curieusement, c'est en étudiant les poussières interstellaires qu'on a découvert le C60 et les autres. D'après deux astrophysiciens (Huffman et Krätschmer), certains nuages de cette poussière devaient être composés surtout de carbone pur, à cause de la manière dont ils absorbent la lumière stellaire. (Une suite à ce sujet passionnant est présentée sous le titre de « fullerène » au chapitre 6).



EXERCICES 1

L'atome

1.1 et 1.2 Composition de l'atome et représentation électronique

1. Compléter le tableau suivant :

Atome :	H	C	N	O	Cl	Br	Mg	S
Nombre...								
de protons								
d'électrons internes								
d'électrons périphériques								
d'électrons périphériques célibataires								

2. Combien faudrait-il réunir d'électrons pour que leur masse totale égale celle d'un seul proton?
3. Écrire la configuration électronique des atomes suivants, identifier leurs électrons périphériques et faire suivre chaque configuration par la structure de Lewis correspondante.

Atome	Configuration électronique	Structure de Lewis
Na		
Mg		
C		
N		
O		
Cl		

4. Le lithium, le béryllium et le bore mis à part, les autres atomes de la deuxième période du tableau périodique qui participent à des liaisons covalentes le font en suivant la règle de l'octet. Illustrer, à l'aide de structures de Lewis, la formation de : CH₄, HCl, NH₃ et HF.

ÖQ _i	QÖ{	UQ _i	Q _H Ú	QÖ

1.3 Propriétés

- D'après le tableau 1.1, classer les atomes suivants selon la valeur de leur énergie de première ionisation : N, H, O, F, Na.
- Pour laquelle des réactions d'ionisations suivantes pourrait-on utiliser le tableau des énergies de première ionisation?
 - $\text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2^+ + 1k$
 - $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^-$
 - $\text{Na} \longrightarrow \text{Na}^+ + 1k$
 - $\text{H}_3\text{C}-\text{CCl}(\text{CH}_3)_2 \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\overset{+}{\text{C}}(\text{CH}_3)_2 + \text{Cl}^-$
- D'après le tableau 1.2, classer les atomes suivants en ordre croissant de taille : I, H, Br, O, N, C, F.
- Parmi les paires de particules suivantes, choisir l'espèce (ion, atome ou molécule) la plus volumineuse :
 - Cl et Cl^-
 - Cl et Cl^+
 - H_3C^+ et H_3C^-
 - C et O
 - N^{3-} et N
- D'après le tableau 1.1, classer les atomes suivants en ordre croissant d'électronégativité : Br, S, C, H, Li, O, F, N, Cl.
- Voici six liaisons interatomiques sorties de leur contexte moléculaire : C—C, C—F, C—O, C—N, C—Cl, C—Br.

Le tiret indique la mise en commun d'un électron provenant de chaque atome.

- Pour laquelle de ces liaisons peut-on dire que le doublet d'électrons passe la majeure partie de son temps à mi-chemin entre les deux atomes?
- Pour laquelle de ces liaisons le doublet d'électrons est-il le plus déplacé vers la droite?

La molécule

1.4 Propriétés

- Sur la base de la différence d'électronégativité, laquelle des liaisons C—C, C—F, C—O, C—N, C—Cl, C—Br, est
 - la plus polaire?
 - la moins polaire?
- Lorsqu'une substance est soluble dans l'eau, cette substance s'y retrouve sous forme d'ions ou sous forme de molécules, selon qu'il s'agit d'un composé ionique (toujours solide) ou d'une substance covalente (solide, liquide ou gazeuse). Indiquer, pour chacune des substances suivantes, l'espèce chimique la plus probable en solution et le type de liaison dans la substance. (Utiliser le tableau 1.3).

	Espèce(s) chimique en solution	Type de liaison dans la substance
KCl (s)		
H ₂ (g)		
CH ₃ OH (l)		
C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)		
N ₂ (g)		
HCl (g)		

3. Voici quelques substances chimiques (leur état physique est inscrit entre parenthèses) : H₂O(l), NaCl(s), O₂(g), CH₃OH(l), N₂ (g).
- Dans quelles substances existe-t-il des liaisons hydrogène?
 - Dans laquelle de ces substances y a-t-il une liaison ionique?
4. Parmi les substances du numéro 3 ci-dessous, dans quelles molécules retrouve-t-on les liaisons covalentes les moins polaires?
5. L'air contient-il
- des molécules non polaires?
 - des molécules polaires?
6. Identifier sur la molécule suivante :
- $$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$$
- la liaison la moins polaire;
 - la liaison la plus polaire;
 - laquelle, de C—O ou de C—H, est la plus polaire?

1.5 Liaisons intramoléculaires

- Identifier la nature de la liaison (covalente, covalente polaire ou ionique) qui peut relier :

a) C et H	c) C et O	e) H et O	g) S et C
b) C et Li	d) Cl et Li	f) C et C	h) N et C
- Comparer les énergies de dissociation de : Br₂, CO et KBr.
- En plus de sa capacité à se combiner à plusieurs autres éléments, quelle autre propriété spéciale du carbone est responsable de l'infinie variété des composés du carbone?

4. Compléter le tableau suivant qui traite des orbitales atomiques hybridées du carbone.

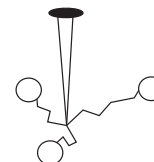
OA pures impliquées	OA hybridées	Géométrie	Angles	Type et nombre de liaisons σ ou π	Nombre de voisins
				4 σ	
			120°		
		linéaire			
					3

5. Un clown tient 3 ballons gonflés à l'hélium. Qu'arriverait-il aux trois ballons s'ils devenaient subitement chargés d'électricité négative?

Quel rapport existe entre cet exemple et les orbitales sp^2 du carbone hybridé?

6. Supposons 3 balles de ping-pong toutes reliées par un fil à un clou piqué dans une surface plane.

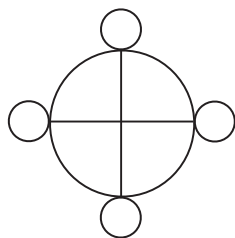
- a) Que se passerait-il si on les chargeait d'électricité négative?
 b) Quelle serait la valeur de l'angle formé par deux des balles et le point d'attache à l'équilibre?



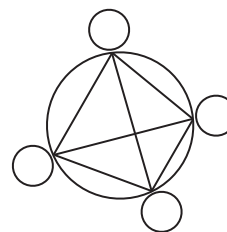
- c) Sur la surface plane, les 3 balles et leur point d'attache sont forcés d'occuper un même plan. En serait-il autrement si on imaginait les trois balles chargées négativement, reliées entre elles de la même manière mais flottant dans l'air?

7. Imaginer, comme dans la question précédente, un système de deux balles de ping-pong. Quelle serait la valeur d'équilibre de l'angle formé?

8. Essayer d'imaginer 4 balles de ping-pong toutes reliées en un même point et flottant dans l'air. Le sens commun nous fait croire qu'elles se placeront (à l'équilibre) aux extrémités de deux diamètres (à 90°) d'une sphère imaginaire dont le centre coïncide avec le point d'attache des balles chargées négativement. Qu'en est-il exactement?



(Sphère vue par-dessus)

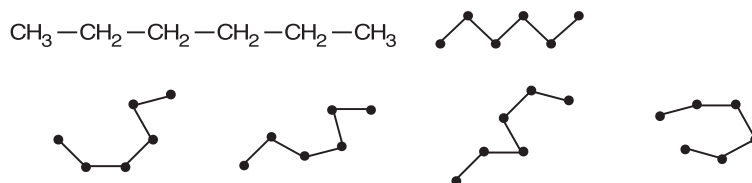


(Indice : envisager une possibilité comme celle-ci.)

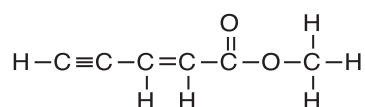
9. Retracer, dans la section 1.6, les structures des molécules indiquées ci-dessous et compléter le tableau suivant.

Molécules	Type d'hybridation sur les atomes C		Nombre de liaisons		Angles de liaison	Forme : · tétraédrique · plane · linéaire
			σ	π		
Méthane						
Éthylène						
Acétylène						
$\begin{array}{cccc} 1 & 2 & 3 & 4 \\ \text{CH}_3 & -\text{CH} & =\text{CH} & -\text{CH}_3 \\ & \text{but-2-ène} & & \end{array}$	C ¹					
	C ²					
	C ³					
	C ⁴					

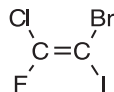
10. Expliquer pourquoi la molécule hexane (symbolisée par) peut prendre aisément toutes sortes de positions (sans pour autant briser ses liaisons) comme l'indiquent les dessins suivants :



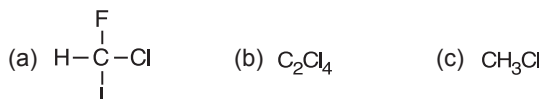
11. Localiser sur la molécule ci-contre les liaisons σ et π et indiquer le type d'hybridation de chaque atome de carbone.



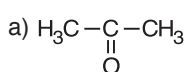
12. Combien d'arrangements différents des halogènes F, Cl, Br et I, autres que celui présenté, sont possibles?



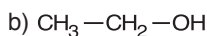
13. Quelle est la forme géométrique des molécules suivantes? Identifier le type d'hybridation de chacun des atomes de carbone?



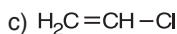
14. Pour chacune des molécules suivantes, indiquer la géométrie à partir du type d'hybridation de chaque atome de carbone.



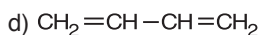
ACÉTONE : excellent solvant utilisé souvent au laboratoire pour assécher la verrerie, car l'eau y est très soluble; ce liquide possède une pression de vapeur très élevée à la température ambiante.



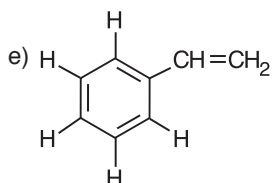
ÉTHANOL : souvent appelé simplement alcool; c'est l'alcool contenu dans le vin et la bière.



CHLORURE DE VINYLE : molécule de base servant à fabriquer le chlorure de polyvinyle (PVC ou Vinyle).

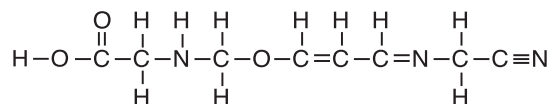


BUTA-1,3-DIÈNE : substance de départ pour la fabrication du caoutchouc synthétique BUNA que l'on retrouve dans les pneus et les tuyaux.



STYRÈNE : substance de départ pour la fabrication du polystyrène (Styrofoam, Styrojet).

15. Localiser, sur la molécule suivante, les liaisons σ et π . Indiquer le type d'hybridation des hétéroatomes (i.e. les atomes autres que le carbone) :

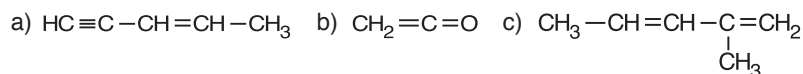


16. Redessiner la molécule de la question 15 ci-dessus en tenant compte des angles de liaison approximatifs.

17. Dessiner la structure de Lewis des molécules suivantes :



18. Pour chacune des molécules suivantes, indiquer l'hybridation de chaque carbone, les angles de liaisons et la géométrie. Dessiner la molécule le plus précisément possible :



19. Classer les liaisons suivantes en ordre croissant de polarité.

C—C	C—Br	C=C	C≡C
N—O	C—N	C—H	N≡N
H—Cl	C—O	O—H	C=O

1.6 Attractions intermoléculaires

1. Expliquer pourquoi l'acétone, $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$, et l'eau, H_2O sont miscibles en toutes proportions.
2. Expliquer pourquoi le méthanol, CH_3OH , et l'eau sont complètement miscibles, alors que l'éther (éthoxyéthane), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—O—CH}_2\text{CH}_3$, et l'eau sont très peu solubles l'un dans l'autre? (i.e. que l'on atteint rapidement le point de saturation).
3. Expliquer pourquoi le chlorure d'ammonium, $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$, est insoluble dans le benzène, $\text{C}_6\text{H}_{6(l)}$, mais soluble dans l'eau.
4. Quelles sont les principales espèces chimiques organiques présentes dans les produits suivants : a) gaz naturel, b) vinaigre, c) *Aut j ut "j x'no*, d) gaz propane, e) briquet au butane, f) antigel pour lave-glace, g) combustible de réchaud à fondue, h) essence automobile?

Exercices complémentaires

Répondre par vrai ou faux aux questions suivantes :

1. Dans une réaction de réduction, au moins un atome gagne un (ou des) électron(s). V__ F__
2. Les orbitales s, p, d sont des orbitales moléculaires. V__ F__
3. Lors de l'ébullition d'un liquide, ce sont des attractions intermoléculaires qui sont brisées (rompues). V__ F__
4. Lors de la fusion d'un solide covalent, l'énergie fournie au solide brise des liaisons intramoléculaires. V__ F__
5. Les coefficients stœchiométriques indiquent les nombres relatifs d'atomes à l'intérieur d'une molécule. V__ F__
6. La liaison hydrogène est un type de liaison intramoléculaire. V__ F__
7. Un atome qui est oxydé perd un ou des électrons. V__ F__
8. L'affinité électronique est une propriété atomique plutôt que moléculaire. V__ F__
9. Les électrons internes participent aux réactions chimiques. V__ F__
10. Une réaction endothermique absorbe de l'énergie. V__ F__
11. Les protons et les neutrons constituent le noyau d'un atome. V__ F__
12. Lorsqu'une réaction a atteint l'équilibre, les concentrations des réactifs et des produits demeurent constantes. V__ F__

13. Les électrons périphériques seuls participent à la formation des liaisons intramoléculaires. V__ F__
14. L'énergie d'ionisation est l'énergie libérée quand un atome accepte un électron supplémentaire. V__ F__
15. L'acidité d'une substance chimique correspond à la capacité de céder un ou des ions hydrogène, H^+ . V__ F__
16. La mise en commun de deux électrons permet à deux atomes de former une liaison ionique. V__ F__
17. Les orbitales σ et π sont des orbitales atomiques. V__ F__
18. Les orbitales σ et π sont des liaisons chimiques intramoléculaires. V__ F__
19. On nomme électronégativité la tendance d'un atome à attirer vers lui le doublet d'électrons qui le lie à un autre atome. V__ F__
20. Une mole contient $6,023 \times 10^{23}$ entités (électrons, atomes, molécules ou autres). V__ F__
21. Les orbitales sp , sp^2 , sp^3 sont des orbitales hybrides atomiques. V__ F__
22. Une orbitale à demi-remplie contient un électron célibataire. V__ F__
23. La configuration électronique d'un atome nous renseigne sur la répartition des électrons dans les orbitales atomiques situées à différents niveaux énergétiques. V__ F__
24. Les molécules peuvent être, entre autres, de forme tétraédrique ou plane. V__ F__
25. Les liaisons intermoléculaires (London, Keesom et Debye) sont beaucoup plus faibles que les liaisons σ et π . V__ F__
26. Une substance basique libère des ions hydroxydes, OH^- . V__ F__
27. Dans une liaison covalente polaire, le doublet d'électrons passe plus de temps du côté de l'atome le plus électronégatif. V__ F__
28. La structure de Lewis d'une molécule montre tous les électrons périphériques des atomes formant cette molécule. V__ F__

L'ÉCRITURE ORGANIQUE

PRÉAMBULE

Le domaine de la chimie organique comprend de nombreuses classes de composés à plusieurs niveaux de complexité, d'où la nécessité d'un langage particulier, peu fréquenté dans les cours précédents de chimie générale et des solutions. Bien entendu, un effort de mémorisation est exigé de la part du lecteur pour être capable de « parler » chimie organique; le contenu et les nombreux exercices de ce chapitre fournissent tous les outils essentiels pour se familiariser avec un très grand nombre de noms de composés. Voici trois conseils qui peuvent vous aider à nommer correctement un composé organique :

- bien mémoriser les syllabes qui vous informent du nombre de carbones (exemple : pent (5), hex (6) etc.);
- apprendre les terminaisons qui identifient la classe fonctionnelle;
- toujours se rappeler que l'indice de position 1, 2, 3... qualifie la syllabe qui suit.

SOMMAIRE

- **Représentation des molécules organiques**

- Formules chimiques planes**

- 2.1 Formules empiriques et formules moléculaires
- 2.2 Formules structurales

- Stéréochimie**

- 2.3 Représentation précise des molécules
- 2.4 Représentation des molécules avec carbones sp^3
- 2.5 Les cycles avec carbones sp^3

- **Regroupements d'atomes**

- 2.6 Hydrocarbures, groupes et fonctions

- 2.7 Séries homologues

- 2.8 Classification générale des substances organiques

- **Nomenclature**

- 2.9 Principes généraux

- 2.10 Composés acycliques

- 2.11 Composés cycliques

- 2.12 Composés benzéniques

- **Exercices**

MOTS / CONCEPTS CLÉS

- formule empirique, moléculaire, développée, semi-développée, stylisée
- projection de Newman
- conformation : décalée, éclipsée, chaise, bateau
- équatorial, axial
- groupe, fonction
- alcane, alcène, alcyne, hydrocarbure benzénique, composé halogéné, alcool
- UICPA
- homologue, aromatique, acyclique, ramification

ÉLÉMENTS DE COMPÉTENCE

- Représenter la structure tridimensionnelle de composés organiques à partir de leur formule développée plane.
- Appliquer les règles de nomenclature à des composés organiques simples.

HABILETÉS

Vous devez être capable de :

- écrire, distinguer et déduire des formules moléculaires et empiriques;
- reconnaître si une formule est possible ou non;
- représenter les molécules organiques par des formules développées, semi-développées et stylisées;
- représenter, en trois dimensions, les composés organiques avec des carbones hybridés sp^3 ;
- appliquer la convention des projections de Newman pour représenter les composés saturés;
- définir, reconnaître et dessiner différentes conformations;
- décrire, dessiner et commenter la géométrie et la stabilité des petits cycles à 3, 4, 5 et 6 atomes de carbone;

- décrire précisément les conformations du cyclohexane;
- connaître le nom et la formule des principaux groupes et des fonctions;
- reconnaître les carbones 1°, 2°, 3°, 4°;
- reconnaître les composés homologues;
- identifier la classe d'un composé organique;
- nommer selon l'UICPA : alcanes, alcènes, alcynes, alcools, composés halogénés, éthers et composés benzéniques;
- retracer la formule des fonctions précédentes à partir de leur nom selon l'UICPA;
- définir et expliquer les mots / concepts clés.

Représentation des molécules organiques

Formules chimiques planes

2.1 - Formules empiriques et formules moléculaires

L'analyse qualitative et quantitative élémentaire d'un échantillon d'un composé organique permet d'établir quels atomes sont présents et dans quelle proportion. Par exemple, s'il est déterminé expérimentalement qu'une substance contient : 54,5% de C, 9,2% de H et 36,3% de O, il est aisé d'en déduire la **formule empirique** : $(C_2H_4O)_n$. Cette formule nous indique quels sont les atomes constitutifs et leurs nombres relatifs (2 : 4 : 1). Mais une telle formule peut tout aussi bien convenir à $C_4H_8O_2$ ou à $C_{10}H_{20}O_5$ selon la valeur de n. Ces dernières formules sont appelées **formules moléculaires** parce qu'elles nous renseignent sur le nombre réel d'atomes de chaque sorte et non seulement sur leur nombres relatifs. Donc :

$$(\text{formule empirique})_n = \text{formule moléculaire}$$

Mais comment s'y prend-on alors pour déterminer la valeur de n? C'est la recherche de la **masse molaire** du composé qui le permet et nous donne la formule moléculaire. La masse molaire peut être trouvée par spectroscopie de masse, cryoscopie ou autre méthode. Une masse trouvée de 44 g pour une mole conduit à $n = 1$, d'où la formule moléculaire C_2H_4O . Une masse de 88 g pour une mole conduit à $n = 2$ et $C_4H_8O_2$, etc.

Est-ce que n'importe quelle combinaison de nombres d'atomes est automatiquement permise? Les quelques **règles** qui suivent peuvent servir à déterminer si une **formule** est **possible** ou **non**.

Règle A : pour C, H Pour les composés ne contenant que du carbone et de l'hydrogène, ce dernier doit toujours être en nombre **pair, limité*** par la relation :

$$C_nH_{(2n+2)} \quad n = \text{nombre de carbone}$$

Exemples :

C_3H_8 : possible
 C_3H_3 : impossible (H est impair)
 C_3H_4 : possible
 C_3H_{10} : impossible (trop de H)

Règle B : pour I 2N2^a La présence d'un halogène permet d'appliquer la règle A en considérant celui-ci au même titre qu'un hydrogène.

Exemples :

C_3H_3Cl : possible
 C_3H_2Cl : impossible (la somme de H et Cl est impaire)
 $C_3H_8Cl_2$: impossible (la somme de H et Cl est trop grande)

*Nombre maximum d'atomes d'hydrogène.

Règle C : pour 1 2N2U Dans les molécules contenant des atomes d'oxygène et/ou de soufre, ces éléments sont ignorés et la règle A s'applique.

Exemples :

C_3H_3O : impossible (H est impair)

C_3H_8O : possible

$C_3H_{10}O$: impossible (trop de H)

Règle D : pour 1 2N2T Pour les substances azotées, les règles sont plus complexes et nous nous limitons ici aux substances qui ne contiennent qu'un atome d'azote. Dans ce cas, le nombre d'atomes d'hydrogène sera toujours **impair** et **limité** par la relation $C_nH_{(2n+3)}$.

Exemples :

C_3H_3N et C_3H_9N : possibles

C_3H_8N : impossible (H est pair)

Les formules suivantes sont-elles possibles? Pourquoi?

a) $C_{12}H_{22}O_{11}$ b) $C_7H_8OBr_2$ c) C_9H_9N d) $C_{75}H_{152}O_6Cl$ e) $C_{50}H_{102}$

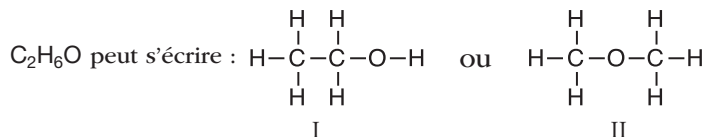
1

Bien que la formule moléculaire nous fournisse certaines informations, elle ne nous renseigne guère sur la structure (liaisons, géométrie) de la molécule. Pour plus de précisions, il faut faire appel aux formules structurales.

2.2 - Formules structurales

Plusieurs méthodes d'analyse comme la spectroscopie infrarouge (IR) et la résonance magnétique nucléaire (RMN) peuvent faire découvrir au chimiste l'organisation des atomes d'une molécule. De ces résultats d'analyse de structure, il est possible de déduire quels atomes sont liés et combien de liaisons ils forment.

La spectroscopie IR* met en évidence les vibrations des atomes d'une molécule et nous renseigne sur la présence des diverses fonctions. La RMN influence surtout les atomes d'hydrogène des composés organiques et permet d'en préciser la position dans la molécule. D'autre part, la spectroscopie ultraviolette (UV) et la spectroscopie de masse sont aussi très utiles pour compléter la spectroscopie IR et la RMN. Par exemple, la spectroscopie permet de distinguer les deux structures possibles suivantes :



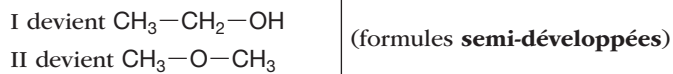
Les composés I et II sont représentés ici dans une forme d'écriture appelée **formule développée**.

- Tous les atomes sont représentés.
- Toutes les liaisons sont indiquées.
- La géométrie n'est pas montrée.

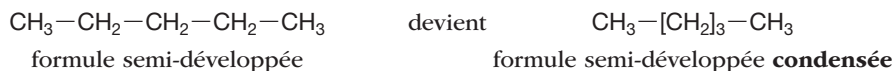
*Pour plus de détails, voir page 372.

Ce mode d'écriture facile, mais incomplet, peut devenir ennuyeux à écrire pour les molécules plus complexes. Exemple : $C_{40}H_{82}$.

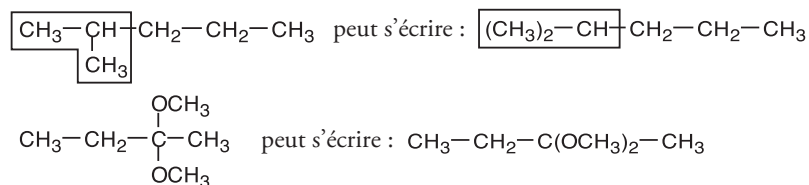
Le chimiste organicien a donc condensé légèrement la formule développée en groupant les atomes d'hydrogène autour de chaque carbone :



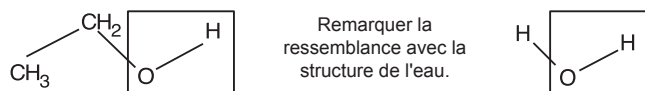
Si plusieurs $-CH_2-$ se répètent, une formule semi-développée **condensée** peut être utilisée : les $-CH_2-$ sont alors placés entre crochets :



Il existe une variante de la formule semi-développée **ramifiée** où l'on utilise des **parenthèses** pour les ramifications semblables, exemples :



Finalement, la formule semi-développée peut être précisée davantage si l'on possède d'autres données sur la géométrie de la molécule. Dans I par exemple, les carbones sont hybridés sp^3 parce qu'ils ne forment que des liaisons simples. Tous les angles de liaisons autour des carbones sont de $109^\circ 28'$. En ajoutant cette donnée, I devient :

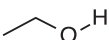



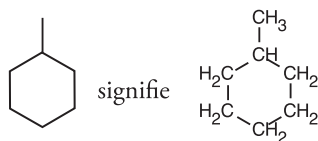
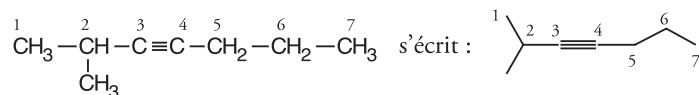
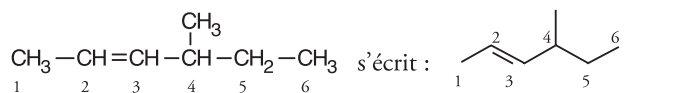
Seules les liaisons C—H ne sont pas détaillées.

Cette représentation de la structure moléculaire peut être ensuite condensée en une **formule stylisée** dans laquelle on ne représente que :

- les types de liaisons carbone—carbone
- la géométrie de la molécule autour des carbones
- les hétéroatomes (autres que C et H)*.

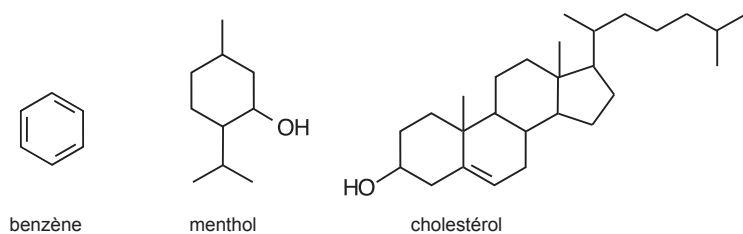
* Les H sont représentés seulement s'ils sont liés à un hétéroatome.

Dans ces conditions, I s'écrit  et II devient 

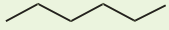


Attention, avec les liaisons triples, une partie de la structure est linéaire, les carbones *sp* l'exigent.

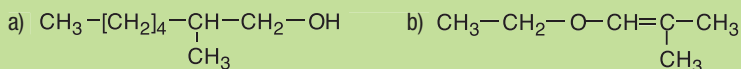
Ce mode d'écriture est fréquemment utilisé pour les composés cycliques. En voici trois exemples :



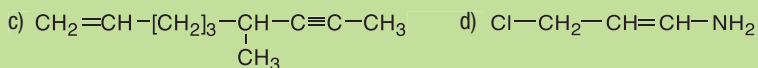
Pour résumer tous les modes d'écriture, l'hexane, par exemple, peut prendre les formes suivantes :

C_6H_{14} (hexane)	formule moléculaire
$\begin{array}{cccccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ & & & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$	formule développée
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	formule semi-développée
$\text{CH}_3-[\text{CH}_2]_4-\text{CH}_3$	formule semi-développée condensée
	formule stylisée

1. Écrire en forme stylisée :



2



2. Donner la formule moléculaire du benzène, du menthol et du cholestérol.

Stéréochimie

2.3 - Représentation précise des molécules

La recherche du type d'hybridation de chaque carbone (section 1.6) est la clé permettant de déduire la géométrie des molécules organiques (stéréochimie*). Il faut se rappeler les notions suivantes :

Hybridation	Liaisons impliquées	Angles	Géométrie
sp^3	4 σ	109° 28'	tétraédrique
sp^2	3 σ et 1 π	120°	plane
sp	2 σ et 2 π	180°	linéaire

La représentation de molécules tridimensionnelles sur papier requiert un peu d'imagination, mais la convention suivante permet de simplifier le travail.

Convention :	Liaison dans le plan	—
	Liaison devant le plan	—
	Liaison derrière le plan	----

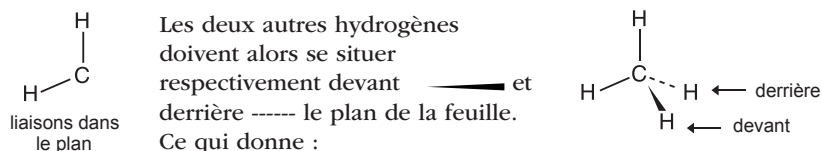
Note : L'utilisation des modèles moléculaires contribue à mieux visualiser les molécules.

* Stéréochimie : disposition spatiale des atomes les uns autour des autres.

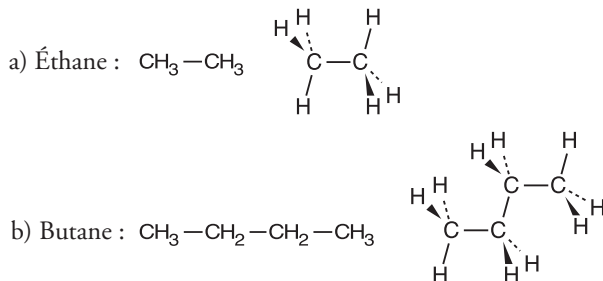
• Les composés à liaisons simples

Comment représenter le méthane, CH_4 , par exemple?

CH_4 implique quatre liaisons σ , donc le carbone s'hybride sp^3 et la géométrie est tétraédrique. En se rappelant le principe de géométrie selon lequel il est toujours possible de faire passer un plan par trois points, nous pouvons considérer que le carbone et deux des atomes d'hydrogène de CH_4 peuvent être dans le plan de la feuille :

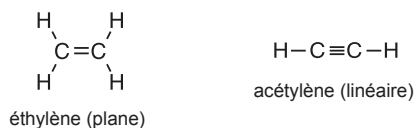


Ces quelques notions de base peuvent s'appliquer à des molécules plus complexes comme celles-ci :

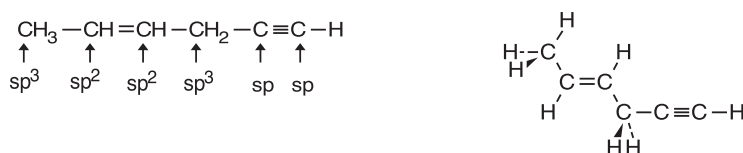


• Les composés à liaisons multiples

Avec les carbones hybridés sp^2 et sp , la représentation devient beaucoup plus simple puisqu'ils engendrent respectivement une géométrie plane ou linéaire comme dans les deux cas suivants :



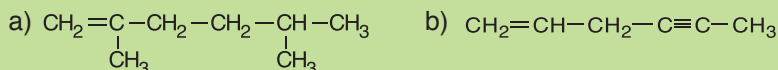
Finalement, une molécule portant les trois types d'hybridation peut avoir l'aspect suivant :



Conseil pour faciliter la représentation de molécules complexes :

1. Écrire en premier lieu les éléments autour des atomes de carbone sp^2 (ils sont dans le plan de la feuille).
2. Continuer avec les autres éléments en plaçant le maximum d'éléments dans le plan de la feuille (surtout les atomes de carbone).

1. Dessiner les molécules suivantes le plus précisément possible :



3

2. Est-il exact de dire que tous les carbones de a) et b) ci-dessus peuvent être dans un même plan? Pourquoi?

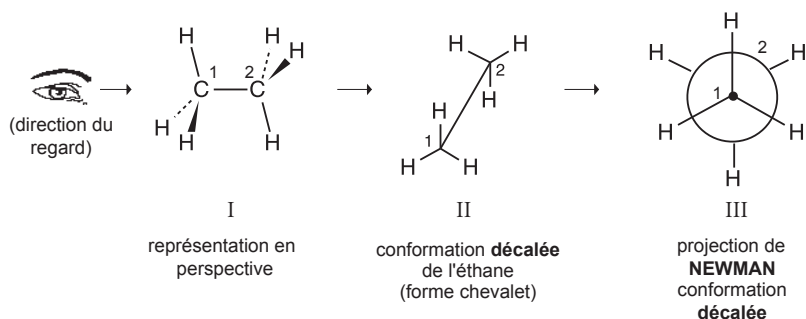
2.4 - Représentation des molécules avec carbones sp^3

Comme vous l'avez probablement remarqué pour le butane, la représentation des molécules organiques se complique rapidement avec l'augmentation du nombre de carbones. De plus, la notation utilisée jusqu'ici ne permet pas de visualiser facilement les différentes formes des molécules obtenues par rotation autour des liaisons simples. Ces formes sont appelées **conformations** ou **conformères**. Elles sont illustrées grâce à une convention appelée **projection de Newman** (ce mode d'écriture se limite à deux atomes de carbone tétraédriques voisins).

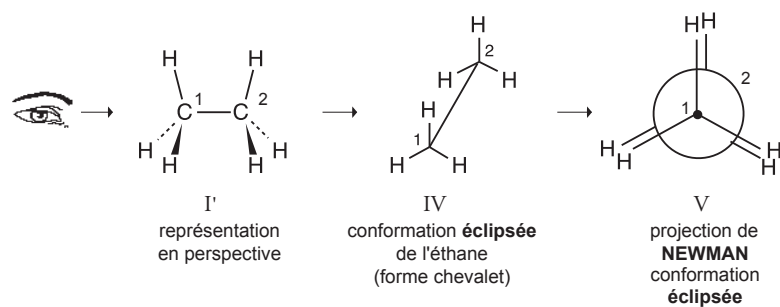
Voici un exemple avec la molécule d'**éthane** : ${}^1\text{CH}_3-{}^2\text{CH}_3$

Procédure pour obtenir une projection de Newman de cette molécule :

1. Écrire la structure en trois dimensions (l'usage de modèles moléculaires est fortement recommandé). Voir structure I ci-dessous.
2. Considérer la liaison C—C et identifier les carbones 1 et 2. (On ne considère toujours **qu'une** liaison C—C à la fois).
3. Regarder la structure I selon l'axe C—C du côté de C1 pour obtenir une structure II appelée forme **chevalet**.
4. Écraser cette structure en amenant C1 sur C2 et considérer toutes les liaisons C—H dans le plan de la feuille. Représenter C1 par un point et C2 par un cercle pour obtenir la structure III.



Une rotation autour de l'axe C1—C2 peut conduire à la structure I', laquelle est ensuite représentée en projection de Newman.

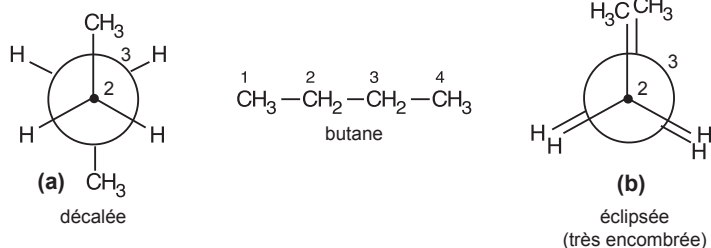


La comparaison des structures III et V montre clairement que la distance entre les hydrogènes de C1 et ceux de C2 est plus importante dans la structure III (conformation décalée).

La structure III est moins encombrée que V, c'est-à-dire que les hydrogènes dans III sont plus « à l'aise » que dans la forme éclipsée. (On dit alors qu'il y a moins d'**encombrement stérique** en faisant allusion à la stéréochimie ou disposition des atomes dans l'espace autour des carbones). Effectivement, la conformation décalée est plus stable que la conformation éclipsée, puisqu'il faut environ 12,5 kJ/mol pour passer à cette dernière forme.

En réalité, une infinité de conformations se succèdent à cause de la rotation libre autour des liaisons σ , mais l'encombrement stérique de plusieurs formes a pour conséquence de privilégier les conformations décalées analogues à III.

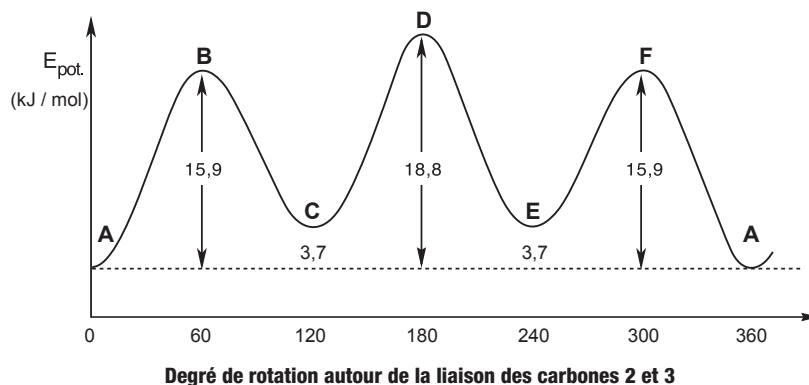
Cette notion de conformations peut paraître inutile si l'on considère que, par exemple dans l'éthane, tous les hydrogènes ou substituants des carbones sont équivalents. Toutefois, si un hydrogène de C1 et un autre de C2 sont remplacés par deux groupes CH_3 pour obtenir le butane, toutes les formes décalées ou éclipsées cessent d'être équivalentes et il y a encombrement maximum lorsque les CH_3 sont totalement éclipsés (structure b).



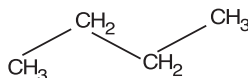
Projections de Newman du butane autour des carbones 2 et 3.

Le passage graduel de la forme *a* à la forme *b* exige de faibles quantités d'énergie généralement fournies par la chaleur ambiante. Le diagramme suivant montre la **variation d'énergie** des principales conformations du butane.

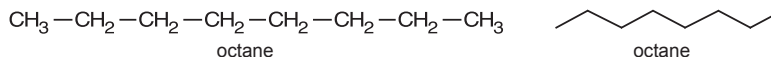
Figure 2.1 Diagramme de l'énergie potentielle des principales conformations du butane.



Les énergies B, D et F sont celles de conformations éclipsées, alors que A, C et E représentent les conformations décalées plus stables. L'énergie D correspond à la conformation éclipsée *b* et l'énergie A à l'état le plus stable du butane, c'est-à-dire la conformation décalée *a*. Dans la conformation *b*, instable, les CH_3 se nuisent et provoquent la rotation autour de la liaison C_2-C_3 pour que ces groupes volumineux se retrouvent le plus loin possible (conformation *a*). En regardant *a* de côté, nous pouvons noter la forme en zigzag de la chaîne carbonée :



C'est ce genre d'observation qui nous amène à écrire les chaînes d'hydrocarbures en zigzag (formule stylisée). Il s'agit tout simplement de leurs conformations les plus stables.



À l'aide de modèles moléculaires, il est facile de constater que dans cette forme, il n'existe que des conformations décalées autour des liaisons $\text{C}-\text{C}$ dans l'octane.

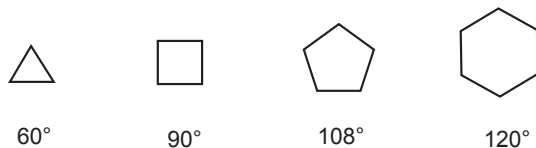
4

En vous référant à la figure 2.1, dessiner en projection de Newman les conformations du butane correspondant aux niveaux d'énergie B et C.

2.5 - Les cycles* avec carbones sp^3

Seuls les cycles contenant 3, 4, 5 et 6 atomes de carbone sont analysés dans ce texte.

En se basant seulement sur la **géométrie** de polygones à 3, 4, 5 et 6 côtés, nous pouvons penser que de telles molécules organiques doivent avoir les structures suivantes :

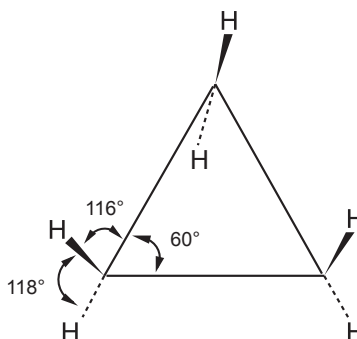


angles internes (si chaque polygone est plan)

Toutefois, l'examen des molécules **réelles** n'arrive pas tout à fait à ces angles internes, surtout pour les cycles à 5 et 6 atomes de carbone.

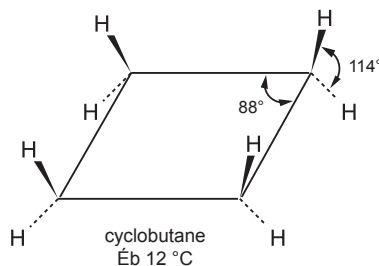
Le cyclopropane, C_3H_6 , est réellement plan (par rapport aux carbones) et ses angles internes sont de 60° .

Cyclopropane
Éb $-32,7^\circ C$



Tous les carbones du cycle sont hybridés sp^3 . Or, ce type d'hybridation engendre normalement des angles de liaison dont la valeur se situe aux alentours de $109^\circ 28'$. Il n'est donc pas étonnant de constater que le cyclopropane soit une molécule instable. En effet, les liaisons C—C du cycle sont soumises à de fortes tensions pour réduire l'angle de liaison de $109^\circ 28'$ à 60° . Cette molécule a donc tendance à réagir facilement de manière à se transformer en un composé plus stable.

Il en est presque de même pour le **cyclobutane**, C_4H_8 , dont les angles internes sont de 88° . La stabilité de ce cycle est diminuée également à cause de la tension des liaisons C—C, mais moins que pour le cycle de 3 carbones.

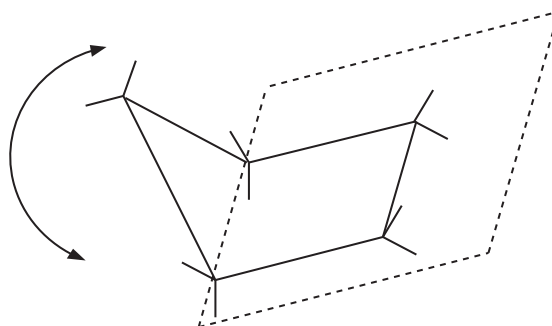


Le cyclopentane, C_5H_{10} , qui forme un pentagone dont les angles internes devraient être de 108° , ne possède que quatre atomes de carbones simultanément dans le même plan. Le cinquième atome oscille de part et d'autre de ce plan et ceci pour chaque carbone à tour de rôle. Bref, le cyclopentane n'est pas plan, ce qui permet à ses angles internes d'être très près de $109^\circ 28'$ (angle normal d'une hybridation sp^3). Ceci confère au cycle à 5 carbones une plus grande stabilité.

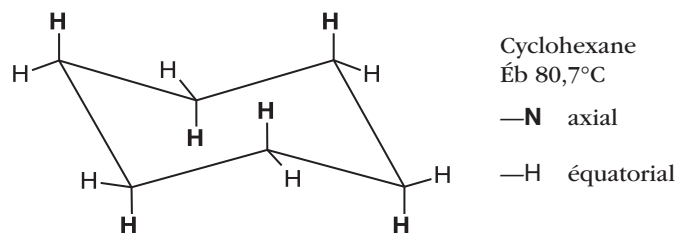
* Théorie développée par Bayer vers 1885, en Allemagne.

Carbone qui oscille au-dessus et au-dessous de plan des 4 autres carbones*.

Cyclopentane
Éb 49,2°C



Quant au **cyclohexane**, C_6H_{12} , c'est le moins tendu de ces cycles et par conséquent, le plus stable. L'hexagone a normalement des angles internes de 120° , toutefois on a démontré expérimentalement que tous les angles internes du cyclohexane sont de $109^\circ 28'$ (hybridation sp^3). Ce cycle n'est donc pas plan et doit prendre une forme spéciale.

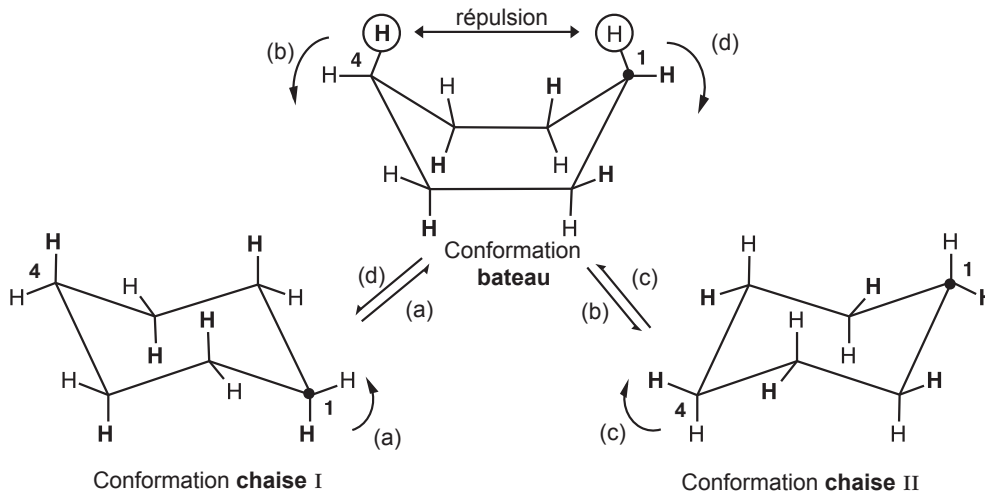


Les liaisons C—H verticales sont dites **axiales**; celles qui ceignent le cycle sont qualifiées **d'équatoriales**. Ce cycle de six atomes de carbone a une forme zigzag comme dans les hydrocarbures à chaîne ouverte. Toutefois, la grande flexibilité des liaisons σ qui relient ces atomes permet au cycle d'osciller entre trois conformations extrêmes : deux conformations **chaise** et une conformation **bateau**, mais une multitude de conformations sont possibles.

Les rotations autour des liaisons C—C se font par des déplacements des carbones 1 et 4 dans la direction des flèches courbes (figure 2.2).

* La représentation en perspective (---, —, —) est délaissée chez les cycles à 5 et 6 carbones pour simplifier la figure.

Figure 2.2 Représentation du cyclohexane selon ses principales conformations à l'équilibre.

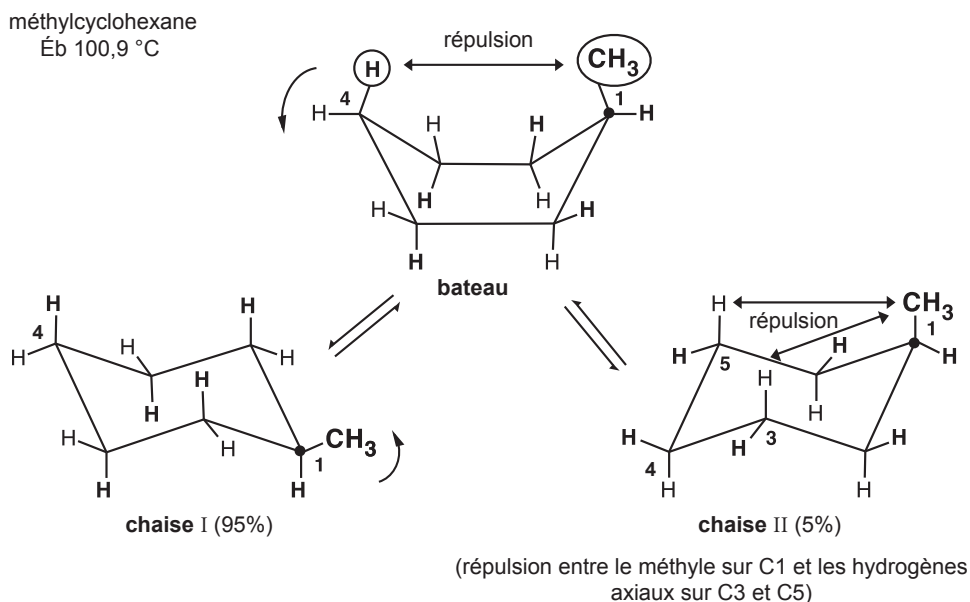


Sur un modèle moléculaire, la conformation chaise I devient une conformation bateau en poussant le carbone 1 vers le haut et ensuite la conformation bateau se transforme en conformation chaise II en déplaçant le carbone 4 vers le bas. Dans la cyclohexane liquide et à température constante, il s'établit un **équilibre** entre les trois conformations, mais ce sont les conformations chaises I et II qui sont les plus favorisées. La conformation bateau est à un niveau d'énergie de 27,2 kJ/mol de plus que celui des conformations chaises.

Dans la conformation bateau, l'encombrement entre les deux substituants axiaux des carbones 1 et 4 nuisent à la stabilité de cette forme. Il existe également deux conformations éclipsées dans le bateau (C2—C3 et C5—C6), alors que dans les conformations chaises, il n'y a que des conformations décalées. Il est aussi intéressant de remarquer que, par ce processus d'équilibre, les hydrogènes axiaux de conformation chaise I deviennent équatoriaux dans la conformation chaise II. (L'utilisation de modèles moléculaires est grandement suggérée).

La conformation chaise I est-elle équivalente à la conformation chaise II? Dans le cas du cyclohexane, oui, parce que tous les substituants sont identiques. Cependant, il peut y avoir des conséquences importantes si les substituants sont volumineux. C'est le cas du méthylcyclohexane, par exemple, dans lequel le CH_3 est plus volumineux qu'un atome d'hydrogène; la figure 2.3 décrit la situation.

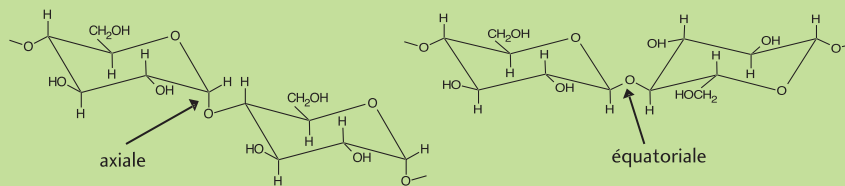
L'importante répulsion électronique du CH_3 de la chaise II avec les hydrogènes axiaux en positions 3 et 5 favorise un déplacement de l'équilibre vers la chaise I (95%).

Figure 2.3 Représentation du méthylcyclohexane selon ses principales conformations à l'équilibre.

En conclusion, on remarque que les substituants **volumineux** préfèrent la conformation qui leur permet d'occuper une position généralement **équatoriale**, c'est le cas de la conformation chaise I du méthylcyclohexane.

Un caprice de la nature

La nature est capricieuse, elle va jusqu'à faire la distinction entre une liaison axiale ou équatoriale dans les composés chimiques. La différence fondamentale entre la cellulose et l'amylose (un constituant de l'amidon*) se résume dans la jonction des molécules de glucose axiale dans l'amylose et équatoriale pour la cellulose.



Unité de base de l'**amylose**; remarquer la jonction des deux cycles en position **axiale**

Unité de base de la **cellulose**; remarquer la jonction des deux cycles en position **équatoriale**.

Cette minime différence devient capitale pour l'être humain au niveau de la digestion : nous digérons facilement l'amylose avec ses liaisons axiales, alors que nous rejetons la cellulose avec ses liaisons équatoriales.

* Amidon : voir chapitre 12.

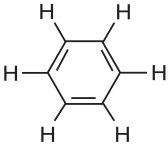
Regroupements d'atomes

2.6 - Hydrocarbures, groupes et fonctions

Les hydrocarbures constituent les substances de base en chimie organique. Ils ne contiennent que du carbone et de l'hydrogène. Les plus simples sont saturés, c'est à dire qu'ils possèdent uniquement des liaisons simples; on les appelle **ALCANES**. Le pétrole en est la source naturelle principale.

D'autres hydrocarbures sont dits insaturés parce qu'ils contiennent au moins une liaison double ou triple; il s'agit alors d'**ALCÈNES** et d'**ALCYNES** respectivement. Enfin des hydrocarbures contenant un cycle insaturé de six atomes de carbone dérivés du benzène sont appelés **HYDROCARBURES BENZÉNIQUES**.

Tableau 2.1 Les hydrocarbures.

	Particularité	Classe	Exemple	Formule
<div style="border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 5px; display: inline-block; margin-bottom: 10px;">C + H</div> <p>Nom général : Hydrocarbure</p> <p>Insaturation : présence d'au moins une liaison double ou triple.</p>	Liaisons simples	ALCANE	éthane	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
	Une liaison double	ALCÈNE	éthylène	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \quad \backslash \quad / \\ \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$
	Une liaison triple	ALCYNE	acétylène	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$
	Cycle benzénique	HYDROCARBURE BENZÉNIQUE	benzène	

D'autre part, si un ou plusieurs hydrogènes d'un hydrocarbure sont remplacés par un hétéroatome (élément autre que C et H, exemple N, O, X, S, etc.), la substance organique porte maintenant une **FONCTION**. Le tableau 2.2 en présente les principales.

Tableau 2.2 Les principales fonctions.

C + H + X		HALOGÉNURE	-X
C + H + O	1 oxygène	Liaison simple C-O	ALCOOL -OH ÉTHER -O-R
		Une liaison double C=O*	ALDÉHYDE $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$
	CÉTONE $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{R} \end{array}$		
	2 oxygènes		Une liaison simple C-O
	Une liaison double C=O	ACIDE CARBOXYLIQUE** $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$	
ESTER** $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OR} \end{array}$			
3 oxygènes		ANHYDRIDE D'ACIDE $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}- \end{array}$	
C + H + N	Liaisons simples	AMINE	-NH ₂
	Une liaison triple	NITRILE	-C≡N
C + H + O + N		AMIDE	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$
		NITRO	-NO ₂
C + H + O + X		HALOGÉNURE D'ACYLE*** (D'ACIDE) (le plus usuel est le chlorure)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{X} \end{array}$

* Cet arrangement est appelé carbonyle; il est souvent présent dans les fonctions oxygénées.

** L'acide carboxylique peut être représenté par RCO₂H ou RCOOH. L'ester peut prendre les formes RCO₂R ou RCOOR*** Un acyle ($\text{R}-\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}- \end{array}$) est un fragment de molécule contenant un carbonyle, où R est un groupe tel que défini ci-après.

Attention! Ces représentations simplifiées des fonctions n'ont pas d'existence comme telles; ce n'est qu'un moyen de les identifier pour faciliter leur repérage dans un composé organique. La fonction représente la partie réactive de la molécule. Pour donner un sens concret à une fonction, il faut la relier à un squelette carboné. Cette autre partie de la molécule organique constitue la structure de base assimilée à un **GROUPE** (ensemble plus ou moins complexe de carbone et d'hydrogène).

En série acyclique (chaîne de carbones, non cyclique), le groupe est appelé **alkyle** et est représenté par **R**, alors qu'en série benzénique (aromatique), ce groupe se nomme **aryle** et est identifié par **Ar**. La représentation précise d'un composé organique s'exprime donc comme ceci : (exemple, un alcool).

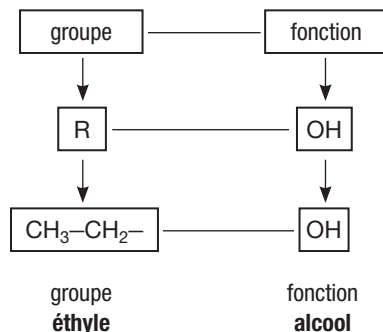
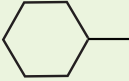
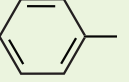
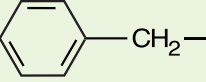


Tableau 2.3 Les principaux groupes*.

Groupe (R)	Nom	Symbole
CH ₃ —	méthyle	Me
CH ₃ CH ₂ —	éthyle	Et
CH ₃ CH ₂ CH ₂ —	propyle	Pr
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ —	butyle	Bu
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ —	pentyle	—
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ —	hexyle	—
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \end{array}$	isopropyle	iPr
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \\ \end{array}$	butyle secondaire (<i>sec</i> -butyle)**	s-Bu
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—CH}_2\text{—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	isobutyle	iBu
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{—C—CH}_3 \\ \end{array}$	butyle tertiaire (<i>tert</i> -butyle)	t-Bu
	cyclopropyle	—

suite page suivante

Groupe (R)	Nom	Symbole
	cyclohexyle	—
	phényle	—
	benzyle	—
$\text{CH}_2=\text{CH}-$	vinyle	—
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$	allyle	—

* Tous ces groupes ont la terminaison **yle**

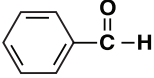
**Les préfixes *sec* et *tert* apparaissent en italique dans les textes imprimés.

La formule complète d'un composé organique comprend toujours un groupe et une fonction, sauf pour les hydrocarbures. En voici quelques exemples :

CH_3-Hx bromométhane (gaz pour la fumigation)

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$ éthanol (alcool contenu dans les boissons)

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ éthoxyéthane, l'éther (solvant)

 benzaldéhyde (composé à odeur de noyaux de cerises broyées)

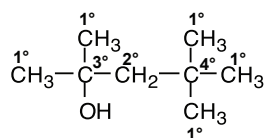
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ acétone (solvant)

$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ acide acétique (constituant acide du vinaigre)

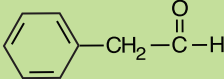
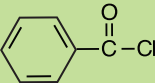
La nomenclature de ces composés est présentée à la section 2.9

Pour compléter cette présentation de nouveaux termes, ajoutons une notation particulière permettant de distinguer et caractériser les atomes de carbone d'une molécule.

Les carbones directement reliés à 1, 2, 3 ou 4 autres carbones sont respectivement appelés primaires, 1°, secondaires, 2°, tertiaires, 3° et quaternaires, 4°. En voici un exemple :



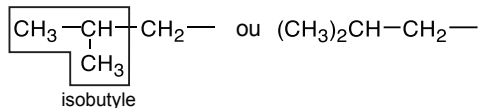
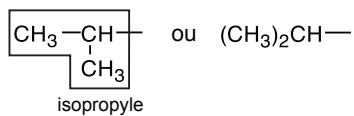
Dans les formules suivantes, identifier les groupes, les fonctions et la classe d'hydrocarbure, s'il y a lieu.

- a) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$ f) $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
- b) $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CO}_2\text{H}$ g) $\text{CH}_3-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
- c) $\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ h) 
- d) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ i) $\text{CH}_3-[\text{CH}_2]_6-\text{CH}_3$
- e)  j) $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$

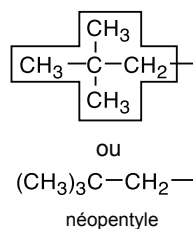
5

Une précision sur les groupes **iso** et **néo** :

Forme **iso**, encadrée :



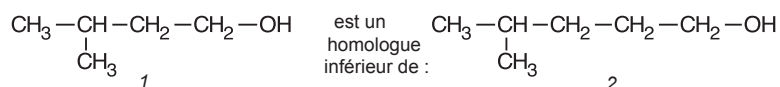
Forme **néo**, encadrée :



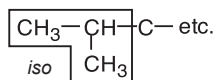
2.7 - Séries homologues

Deux ou plusieurs substances sont dites homologues si elles ne diffèrent que par un ou plusieurs groupe(s) $-\text{CH}_2-$ tout en conservant le **même squelette** carboné de base et la **même fonction**. Une substance ayant la chaîne carbonée la plus longue, est qualifiée d'homologue supérieur et l'autre d'homologue inférieur. En voici trois exemples avec des alcools, des aldéhydes et des acides :

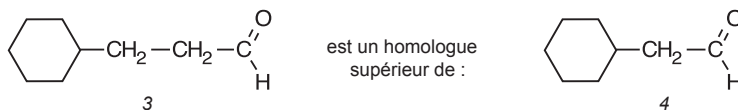
1. Deux alcools :



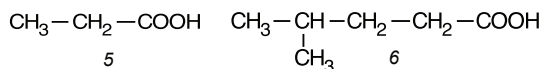
Les deux alcools ont un squelette carboné qui se termine par un regroupement *iso*.



2. Deux aldéhydes :



3. Deux acides carboxyliques :



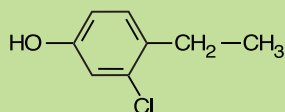
; et < t k'yut z'vgy'j ky'hus urunŋ ky parce que leur squelette carboné n'a pas la même allure générale.

6

1. Écrire un homologue supérieur de :





2. Écrire un homologue inférieur de :



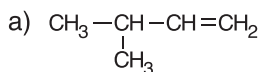
2.8 - Classification générale des substances organiques

Les composés organiques sont généralement classifiés selon le type d'enchaînement et la nature des atomes impliqués.

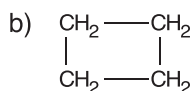
Tableau 2.4 Classification générale des substances organiques.

Classe	Caractéristiques	Exemples
Acyclique (chaîne)	- Linéaire	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
	- Ramifiée	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Cyclique (cycle)	- Homocyclique (carbocyclique)	 Le cycle ne contient que du carbone.
	- Hétérocyclique	 L'hétéroatome «Z» est surtout O, N, S.

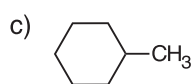
Les composés qui ne contiennent que des liaisons σ sont dits **saturés**, alors que ceux qui contiennent au moins une liaison multiple sont **insaturés**. Les cycles ramifiés sont appelés cycles substitués. Voici trois cas typiques :



acyclique ramifié insaturé

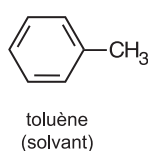
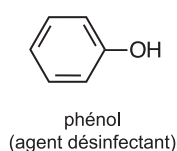
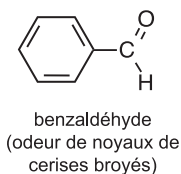


cyclique saturé



cyclique saturé substitué

Pour compléter cette classification générale, il existe également des composés dits benzéniques (dont la structure ressemble à celle du benzène, C_6H_6) souvent appelés composés **aromatiques**. Leur arôme particulier est à l'origine de cette expression, mais l'aromaticité au sens chimique s'applique à de nombreux autres composés non benzéniques; cette notion est précisée à la section 6.1. Voici quelques exemples de substances aromatiques :



Nomenclature

2.9 - Principes généraux

Les règles à suivre pour nommer correctement les substances organiques sont établies par l'**UICPA** (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée). Ces règles ont été modifiées et adoptées en 1989 par la Commission de nomenclature de l'UICPA. Un résumé* de ces règles a été publié dans le *Canadian Journal of Chemistry*, juin (vol. 67), 1989, iii-viii. Cette nomenclature sera utilisée ici, mais il sera aussi question, dans certains cas, de noms particuliers d'origine ancienne, encore fréquemment utilisés. Ce sera le cas de l'acide acétique qui pourrait s'appeler acide éthanoïque dans le cadre des règles de l'UICPA.

Pour nommer les substances organiques, il faut préciser les items suivants :

- la **classe** de composé, déterminée par la fonction à laquelle on attribuera une terminaison spécifique (alcool, acide, etc., tableaux 2.2 et 2.6);
- la **chaîne carbonée la plus longue** pour en tirer un **nom de base** déterminé par le nombre de carbones correspondant aux alcanes listés au tableau 2.5. La syllabe en caractère gras de ce tableau est toujours suivie de la terminaison** appropriée relative à la fonction (tableau 2,6);
- **les ramifications***** ou les **substituants** sur la chaîne carbonée la plus longue; ces items sont présentés comme préfixes devant le nom de base; ils sont aussi jumelés à un indice de position numérique qui identifie leur point d'attache à la chaîne fondamentale.

Voici la liste des dix premiers alcanes dont les noms servent de base aux fonctions.

Tableau 2.5 Le nom des dix premiers alcanes linéaires.

1 carbone : m éthane	6 carbones : h exane
2 carbones : é thane	7 carbones : h eptane
3 carbones : p ropane	8 carbones : o ctane
4 carbones : b utane	9 carbones : n onane
5 carbones : p entane	10 carbones : d écane

* Pour en savoir plus, voir la *Nomenclature pour la Chimie Organique*. Les noms substitutifs et les noms de classes fonctionnelles, États de la question 1992, Henri Favre, chimiste. Publié par l'Ordre des Chimistes du Québec. Aussi *Nomenclature UICPA des Composés Organiques*, R. Panico et J-C . Richer, Masson 1994.

** Un indice de position précède la terminaison relative à la fonction.

*** Une ramification est une chaîne carbonée relativement courte, fixée sur une chaîne fondamentale plus longue. La ramification porte le nom d'un groupe (méthyle, éthyle...). Le terme substituant est plus général et représente aussi bien une ramification qu'une fonction secondaire (i.e. qui n'a pas la priorité).

Des noms à y perdre son latin

Plusieurs substances chimiques ont des noms d'origines latine, grecque ou autre. Ces termes sont aussi parfois reliés aux plantes ou aux animaux dont les composés sont tirés. En voici quelques exemples :

- acide acétique vient du latin *acetum*, vinaigre;
- acide butyrique vient du latin *butyrum*, beurre (cet acide est produit par la dégradation du beurre);
- acide formique vient du latin *formica*, fourmis (cet acide est sécrété par des fourmis);
- méthanol ou alcool méthylique vient du grec *méthy*, vin et *yle*, bois (on l'appelle aussi alcool de bois à cause du procédé d'obtention, la « distillation » sèche du bois).

Un alphabet bien bizarre

Certaines substances dont le nom est long ou complexe sont souvent représentées par quelques lettres seulement, en voici quelques cas :

- BPC biphényles polychlorés (des liquides thermodynamiquement très stables et fortement polluants)
- CFC chlorofluorocarbures (des gaz fluorés)
- TNT 2,4,6-trinitrotoluène (un explosif)
- DDT dichlorodiphényltrichloroéthane (un pesticide)
- THF tétrahydrofurane (un solvant)
- 2,4-D acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (un désherbant)
- PVC de l'anglais *polyvinylchloride* (un polymère thermoplastique)
- ADN acide désoxyribonucléique (une molécule retrouvée dans les cellules vivantes, c'est le support de l'hérédité)
- LSD de l'allemand *lyserg säure diethylamid* (un hallucinogène puissant)

2.10 - Composés acycliques

Le nom d'un composé organique implique toujours une terminaison selon sa classe fonctionnelle, le tableau 2.6 présente les plus usuelles.

Tableau 2.6 Les terminaisons associées aux principales fonctions*.

Classe fonctionnelle	Terminaisons (suffixe)	Exemple
Hydrocarbures :		
saturés : alcanes	ane	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ butane
insaturés :	alcènes	$\text{CH}_2\text{=CH—CH}_3$ propène
	alcyne	$\text{HC}\equiv\text{C—CH}_2\text{—CH}_3$ but-1-yne
les suffixes suivants remplacent le «e» terminal des hydrocarbures correspondants :		
Alcools	ol	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$ éthanol
Amines	amine	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—NH}_2$ éthanamine
Aldéhydes	al	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{matrix}$ butanal
Cétones	one	$\text{CH}_3\text{—C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{—} \end{matrix}\text{—CH}_3$ propanone (acétone)
Acides carboxyliques	oïque	$\text{CH}_3\text{—[CH}_2\text{]}_4\text{—COOH}$ acide hexanoïque
Esters	oate	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{—} \end{matrix}\text{—O—CH}_3$ propanoate de méthyle
Halogénures d'acyles	oyle	$\text{CH}_3\text{—C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{—} \end{matrix}\text{—Cl}$ chlorure d'éthanoyle
Amides	amide	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{—} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ butanamide
Nitriles	nitrile (s'ajoute sans élider le «e» de l'alcane)	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—C}\equiv\text{N}$ pentanenitrile

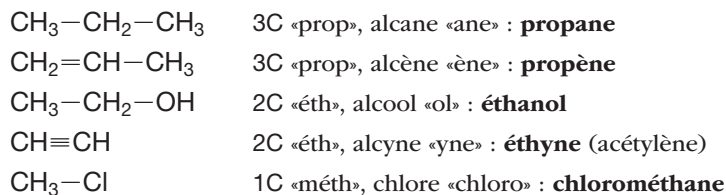
* Les noms acétylène, éthylène, acétone et acide acétique sont conservés tels quels par l'UICPA, pour des raisons historiques.

Les fonctions du tableau suivant se nomment comme **préfixes**.

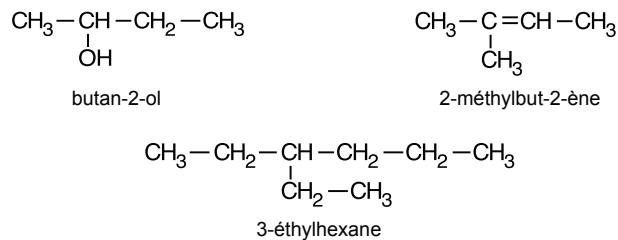
Tableau 2.7 Nomenclature des préfixes reliés aux fonctions.

Classe fonctionnelle	Préfixe	Formule	Exemple
Halogénures*	halogéno	—X	2-bromopropane
Éthers	oxy	—O—R	3-méthoxybutane
Dérivés nitrés (nitros)	nitro	—NO ₂	nitrobenzène
Alcools (occasionnellement)	hydroxy	—OH	2-hydroxybutanal
Amines (occasionnellement)	amino	—NH ₂	2-aminobenzaldéhyde
Cétones (occasionnellement)	oxo	—CO—	3-oxopentanal
Nitriles (occasionnellement)	cyano	—CN	acide 2-cyanopentanoïque

À l'aide des tableaux 2.5, 2.6 et 2.7, il devient relativement facile de nommer des substances simples comme :



La situation se complique pour une chaîne carbonée plus longue, ramifiée ou portant une ou des fonctions pouvant occasionner diverses positions. Il faut alors établir des règles de nomenclature plus précises. Comment arrive-t-on, par exemple, à obtenir les noms suivants?



Les règles de nomenclature présentées dans les pages suivantes vous permettront de nommer ces composés et plusieurs autres.

* En **industrie**, les halogénures simples se nomment aussi en utilisant le nom du groupe présent comme, par exemple, **chlorure de méthyle** au lieu de chlorométhane.

Procédure pour nommer une substance organique selon l'UICPA :

- A. Rechercher la ou les fonction(s) et insaturation(s).
 B. Identifier la fonction prioritaire selon la liste au tableau 2.8, s'il y a lieu.

Zghrkqf '84"Terminaisons et priorités[†] (décroissantes) des fonctions.

Nom de la fonction	Terminaison
acide carboxylique	oïque
halogénure d'acide (d'acyle)	oyle
ester	oate
amide	amide
nitrile	nitrile
aldéhyde	al
cétone	one
alcool	ol
amine	amine
alcène**	ène
alcyne**	yne

* Les halogénures, les éthers et les nitros n'ont aucune priorité et sont toujours nommés comme préfixe (voir tableau 2.7)

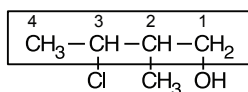
**Insaturation plutôt que fonction.

- C. Rechercher la chaîne carbonée la plus longue (contenant la fonction identifiée en B, s'il y a une priorité).
 D. Établir le nom de base avec la terminaison appropriée (celle de la fonction prioritaire).
 E. Numérotter la chaîne carbonée de façon à attribuer le plus petit indice à la fonction prioritaire.
 F. Localiser les substituants et les autres fonctions non prioritaires.
 G. S'il n'y a pas de priorité de fonction, numérotter chaque carbone de la chaîne fondamentale : a. de gauche à droite; b. de droite à gauche.
 H. Faire la liste des ensembles d'indices de position des substituants selon a. et selon b. Choisir le plus petit ensemble entre a. et b. Le plus petit ensemble est obtenu par le plus petit indice à la première différence, exemples : 1,3,5 < 2,4,5 et 1,2,4,5 < 1,3,4,5 (ici les deux premiers indices s'annulent). Si les ensembles sont identiques, numérotter de façon à attribuer le plus petit indice au premier préfixe en respectant l'ordre **alphabétique**.
 I. Identifier les substituants et les fonctions de priorité inférieure; les placer en ordre alphabétique.
 J. Réunir toutes ces informations pour nommer la substance dans l'ordre suivant :

X - substituant - Y - substituant nom de base - Z - terminaison

(avec terminaison relative à la fonction)

- X et Y représentent les indices de position des substituants et des fonctions non prioritaires comme préfixes et Z est l'indice de position associé à la terminaison de la fonction. En voici un exemple :



3-chloro-2-méthylbutan-1-ol

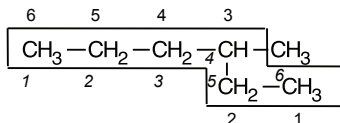
- butan, représente la chaîne de quatre carbones;
- ol, indique la fonction alcool et le 1 précise sa position sur la chaîne;
- le 2 qualifie le point d'attache du substituant méthyle sur la chaîne carbonée;
- le 3 qualifie le point d'attache du substituant chlore sur la chaîne carbonée.

À propos de l'orthographe :

- Lorsqu'un substituant, à terminaison « yle », est suivi du nom de base, il perd le « e » terminal et est relié à ce nom; il en est de même s'il est suivi d'un indice de position. Ce qui donne, par exemple, 2-méthylbutane et **non** 2-méthylebutane. Il faut aussi écrire 3-méthyl-2-phénylhexane.
- De la même façon, les terminaisons « ane », « ène » et « yne » perdent le « e » terminal **devant une voyelle**. Ainsi, on écrit propan-2-ol, **sans** « e », pour éviter d'avoir deux voyelles consécutives comme propaneol; mais on garde le « e » dans éthane-1,2-diol qui est issu d'éthanediol.

Voici maintenant une série d'exemples qui illustrent la procédure pour nommer une substance organique selon l'UICPA.

Exemple 1

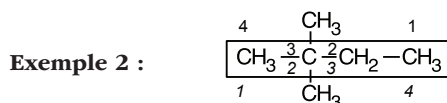


Procédure :

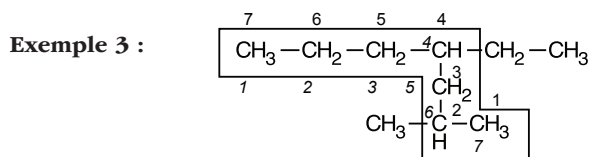
- fonction : aucune
- priorité : ne s'applique pas
- chaîne carbonée la plus longue : 6 carbones (encadrés)
- nom de base : hexane
- ne s'applique pas
- substituant : un seul, CH₃
- numéroter la chaîne : a. de gauche à droite
b. de droite à gauche
- indices de position du substituant : 4 selon a.
3 selon b. (**bon choix**)
- identification du substituant : méthyle
- nom global : **3-méthylhexane**

Règle complémentaire A

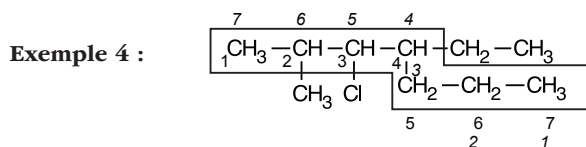
- Des préfixes multiplicatifs (di, tri, tétra, penta...) sont utilisés pour les substituants qui se répètent, diméthyl..., trichloro... comme dans le 2,3-diméthylhexane et le 1,2,3-trichloropropane.
- Ces préfixes sont ignorés dans le classement alphabétique des substituants.
- Dans le cas d'une répétition de substituants, **tous** les indices de position doivent être indiqués, séparés par une virgule. Par exemple le 2,2,4-triméthyl...
- Pour les substituants contenant iso ou néo (ex. isopropyle, néopentyle), le « i » ou le « n » est considéré dans l'ordre alphabétique. Par contre, les notations sec et tert sont ignorées dans l'ordre alphabétique.

**Procédure :**

- A. fonction : aucune
 B. priorité : ne s'applique pas
 C. chaîne carbonée la plus longue : 4 carbones (encadrés)
 D. nom de base : butane
 E. ne s'applique pas
 F. substituants : deux CH₃
 G. numéroté la chaîne : a. de gauche à droite
 b. de droite à gauche
 H. ensembles des indices de position : 2,2 selon a. (**bon choix**)
 3,3 selon b.
 I. identification des substituants : deux méthyles
 J. nom global : **2,2-diméthylbutane**

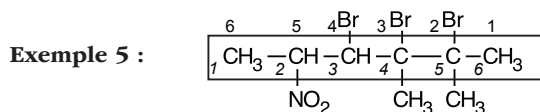
**Procédure :**

- A. fonction : aucune
 B. priorité : ne s'applique pas
 C. chaîne carbonée la plus longue : 7 carbones (encadrés)
 D. nom de base : heptane
 E. ne s'applique pas
 F. substituants : CH₂—CH₃ et CH₃
 G. numéroté la chaîne : a. de gauche à droite
 b. de droite à gauche
 H. ensembles des indices de position : 4,6 selon a.
 2,4 selon b. (**bon choix**)
 I. identification des substituants : éthyle et méthyle
 J. nom global : **4-éthyl-2-méthylheptane**

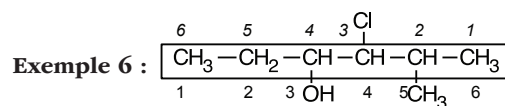
**Procédure :**

- A. fonction : halogénure
- B. priorité : aucune
- C. chaîne carbonée la plus longue : 7 carbones (encadrés)
- D. nom de base : heptane (l'halogène est exclus du nom de base, il doit être identifié comme préfixe)
- E. ne s'applique pas
- F. substituants : $\text{CH}_2\text{-CH}_3$, CH_3 et Cl
- G. numérotter la chaîne : a. de gauche à droite
b. de droite à gauche
- H. ensembles des indices de position : 2, 3, 4 selon a. (**bon choix**)
4, 5, 6 selon b.
- I. identification des substituants : chloro, éthyle et méthyle
- J. nom global : **3-chloro-4-éthyl-2-méthylheptane**

Attention : Si plusieurs fonctions **non-prioritaires** sont fixées symétriquement sur la chaîne carbonée, l'ordre **alphabétique** de ces fonctions détermine la numérotation des carbones, exemple :

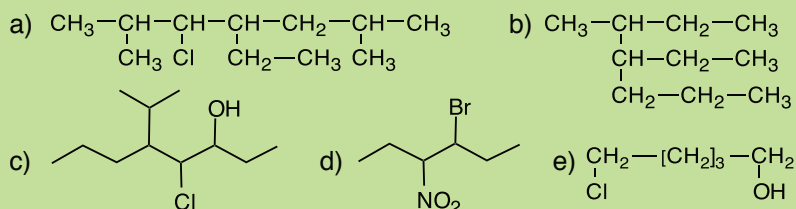
**Procédure :**

- A. fonctions : halogénure et nitro
- B. priorité : aucune
- C. chaîne carbonée la plus longue : 6 carbones (encadrés)
- D. nom de base : hexane
- E. ne s'applique pas
- F. substituants : NO_2 , CH_3 et Br
- G. numérotter la chaîne : a. de gauche à droite
b. de droite à gauche
- H. ensembles des indices de position : 2, 3, 4, 4, 5, 5 selon a.
2, 2, 3, 3, 4, 5 selon b. (**bon choix**)
- I. identification des substituants : bromo, méthyle et nitro
- J. nom global : **2,3,4-tribromo-2,3-diméthyl-5-nitrohexane**

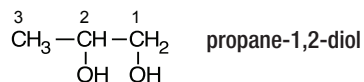
**Procédure :**

- A. fonctions : halogénure et alcool
 B. priorité : alcool
 C. chaîne carbonée la plus longue portant l'alcool : 6 carbones (encadrés)
 D. nom de base : hexanol (avec la terminaison **ol** de la fonction prioritaire)
 E. le plus petit indice à la fonction prioritaire : le **UN** est en position **3**
 F. substituants : CH₃ et Cl
 G. et H. ne s'appliquent pas
 I. identification des substituants : chloro et méthyle
 J. nom global : **4-chloro-5-méthylhexan-3-ol**

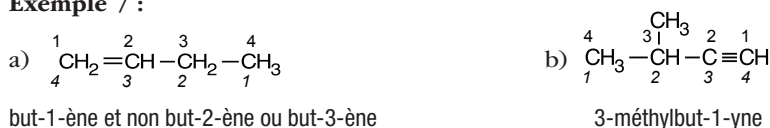
Nommer les composés suivants :

**Règle complémentaire B**

Si la fonction prioritaire se répète, des préfixes multiplicatifs sont utilisés devant la terminaison propre à la fonction et les indices de position suivent la procédure habituelle. Par exemple,

**Règle complémentaire C**

Pour les **alcènes*** et les **alcynes****, la procédure habituelle est utilisée avec les terminaisons « ène » et « yne »***, mais il faut attribuer un seul indice de position à la liaison multiple. C'est le carbone ayant le plus petit indice qui identifie cette liaison.

Exemple 7 :

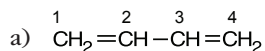
* L'alcène à deux carbones qui se nomme éthène selon l'UICPA, est plus souvent appelé **éthylène**. Propène est aussi quelques fois remplacé par propylène.

** **Attention!** Le composé de formule $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ se nomme éthyne selon l'UICPA, mais on l'appelle plus souvent **acétylène**.

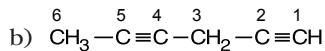
*** **Attention!** Les terminaisons ène et yne **remplacent** ane, donc on ne peut pas écrire butane-2-ène, mais bien but-2-ène.

Règle complémentaire D

La présence de plusieurs liaisons multiples entraîne l'utilisation d'un préfixe multiplicatif en ajoutant la lettre « a » au nom de base pour faciliter la prononciation. Il faut aussi choisir la chaîne carbonée la plus longue pour l'ensemble des liaisons multiples.

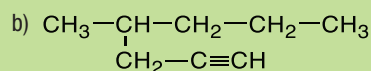
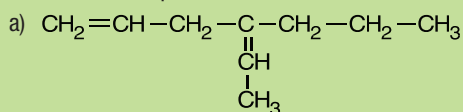
Exemple 8 :

- 4 carbones : but
- ajouter un a
- 2 liaisons doubles : diène
- Nom global : **buta-1,3-diène**



- 6 carbones : hex
- ajouter un a
- 2 liaisons triples : diyne
- Nom global : **hexa-1,4-diyne**

Nommer les composés suivants

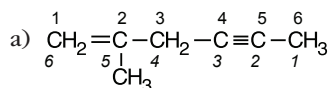


8

Règle complémentaire E

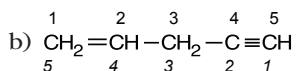
Lorsque des liaisons doubles et triples se retrouvent en même temps dans un composé (alcényne), appliquer les règles suivantes :

1. choisir la chaîne carbonée la plus longue contenant le maximum d'insaturations;
2. attribuer les indices les plus bas possible aux liaisons doubles et triples dans leur ensemble, même si cela peut parfois conduire à affecter à « yne » un indice inférieur à celui de « ène »;
3. s'il subsiste une possibilité de choix, la préférence pour les indices les plus bas est donnée aux doubles liaisons;
4. changer la terminaison « ène » pour « én » lorsqu'elle est suivie d'une voyelle.

Exemple 9 :

1. Choisir la chaîne la plus longue contenant les insaturations : 6 carbones
2. numérotter la chaîne en respectant les plus petits indices :
 - a. de gauche à droite : l'alcène est en 1 et l'alcyne est en 4 (bon choix)
 - b. de droite à gauche : l'alcène est en 5 et l'alcyne est en 2
- nom global : **2-méthylhex-1-én-4-yne**

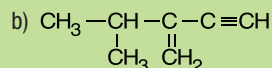
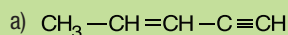
Exemple 9 (suite) :



- Choisir la chaîne la plus longue contenant les insaturations : 5 carbones
- numéroter la chaîne en respectant les plus petits indices :
 - de gauche à droite : l'alcène est en 1 et l'alcyne est en 4
 - de droite à gauche : l'alcène est en 4 et l'alcyne est en 1
- ici, il y a égalité des indices en a et b, il faut alors donner la préférence à l'alcène (choisir a)
 - nom global : **pent-1-én-4-yne**.

Nommer les deux alcénynes suivants :

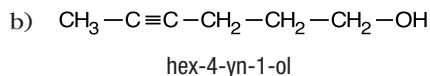
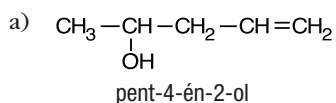
9



Règle complémentaire F

Si la fonction alcool se retrouve sur un alcène ou sur un alcyne, la priorité va à l'alcool au sens de la numérotation, mais le suffixe d'insaturation, ène ou yne, **précède** le suffixe de fonction dans le nom global.

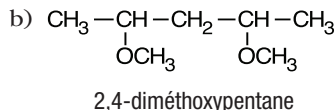
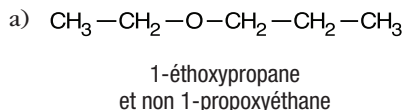
Exemple 10 :



Règle complémentaire G

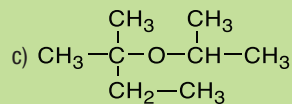
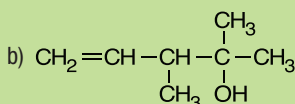
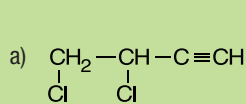
La présence d'un **éther** est indiquée par un **préfixe** au nom de base. Ce préfixe provient du groupe le plus petit et porte une terminaison « **oxy** » (méthyle devient méthoxy; éthyle devient éthoxy, etc.).

Exemple 11 :

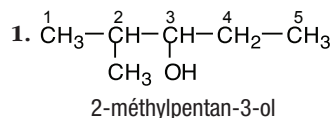


10

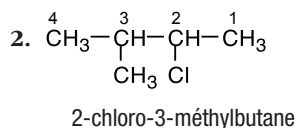
Nommer les trois composés suivants :



Attention ! À surveiller, l'étape **H** de la procédure à la page 56, exemples :



- fonction prioritaire au **centre** de la chaîne carbonnée;
- c'est le substituant qui détermine le sens de la numérotation.



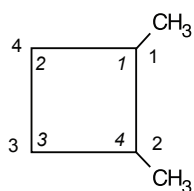
- aucune fonction prioritaire et les ensembles des indices de position des substituants sont identiques ;
- c'est l'**ordre alphabétique** des substituants qui détermine le sens de la numérotation.

Note : Dans le *Handbook of Chemistry and Physics*, en anglais, les indices de position qui qualifient la fonction sont placés devant le nom de base; exemples : **2-butene**, **3-pentanol**.

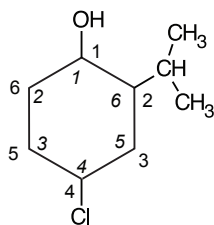
2.11 - Composés cycliques

Dans le cas des molécules comprenant un cycle, la même procédure de nomenclature s'applique en ajoutant le préfixe « cyclo » devant le nom de base. La chaîne carbonnée la plus longue est représentée par le cycle et la numérotation se fait dans le sens des aiguilles d'une montre ou le contraire selon les plus petits indices de position. Les quatre exemples suivants décrivent quelques applications de cette procédure.

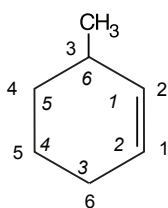
Exemple 1 :



- cycle de 4 carbones : cyclobutane
- Substituants : méthyles CH_3
- numéroté les carbones du cycle à partir d'un méthyle :
 - a. vers la droite : 1,2 (bon choix)
 - b. vers la gauche : 1,4
- nom global : **1,2-diméthylcyclobutane**

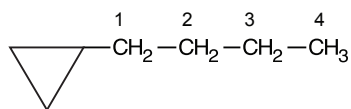
Exemple 2 :

- cycle de 6 carbones : cyclohexane
- substituants : OH, Cl et $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
- fonction prioritaire : alcool, donc : cyclohexanol
- le carbone porteur du OH est donc le numéro **1**
numéroter les autres carbones du cycle :
 - vers la droite : 2,4 (bon choix)
 - vers la gauche : 4,6
- nom global : **4-chloro-2-isopropylcyclohexan-1-ol**

Exemple 3 :

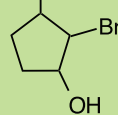
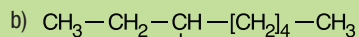
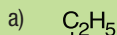
- Cycle insaturé
- cycle de 6 carbones avec liaison double : cyclohexène
- substituant : méthyle CH_3
- priorité : l'alcène, donc indice **1**
- numéroter les carbones du cycle :
 - vers le bas : méthyle en 6
 - vers le haut : méthyle en 3 (bon choix)
- nom global : **3-méthylcyclohex-1-ène**

Si une chaîne carbonée contient un nombre plus important de carbones qu'un cycle relié à cette chaîne, le cycle est considéré comme substituant de la chaîne.

Exemple 4 :

1-cyclopropylbutane et **non** butylcyclopropane

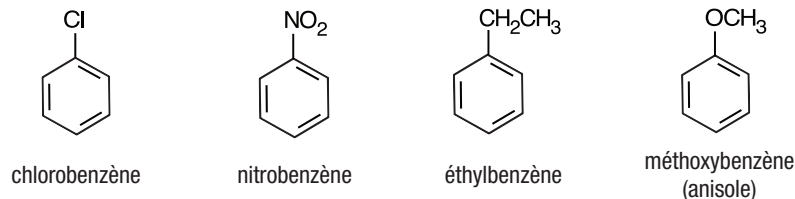
Nommer les trois composés suivants :



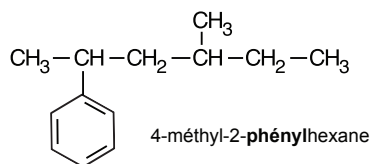
2.12 - Composés benzéniques

Présence d'un seul substituant

Le benzène, C_6H_6 , étant la substance de base de ce groupe, plusieurs composés sont tout simplement considérés et nommés comme du benzène substitué (un ou plusieurs hydrogènes ont été remplacés par des substituants, n'ayant aucune priorité, tels : R, X, NO_2 et OR); exemples :

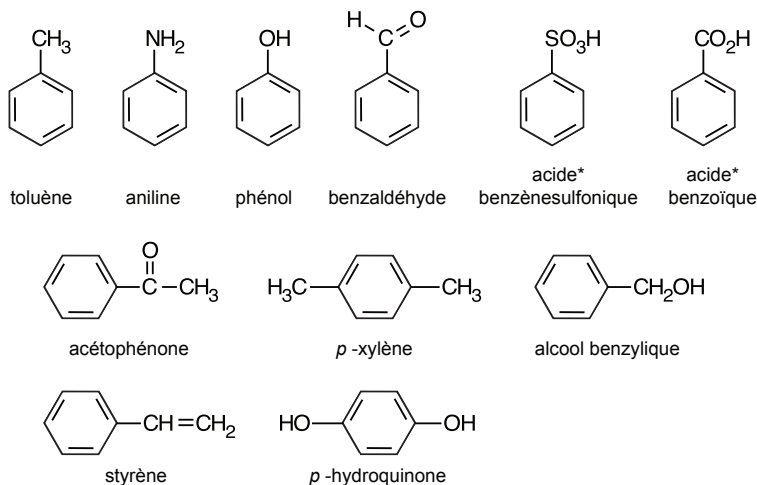


Dans d'autre cas, le cycle benzénique devient le substituant (il se nomme alors phényle). Pour cela, il doit être relié à une chaîne complexe contenant au moins six carbones comme dans l'hydrocarbure suivant :



La nomenclature des composés benzéniques prend souvent un aspect assez différent de ce que nous avons vu jusqu'ici; c'est le cas lorsqu'un nom particulier a été consacré par l'usage. Voici la liste de ces principaux noms (en ordre de priorité croissante pour les six premiers).

Zghrkqf '84 Noms de base de quelques composés benzéniques.



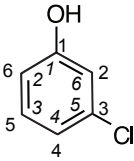
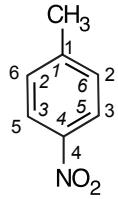
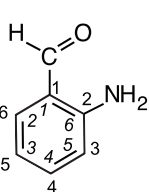
* Le nom global d'un acide carboxylique substitué débute par le mot « acide ». Exemple : acide 4-chlorobenzoïque et non 4-chloro acide benzoïque.

Présence de deux substituants

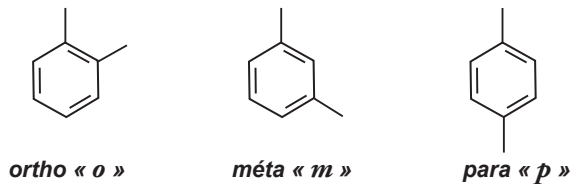
Avec **deux** substituants sur le cycle, la procédure est la suivante :

- Identifier les substituants.
- Déterminer la fonction prioritaire.
- Le point d'attachement de cette fonction au cycle prend automatiquement le numéro 1.
- Les autres carbones du cycle sont numérotés de façon à obtenir l'indice le plus bas pour l'autre substituant.

Cette procédure est illustrée par les trois exemples suivants :

- a) 
- substituants : OH et Cl
 - priorité : OH donc : phénol (sur le carbone 1)
 - numéroté les carbones du cycle :
 - a. vers la droite : le chlore est en 3 (bon choix)
 - b. vers la gauche : le chlore est en 5
 - nom global : **3-chlorophénol**
- b) 
- substituants : NO₂ et CH₃
 - priorité : aucune, mais le méthyle simplifie le nom (toluène)
 - numéroté les carbones du cycle : le nitro ne peut être qu'en position 4
 - nom global : **4-nitrotoluène**
- c) 
- substituants : $\text{H}-\text{C}=\text{O}$ et NH₂
 - priorité : aldéhyde, donc : benzaldéhyde
 - numéroté les carbones du cycle :
 - a. vers la droite : la fonction amine est en 2 (bon choix)
 - b. vers la gauche : la fonction amine est en 6
 - nom global : **2-aminobenzaldéhyde**

Cette nomenclature pour **deux** substituants peut être modifiée en remplaçant les indices numériques par les notations ortho (*o*), métha (*m*) et en para (*p*). Ces préfixes précisent la **position relative** des deux substituants.



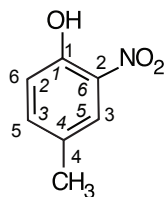
Les trois exemples a), b) et c) précédents pourraient donc s'écrire :

- a) ***m***-chlorophénol
- b) ***p***-nitrotoluène
- c) ***o***-aminobenzaldéhyde

Présence de plus de deux substituants

Les règles énoncées pour deux substituants s'appliquent, mais la notation *o*, *m*, *p* ne peut pas servir ici.

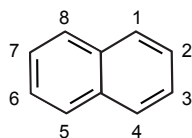
Il est toujours très important de numéroter les carbones du cycle pour obtenir la somme des indices de position la plus petite possible. Par exemple :



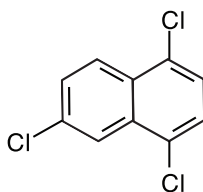
- substituants : OH, NO₂ et CH₃
- priorité : l'alcool, donc : phénol
- numéroter les carbones du cycle :
 - a. vers la droite : 2,4 (bon choix)
 - b. vers la gauche : 4,6
- nom global : **4-méthyl-2-nitrophénol**

Le cas du naphtalène

Sur le naphtalène, l'identification des carbones se fait comme suit :

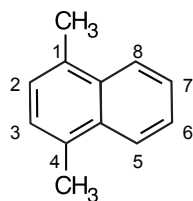


Exemple :

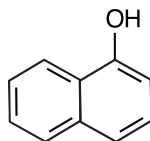


1,4,6-trichloronaphthalène

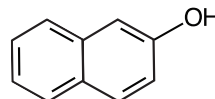
Note : • Il faut utiliser les indices de position les plus petits possible.
• Les carbones à la jonction des cycles ne sont pas numérotés.



1,4-diméthylnaphthalène
et non 5,8-diméthylnaphthalène



1-naphtol

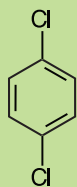


2-naphtol

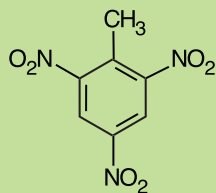
(Ces deux noms triviaux sont conservés.)

Nommer les composés suivants :

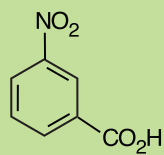
a)



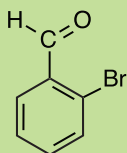
b)



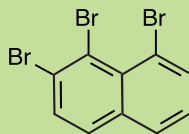
c)

**12**

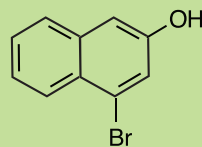
d)



e)



f)



EXERCICES 2

Représentation des molécules organiques

Formules chimiques planes

2.1 Formules empiriques et formules moléculaires

1. Écrire trois formules moléculaires pouvant correspondre à : $(\text{CH}_2\text{O})_n$.
2. Déduire la formule empirique d'un composé ne contenant que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, dont l'analyse élémentaire donne les résultats suivants : C : 40,0 %, H : 6,6 %.
3. La détermination de la masse molaire d'une substance inconnue (par la méthode d'abaissement de la température de congélation d'une solution de cette substance dans du camphre) conduit à une valeur $k \sim v \cdot x_s \cdot k_t \cdot z_{grk}$ de 173,5 g / mol. Déduire la formule moléculaire si l'analyse élémentaire suggère comme formule empirique : $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_n$.
4. Les formules suivantes sont-elles possibles ou impossibles? Justifier.

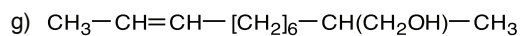
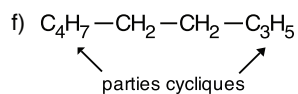
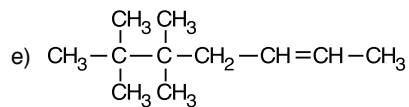
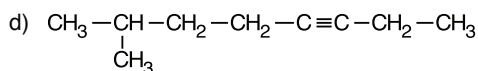
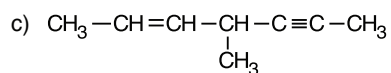
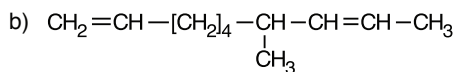
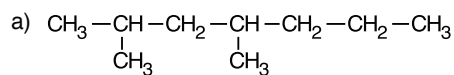
a) $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$	d) $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Cl}$
b) $\text{C}_{12}\text{H}_{14}$	e) $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{Br}$
c) $\text{C}_{20}\text{H}_{41}$	f) $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{Cl}$

2.2 Formules structurales

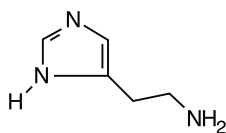
1. Nommer deux méthodes d'analyse qui permettent d'établir quels atomes sont liés entre eux à l'intérieur d'une molécule.
2. Que nous indique la formule développée d'une molécule comme $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$?
3. Écrire quatre formules développées correspondant à la formule moléculaire $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.
4. Écrire une formule développée pour chacune des molécules suivantes, sachant qu'elles ne contiennent que des liaisons simples σ et où tous les atomes de carbone sont hybridés sp^3 :

a) $\text{CH}_3 - [\text{CH}_2]_8 - \text{CH}_3$
b) $(\text{CH}_3)_2\text{CH} - [\text{CH}_2]_6 - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$

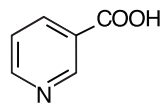
5. Représenter en écriture stylisée les molécules suivantes :



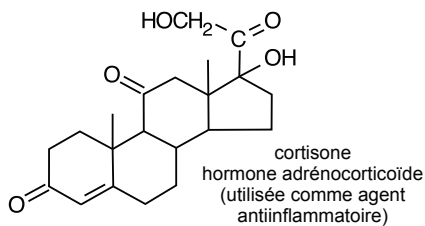
6. Indiquer tous les atomes H sur les molécules suivantes :



histamine
(substance responsable
de certaines réactions
allergiques)



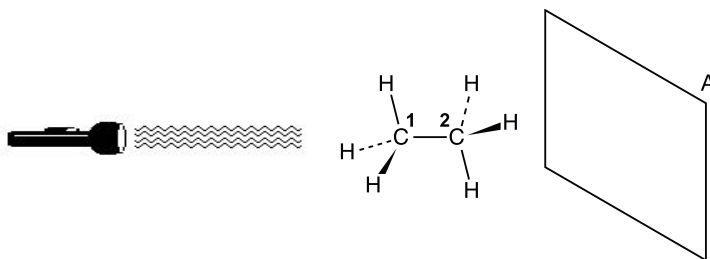
acide nicotinique
(dérivé de la nicotine)





cortisone
hormone adrénocorticoïde
(utilisée comme agent
anti-inflammatoire)

2.4 Représentations des molécules avec carbones sp^3

1. Qu'entend-on par conformation ou conformères?
2. Quelle propriété des liaisons σ est responsable de l'existence des conformères?
3. Une projection de Newman implique : a) quel type d'hybridation?
b) combien de C? c) quelle position relative des atomes C?
4. En pointant, par l'imagination, une lampe de poche en direction de C1-C2 de la molécule d'éthane, ci-dessous, essayer de représenter l'ombre projetée sur l'écran A. Y a-t-il une ressemblance avec le système de représentation de Newman?



5. Soit la molécule $\text{BrCH}_2\text{—CH}_2\text{Br}$. Représenter le conformère où les deux atomes de brome sont le plus éloignés l'un de l'autre.
6. a) Les différents conformères obtenus par rotation libre autour des axes C—C existent-ils réellement, i.e. sont-ils isolables?
b) Qu'arrive-t-il à ces rotations si on chauffe? (augmentation de l'énergie cinétique moyenne des molécules).
c) Qu'arrive-t-il si on abaisse la température à -92°C , par exemple? (diminution de l'énergie cinétique moyenne des molécules).
7. En examinant la figure 2.1, combien de kJ/mol sont nécessaires pour passer de la forme C à la forme D?
8. Est-ce que la quantité d'énergie nécessaire pour passer d'une forme décalée à une autre est élevée? Comparer cette énergie avec celle des liaisons de London; avec l'énergie de la liaison covalente C—C; avec celle des liaisons hydrogène de l'eau.
9. Qu'entend-on par encombrement stérique?
10. Pourquoi la forme décalée est-elle privilégiée à n'importe quelle température?
11. Pourquoi le butane, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$, a-t-il tendance à prendre la position en zigzag  plutôt que ?
12. À quoi correspond physiquement l'écriture en zigzag des molécules organiques constituées uniquement de liaisons C—C?

2.5 Les cycles avec carbones sp^3

- Quelle valeur d'angle observe-t-on expérimentalement entre deux liaisons consécutives sur :
a) le cycle à 3C? b) le cycle à 4C? c) le cycle à 5C? d) le cycle à 6C?
- Pourquoi le cyclopropane et le cyclobutane réagissent-ils en présence d'hydrogène moléculaire? (hydrogénation catalytique)

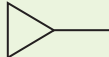
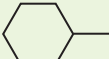
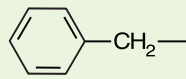

Cyclopropane	+ H ₂	————>	CH ₃ —CH ₂ —CH ₃
Cyclobutane	+ H ₂	————>	CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃
- Pourquoi est-il beaucoup plus difficile de faire l'hydrogénation du cycle à cinq carbones?
- Le cyclohexane n'est pas plan. S'il était plan, quelle serait la valeur de l'angle entre deux liaisons C—C consécutives?
- Comment explique-t-on que les angles internes du cyclohexane sont, en réalité, de 109° 28'?
- L'écriture stylisée en zigzag s'applique bien au cyclohexane pour représenter les formes chaise et bateau. Dessiner une forme chaise du cyclohexane et montrer tous les atomes d'hydrogène : a) en positions axiales (une couleur); b) en positions équatoriales (une autre couleur).
- Illustrer la répulsion qui existe dans la forme bateau entre deux hydrogènes axiaux portés par C1 et C4.
- Quelle propriété des liaisons σ , C—C, du cyclohexane explique le passage rapide entre les formes chaise et bateau?
- a) Représenter les deux formes chaise et bateau, en équilibre entre elles, du bromocyclohexane.
b) Quelle forme chaise sera la plus stable et expliquer pourquoi?

Regroupements d'atomes

2.6 Groupes et fonctions

- Quelle propriété des atomes est responsable de la différence de réactivité entre les différents regroupements d'atomes appelés groupes et fonctions?
- Pourquoi, de façon générale, les groupes méthyle, éthyle, isopropyle, etc., ne servent pas à représenter la partie réactive d'une molécule?

3. Compléter le tableau suivant : (écrire la structure, le nom ou le symbole, selon le cas).

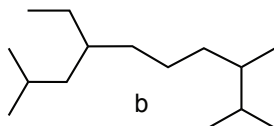
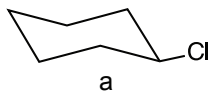
Groupe	Nom	Symbole
	méthyle	
		Et
		_____
		_____
	butyle secondaire	
		_____
	vinyle	_____
	propyle	
		
	butyle tertiaire	
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$		_____
$\text{CH}_3-\text{[CH}_2\text{]}_4-\text{CH}_2-$		_____

4. Représenter : un alkyle, un aryle, un carbonyle et un acyle.

5. Compléter le tableau ci-dessous (écrire la structure ou le nom des fonctions).

Fonction	Nom
—COOH	
	aldéhyde
—OH	
	amine
	ester
	nitrile
—OR	
	halogénure
	anhydride
	alcène
$\text{—C}\equiv\text{C—}$	

6. Un composé peut-il porter plus d'une fonction? Si oui, donner un exemple.
 7. Identifier les C 1°, 2°, 3° et 4° sur les molécules suivantes.



2.7 Séries homologues

- Définir « série homologue ».
- Donner un exemple de série homologue
 - impliquant un groupe cyclopentyle et une fonction acide carboxylique;
 - impliquant un groupe isopropyle et une fonction amine.
- Trouver les homologues parmi les composés suivants?

a) $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	b) $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{OH}$
c) $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	d) $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{Cl}$
e) $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	f) $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$
g) $(\text{CH}_3)_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	

2.8 Classification générale des substances organiques

- Donner deux exemples de molécules pouvant être classées dans chacune des séries :
 - cyclique;
 - aromatique;
 - acyclique.
- Donner un exemple d'un composé :
 - cyclique insaturé substitué
 - aromatique disubstitué.

Nomenclature

2.9 Principes généraux

- Le nom « acide acétique » est-il systématique au sens des règles de l'UICPA? Sinon, quel devrait être son nom selon ces règles?
- Énoncer de façon succincte les trois règles de base à considérer lorsque l'on doit donner un nom à une molécule organique.
- Comment identifie-t-on la classe de composés à laquelle appartient la molécule dont on cherche le nom?

- Qu'entend-on par « ramification »? « substituant »?
- Où place-t-on les substituants par rapport au nom de base?
- Comment indique-t-on la position du point d'attache d'une fonction sur la chaîne principale?

2.10 Composés acycliques

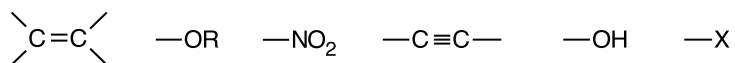
- Compléter le tableau suivant :

Classe fonctionnelle	Terminaison	Exemple
	ène	
	_____	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$
	_____	$\text{C}_2\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_2\text{H}_5$
amide	_____	
	yne	
alcène		
	ane	
		$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
	ol	
		$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$
acide carboxylique	_____	
		$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$
	_____	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array}$
aldéhyde		
	one	

- Classer les fonctions suivantes en ordre de priorité (au sens de la nomenclature) :

• éther • alcool • alcyne • alcane • halogénure • alcène • nitro

- Classer les fonctions et insaturations suivantes en ordre de priorité :



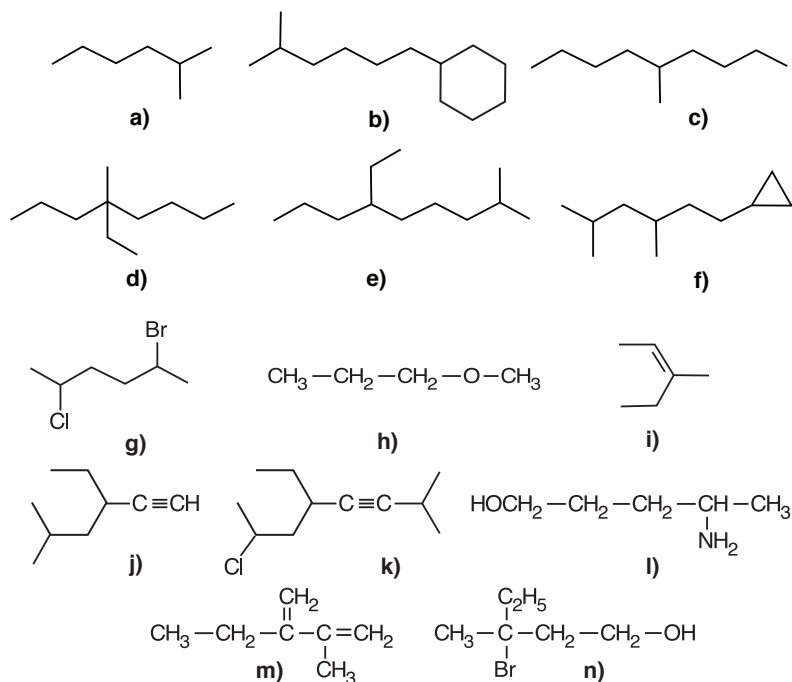
4. Certaines fonctions sont nommées surtout comme préfixes. Compléter ce tableau :

Nom	Structure	Préfixe
halogénure		
	$-\text{NO}_2$	
		hydroxy (occasionnelement)
	$-\text{OR}$	
amine		

5. Nommer les molécules suivantes selon les règles de l'UICPA :

- a) CH_2Cl_2 d) CHClBrF g) $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CCl}_3$ i) $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$
 b) CH_3F e) $\text{HOCH}_2-\text{CH}_2\text{NH}_2$ h) $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{Cl} \end{array}$
 c) CHBr_3 f) $\text{HOCH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$

6. Nommer les molécules ci-dessous selon les règles de l'UICPA

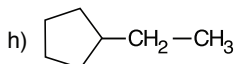
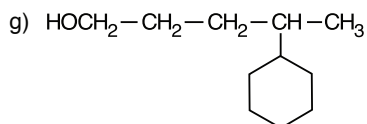
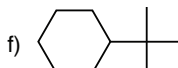
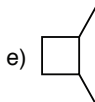
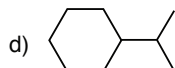
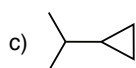
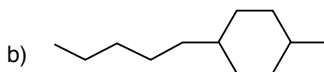
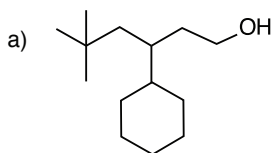


7. Dédurre la structure correspondant à chacun des noms des molécules suivantes et les représenter de deux façons : formules semi-développées et formules stylisées.

- | | |
|----------------------------|---------------------------------------|
| a) Éthane | h) 5-éthyl-3,3-diméthylheptane |
| b) propane | i) 2,2,3-triméthylbutane |
| c) butane | j) 3-méthylhexane |
| d) pentane | k) 4-isopropyl-2,6-diméthylheptane |
| e) hexane | l) 4-éthyl-4-méthylheptane |
| f) 2-méthylpentane | m) 4- <i>z</i> -butyl-4-méthylheptane |
| g) 3-chloro-4-méthylhexane | n) hexa-1,3-diène-5-yne. |

2.11 Composés cycliques

1. Nommer les molécules suivantes :



2. Dédurre la structure en écriture stylisée correspondant au nom de chacune des molécules suivantes :

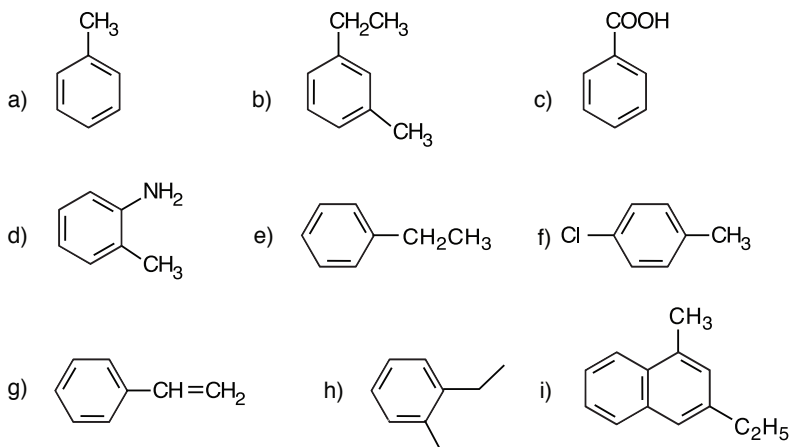
- | | |
|--------------------------------------|--------------------------------|
| a) 1,3-diméthylcyclohexane | f) 1-cyclohexyl-2-méthylbutane |
| b) cyclobutène | g) 3-méthylcyclohex-1-ène |
| c) 2,3-dibromocyclopenta-1,3-diène | h) cyclohexanol |
| d) 3-cyclohexylpentane | i) bromocyclopentane |
| e) 1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane | |

2.12 Composés benzéniques

- Quelle molécule est considérée comme la molécule de base pour la classe des hydrocarbures aromatiques?
- Représenter la structure des molécules suivantes en écriture stylisée :

a) phénol	d) alcool benzylique	g) aniline
b) toluène	e) benzaldéhyde	h) acétophénone
c) styrène	f) acide benzoïque	i) <i>v</i> -xylène
- Quel nom prend le cycle benzénique lorsqu'il devient substituant?
 - Dans quelle situation cela se produit-il?
- Nommer les trois préfixes servant à remplacer les indices numériques (dans le cas où deux substituants sont présents sur le cycle benzénique) pour indiquer la position relative des substituants. Illustrer par un exemple.

- Nommer les molécules suivantes :



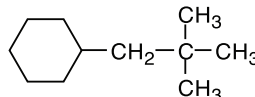
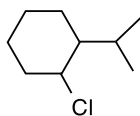
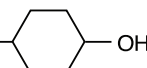
- Déduire les structures correspondant aux noms suivants :

a) <i>u</i> -dichlorobenzène	i) <i>u</i> "-bromochlorobenzène
b) 1,2,4-triméthylbenzène	j) <i>s</i> -nitrotoluène
c) <i>v</i> -chlorostyrène	k) 2-phénylpentane
d) <i>s</i> -chlorophénol	l) acide benzènesulfonique
e) biphényle	m) <i>v</i> -xylène
f) isopropylbenzène	n) 1,2-diphénylbenzène
g) acide benzoïque	o) acide <i>v</i> -bromobenzoïque
h) 2-chloro-4-éthyl-3,5-dinitrotoluène	p) 1,2,5-trinitronaphtalène


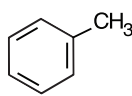
8. Donner la formule semi-développée des substances suivantes :

- | | |
|----------------------------|--|
| a) 2-méthylpentane | e) 2,2-diméthylbutane |
| b) 1,2-diméthylcyclohexane | f) 2,2,3-triméthylpentane |
| c) cyclohexane | g) acétylène |
| d) isohexane | h) 3,4-diéthyl-5-isopropyl-2,3,5,6-tétraméthyloctane |

9. Nommer les composés suivants :

- | | |
|--|---|
| a) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ | h) $\text{CH}_3-\underset{\text{NO}_2}{\text{CH}}-\underset{\text{Br}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ |
| b) $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{CH}=\text{CH}_2}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ | i) $\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}_2}$ |
| c) $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ | j)  |
| d) $\text{CH}_3-\underset{\text{C}_4\text{H}_9}{\overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ | k)  |
| e) $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ | l) $\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{Br}}{\text{CH}_2}$ |
| f) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-[\text{CH}_2]_5-\text{CH}_3$ | m) CH_3-CCl_3 |
| g) $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{C}_4\text{H}_9}{\text{C}}}-\underset{\text{CH}_2-\text{CH}_3}{\text{CH}}$ | n) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2}{\text{C}}=\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ |
| | o)  |

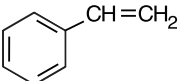
10. Indiquer à quelle classe fonctionnelle de composés appartiennent les substances suivantes :

- | | |
|--|--|
| a) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$ | g) $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ |
| b) CHCl_3 | h)  |
| c) $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{COOH}$ | i)  |
| d) $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ | j) $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$ |
| e) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ | |
| f) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ | |

11. Donner la formule semi-développée des fonctions suivantes :

- | | |
|---------------------|----------------------------|
| a) ester | e) alcène |
| b) alcool | f) hydrocarbure benzénique |
| c) amide | g) chlorure d'acide |
| d) bromure d'alkyle | |

12. Indiquer le type de liaison et le genre d'hybridation employés pour chaque atome de carbone des molécules suivantes :

- | | |
|---|--|
| a) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ | e) benzène |
| b) $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ | f) cyclohexane |
| c) $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{O} \end{array}$ | g) cyclohexène |
| d) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_3$ | h) styrène  |

13. Indiquer, par des dessins, les formes des molécules suivantes :

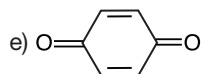
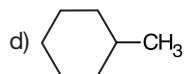
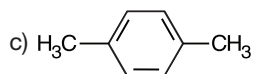
- | | |
|-------------|--|
| a) méthanol | d) acétone |
| b) propène | e) buta-1,3-diène |
| c) propyne | f) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ |

14. Parmi les composés suivants, indiquer :

- a) ceux qui ont toutes leurs liaisons dans un même plan;
 b) ceux qui **vkf | kt z** avoir tous les carbones dans le même plan.

a) penta-1,3-diène

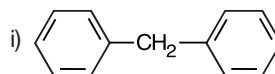
b) cyclopropanol



f) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$

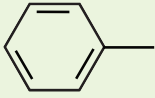
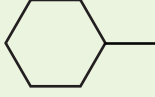
g) $\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$

h) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cyclopropane}-\text{CH}_3$



j) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$

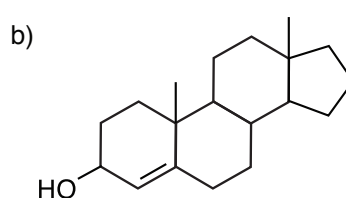
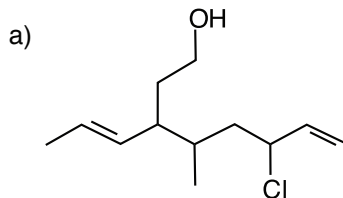
15. Compléter le tableau suivant :

Nom du groupe	Formule du groupe
	$-\text{CH}_3$
benzyle	
	
butyle secondaire	
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
isopropyle	
	
cyclopropyle	
	CH_3-CH_2-

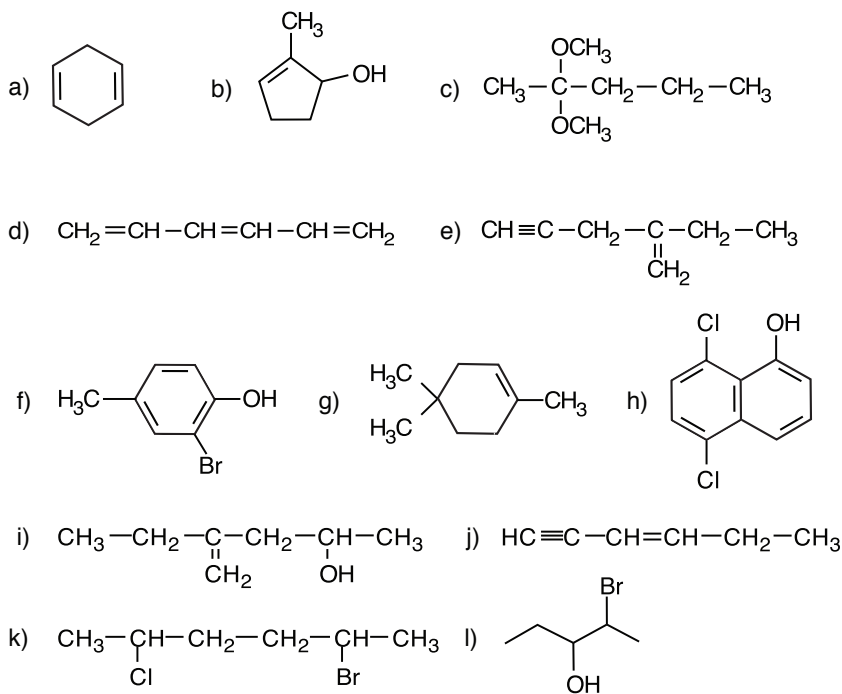
16. Compléter le tableau suivant :

Nom de la fonction	Formule d'une fonction
	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$
cétone	
	CH_3OCH_3
halogénure (chlorure)	
	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2$
alcool	
	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$
nitrile	
	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$
acide carboxylique	
	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$
alcyne	
	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$
ester	

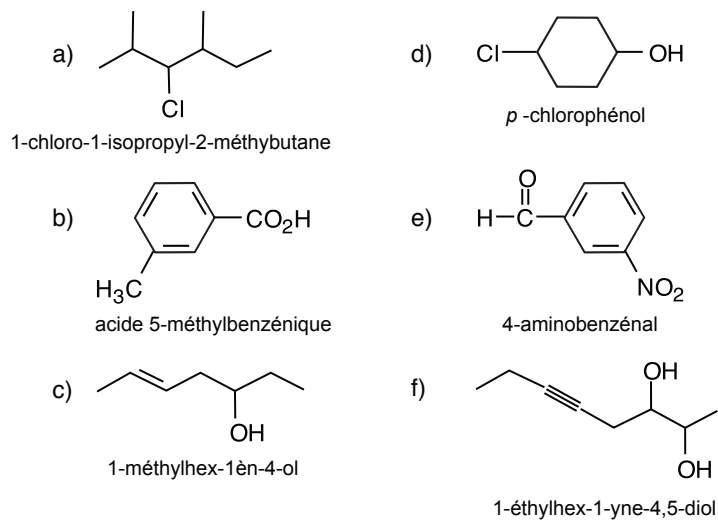
17. Écrire la formule moléculaire des composés suivants :



18. Nommer les composés suivants :



19. Nommer les composés suivants :



L'ISOMÉRIE

PRÉAMBULE

Une fois la « langue organique » apprise et assimilée, il importe d'être mis aussitôt en contact avec les particularités structurales des molécules organiques. L'importance de la compréhension de l'isomérisation et de certaines propriétés géométriques et tridimensionnelles de certaines molécules prendra toute son ampleur, par la suite, lors de la transformation de nombreux composés organiques (chapitres 5, 6, 7, 8) et de l'étude des composés biologiquement actifs tels les glucides (chapitre 12) et les aminoacides (chapitre 14).

SOMMAIRE

- 3.1 Présentation
- 3.2 Isomérisation de structure
- 3.3 Stéréoisomérisation
 - 3.3.1 Convention R/S
 - 3.3.2 Propriétés des énantiomères
 - 3.3.3 Mélange racémique
 - 3.3.4 Cas des molécules à deux carbones asymétriques
 - 3.3.5 Projections de Fischer
- **Isomérisation géométrique**
- **Exercices**

MOTS/CONCEPTS CLÉS

- isomères
- isomérisation de structure (isomérisation plane)
- isomérisation structurale de position
- isomérisation structurale de constitution
- stéréoisomérisation optique
- stéréoisomérisation géométrique
- conformères
- stéréoisomères
- carbone asymétrique
- configuration
- chiralité (chiral)
- isomères optiques
- images de miroir (non superposables)
- énantiomères (énantiomorphes, antipodes optiques, isomères optiques)
- pouvoir rotatoire
- lévogyre (l ou -)
- dextrogyre (d ou +)
- lumière polarisée plane
- polarimètre
- mélange racémique
- optiquement inactif
- projections de Newman
- diastéréoisomères
- isomérisation géométrique
- érythro, thréo, méso
- plan de symétrie
- projections de Fischer
- système rigide (liaison double, cycle)
- notation *cis/trans* et *E/Z*
- convention R/S

ÉLÉMENT DE COMPÉTENCE

- Distinguer les différents types d'isomérisation.

HABILETÉS

Vous devez être capable de :

- distinguer les différents types d'isomérisation;
- localiser les carbones asymétriques sur n'importe quelle molécule organique;
- savoir reconnaître une molécule chirale;
- représenter en perspective deux énantiomères;
- utiliser correctement les notations pour lévogyre, dextrogyre, mélange racémique;
- employer correctement la convention R/S;
- représenter en projection de Newman les stéréoisomères à deux carbones asymétriques;
- déterminer le nombre de stéréoisomères à partir du nombre de carbones asymétriques;
- établir les relations d'énantiomérisation et de diastéréoisomérisation, dans le cas où on a quatre stéréoisomères;
- pouvoir repérer un plan de symétrie chez certaines molécules à deux carbones asymétriques;
- dessiner la projection de Newman de toute liaison carbone-carbone d'une molécule représentée en perspective;
- déduire, à partir d'une série de molécules à deux carbones asymétriques présentées en projections de Newman, si elles sont méso, érythro, thréo, énantiomères, diastéréoisomères, conformères (identiques);
- représenter en projection de Fischer des stéréoisomères à deux carbones asymétriques;
- représenter adéquatement tous les stéréoisomères porteurs d'une liaison double ou d'un cycle avec un ou deux carbones asymétriques;
- employer correctement la terminologie *cis/trans* et le symbolisme *E/Z* dans le cas des cycles et des alcènes substitués;
- définir et expliquer les mots / concepts clés.

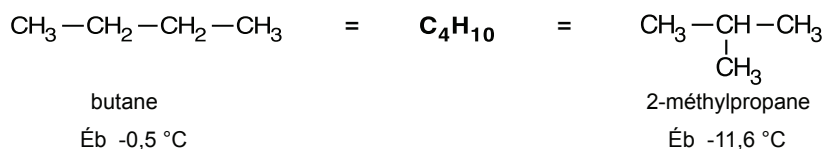
3.1 - Présentation

Définition

Des composés chimiques sont dits **isomères** s'ils ont la même composition chimique et la même formule moléculaire. Ils se distinguent par leur structure respective, c'est-à-dire l'arrangement (enchaînement) de leurs atomes les uns par rapport aux autres, et par leurs propriétés physiques et chimiques.

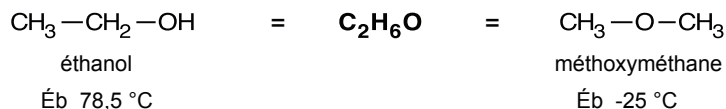
Exemple 1

Le butane et le 2-méthylpropane (deux alcanes) :



Exemple 2

L'éthanol (un alcool) et le méthoxyméthane (un éther) :



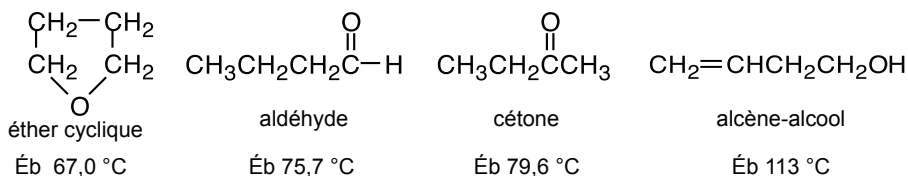
Cette définition demeure toutefois très générale. Elle doit être précisée puisqu'il existe plusieurs types d'isomérisation :

- a) **Isomérisation de structure (isomérisation plane)** : elle ne concerne que l'enchaînement des atomes;
- b) **Stéréoisomérisation** : elle implique la géométrie et l'organisation spatiale des atomes; elle se subdivise en deux types :

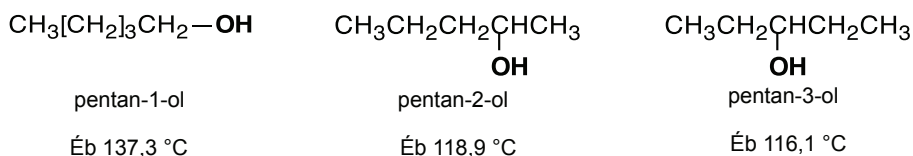
- stéréoisomérisation
 - optique
 - géométrique

3.2 - Isomérisation de structure (Isomérisation plane)

Ce type d'isomérisation est le plus général qui puisse exister. La seule condition pour que deux substances soient dites « isomères de structure » est d'avoir la même formule moléculaire. D'une part, il peut s'agir de substances qui n'ont pas la même fonction; dans ce cas, les propriétés physiques et chimiques pourront être très différentes. D'autre part, les composés peuvent appartenir à la même classe chimique (même fonction); dans ce cas, leurs propriétés chimiques seront semblables et ils différeront par leurs propriétés physiques.

Exemple 1 C₄H₈O

Ces substances n'ont pas la même fonction : ce sont des isomères de **constitution**.

Exemple 2 C₅H₁₂O

Il s'agit de trois **alcools**.

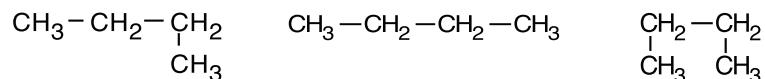
Les alcools de l'exemple 2 sont des isomères dits de **position**. Il y a donc deux conditions pour avoir des isomères de position :

1. Même formule moléculaire
2. Même fonction

Les composés de l'exemple 1 de la section 3.1 sont aussi des isomères de position (ce sont deux alcanes).

ATTENTION!

Les trois structures suivantes représentent toutes un seul et même composé, le butane; elles sont conformères* et non isomères.



Des isomères de position n'ont pas le même nom. Par exemple : le propan-1-ol et le propan-2-ol.

1

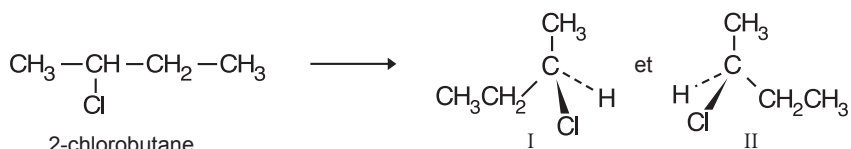
- a) Donner la formule semi-développée et le nom de tous les isomères de constitution de C₄H₈.
- b) Parmi ces isomères, lesquels sont des isomères de position?

* Obtenus par rotation autour des axes des liaisons simples.

3.3 - Stéréoisomérisme

Des substances dites **stéréoisomères** diffèrent par l'**orientation** dans l'espace des différentes parties qui les constituent.

Ce type d'isomérisme est un peu moins évident que l'isomérisme de structure, puisqu'il faut faire appel ici à la représentation la plus exacte possible des molécules en tenant compte de la **géométrie** et de la **position relative** de tous les substituants. Le 2-chlorobutane par exemple, possède deux stéréoisomères :

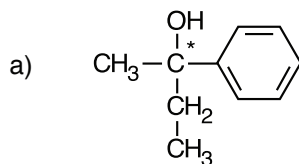


Structures en perspective des stéréoisomères du 2-chlorobutane.

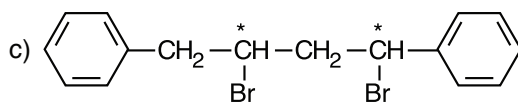
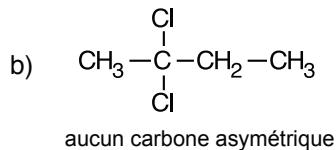
Pour bien comprendre ce qui différencie les structures I et II, il faut introduire ici quelques notions supplémentaires :

- carbone asymétrique
- configuration
- isomérisme optique
- chiralité

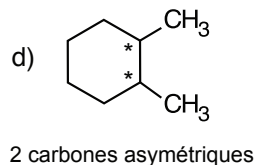
Un carbone est appelé **asymétrique** s'il est hybridé sp^3 et si ses **quatre** substituants sont différents. Voici quelques exemples avec ou sans carbones asymétriques :



1 carbone asymétrique



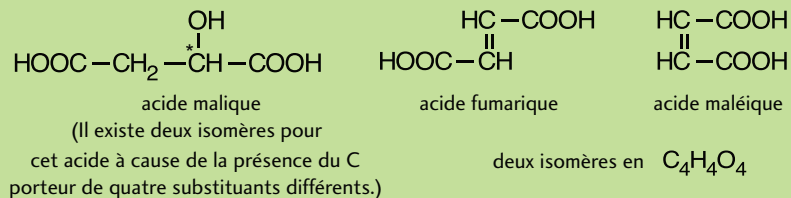
2 carbones asymétriques



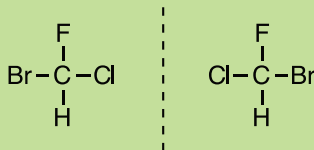


L'origine de la notion de carbone tétraédrique

L'idée d'un carbone tétraédrique a été introduite par Van't Hoff en 1874. Il s'en est servi pour expliquer l'isomérisie optique des acides tartriques, de l'acide malique, de certains sucres et du camphre. Il l'a utilisé également pour élucider le mystère entourant les acides fumarique et maléique.

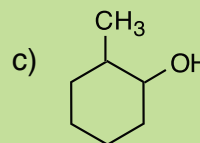
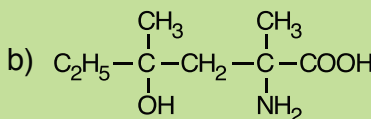
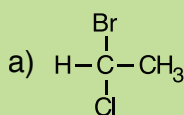


Le hollandais Van't Hoff et le français Le Bel ont tous deux, le premier en septembre, le second en novembre de la même année, mis en évidence le fait que chacun des composés optiquement actifs connus alors portait au moins un atome de carbone lié à quatre groupes différents. Ils ont démontré que, si l'on assimile un atome de carbone à un tétraèdre régulier et si l'on situe chacun des quatre groupes à un sommet du tétraèdre, il existe deux arrangements possibles, c'est-à-dire deux molécules qui sont des images de miroir l'une de l'autre, non superposables, donc différentes. Ce que ne rend pas du tout l'écriture.

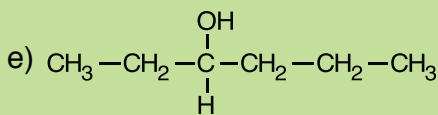
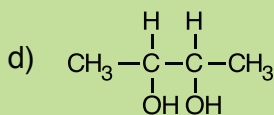


En effet, la structure plane de gauche est parfaitement superposable à son image, si on la tourne de 180° hors du plan. Donc, une telle représentation ne peut rendre compte de l'existence réelle des deux énantiomères, d'où la nécessité d'un carbone tétraédrique et non plan.

Localiser les carbones asymétriques sur les structures suivantes :

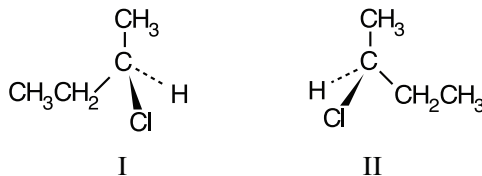


2



* Identifie le carbone asymétrique.

Les substituants peuvent occuper **différentes positions** autour d'un carbone asymétrique.



L'ordre des substituants a changé (H et Cl sont inversés).

La disposition ordonnée des substituants autour d'un carbone est appelée **configuration**. On dit alors que I n'a pas la même **configuration** (ordre de disposition) que II.

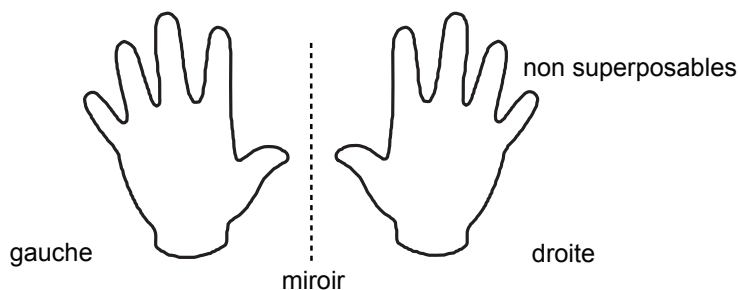
Noter que le déplacement de deux substituants suffit pour passer d'une configuration à une autre.

ATTENTION!

En outre, on constate : a) que chacune de ces deux représentations est l'image de l'autre dans un miroir; b) qu'elles ne sont pas superposables; c) que déplacer trois substituants ou faire deux changements consécutifs, ne change rien. Vérifier cela à l'aide de modèles moléculaires*.

Nous pouvons donc conclure que, pour une molécule ne possédant qu'un seul carbone asymétrique, il n'y a que deux façons de la représenter en trois dimensions. Ces deux représentations sont dites **isomères optiques**. Elles sont des **images de miroir non superposables**. Les structures I et II ci-haut en sont de bons exemples.

Il s'agit là réellement de deux substances différentes au même titre qu'une main gauche et une main droite.



Ceci nous amène à définir un nouveau terme : **chiral**.

Une molécule est dite **chirale** si son image dans un miroir ne lui est pas superposable. Cette molécule est donc **asymétrique** comme dans les cas suivants :

- structures I et II (voir plus haut),
- main gauche - main droite,
- soulier gauche - soulier droit.

Parmi les objets suivants, lesquels sont asymétriques?

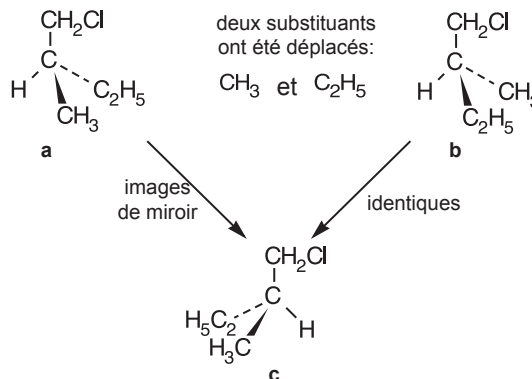
- a) un stylo b) une automobile b) une chemise d) une échelle

3

* Suggestion : se fabriquer de petits modèles moléculaires au moyen de gommes à effacer taillées sous forme de tétraèdres dans lesquels on insère des punaises.

Voici un autre exemple, le 1-chloro-2-méthylbutane : $\text{Cl}-\text{CH}_2-\overset{*}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

Le carbone 2 est asymétrique. Cette substance possède donc deux stéréoisomères : **a** et **b**.



Les molécules **b** et **c** sont identiques et sont des images de miroir de **a**.

Autres notations

En raison d'interactions particulières avec la lumière polarisée plane (section 3.3.2), les stéréoisomères, qui sont des images dans un miroir, sont aussi appelés : **énantiomères** (terme le plus utilisé), énantiomorphes, antipodes optiques ou isomères optiques. Tous ces termes sont synonymes.

REMARQUE IMPORTANTE :

Pour que l'isomérisme optique existe, il faut la présence d'au moins un carbone asymétrique. Il existe cependant quelques exceptions; elles ne sont toutefois pas abordées dans ce cours.

Représenter les énantiomères des substances suivantes :

4

a) le *ykil* ¹⁴C-butylbenzène

b) l'alanine $\text{CH}_3-\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}-\text{CO}_2\text{H}$, un aminoacide.

Saviez-vous que :

Le Symposium international sur la séparation des molécules chirales a lieu tous les ans. On y présente fréquemment un sujet d'actualité important comme l'asymétrie chez les molécules de certains médicaments (cas du médicament Talidomide). Notre métabolisme fonctionne principalement au moyen de molécules asymétriques (glucose, aminoacides, etc.). Dans le domaine de recherche de nouvelles réactions, celles qui introduisent la chiralité sur une molécule sont parmi les plus emballantes aux dires des chercheurs dans ce domaine!



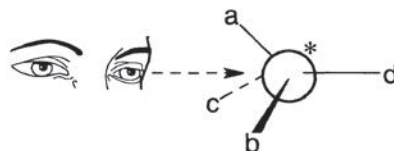
3.3.1 Convention R/S

Les molécules, si petites soient-elles, sont des objets réels. Leurs modèles qu'on utilise à l'échelle macroscopique sont la meilleure façon actuelle de représenter la réalité. Ils sont particulièrement utiles pour déterminer la disposition spatiale réelle des substituants autour d'un carbone asymétrique. Il est alors plus facile de constater que cette disposition est différente pour chaque énantiomère. Mais qu'en est-il à propos de la nomenclature, de la façon de nommer de manière univoque chacun des énantiomères?

L'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée se sert d'un système de notation¹, appelé convention R/S, qui permet de spécifier la configuration absolue (réelle) dans le nom du composé.

a) Principe de la méthode

1. Étiqueter **a**, **b**, **c**, **d** les quatre substituants d'un carbone asymétrique et leur accorder une priorité² $a > b > c > d$, où le symbole « > » signifie « précède » ou « a priorité sur ».
2. Visualiser le modèle de la molécule dans l'espace de façon à pouvoir regarder le long de la liaison (à partir du C*) en direction du substituant d (celui de priorité la plus basse).



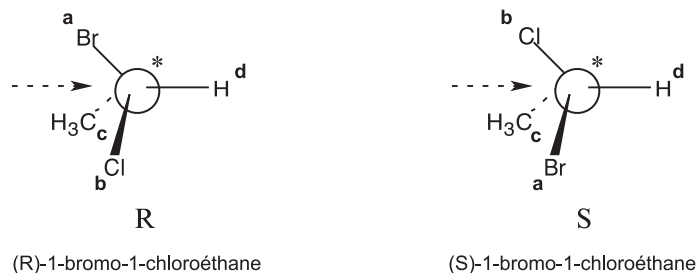
Les liaisons $a-C^*$, $b-C^*$ et $c-C^*$ apparaissent alors comme les 3 rayons d'un **volant imaginaire** reliant **a**, **b** et **c**. Si la séquence $a \rightarrow b \rightarrow c$ est vers la droite, la configuration absolue autour du C* est désignée **R** (du latin, *rectus*, à droite). Si la séquence $a \rightarrow b \rightarrow c$ est vers la gauche, la configuration absolue autour du C* est désignée **S** (du latin, *sinister*, à gauche).



b) Établissement des priorités a, b, c, d

Il suffit d'appliquer les règles suivantes en séquence.

Règle 1. On attribue la lettre **a** à l'atome dont le **numéro atomique** est le plus élevé et ainsi de suite. (Dans le cas où se présentent deux isotopes, la priorité est attribuée selon le nombre de masse.)

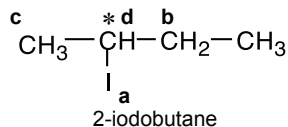


1. Aussi appelé système Cahn-Ingold-Prelog. Système de notation proposé en 1966 par R. S. Cahn (Société chimique de Londres), Sir Christopher Ingold (*University College*, Londres) et V. Prélog (*Eidgenössische Technische*, Zurich)

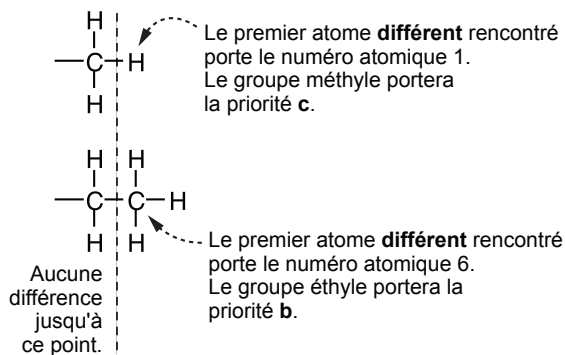
2. La priorité est établie en utilisant le numéro atomique d'un élément selon les règles 1 à 4 dans le texte.



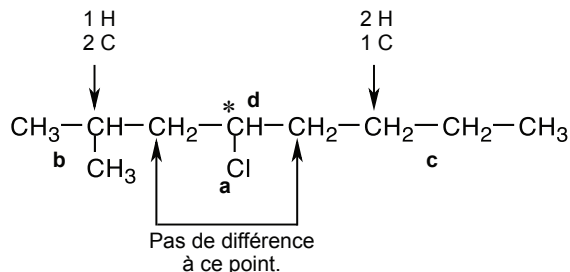
Règle 2. Lorsque deux des atomes reliés au C* sont identiques, parcourir chacune des deux chaînes d'atomes (atome après atome) jusqu'aux prochains atomes différents. Attribuer alors les priorités selon la règle 1.



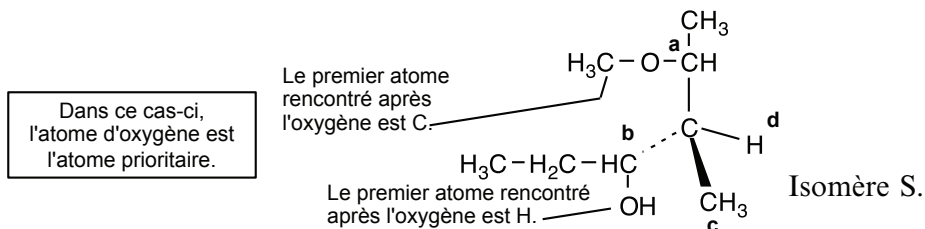
Dans l'exemple ci-dessus, il est facile d'attribuer les lettres **a** et **d**. L'attribution des deux autres lettres s'effectue de la façon suivante :



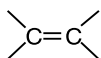
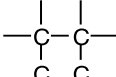
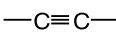
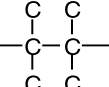
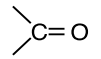
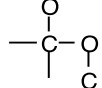
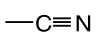
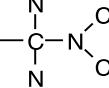
Voici un autre exemple, le 4-chloro-2-méthyl-octane, auquel on applique la même règle :



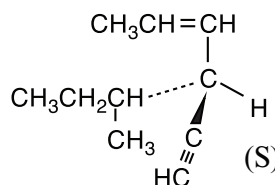
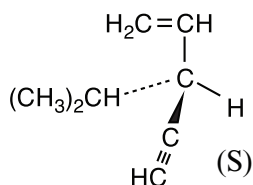
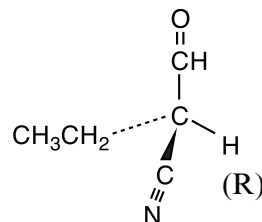
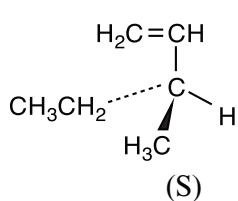
Sous-règle 2.1. Pour décider quel branchement suivre, il suffit de se diriger vers l'atome prioritaire (selon le numéro atomique) et d'appliquer les règles précédentes. Par exemple :



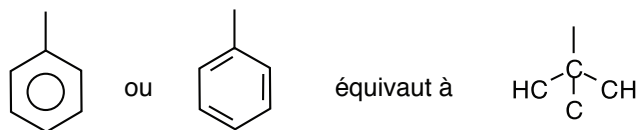
Règle 3. Cas des liaisons doubles et triplés. Considérer que les deux atomes de la liaison sont doublés ou triplés.

	équivalent à			équivalent à	
	équivalent à			équivalent à	

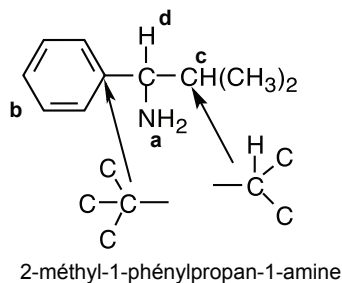
Voici quelques exemples d'application de cette règle.



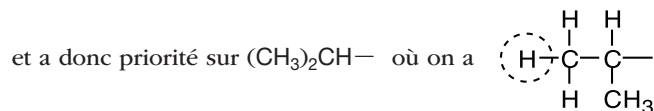
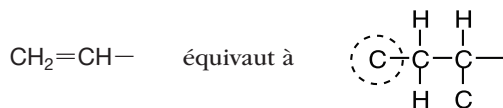
Règle 4. Cas des groupes phényle et vinyle. L'atome de carbone qui relie le groupe phényle au reste de la molécule est considéré comme étant rattaché à trois carbones.



Exemple, le 2-méthyl-1-phénylpropan-1-amine où le groupe phényle a priorité sur le groupe iso-propyle :



Quant au groupe vinyloxy, $\text{CH}_2=\text{CH}-$, il a aussi priorité sur le groupe isopropyle, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$.

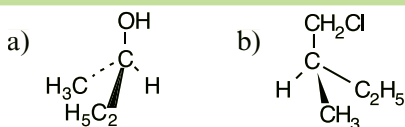


c) Relation entre la convention R/S et le pouvoir rotatoire *

Il n'y a pas de lien entre le signe du pouvoir rotatoire d'un énantiomère et sa configuration absolue R ou S. L'énantiomère S peut avoir un pouvoir rotatoire positif ou négatif. Il en est de même pour l'énantiomère R. Par exemple, le (S)-(+)-2-chlorobutane et son énantiomère, le (R)-(-)-2-chlorobutane.

Le nom du mélange racémique **, par exemple, des 2-chlorobutanes s'écrit (RS)-2-chlorobutane.

1. Nommer les molécules suivantes en spécifiant leur configuration absolue selon la convention R/S.



5

2. Représenter en perspective les stéréoisomères suivants :

- le (R)-2-chlorobutane
- le (S)-2-chloropentan-2-ol

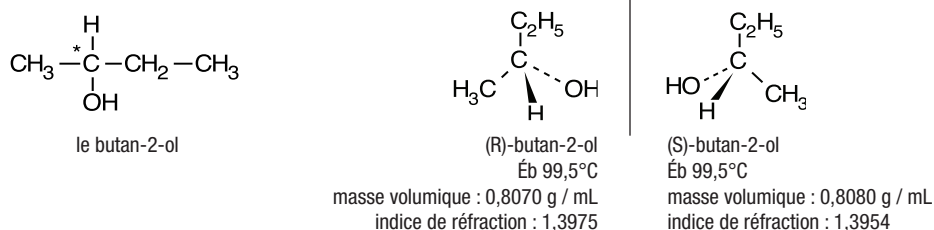
* Section 3.3.2 ci-après.

** Section 3.3.3 ci-après

3.3.2 Propriétés des énantiomères

Habituellement, les propriétés physiques (température d'ébullition et température de fusion, masse volumique, indice de réfraction, solubilité, etc.) et chimiques des énantiomères sont **identiques**.

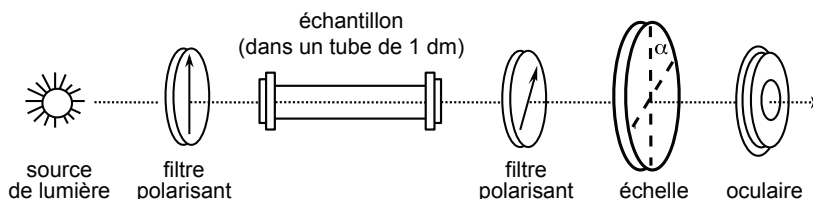
Exemple



Les différences dans les valeurs de la masse volumique et de l'indice de réfraction étant assez faibles, elles ne sont pas suffisantes, à cause des erreurs expérimentales possibles, pour en faire deux composés distincts. Existe-t-il un moyen de les distinguer de manière plus évidente?

Une seule propriété physique permet de distinguer les deux énantiomères précédents : leur **pouvoir rotatoire**. En effet, toutes les molécules chirales ont la propriété de faire tourner d'un certain angle le plan de la lumière polarisée. La valeur numérique de l'angle ainsi créé est appelée pouvoir rotatoire. Cette propriété est déterminée expérimentalement au moyen d'un polarimètre. (Figures 3.1 et 3.2.)

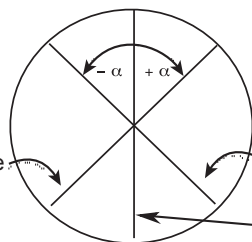
Lorj xk'94" Schéma des composantes d'un polarimètre.



Lorj xk'94" Schéma illustrant la déviation du plan de polarisation.

Déviation de la lumière d'un angle $-\alpha$ vers la gauche, (lévogyre) symbole: (-).

Position du plan de la lumière polarisée après son passage dans une solution de l'énantiomère (+).



Déviation de la lumière d'un angle $+\alpha$ vers la droite, (dextrogyre) symbole: (+).

Position du plan de la lumière polarisée après son passage dans une solution de l'énantiomère (-).
Plan initial de la lumière polarisée plane.

Le pouvoir rotatoire* d'un énantiomère s'exprime par la relation $[\alpha]_D^{25} = +15^\circ$ où :

- α = symbole pour l'angle de déviation
- D = raie D de la lumière jaune du spectre visible du sodium, 589,3 nm
- 25 = température de l'échantillon en °C
- + 15° = angle de déviation de la lumière polarisée

* Toute substance qui dévie la lumière polarisée est qualifiée d'optiquement active.

La valeur de l'angle de déviation est la même en valeur absolue pour chaque énantiomère, mais de signe contraire.

Cette déviation peut être :

- vers la droite, (+), et l'énantiomère est appelé **dextrogyre**
- vers la gauche, (-), et l'énantiomère est appelé **lévogyre**

Ainsi les deux énantiomères du butan-2-ol se distinguent comme suit :

- (+) -butan-2-ol
- (-) -butan-2-ol

Deux énantiomères ont toujours la même valeur absolue de pouvoir rotatoire, mais de signe contraire. Pour le butan-2-ol par exemple, l'un des isomères a un pouvoir rotatoire de + 13,4 ° et l'autre de -13,4 °.

3.3.3 Mélange racémique

Définition :

Un mélange équimoléculaire de deux énantiomères s'appelle **mélange racémique**

Une telle combinaison d'isomères optiques est optiquement **inactive**, c'est-à-dire qu'elle ne dévie pas le plan de la lumière polarisée; son pouvoir rotatoire est nul. Ce résultat est facilement prévisible puisque dans ce mélange équimoléculaire d'énantiomères, la déviation de la lumière de l'un (+15 °) est annulée par la déviation de l'autre isomère (- 15 °). Dans la nomenclature, le symbole (\pm) ou (RS) suivi d'un tiret est placé au début du nom pour spécifier qu'on a affaire à un mélange racémique. On rencontre encore les symboles **d** (pour +), **l** (pour -) et **dl** (pour +/-) dans le *Handbook of Chemistry and Physics*, très utilisé au laboratoire. Ces lettres **d** et **l** signifient dextrogyre et lévogyre, respectivement.

Les mélanges racémiques sont fréquemment rencontrés dans la synthèse de composés qui possèdent un carbone asymétrique. Il y a des mécanismes de réaction qui favorisent la formation de mélanges racémiques (chapitre 7).

La séparation des isomères optiques d'un tel mélange devient alors une nécessité pour le chimiste. Toutefois, cette opération est très difficile, car les deux énantiomères ont des propriétés physiques et chimiques très semblables.



Le détail des méthodes utilisées pour résoudre un mélange racémique n'est pas présenté ici (il peut être facilement trouvé sur l'Internet). Résumons toutefois l'essentiel des deux procédés :

1. Faire réagir le mélange avec une troisième substance optiquement active de façon à produire des composés contenant deux carbones asymétriques. Les produits obtenus sont séparés par cristallisation et chacun des énantiomères peut être récupéré séparément après certaines réactions chimiques.
2. Faire détruire un des deux isomères par un micro-organisme et récupérer l'isomère restant. Ce procédé peut être intéressant, mais il a toujours le désavantage de perdre la moitié du mélange racémique.

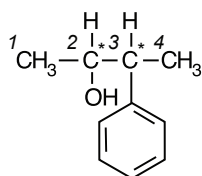
3.3.4 Cas des molécules à deux carbones asymétriques

L'augmentation du nombre de carbones asymétriques dans une molécule multiplie le nombre de stéréoisomères. Ainsi :

- 1 carbone asymétrique donne 2 stéréoisomères
- 2 carbones asymétriques donnent 4 stéréoisomères
- 3 carbones asymétriques donnent 8 stéréoisomères

En général, n carbones asymétriques génèrent 2^n stéréoisomères (au maximum).

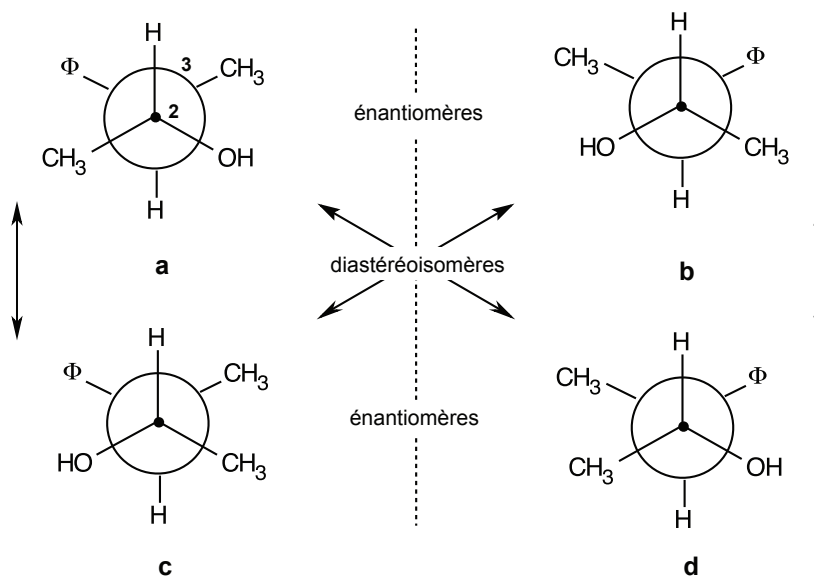
Un exemple de composé contenant **deux** carbones asymétriques, le 3-phénylbutan-2-ol.



3-phénylbutan-2-ol

Les changements possibles de configuration autour des carbones asymétriques 2 et 3 permettent d'obtenir les quatre stéréoisomères prévus par l'expression 2^n .

Il y a plusieurs façons de représenter tous ces isomères. Retenons un style d'écriture déjà étudié : **les projections de Newman** (section 2.4). Le carbone 2 est en avant du plan et le carbone 3 en arrière. (Sur les dessins ci-après, le symbole Φ (prononcer phi) représente le groupe phényle.)



Méthode pour obtenir ces quatre formules :

- Écrire une projection **a** : disposition quelconque des substituants sur les carbones 2 et 3 (voir structures précédentes).
- La projection **b** est simplement l'image de miroir de **a**.
- Pour obtenir **c**, faire un seul changement avec deux substituants sur le carbone 2 ou sur le carbone 3; ici, le OH et le CH₃ ont été interchangés sur le carbone 2.
- **d** est l'image de miroir de **c**.

Nous obtenons ainsi deux paires d'énantiomères, **a** et **b**, **c** et **d**. Cependant **c** et **d** ne sont pas les images de miroir de **a** et **b**. Nous disons alors que **a** et **b** sont diastéréoisomères par rapport à **c** et **d**.

Bref, une substance est dite **diastéréoisomère** d'une autre si elle est son stéréoisomère sans être son image de miroir. On parle alors d'isomérisme **géométrique** au lieu d'isomérisme optique.

Des diastéréoisomères sont donc moins semblables que des énantiomères. Il s'ensuit que leurs propriétés* physiques et chimiques peuvent être différentes, ce qui permet au chimiste de séparer et d'identifier plus facilement des diastéréoisomères qu'une paire d'énantiomères.

Pour nommer les quatre stéréoisomères, la convention R/S convient, mais une nomenclature complémentaire peut être employée. On utilise alors les termes *érythro*, *thréo* et *méso* (toujours en italique dans un texte imprimé). Cette nomenclature ne s'applique toutefois qu'aux molécules possédant deux ou trois paires de substituants identiques sur les deux carbones asymétriques. Dans l'exemple utilisé ici, les carbones 2 et 3 portent chacun un H et un CH₃. Cette nomenclature complémentaire peut donc s'appliquer.

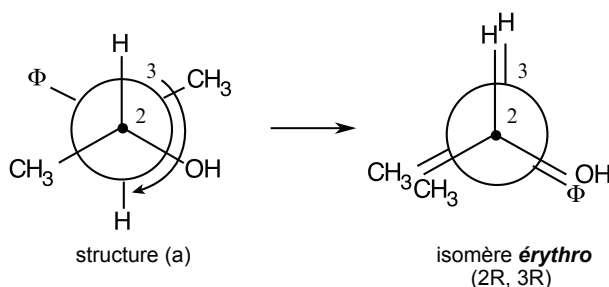
Règles de nomenclature

Érythro

S'il est possible, par **rotation** autour de la liaison simple entre les deux carbones asymétriques, d'**éclipser simultanément** les deux paires de substituants identiques**, il est convenu d'appeler cet isomère **érythro**.

Exemple

Rotation de 180° dans le sens de la flèche : les 2 H et les 2 CH₃ deviennent éclipés.



Thréo

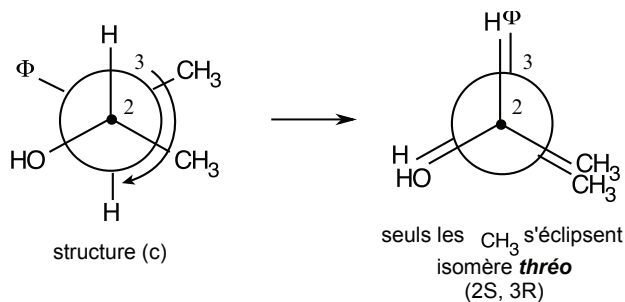
S'il est possible, par **rotation** autour de la liaison simple entre les deux carbones asymétriques, de n'éclipser **qu'une seule** paire de substituants identiques à la fois, l'isomère se nomme **thréo**.

* Les pouvoirs rotatoires de **a** et **b** sont toujours identiques en valeur absolue, alors que ceux de **c** et **d** (identiques entre eux) ont une valeur différente de ceux de **a** et **b**.

** Dans les cas où tous les substituants sont différents, il faut utiliser la convention R et S.

Exemple

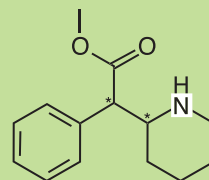
Rotation de 60°
dans le sens de
la flèche.



Cette nomenclature permet d'identifier une paire de stéréoisomères *érythro* (a et b) et une paire de stéréoisomères *thréo* (c et d). Donc, un isomère *érythro* est diastéréoisomère de l'isomère *thréo*.

a) Représenter en projections de Newman tous les stéréoisomères du 2-chloro-3-méthylpentane. Identifier chaque isomère au moyen des termes *érythro* et *thréo*. Leur attribuer une valeur fictive du pouvoir rotatoire.

b) Le méthylphénidate, ou MPH, est un médicament dont la cible principale est le déficit d'attention. On le retrouve dans différents médicaments dont le Ritalin. À partir de sa formule, déterminer le nombre maximum de stéréoisomères qui peuvent exister.



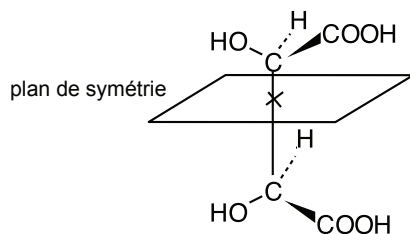
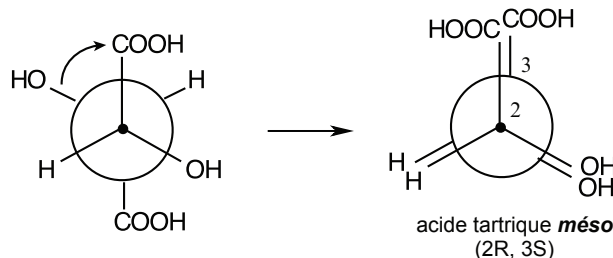
6

Méso

Pour obtenir cette forme, les deux carbones asymétriques doivent porter trois paires de substituants identiques. L'isomère méso est celui dans lequel il est possible d'éclipser simultanément ces trois paires de substituants.

Exemple, l'acide tartrique $\text{HOOC}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{COOH}$

Une rotation de 180°
des substituants
du carbone arrière
dans le sens de
la flèche donne
la forme éclipsée.

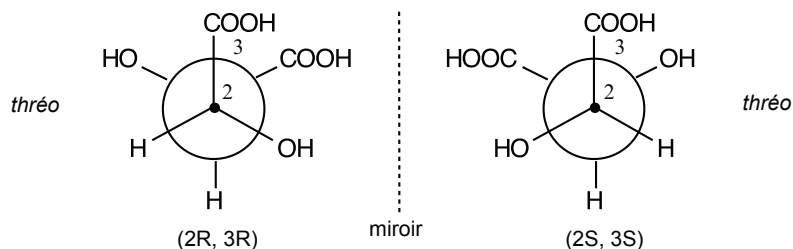


Les trois paires de substituants identiques deviennent éclipsées simultanément, donc isomère *méso*.

Cet isomère* a la particularité de ne pas avoir d'image de miroir à cause du plan de symétrie qui existe entre ses deux carbones asymétriques : $[\alpha]_D^{25} = 0^\circ$

* C'est le cas également du 1,2-diméthylcyclohexane (exemple d, page 91).

Comme il a été défini précédemment, une molécule dévie la lumière polarisée seulement si elle est totalement asymétrique. Toute forme *méso* est donc **optiquement inactive** puisqu'elle possède un plan de symétrie.



Plusieurs polyols, étroitement liés à la chimie des glucides, présentent aussi des structures *méso* (chapitre 12).

Convention R/S

Dans le nom des composés comptant plus d'un carbone asymétrique, les symboles R et S, avec leurs indices, s'il y a lieu, placés entre parenthèses et suivis d'un trait d'union, sont placés devant le nom complet du composé ou du substituant.

Par exemple, les quatre stéréoisomères optiques du 3-phénylbutan-2-ol sont désignés de la façon suivante :

(2R,3S)-3-phénylbutan-2-ol, (2S,3R)-3-phénylbutan-2-ol,(énantiomères);

(2R,3R)-3-phénylbutan-2-ol, (2S,3S)-3-phénylbutan-2-ol,(énantiomères).

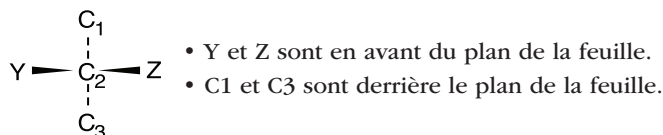
3.3.5 Projections de Fischer



Le chimiste allemand Emil Fischer, vers la fin du 19^e siècle, proposa un système d'écriture pour les stéréoisomères de molécules contenant un ou plusieurs carbones asymétriques. Bien que cette notation soit surtout utile pour les substances contenant plus de deux carbones asymétriques (les glucides, par exemple), le principe est quand même exposé ici et servira ultérieurement dans le cas des glucides (section 12.3) et des aminoacides (section 14.1.2).

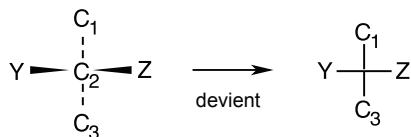
Règles d'écriture

1. Disposer la chaîne carbonée principale verticalement (placer le carbone le plus oxydé* vers le haut).
2. Regarder le carbone choisi (asymétrique et dans le plan de la feuille) de façon à ce que ses substituants (Y et Z) soient en **avant** de ce plan. Par exemple,



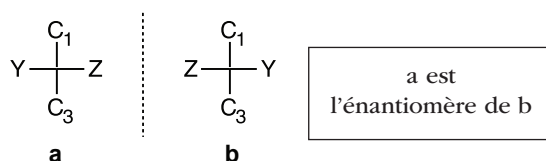
* En général, le carbone le plus oxydé est celui qui est le moins hydrogéné.

3. Écraser ce schéma dans le plan de la feuille. Les liaisons forment alors des angles droits et deviennent toutes coplanaires.



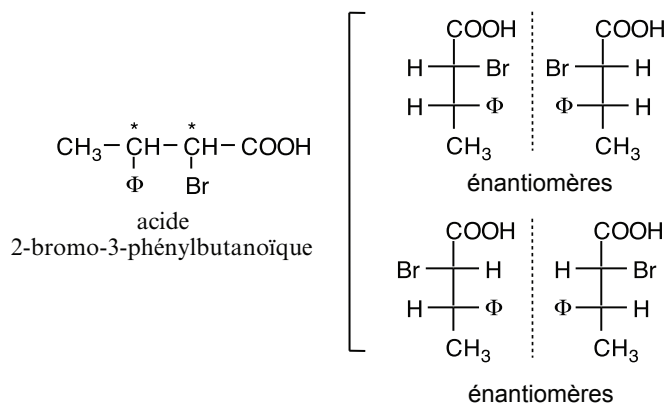
Note : dans les projections de Fischer, les carbones asymétriques ne sont pas représentés; ils se situent au croisement des traits verticaux et horizontaux.

Pour obtenir l'**énantiomère** d'une structure en projection de Fischer, il suffit de faire une rotation de 180° de l'axe horizontal hors du plan de cette page et autour de l'axe vertical.

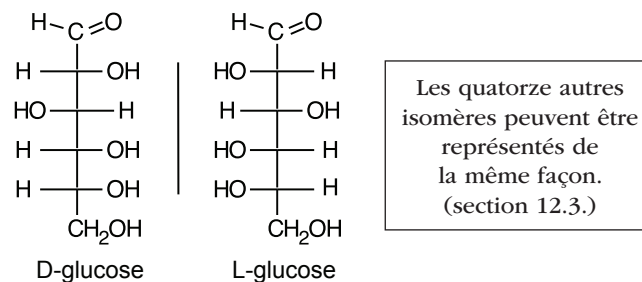


a et **b** sont des **énantiomères**

Exemple 1, l'acide 2-bromo-3-phénylbutanoïque. (4 stéréoisomères possibles)



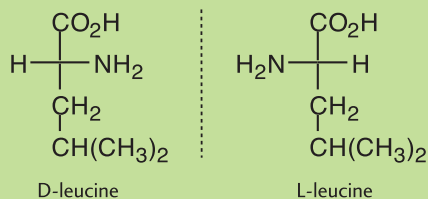
Exemple 2, le glucose. (16 stéréoisomères possibles)



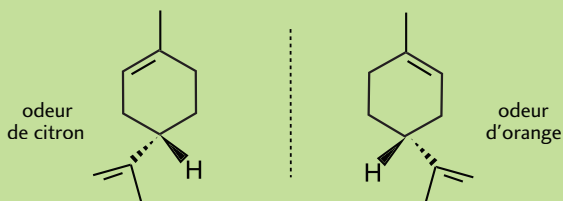
Représenter en projection de Fischer tous les stéréoisomères du 2-méthoxy-3-phénylbutan-1-ol.

La nature est sélective

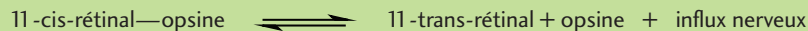
- Notre système gustatif est sélectif. Par exemple, les deux énantiomères de la leucine, un aminoacide, n'ont pas le même goût. La D-leucine a un goût sucré tandis que la L-leucine a un goût amer. La D-leucine est fabriquée en laboratoire. Tous les aminoacides naturels sont de la série L.



- Notre système olfactif est tout autant sélectif. Les deux énantiomères du limonène sont perçus différemment : l'un sent l'orange, l'autre le citron.



- Le processus de la vision noir et blanc est basé sur le changement cyclique où, dans l'obscurité, le 11-cis-rétinal se lie à l'opsine, au niveau de la rétine :



- Dans les muscles, un seul stéréoisomère de l'acide lactique, l'acide S-(+)-lactique, est produit lorsque l'acide pyruvique est réduit par la déshydrogénase lactique.
- Lors de la photosynthèse du glucose à partir du dioxyde de carbone et de l'eau, seul l'énantiomère D est obtenu, ce qui implique une étonnante stéréospécificité au niveau de chacun des quatre carbones asymétriques. Noter que l'énantiomère L n'est pas naturel. Il ne peut même pas être métabolisé par les animaux.

Comment obtient-on l'information sur la structure des molécules?

La plupart de ces renseignements sont obtenus de trois méthodes d'investigation.

- **La cristallographie par rayons X** (technique découverte en 1915) : utilise le fait que les rayons X sont diffractés par les atomes d'un cristal selon des patterns très précis qui peuvent être traduits en structures moléculaires. Cette technique a subi une révolution ces dernières années grâce à l'accessibilité aux microprocesseurs à haute vitesse.
- **La diffraction électronique** (découverte en 1930) : lorsque les atomes d'une molécule gazeuse sont bombardés par un flux d'électrons, ces derniers sont dispersés. Les patterns de dispersion (analogues à la diffraction) servent à déduire l'arrangement des atomes dans les molécules.
- **La spectroscopie micro-onde** (issue du développement du radar durant la seconde guerre mondiale) : l'information sur la structure moléculaire est tirée des mesures d'absorption des micro-ondes par les molécules en phase gazeuse.

3.4 - Isométrie géométrique

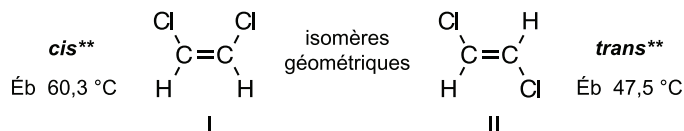
Ce type d'isométrie est caractérisé par un changement de configuration par rapport à un **système rigide***. Les cas les plus communs d'isométrie géométrique concernent les alcènes et les cycles.

Isométrie géométrique chez les alcènes

L'origine de l'isométrie géométrique des alcènes réside dans le fait que les électrons π de la liaison double bloquent la rotation autour des carbones. La structure des alcènes est rigide et tout déplacement d'atomes implique une rupture de liaison.

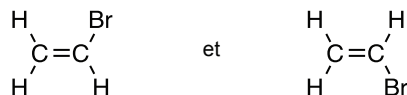
Toutefois, pour qu'il y ait isométrie géométrique, il faut, en plus d'une liaison double (ou un système rigide), que **les deux substituants des carbones soient différents**. Voici trois exemples qui illustrent ce type d'isométrie.

Exemple 1, le 1,2-dichloroéthylène. (Les deux carbones de la liaison double portent des atomes différents : H et Cl.)



Ces deux structures représentent le 1,2-dichloroéthylène, mais elles correspondent à deux substances bien distinctes. Il s'agit plus précisément de deux isomères, non pas de structure, mais **géométriques**. Ils appartiennent à la grande famille des stéréoisomères sans pour cela avoir de carbone asymétrique.

Mais attention! Les deux structures



sont identiques et ne représentent qu'une seule substance, le bromoéthylène. Il y a deux atomes d'hydrogène sur le même carbone, donc pas d'isométrie géométrique possible.

Parmi les molécules suivantes, lesquelles peuvent impliquer de l'isométrie géométrique?

- a) $\text{CH}_3-\text{CH}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ b) $\text{CH}_3-\text{CBr}=\text{CCl}-\text{CH}_3$
- c) $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}=\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}-\text{CH}_3$ d) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_3$

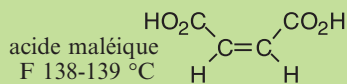
8

* L'isométrie géométrique s'applique aussi aux diastéréoisomères abordés à la section 3.3.4 (ces systèmes ne sont pas rigides).

**Toujours en italique dans un texte imprimé (définition, à préciser plus tard). L'utilisation des termes *cis* et *trans* permet d'identifier chacun des isomères géométriques.

Le mystère des acides maléique et fumarique

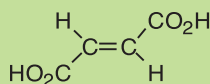
L'acide maléique, présent dans de nombreux jus de fruits, a été isolé du jus de pomme par Scheele en 1785. La distillation sèche de cet acide, en 1817, conduisit à la découverte des acides maléique et fumarique par Braconnot et, indépendamment, par Vauquelin. Des études réalisées par Pelouze en 1836 suggéraient un cas d'isomérisie, bien qu'à l'époque, l'état de la formulation des composés organiques était trop chaotique pour en être sûr. Liebig en 1838 obtint la même composition (C, H, O) pour les deux acides mais considéra le composé à point de fusion plus élevé (l'acide fumarique) comme étant un polymère de l'acide maléique. Il fallut attendre le développement de meilleures méthodes d'investigation pour trancher la question.



acide maléique
F 138-139 °C

solide blanc

Utilisé pour retarder la détérioration des huiles et des graisses (lipides).



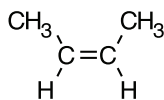
acide fumarique
sublime à 200 °C
F 300-302 °C

solide blanc

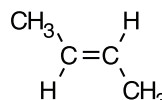
Utilisé dans les liqueurs et la poudre à pâte. Sert aussi d'antioxydant et de mordant pour les teintures.

L'identification des isomères géométriques se fait par l'utilisation de la notation *cis/trans* (*cis* du latin, sur le côté ; *trans* du latin, opposé). Donc, dans l'exemple 1, les deux chlores sont du même côté de la liaison double pour l'isomère *cis* et opposés pour le *trans*.

Exemple 2, le but-2-ène.



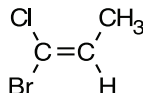
cis -but-2-ène



trans -but-2-ène

La nomenclature *cis/trans* n'est plus adéquate dans les cas où il y a trois ou quatre substituants différents.

Exemple 3, le 1-bromo-1-chloropropène



cis ou *trans*?

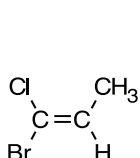
Cette ambiguïté peut être levée par le système de notation **E/Z** * :

E, de l'allemand *entgegen*, signifiant opposé

Z, de l'allemand *zusammen*, signifiant ensemble.

Cette notation est régie par les règles suivantes :

- La priorité des substituants de chaque carbone est établie par le numéro atomique des éléments. Pour l'exemple ci-dessous :



Sur le carbone 1 :

- Cl, numéro atomique 17
- numéro atomique 35 pour Br

donc
priorité au
brome

Sur le carbone 2 :

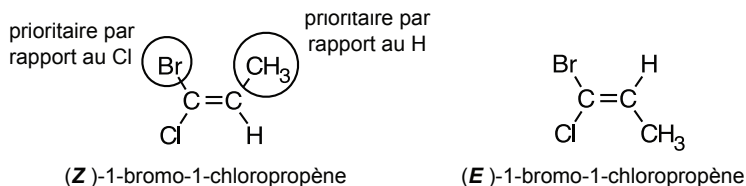
- H numéro atomique 1
- numéro atomique 6 pour le carbone du groupe méthyle

donc
priorité au
méthyle

* Toujours en italique dans un texte imprimé.

2. Si les deux groupes prioritaires sont du même côté de la liaison double, on a l'isomère Z. S'ils sont opposés, il s'agit de l'isomère E.

Donc, pour l'exemple 3 :

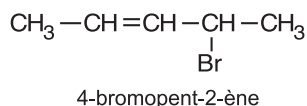


Écrire la formule semi-développée des composés suivants :

- a) (*'*)-2-bromopent-2-ène b) (*K'*)-2,4-diméthylhex-3-ène

9

Il est également possible de retrouver à la fois de l'isométrie géométrique (liaison double) et de l'isométrie optique (présence d'un carbone asymétrique). Le nombre total de stéréoisomères dans un tel cas est plus élevé que prévu. C'est ce qu'on retrouve chez le 4-bromopent-2-ène,



Ce composé présente :

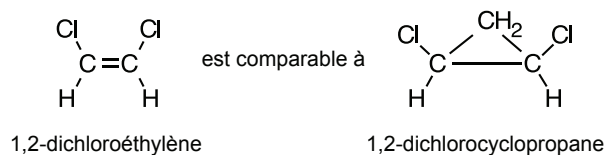
- une isométrie géométrique par rapport à la liaison double;
- une isométrie optique par rapport au carbone asymétrique (celui qui porte le brome).

Représenter les quatre stéréoisomères du 4-bromopent-2-ène.

10

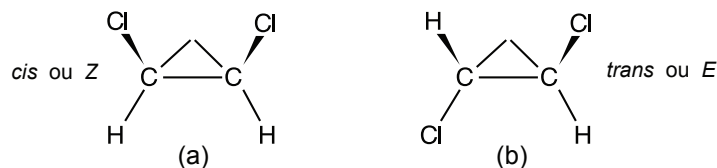
Isométrie géométrique chez les cycles

Considérant que les cycles sont des systèmes d'une certaine rigidité (surtout les cycles à 3 et à 4 atomes de carbone), ils sont comparables à des liaisons doubles élargies. Ainsi,

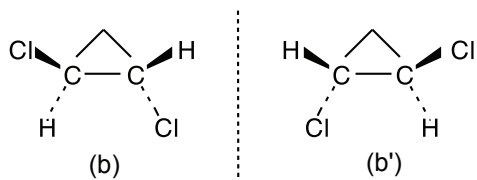


La présence de substituants sur les carbones d'une molécule cyclique peut aussi générer de l'isométrie géométrique, peu importe le nombre de carbones dans le cycle. Toutefois, l'attribution des termes *cis* et *trans* ou E/Z est difficile pour les cycles à cinq carbones et plus. Le cycle à 3 ou à 4 carbones peut être assimilé à une liaison double élargie pour faciliter l'attribution des termes *cis/trans*.

Par exemple, le **1,2-dichlorocyclopropane** possède les deux isomères géométriques suivants :

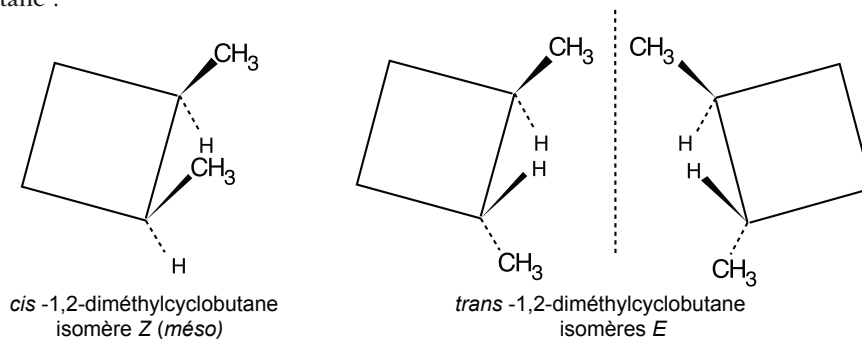


Donc, les structures **a** et **b** ont la possibilité de générer chacune leur image de miroir. Toutefois, dans le cas de **a**, sa configuration *méso* (plan de symétrie) ne lui permet pas d'avoir un énantiomère; seul **b** peut exister sous la forme de deux énantiomères :

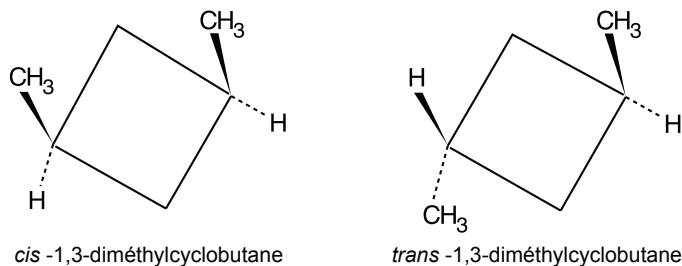


Le 1,2-dichlorocyclopropane possède donc trois stéréoisomères : un *méso* désigné par *cis* ou *Z* (structure **a**) et deux *thréo* désignés par *trans* ou *E* (structures **b** et **b'**). **Attention!** Dans le cas où les substituants du cycle sont différents (un méthyle et un chlore, par exemple), il y a quatre stéréoisomères, puisqu'il existe vraiment deux isomères *Z*.

Dans le cas des cycles à 4C, la situation est identique à celle des cycles à 3C, sauf que l'isomérisie optique disparaît lorsque les substituants sont sur les carbones 1 et 3, comme le montrent les structures des diméthylcyclobutanes. Par exemple, il existe 3 stéréoisomères pour le 1,2-diméthylcyclobutane :



Le 1,3 diméthylcyclobutane ne possède que deux stéréoisomères :

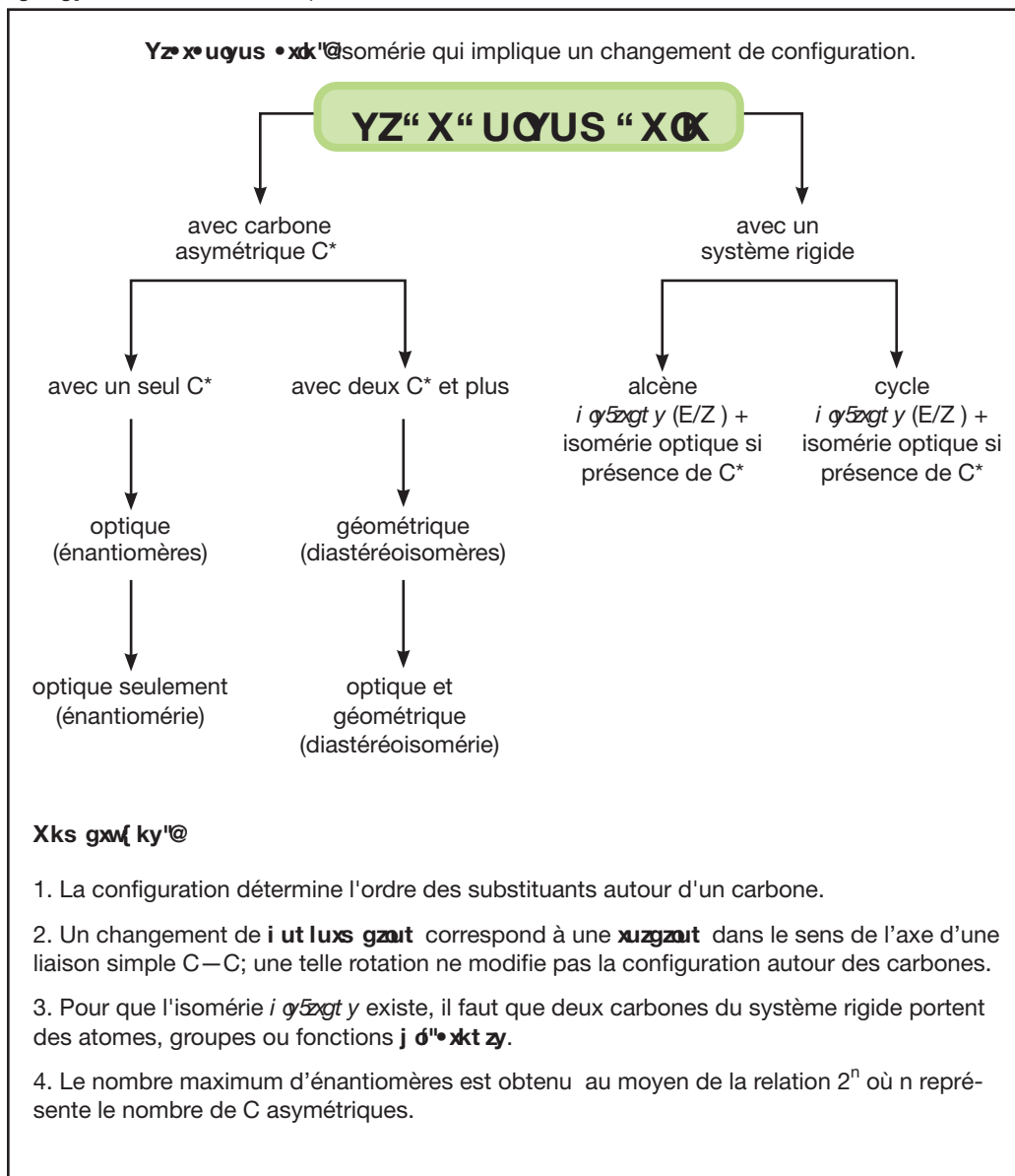


Pour les cycles à 5 ou 6 atomes de carbone, l'approche est semblable avec quelques règles supplémentaires. Ce sujet n'est toutefois pas abordé dans ce texte.

La configuration des atomes, groupes ou fonctions autour des carbones des cycles est fixée (gelée), comme l'est celle autour des carbones d'une liaison double; c'est ce qui explique l'existence d'isomères *cis/trans* (E/Z) chez les cycles.

Le tableau 3.1 présente un résumé de tout ce qui a été mentionné sur la stéréoisomérisation.

Zghrkqf '94" Résumé des notions importantes sur la stéréoisomérisation.



EXERCICES 3

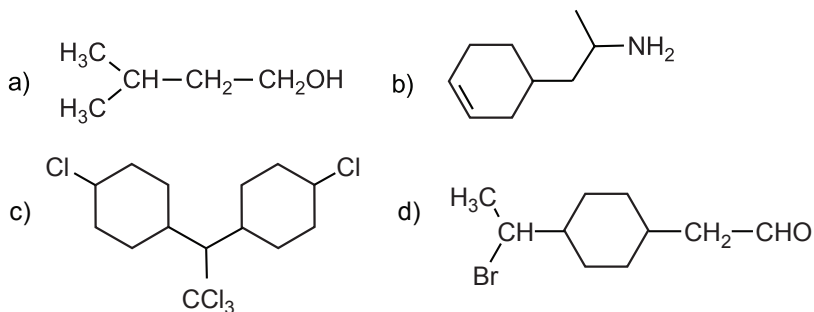
3.1 Présentation et 3.2 Isométrie de structure

- Définir *isomères de structure*.
- Quelles différences fondamentales y a-t-il entre isomère de structure et stéréoisomérisation?
- Quelles est la seule condition pour que deux molécules soient classées isomères de structure?
- Comment se comparent les propriétés chimiques et physiques :
 - de molécules isomères faisant partie d'une même famille chimique?
 - de molécules isomères, mais portant des fonctions différentes?
- Des substances isomères, mais ne faisant pas partie de la même famille chimique, sont appelées; isomères de _____.
- Des substances isomères faisant partie de la même famille chimique, sont appelées; isomères de _____.
- Quelles sont les deux conditions pour que deux molécules soient classées isomères de position?
- Trouver au moins quatre isomères de position (sauf pour b qui n'en a que trois) correspondant aux formules suivantes :

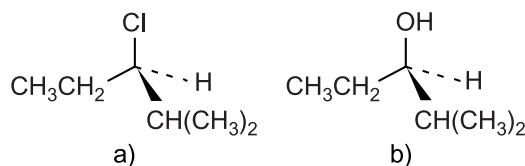
a) $C_4H_{11}N$ b) C_5H_{12} c) $C_5H_{11}Cl$ d) $C_5H_{10}O$ e) $C_5H_{12}O$ f) C_6H_{14}

3.3 Stéréoisomérisation

- Qu'est-ce qui différencie essentiellement les stéréoisomères des autres types d'isomères?
- Définir *isomérisation asymétrique*. Donner un exemple. Quel type d'hybridation lui est associé?
- Qu'est-ce qui différencie les deux stéréoisomères?
- Encadrer les carbones asymétriques sur les molécules suivantes :



5. Qu'entend-on par configuration autour d'un carbone asymétrique?
6. Pour une molécule contenant un seul C asymétrique, combien y a-t-il de façons de la représenter en trois dimensions?
7. Comment appelle-t-on chacune des représentations précédentes? Qu'ont-elles de particuliers entre elles?
8. Comment définit-on le terme chiral?
9. Représenter en perspective le (R)-1-bromo-2-méthylpentane et le (S)-1-bromo-2-méthylpentane.
10. Donner trois autres synonymes pour isomères optiques.
11. Quelle est la condition essentielle pour qu'une molécule donne lieu à de l'isomérisation optique?
12. Quelle est la seule propriété physique qui permet de distinguer deux isomères optiques? Décrire cette propriété.
13. Est-il possible, à partir d'une formule structurale d'une molécule, de prédire quelle sera la valeur de son pouvoir rotatoire?
14. Définir les termes dextrogyre et lévogyre. Indiquer quels sont les symboles utilisés pour les représenter.
15. Nommer les deux énantiomères du pentan-2-ol, de manière à préciser le sens de dérivation de l'angle du plan de polarisation de la lumière polarisée.
16. Nommer, en incluant la convention R/S, les composés suivants :

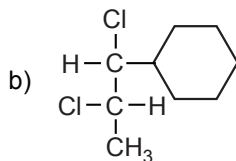
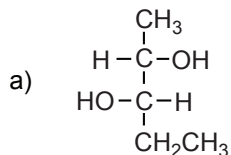


Mélange racémique

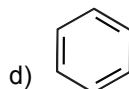
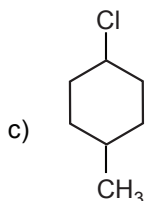
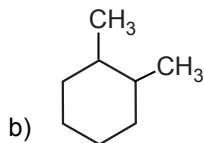
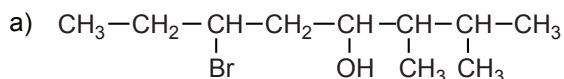
17. Définir mélange racémique.
18. Quel symbole utilise-t-on, dans la nomenclature, pour indiquer que l'on est en présence d'un mélange racémique?
19. Pourquoi est-il difficile de séparer chimiquement les deux énantiomères d'un mélange racémique?
20. Nommer deux méthodes pour séparer les deux énantiomères d'un mélange racémique.
21. Représenter en perspective les énantiomères correspondant aux molécules suivantes :
 - a) (R)-C₄H₁₀O et (S)-C₄H₁₀O
 - b) (S)-1-chloro-1-phénylpropane et (R)-1-chloro-1-phénylpropane.

Cas des molécules à deux carbones asymétriques

22. Représenter en projections de Newman et identifier chacun des stéréoisomères des molécules suivantes en termes $\bullet\chi\pi\lambda\mu$, $\pi\lambda\bullet\mu$, s $\bullet\gamma\mu$, R/S :



23. Quelle formule mathématique permet de prévoir le nombre maximum de stéréoisomères possibles par rapport aux nombres de carbones asymétriques présents sur une molécule?
24. Définir diastéréoisomères.
25. Utiliser des projections de Newman pour représenter tous les stéréoisomères du 3-bromobutan-2-ol et identifier les molécules en tant qu'énantiomères et diastéréoisomères.
26. Combien peut-on prévoir de stéréoisomères (au maximum) pour les molécules suivantes?



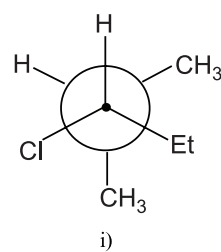
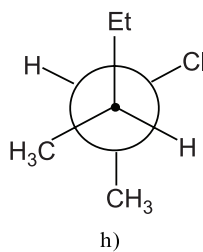
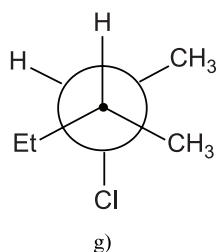
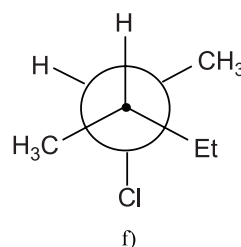
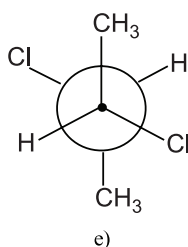
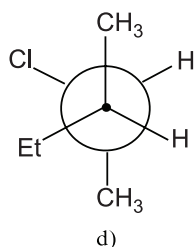
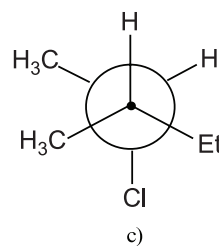
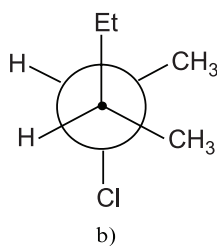
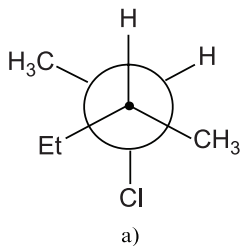
27. Représenter tous les stéréoisomères correspondant aux molécules suivantes : a) 2-chloro-3-méthylbutane b) 4-bromo-2,3-diméthylhexane.
28. Qu'est-ce qui différencie fondamentalement les deux paires d'énantiomères générés par la présence de deux carbones asymétriques?
29. Est-il plus facile de séparer deux diastéréoisomères que deux énantiomères? Justifier la réponse donnée.
30. a) Dans quelle situation peut-on utiliser les préfixes érythro, thréo et méso ?
b) Peut-on appliquer ces préfixes aux stéréoisomères du 3-bromobutan-2-ol?
31. Vrai ou faux. Un isomère $\pi\lambda\bullet\mu$ est diastéréoisomère de la structure $\bullet\chi\pi\lambda\mu$.
32. Qu'est-ce qui caractérise l'isomère méso ? Donner un exemple d'isomère méso.
33. Quel est l'effet de la présence d'un isomère méso sur le nombre de stéréoisomères possibles?

34. Représenter en projection de Newman tous les isomères des molécules suivantes et leur attribuer les lettres R et S appropriées.

- 2-chloropentan-3-ol
- butane-2,3-diol
- 2-bromo-3-chloro-4-méthylpentane.

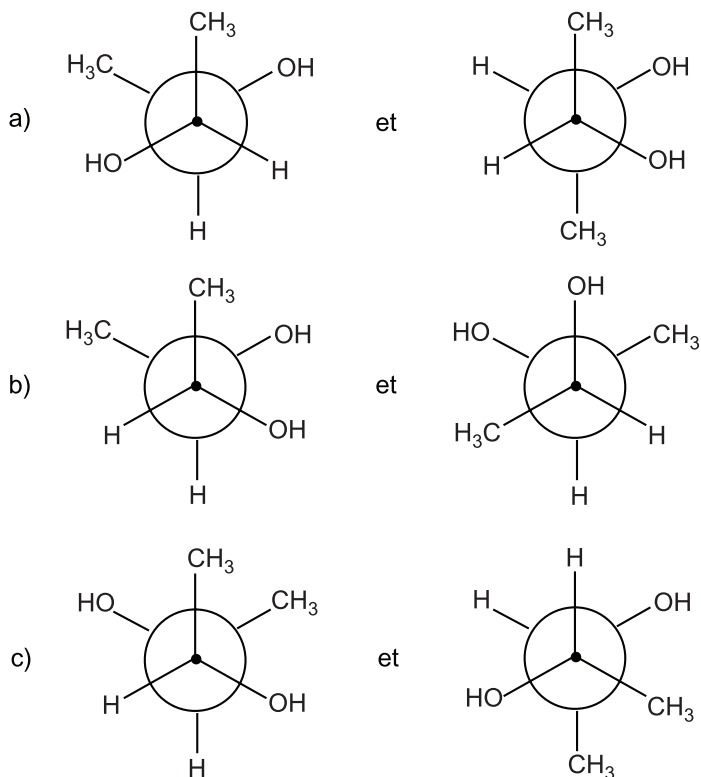
35. Les composés suivants sont-ils :

- χ χ χ χ , χ χ • χ ou s • χ χ ?
- conformères, énantiomères, ou diastéréoisomères?



36. Les composés suivants sont-ils :

- a) $\bullet\chi\ \alpha\chi\mu$, $\alpha\chi\bullet\mu$ ou $s\ \bullet\gamma\mu$?
 b) conformères, énantiomères, ou diastéréoisomères?
 c) R ou S?

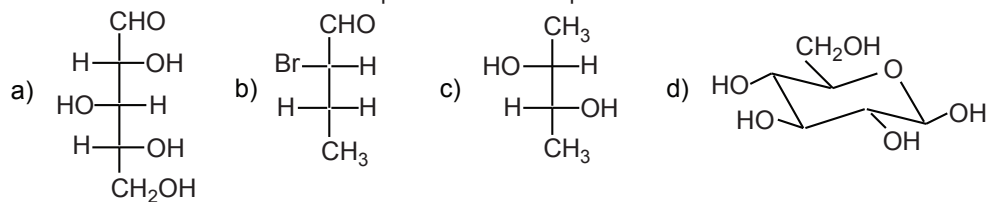


Projections de Fischer


37. Représenter en projections de Fischer tous les stéréoisomères des molécules suivantes :

- a) 2-chloro-3-nitropentane b) $\text{HOCH}_2\text{-CH(OH)-CH(OH)-CH}_3$
 c) $\text{CH}_3\text{-CH(Cl)-CH(Br)-CH}_3$

38. Combien de stéréoisomères correspondent aux composés suivants?



3.4 Isométrie géométrique

- À quelles familles chimiques les plus connues s'applique l'isométrie géométrique?
- Représenter les stéréoisomères du 1-bromo-2-chloropropène. En quoi se distinguent ces isomères?
- Comment explique-t-on l'existence de l'isométrie géométrique?
- Parmi les molécules suivantes, lesquelles peuvent donner lieu à de l'isométrie géométrique?
 - $$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
 - $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$
 - $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$
 - $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$
 - 
 - $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$
- Appliquer la terminologie *K5* aux isomères des composés suivants :
 - 1-bromo-1-fluorobut-1-ène
 - 1-bromo-2-chlorocyclopropane.
- Les terminologies *E/Z* et *K5* sont-elles identiques? Commenter.
- Représenter les isomères E/Z des substances chimiques suivantes :
 - 1,2-dichlorocyclopropane
 - 1-bromo-3-chlorocyclobutane
 - 2,4-diméthylhex-3-ène.
- Représenter tous les isomères :
 - du 3-méthylpent-3-én-2-ol
 - du 1-bromo-2-chlorocyclobutane.

Exercices complémentaires

- Dessiner et identifier par la nomenclature R/S les stéréoisomères des composés suivants :
 - 3-chloropent-1-ène
 - 3-chloro-4-méthylpent-1-ène
 - $\text{HOOCCH}_2\text{CHOHCOOH}$
 - $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$
 - $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCOOH}$
 - $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$.
- À combien de stéréoisomères correspondent les noms suivants? Identifiez-les.
 - 1,2-diméthylcyclopropane, b) 1-bromo-2-méthylcyclobutane.
- Représenter tous les stéréoisomères du 2-méthylcyclopropanol.
- Quelle relation d'isométrie y a-t-il entre le 1,2-dichloropropane et le 1,1-dichloropropane?

RÉACTIVITÉ RÉACTIFS RÉACTIONS

PRÉAMBULE

Un des aspects les plus intéressants de la chimie organique est la possibilité de rationaliser et de comprendre spécifiquement le comment et le pourquoi des réactions de transformation dans ce qui s'appelle « un mécanisme de réaction ». Alors il s'impose d'avoir une bonne connaissance des réactifs et des molécules impliquées pour comprendre les résultats attendus ou obtenus et d'aborder brièvement les aspects thermodynamiques et cinétiques des réactions.

SOMMAIRE

- **Réactivité des substances organiques**
 - 4.1 Réactivité générale
 - 4.2 Polarité
 - 4.3 Effet inductif
 - 4.4 Effet mésomère
- **Types de réactifs**
 - 4.5 Réactifs ioniques ou polaires
 - 4.6 Autres réactifs
- **Réactions**
 - 4.7 Généralités
 - 4.8 Thermodynamique et cinétique des réactions
 - 4.9 Types de ruptures et intermédiaires de réactions
 - 4.10 Classification des réactions selon le bilan de réaction
 - 4.11 Description d'un mécanisme de réaction
- **Exercices**

MOTS / CONCEPTS CLÉS

- polarité
- effet inductif, effet mésomère
- acidité, basicité
- répulsif, attractif
- résonance, mésomérie
- système conjugué
- délocalisation d'électrons
- formes limites
- hybride de résonance
- oxydant, réducteur, catalyseur
- nucléophile, électrophile
- acide, base de Lewis
- oxydation, réduction
- énergie d'activation
- état de transition, complexe activé
- intermédiaire de réaction
- carbanion, carbocation, radical
- rupture homolytique, hétérolytique
- réaction ionique, radicalaire
- addition, substitution, élimination
- réarrangement
- mécanisme de réaction

ÉLÉMENTS DE COMPÉTENCE

- Reconnaître les différents types de réactifs : nucléophiles, électrophiles, radicalaires, acides et bases de Lewis.
- Reconnaître les différents types de réactions en chimie organique.

HABILETÉS

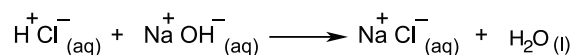
Vous devez être capable de :

- localiser les régions polaires d'une molécule organique;
- décrire l'effet inductif et commenter son influence sur l'acidité et la basicité;
- décrire la résonance d'un système conjugué en représentant toutes les formes limites et l'hybride de résonance;
- reconnaître les différents types de réactifs;
- commenter la force relative des nucléophiles;
- connaître les principales composantes et variables d'une réaction chimique;
- décrire et commenter un diagramme d'énergie représentant le déroulement d'une réaction;
- décrire les différentes ruptures de liaisons covalentes;
- connaître la formation, la structure et la réactivité des trois principaux intermédiaires de réactions;
- reconnaître les quatre principales classes de réactions;
- reconnaître une réaction d'oxydation et de réduction;
- localiser les sites réactifs d'un substrat face à un réactif nucléophile ou électrophile;
- utiliser correctement les conventions relatives aux déplacements d'électrons, de réactifs et de groupements amovibles;
- prévoir les ruptures homolytiques, hétérolytiques;
- définir et expliquer les mots / concepts clés.

Réactivité des substances organiques

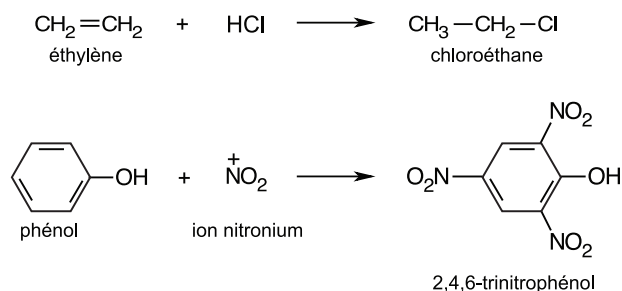
4.1 - Réactivité générale

Il est assez facile d'analyser les réactions des substances inorganiques et d'en prévoir les produits puisque, dans la plupart des cas, les sites positifs et négatifs sont localisés et bien définis. Ce sont souvent des anions ou des cations clairement identifiés comme dans le cas suivant.



Cette réaction, de nature ionique, se produit instantanément parce que les espèces mises en présence sont des ions ayant une grande affinité les uns envers les autres.

En chimie organique les ions se rencontrent moins fréquemment et il y a beaucoup de liaisons C—H peu polaires. Il y a parfois des liaisons multiples et présence d'éléments plus électronégatifs comme O, N, X qui créent une certaine polarité. Ceci a pour effet d'entraver la prévision des réactions. Comment peut-on prévoir ou expliquer, par exemple, les réactions suivantes :



Les sections suivantes vont expliquer comment la polarité du substrat, ses effets inductifs et mésomères et la nature du réactif permettent de prévoir le résultat d'une réaction impliquant un composé organique.

4.2 - Polarité

Comme il en a déjà été question au chapitre 1 (section 1.5.2), la polarité des molécules organiques ou inorganiques joue un rôle fondamental sur l'état physique, la solubilité et la réactivité des substances.

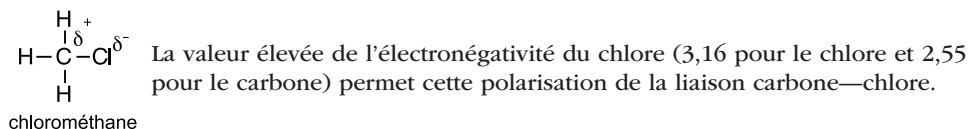
En général, la polarité d'un composé découle des facteurs suivants :

- la présence d'un élément très électronégatif (exemples : O, N, X, S);
- la différence d'électronégativité entre les éléments liés, (polarité);
- la géométrie de la molécule.

Toutefois, sous l'angle de la réactivité, les sites actifs d'une substance organique sont d'une importance capitale. Pour prévoir la réactivité des composés organiques, il faut localiser, sur la molécule, la répartition des électrons afin de détecter les sites actifs, symbolisés par :

δ^-	indique un enrichissement de la densité électronique
δ^+	indique un appauvrissement de la densité électronique

Par exemple, le carbone (déficient en électrons) du chlorométhane, CH_3Cl , est très vulnérable à l'attaque d'un ion hydroxyde, HO^- , un donneur d'électrons.

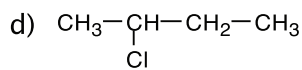
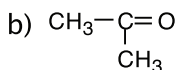
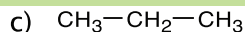
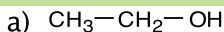


Il est assez facile, en examinant la différence d'électronégativité de deux éléments liés, de déceler un site positif ou négatif. Mais dans une molécule à plusieurs atomes, est-ce toujours aussi facile? Une liaison fortement polaire n'aura-t-elle pas un effet sur les liaisons voisines? La présence d'électrons π ou de doublets libres influencera-t-elle la répartition des électrons? Pour répondre à ces questions, il faut introduire deux nouveaux concepts de nature électronique :

- l'effet inductif
- l'effet mésomère.

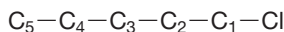
Rechercher les sites δ^- et δ^+ sur les molécules suivantes:

1

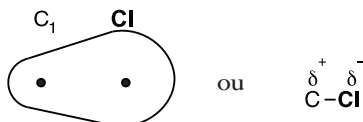


4.3 - Effet inductif

Il est bien connu que la liaison σ d'une molécule de HCl gazeux est polaire. C'est une liaison polaire isolée, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'autres liaisons dans son entourage. Mais si un élément grandement électronégatif comme le chlore se retrouve fixé à une chaîne de carbone, même les liaisons qui ne sont pas directement liées au chlore seront quand même polarisées; il y aura ce qu'on appelle un **effet inductif**. La chaîne carbonée suivante sert de modèle pour illustrer cet effet.



Nous sommes en présence d'une chaîne de cinq carbones, tous reliés par des liaisons σ normalement symétriques et identiques. Cependant, à cause du fort caractère électronégatif du chlore, la liaison σ ($\text{C}-\text{Cl}$) est déformée et devrait se représenter comme suit :

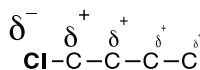
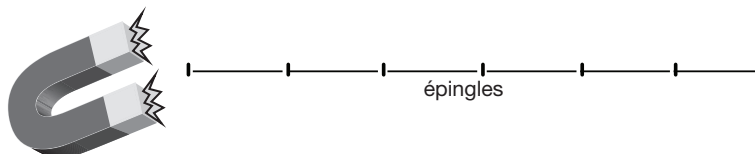


Cette attraction du chlore crée un **appauvrissement** d'électrons autour de C₁. Ce déficit influencera alors le nuage électronique σ entre C₁ et C₂ pour le déformer à son tour, ce qui provoque une diminution de la densité électronique autour de C₂ qui devient donc légèrement positif, et ainsi de suite, quoique cet effet diminue rapidement le long de la chaîne de carbones.

CE PHÉNOMÈNE DE LA DÉFORMATION D'UNE LIAISON PAR UNE AUTRE LIAISON POLAIRE ADJACENTE S'APPELLE **EFFET INDUCTIF**.

Comparaison :

Un aimant peut entraîner à la queue leu leu plusieurs petites épingles à cause d'un effet d'induction qui se propage en elles tout en perdant de l'efficacité à mesure qu'on s'éloigne de l'aimant.

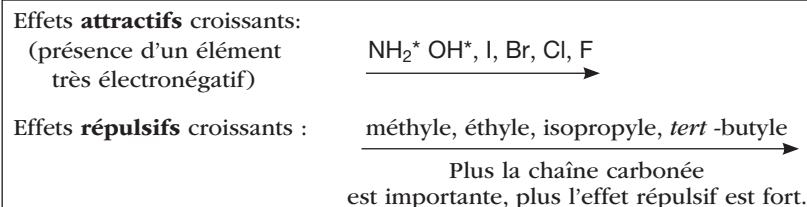


Dans les molécules organiques, l'effet attractif d'un élément très électronégatif se propage de façon décroissante à travers trois ou quatre liaisons avant de perdre complètement son efficacité. Cependant, si l'on considère la polarisabilité (facilité de déformation) des liaisons σ et π, la présence d'une liaison π permet à un effet inductif de se propager plus loin. Les électrons π sont plus éloignés des noyaux des atomes que les électrons σ et sont donc plus facilement influencés par des éléments très électronégatifs.

L'effet inductif peut prendre deux formes : premièrement, il y a le cas qui vient d'être présenté, c'est-à-dire celui qui provient de la présence d'un élément plus électronégatif que le carbone; il s'agit là de l'effet inductif **attractif**, souvent très fort. Deuxièmement, il y a la situation d'un effet inductif **répulsif** causé par la présence d'un élément moins électronégatif que le carbone; c'est surtout l'hydrogène qui joue ce rôle. Toutefois, puisque la différence d'électronégativité entre le carbone et l'hydrogène est faible, cet effet sera lui aussi faible, bien qu'il s'accroisse un peu par l'allongement d'une chaîne, puisque le nombre de liaisons C-H augmente.

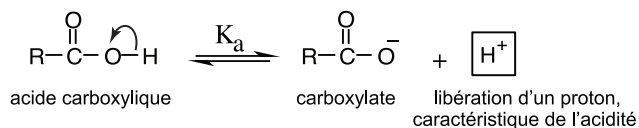


Il existe donc des effets inductifs attractifs généralement forts et des effets inductifs répulsifs toujours assez faibles, ces effets varient comme suit :



* La présence d'hydrogène sur les atomes N et O réduit l'effet de leur électronégativité. Voilà pourquoi l'ordre d'électronégativité n'est pas suivi.

L'une des conséquences les plus évidentes de l'effet inductif est le **caractère acide** des acides organiques. Rappelons que le caractère acide d'une substance dépend de sa facilité à libérer des ions H^+ selon le schéma suivant :



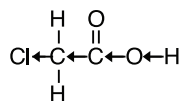
Le tableau 4.1 permet de comparer la force de quelques acides carboxyliques en se rappelant que l'acidité est inversement proportionnelle à la valeur de son pK_a ($pK_a = -\log K_a$).

Zghrkqf " : 4" Acidité de quelques acides organiques.

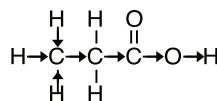
Nom	Formule	K_a	pK_a
acide acétique	$\text{CH}_3-\text{CO}_2\text{H}$	$1,75 \times 10^{-5}$	4,75
acide chloroacétique	$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$	140×10^{-5}	2,85
acide 4-chlorobutanoïque	$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$	$3,0 \times 10^{-5}$	4,52
acide 4-chlorobut-2-énoïque	$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$	126×10^{-5}	2,90
acide propanoïque	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$	$1,34 \times 10^{-5}$	4,87

De ces données, on peut déduire que la présence du chlore dans l'acide chloroacétique le rend presque cent fois plus acide que l'acide acétique, qui ne possède pas cet élément à caractère très électronégatif. Par contre, avec l'acide 4-chlorobutanoïque, dans lequel le **Cl** est beaucoup plus loin du groupe **C=O**, il est clair que l'effet inductif a perdu de son effet sur l'acidité puisque le K_a n'est plus que le double de celui de l'acide acétique. D'autre part, en comparant les acides 4-chlorobutanoïque et 4-chlorobut-2-énoïque, qui ne diffèrent que par la présence d'une **liaison π** , nous observons que cette liaison permet une meilleure propagation de l'effet inductif; la valeur de K_a est donc beaucoup plus élevée.

Enfin, en comparant les K_a de l'acide acétique et de l'acide propanoïque, on remarque une **légère** diminution (1,75 à 1,34). Ce résultat est le reflet d'un faible effet inductif **répulsif** issu des atomes de carbone liés à des atomes d'hydrogène.



L'effet **attractif** du chlore augmente l'acidité.



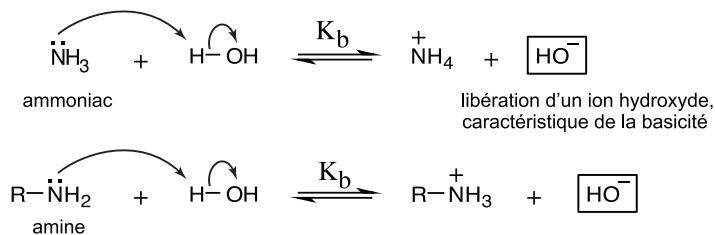
L'effet **répulsif** du méthyle (faible) diminue l'acidité

Comparer l'acidité des composés suivants :

2

- | | |
|--|--|
| a) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ | d) $\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$ |
| b) $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ | e) $\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ |
| c) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ | f) $\text{CH}_3-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{CO}_2\text{H}$ |

La **basicité** est aussi très influencée par les effets inductifs. Rappelons que la basicité est directement reliée à la production d'ions hydroxydes selon le schéma suivant :



En chimie organique, les amines sont associées à la basicité par la disponibilité du doublet d'électrons libres sur l'azote. Ainsi, si l'azote est substitué par des groupes à effet inductif répulsif, la basicité augmente, alors qu'un effet attractif nuit à la basicité (tableau 4.2).

Zghrkqf 4 Basicité de quelques composés azotés.

Nom	Formule	K _b	pK _b
ammoniac	NH_3	$1,79 \times 10^{-5}$	4,75
méthylamine	CH_3-NH_2	37×10^{-5}	3,43
diméthylamine	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	54×10^{-5}	3,26

L'effet inductif répulsif permet aussi aux alcoolates, RO^- , de dominer l'ion hydroxyde au sens de la basicité (tableau 4.5).

Comparer la basicité des composés suivants:

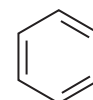
- a) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ b) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_3$
 c) $\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ d) CH_3-NH_2

3

Dans certains cas, l'effet inductif est jumelé à un autre effet électronique appelé effet mésomère. Ce dernier est généralement plus fort que l'effet inductif et peut provoquer des situations inexplicables par l'effet inductif. Par exemple, pourquoi le caractère basique de l'aniline, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, est-il si faible ($K_b = 4,2 \times 10^{-10}$) alors que celui de la cyclohexylamine, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$, est élevé ($K_b = 5,5 \times 10^{-5}$)? L'effet **mésomère** permet d'expliquer cette situation.



4.4 - Effet mésomère

Le benzène, C_6H_6 , constitue le meilleur exemple pour introduire la notion d'effet mésomère. En effet, cette molécule a un comportement surprenant au point de vue chimique. Cela tient à sa structure spéciale. Par exemple, on peut représenter le benzène par la structure I, mais il faut tout de suite révéler que ce dessin ne représente pas tout à fait cette substance telle qu'elle existe réellement. Voyons pourquoi en examinant le tableau 4.3.



I
benzène

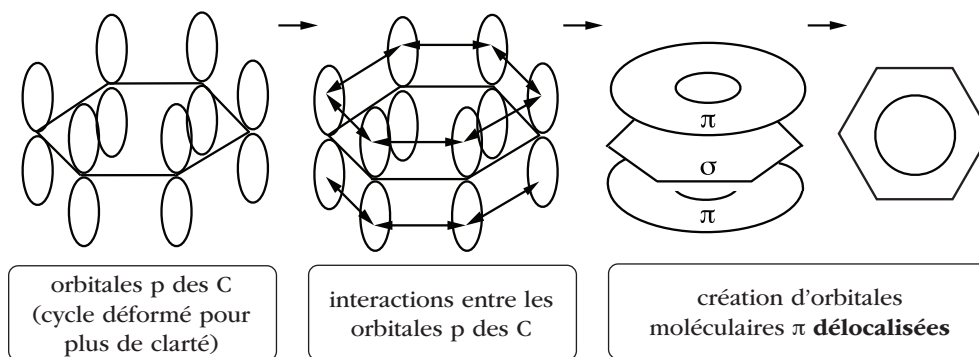
Zghrkqf " : 4" Les caractéristiques du benzène.

 Benzène dessin	 Benzène réel
<ul style="list-style-type: none"> tous les carbones hybridés sp^2 six liaisons σ (C—C) trois liaisons π (C—C) dans un système conjugué* trois liaisons C—C de 0,154 nm trois liaisons C=C de 0,135 nm enthalpie d'hydrogénation théorique : -359 kJ/mol 	<ul style="list-style-type: none"> tous les carbones hybridés sp^2 six liaisons σ (C—C) identiques six électrons π répartis uniformément au-dessus et en-dessous du plan des carbones six liaisons carbone-carbone de 0,140 nm enthalpie d'hydrogénation expérimentale** : -208 kJ/mol

Ces données suggèrent qu'il existe chez le benzène un facteur stabilisant. La preuve évidente est la différence de 151 kJ/mol entre les enthalpies d'hydrogénation théorique et expérimentale du benzène. Cette différence d'énergie s'appelle **énergie de résonance** et a pour effet de diminuer la réactivité des électrons π .

Cette stabilité énergétique s'explique par la **délocalisation** des électrons π appelée **mésomérie** ou **résonance**. Autrement dit, les électrons les plus mobiles de cette molécule (jamais les électrons σ) cherchent à occuper le niveau d'énergie le plus bas possible. De ce fait, les nuages électroniques occupent le **plus grand volume** possible et la répulsion électronique est réduite au minimum; la molécule est stabilisée d'autant. La figure 4.1 montre la formation et la représentation précise du benzène.

Lorq xk" : 4" Formation de l'orbitale moléculaire π du benzène à partir des orbitales atomiques du carbone.



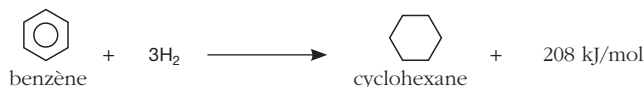
Les liaisons σ sont formées par le recouvrement d'orbitales sp^2 , tandis que chaque carbone contribue d'un électron p au système π par recouvrement latéral de son orbitale p avec l'orbitale p de ses deux voisins.

Toutefois, pour représenter le **mouvement** des électrons dans un tel système, nous utilisons :

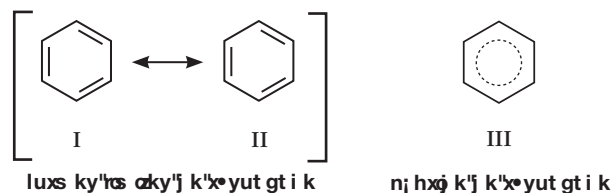
- des formes limites : représentations fictives de la molécule, donc sans existence réelle,
- des hybrides de résonance.

* Un système conjugué est une alternance de liaisons simples et de liaisons doubles, entre autres.

** Pour la réaction suivante :



Ainsi, le benzène*, C_6H_6 , peut prendre les formes suivantes :



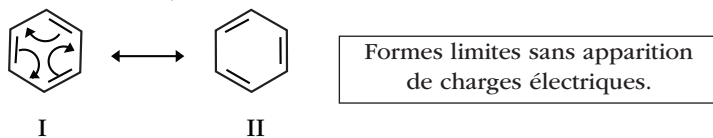
Les structures I et II sont des **formes limites**. La flèche à double tête indique qu'il y a résonance ou équivalence entre ces deux formes.

La structure III est le résultat d'une superposition ou mixage des formes limites I et II. Cette structure s'appelle **hybride de résonance**.

Il est possible de **décrire** la mésomérie d'un tel système, c'est-à-dire de montrer comment les électrons **voyagent** dans la molécule pour passer d'une forme limite à une autre. Pour ce faire, on utilise des flèches courbes (\curvearrowright) qui représentent un déplacement de deux électrons.

Par exemple $C_1=C_2 \curvearrowright C_3$ donne $C_1-C_2=C_3$ et signifie que les deux électrons π entre C_1 et C_2 se déplacent entre C_2 et C_3 .

Pour le benzène, la résonance entre les structures I et II s'écrit donc :



Généralisation à d'autres espèces chimiques que le benzène

D'autres molécules peuvent présenter de la résonance ou de la mésomérie. Voici les critères pour déceler les cas de mésomérie :

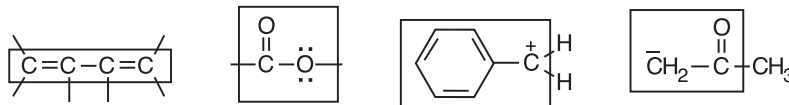
1. Présence d'électrons π , de doublets d'électrons disponibles et/ou de charges (+) ou (-) :

<p>a) électrons π :</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">$C=C$</div> <div style="text-align: center;">$C=O$</div> <div style="text-align: center;">$-C\equiv C-$</div> <div style="text-align: center;">$-C\equiv N$</div> </div>	<p>b) charges :</p> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} + \\ \\ -C- \\ \end{array}$ $\begin{array}{c} - \\ \\ -C- \\ \end{array}$ </div>
<p>b) doublets d'électrons libres :</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">$-X:$</div> <div style="text-align: center;">$-O-$</div> <div style="text-align: center;">$-S-$</div> <div style="text-align: center;">$-N-$</div> </div>	

* Von Stradonitz (August) Kékulé, chimiste allemand (1829 -1896), a suggéré la structure cyclique du benzène. L'histoire raconte que Kékulé aurait proposé cette structure suite à un rêve dans lequel il voyait un serpent qui se mordait la queue. Berthelot croyait que le benzène était un assemblage de trois molécules d'acétylène $3(HCCH) = C_6H_6$ (encadré, section 6.4)

2. Ces électrons π et/ou doublets sont délocalisés s'ils font partie d'un **système conjugué**.

Définition de système conjugué : celui dans lequel il y a alternance d'électrons faiblement liés (π ou doublets) et de liaisons simples. (Des éléments avec des charges (+) ou (-) peuvent également faire partie d'un système conjugué). Par exemple,



Note : Un système conjugué ne débute jamais et ne se termine jamais par une liaison σ .

Voici deux exemples de substances qui présentent ce phénomène de résonance.

a) buta-1,3-diène : $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

électrons π et système conjugué

b) phénol :

électrons π , doublets,
système conjugué

Encadrer le système conjugué des structures suivantes:

a) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$

c)

b) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$

d)

4

Comment trouver et écrire **toutes les formes limites* de résonance**? Voici quelques règles (il y en a 5) pour s'y retrouver.

Règle 1.

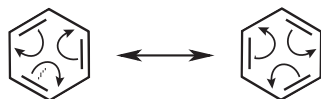
À partir de la structure de base, à l'aide de flèches courbes, déplacer les électrons π ou les doublets d'électrons sur une liaison simple voisine.

Règle 2.

S'il s'agit d'un hydrocarbure insaturé, ces déplacements se font simultanément et dans les deux sens.

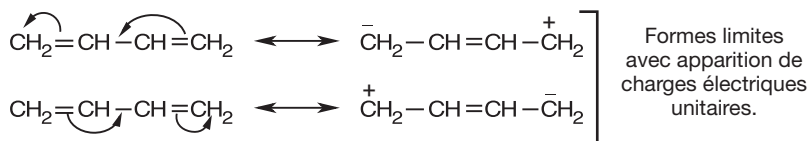
Par exemple,

a) le benzène,

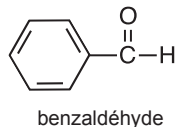
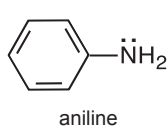


* Les formes limites ne se distinguent que par la position des électrons π ou non-liants déplacés. Les atomes et les électrons σ ne bougent pas.

b) le buta-1,3-diène,



La résonance prend une grande importance dans les composés benzéniques et se propage souvent à l'extérieur du cycle si un doublet libre ou un système conjugué est présent sur le substituant. L'aniline et le benzaldéhyde en sont de bons exemples.

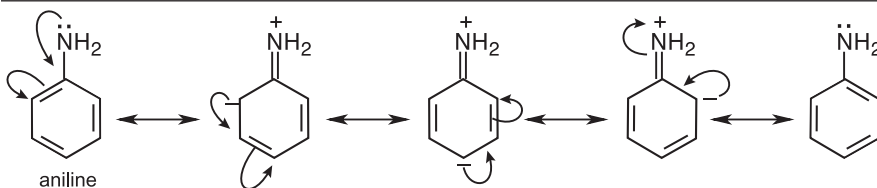


Le doublet libre sur l'azote dans l'aniline et les électrons π du carbonyle dans le benzaldéhyde participent à la résonance.

Lorsque le système conjugué fixé au cycle contient un élément plus électronégatif que le carbone, deux cas peuvent se présenter. Les deux règles suivantes en régissent alors l'application.

Règle 3 a.

Un élément plus électronégatif est lié au carbone par liaison simple; dans ce cas, c'est un doublet libre de l'élément électronégatif qui se déplace vers la chaîne ou le cycle carboné et il y a **flux** des électrons. L'aniline en est un exemple.

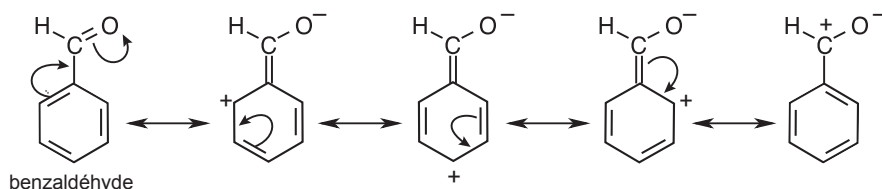


L'aniline est donc un cas type avec un substituant **donneur** d'électrons. C'est tout à fait la même situation pour les substituants suivants :

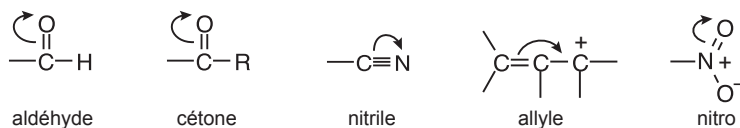


Règle 3 b.

Un élément plus électronégatif est lié au carbone par liaison multiple; dans ce cas, le déplacement des électrons s'effectue vers l'élément électronégatif, à partir des électrons π de la liaison multiple. Le benzaldéhyde en est un exemple.



D'autres substituants **attracteurs** d'électrons se comportent comme le benzaldéhyde :



et tous les dérivés d'acides comme :

OH	acide	NH ₂	amine
OR	ester	O-C(=O)-R	anhydride
Cl	chlorure d'acide		

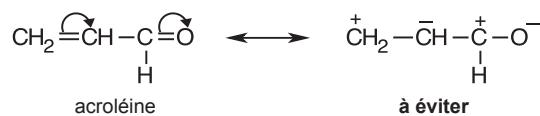
où **A** =

5 Décrire la résonance dans les structures suivantes :

a)	c)
b)	d)

Règle 4.

Limiter au minimum l'apparition de charges. En voici un exemple avec l'acroléine.

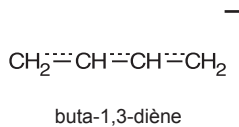


6 Écrire correctement toutes les formes limites de résonance de l'acroléine:

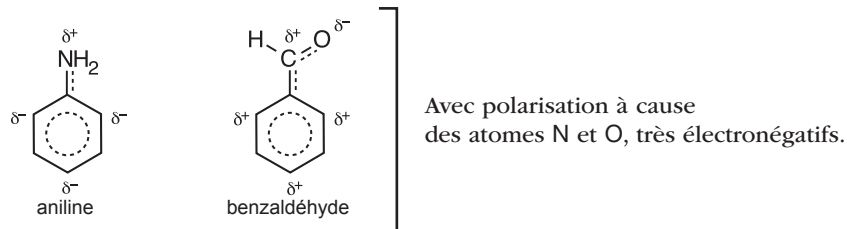
Règle 5.

Enfin, pour trouver l'hybride de résonance d'une molécule, il faut imaginer la superposition de **zuzky** les formes limites écrites les unes sur les autres.

Les exemples précédents ont comme **hybride de résonance** les structures suivantes où l'on indique les électrons π par un pointillé , et les charges + et - par δ^+ et δ^- .

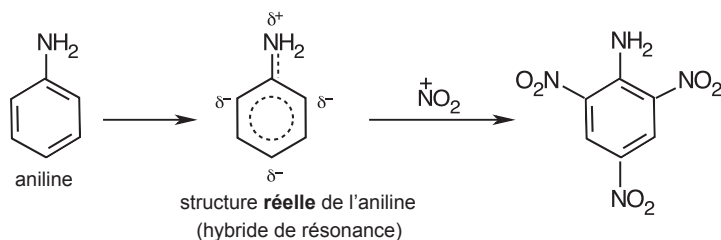


Deux structures sans polarisation, donc sans δ^+ ni δ^- .

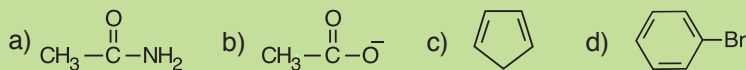


Cette résonance est particulièrement importante chez les **composés benzéniques**. En examinant l'hybride de résonance, on peut prévoir ou expliquer pourquoi certains carbones sont plus actifs que d'autres face à un même réactif.

L'aniline est facilement attaquée par des réactifs positifs sur les carbones δ^- de l'hybride de résonance. Il n'est donc pas surprenant que la réaction suivante ait lieu :



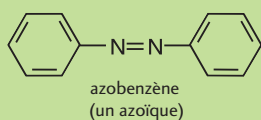
Décrive l'effet mésomère dans les structures suivantes et en déduire la structure de l'hybride de résonance.



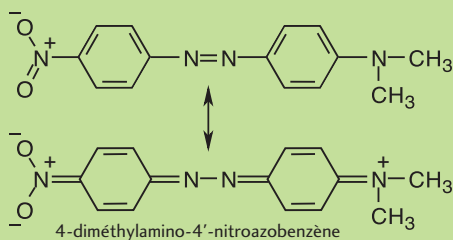
7

La résonance et la couleur

Plusieurs substances sont colorées à cause de l'important système conjugué qu'elles contiennent. La résonance dans ces systèmes crée des formes limites qui absorbent de la lumière visible (certaines longueurs d'onde) et ce phénomène permet à ces substances de présenter différentes couleurs. L'effet est spectaculaire chez les composés azoïques benzéniques (voir section 13.7) couramment utilisés dans l'industrie du textile.



La coloration est plus intense avec des substituants en *ortho* ou *para* sur les cycles benzéniques et il a été remarqué que les couleurs foncées sont souvent causées par la présence d'un substituant attracteur d'électrons sur un benzène et d'un substituant donneur sur l'autre; c'est le cas du 4-diméthylamino-4'-nitroazobenzène.



La coloration foncée est attribuée à la présence d'une forme limite quinoïde (du même genre que la benzoquinone).

D'autres composés azoïques servent d'indicateurs parce qu'ils changent de couleur en fonction du pH d'une solution, par exemple, le méthylorange, rouge à pH 3,1 et jaune à pH 4,4.

Le phénomène de résonance découle donc d'observations expérimentales. Il permet de prévoir le sens ou le déroulement de plusieurs réactions. Les figures 4.2 et 4.3 résument les principes de base régissant la mésomérie.

Lors de la 4^e partie "Systèmes conjugués et résonance."

1. Système conjugué :

Système dans lequel il y a alternance entre des électrons π , des doublets d'électrons libres ou des sites (+) ou (-) et des liaisons σ .

2. Résonance

Délocalisation d'électrons mobiles.

3. Consignes :

- Indiquer les déplacements d'électrons par des flèches courbes.
(toujours à partir d'un site donneur d'électrons).

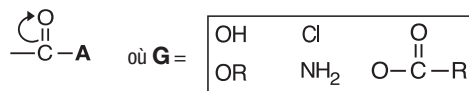
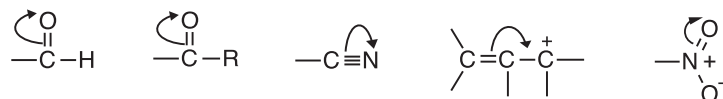


- Ne pas oublier que les électrons sont des particules négatives.
- Si on refoule des électrons vers un système, ce dernier devient de plus en plus négatif.

4. Fonctions et espèces ayant tendance à donner des électrons :



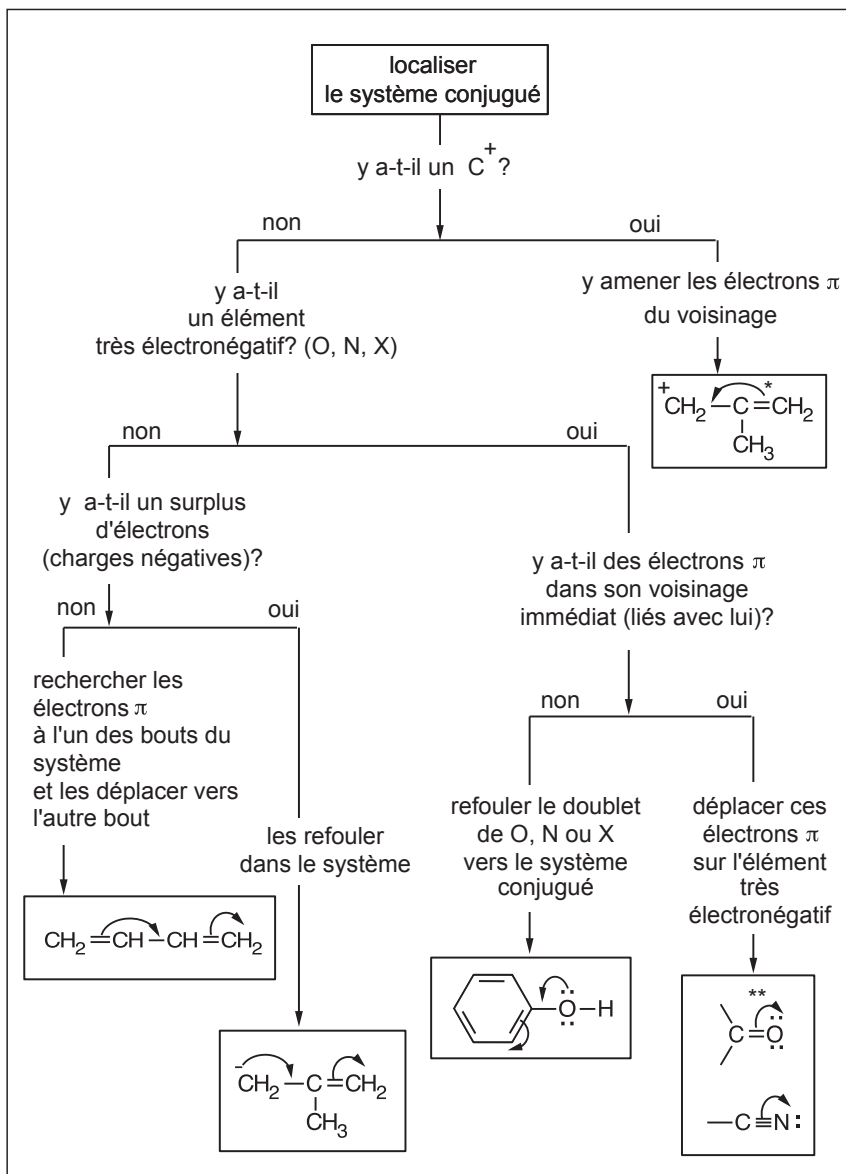
5. Fonctions et espèces ayant tendance à attirer des électrons :



6. En mésomérie, seuls les électrons se déplacent; tous les atomes restent en place. Pour trouver l'hybride de résonance, il faut écrire toutes les formes limites de résonance.

7. Limiter l'apparition de charges au minimum.

Long π : Φ Méthode pour trouver toutes les formes limites d'un système conjugué.



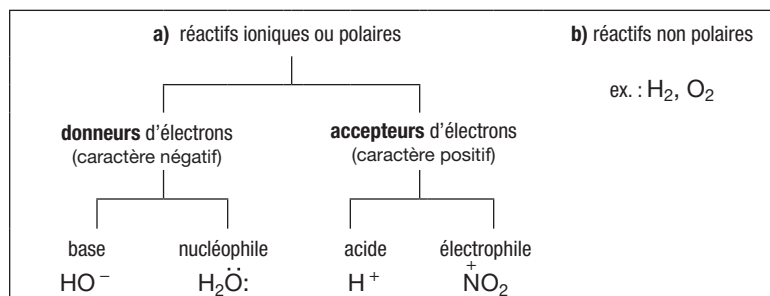
* Le doublet π liant demeure un doublet π liant.

** Le doublet π liant devient un doublet p non liant.

Types de réactifs

Les substances organiques réagissent avec de nombreux réactifs inorganiques et elles peuvent aussi réagir entre elles. Il y a plusieurs façons de classer ces réactifs; en voici une basée sur la polarité.

Figure 4.4 Une classification possible des réactifs.



Quelques-uns de ces réactifs ioniques, polaires ou non polaires peuvent aussi être classés autrement : **oxydants** ou **réducteurs** (ces termes sont précisés plus loin).

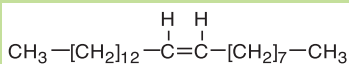
O_2	non polaire et oxydant
H_2	non polaire et réducteur
KMnO_4	ionique et oxydant



Les phéromones, réactifs sexuels

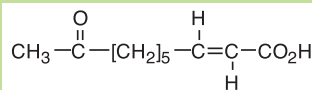
Le monde des insectes a souvent fait l'objet d'émerveillement et de plusieurs recherches pour tenter de comprendre le comportement de ces minuscules êtres vivants. Les abeilles, par exemple, ont une organisation de vie sociale bien structurée et il en est de même pour bien d'autres espèces. Les phéromones sont des hormones fabriquées par certains insectes; elles jouent un rôle très important dans la régularisation de certains comportements (comportement sexuel des papillons ou des mouches domestiques; construction des alvéoles chez les abeilles, etc.).

Les phéromones sont des composés relativement simples: alcool, éther, aldéhyde, etc. Les insectes communiquent entre eux au moyen de ces substances assez volatiles, bien qu'émises et détectées en quantités extrêmement faibles. La stéréochimie de ces substances est souvent un facteur déterminant dans la spécificité de l'hormone. En voici quelques exemples:



cis-tricos-9-ène
(muscalure)

Phéromone, attracteur sexuel
des mouches domestiques mâles.



Acide trans-9-oxodéc-2-énoïque
Phéromone produite par
la reine chez les abeilles.

Les phéromones peuvent être utilisées pour piéger les mâles et ainsi contrôler la population de certains insectes. Ces hormones constituent donc des réactifs très spécifiques capables de déclencher toute une série de réactions chimiques conduisant à un comportement spécifique chez l'insecte.

4.5 - Réactifs ioniques ou polaires

Comme il en est question à la figure 4.4, les réactifs ioniques ou polaires se subdivisent en deux groupes, les donneurs et les accepteurs d'électrons.


• Les donneurs d'électrons

Les **donneurs** d'électrons sont des particules qui ont :

1. un ou des électrons supplémentaires (anions),
2. un ou des doublets d'électrons libres,
3. des électrons π .

Le tableau 4.4 en présente quelques spécimens.

Tableau 4.4 Quelques donneurs d'électrons.

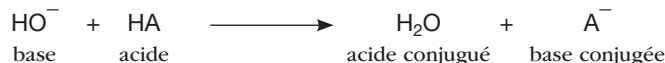
1. Anions	2. Doublets d'électrons	3. Électrons π
HO^- hydroxyde RO^- alcoolate X^- halogénure R^- carbanion H_2N^- amidure CN^- cyanure RCO_2^- carboxylate H^- hydrure	$\text{H}-\ddot{\text{O}}-\text{H}$ eau $\text{R}-\ddot{\text{O}}-\text{H}$ alcool $\text{R}-\ddot{\text{O}}-\text{R}$ éther $\ddot{\text{N}}\text{H}_3$ ammoniac $\text{R}-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ amine	$\text{C}=\text{C}$ alcène  benzène $\text{C}\equiv\text{C}$ alcyne

Même si toutes ces particules peuvent donner des électrons, l'expression «donneur d'électrons» demeure très générale et il faut distinguer deux façons de donner des électrons :

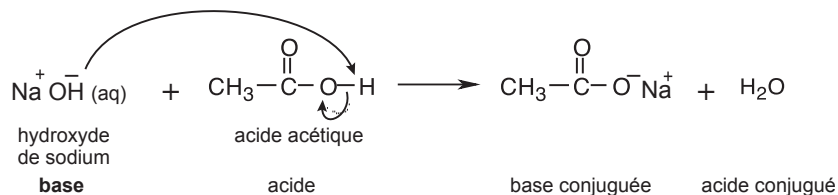
1. donneur à titre de **base** (le donneur s'attaque à un hydrogène);
2. donneur à titre de **nucléophile** (le donneur s'attaque à un carbone).

1. Les réactifs basiques

La **basicité** d'une espèce chimique est son affinité (au sens d'Arrhénius, Brönsted ou Lewis) pour un proton. Par exemple, l'ion hydroxyde, HO^- , joue un rôle de **base** lorsqu'il forme de l'eau, son acide conjugué faible :



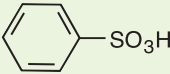
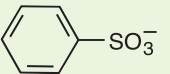
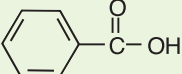
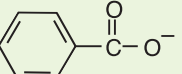
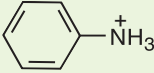
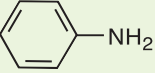
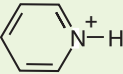

L'hydroxyde de sodium, par exemple, joue le rôle de base en présence d'acide acétique :



Ici le HO^- se comporte en **base** parce qu'il **attaque l'hydrogène** de l'acide acétique pour former un acide conjugué **faible**.

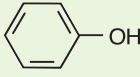
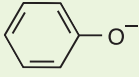
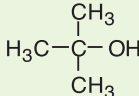
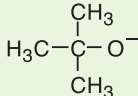
Le tableau 4.5 permet d'apprécier la basicité de plusieurs espèces chimiques en se rappelant que la force d'une base est proportionnelle au pK_a de son acide conjugué. Par exemple, l'ion amidure, NH_2^- , est une base très forte puisque le pK_a de l'ammoniac, NH_3 , est élevé; alors que l'ion chlorure, Cl^- , est une base très faible puisque le pK_a de HCl est de -7. Donc, dans le tableau 4.5, l'acide sulfurique est l'acide le plus fort et le carbanion méthyle, CH_3^- , est la base la plus forte. En chimie organique, les bases fortes jouent un rôle crucial dans les réactions d'éliminations qui conduisent à la formation d'alcènes et d'alcynes (sections 4.10, 5.6 et 5.7).

Tableau 4.5 Quelques données sur les acides et les bases.

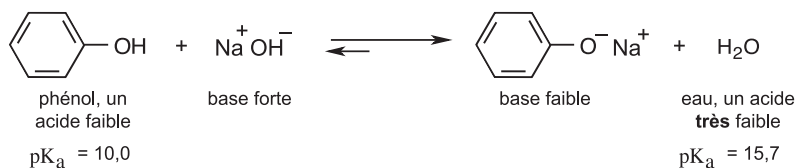
Acide	pKa	Base
H_2SO_4 Acide le plus fort.	-9	HSO_4^- Base la plus faible.
HCl	-7	Cl^-
$\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{+}{\text{O}}\text{H}$ H	-2,4	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
H_3O^+	-1,7	H_2O
	-0,6	
$\text{Cl}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	0,7	$\text{Cl}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^-$
$\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	3,7	$\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^-$
	4,2	
	4,6	
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	4,8	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^-$
	5,2	
HCN	9,2	CN^-
NH_4^+	9,4	NH_3
$(\text{CH}_3)_3\overset{+}{\text{N}}-\text{H}$	9,8	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$

Suite du tableau à la page suivante...

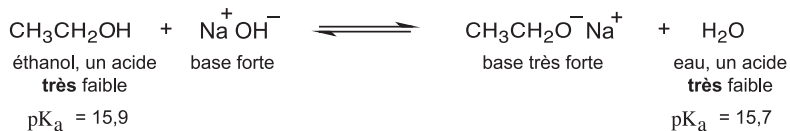
Tableau 4.5 Quelques données sur les acides et les bases (suite)

Acide	pKa	Base
	10,0	
$\text{CH}_3\text{-NH}_3^+$	10,6	$\text{CH}_3\text{-NH}_2$
CH_3OH	15,5	CH_3O^-
H_2O	15,7	HO^-
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	15,9	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$
	18	
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	26	$\text{HC}\equiv\text{C}^-$
NH_3	35	NH_2^-
CH_4	47	CH_3^- ← Base la plus forte.

Les valeurs de pKa du tableau 4.5 permettent de prévoir l'orientation d'une réaction d'équilibre acido-basique en considérant que ce type de réaction tend à produire l'acide le plus faible. Il est donc normal et fréquent de constater la formation d'eau (un acide faible) dans plusieurs réactions acido-basiques.



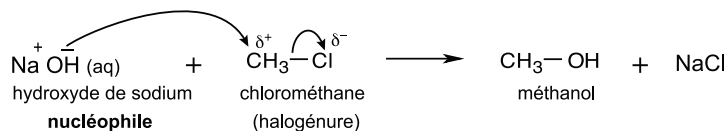
Cette réaction, efficace avec le phénol, est beaucoup plus difficile avec un alcool comme l'éthanol dont le pKa est beaucoup plus élevé.



Réaction peu efficace avec l'éthanol parce que la différence d'acidité entre l'eau et l'éthanol est négligeable et qu'il y a production d'une base forte. L'obtention efficace de l'éthanolate de sodium exige des conditions plus propices comme l'action du sodium métallique sur l'éthanol (section 8.6).

2. Les réactifs nucléophiles

Le caractère nucléophile d'un donneur d'électrons est relié à son affinité pour un atome de carbone dans le but de former une liaison covalente avec celui-ci. (Ce caractère nucléophile est mesuré en terme de vitesse de réaction avec le carbone).

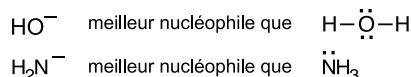


Ici, le HO^- s'attaque au carbone du chlorométhane parce que ce dernier ne possède pas d'hydrogène pouvant former un acide conjugué faible. C'est la polarité de la liaison $\text{C}-\text{Cl}$ qui dirige la réaction. On dit alors que le donneur d'électrons HO^- joue le rôle de nucléophile parce qu'il s'attaque à un carbone.

L'évaluation de la force d'un nucléophile est un peu plus nuancée. De prime abord, l'efficacité d'un nucléophile va de pair avec sa basicité, mais il faut aussi examiner d'autres variables. Cela est illustré par l'application des trois règles suivantes :

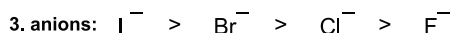
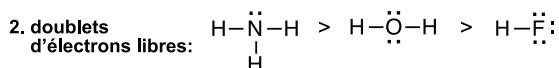
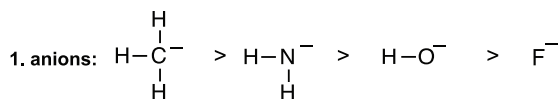
Règle 1

Le doublet d'électrons d'un anion est plus disponible qu'un doublet libre sur le même élément (l'oxygène ou l'azote, par exemple).



Règle 2.

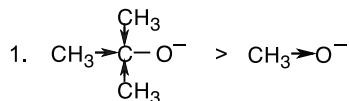
La particule ayant des électrons disponibles sur l'élément le moins électronégatif est le meilleur nucléophile. (Électrons sur des éléments d'une même période ou d'un même groupe).



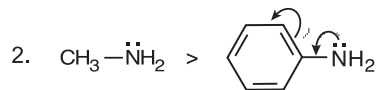
Attention, l'ion cyanure, CN^- , est un bon nucléophile mais une base faible puisqu'il s'attaque plus souvent au carbone qu'à un hydrogène avec lequel il formerait un acide, HCN, de force moyenne ($\text{pK}_a = 9,1$).

Règle 3.

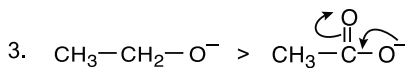
L'effet inductif répulsif favorise la disponibilité des électrons alors que l'effet mésomère diminue le caractère nucléophile en délocalisant la charge négative ou le doublet libre, exemples :



L'effet inductif répulsif des méthyles sur le butyle tertiaire rend les électrons plus disponibles sur l'oxygène.



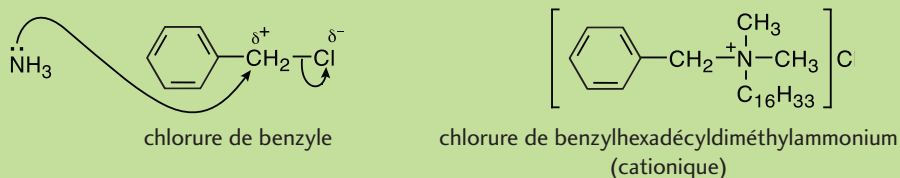
La résonance dans l'aniline délocalise le doublet de l'azote et rend ces électrons moins disponibles.



La résonance dans l'ion carboxylate délocalise la charge sur plusieurs atomes.

Une réaction nucléophile utile

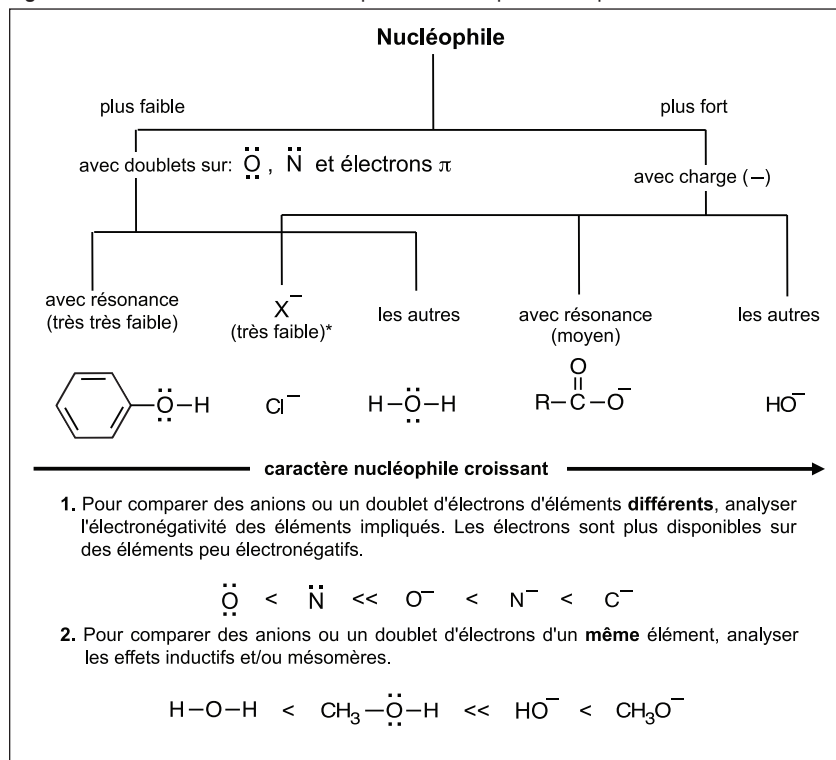
Certaines molécules ont la propriété de faire diminuer la tension de surface de l'eau. C'est ce qui se produit lorsque des molécules de savon ou de détergent font mousser l'eau. (Voir savons et détergents, chapitre 15). Sans la présence de molécules de ce genre, on a beau brasser l'eau, très peu de mousse se forme. Les molécules de savon ou de détergent sont appelées **agents tensioactifs** et elles peuvent être anioniques, cationiques ou neutres/polaires. Le chlorure de benzylhexadécyltriméthylammonium est un exemple d'agent tensioactif cationique.



Ce composé sert également d'agent antiseptique (désinfectant). Il a la propriété d'être soluble dans plusieurs solvants organiques. On peut considérer que l'une des étapes de sa fabrication implique l'attaque d'une molécule d'ammoniac (**réactif nucléophile**) sur le carbone partiellement positif du chlorure de benzyle.

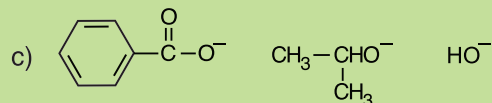
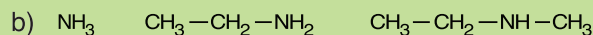
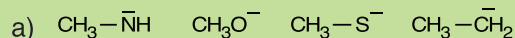
La figure 4.5 peut servir de guide pour comparer le caractère nucléophile de plusieurs particules.

Figure 4.5 Variation du caractère nucléophile selon les espèces chimiques.



* Les ions halogénure, surtout fluorure et chlorure, demeurent cependant des nucléophiles très faibles comparés aux autres anions. Leur importante électronégativité et leur symétrie sphérique diminuent la disponibilité de leurs électrons.

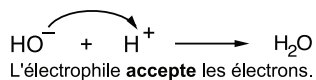
Comparer le caractère nucléophile des espèces suivantes :



8

• Les accepteurs d'électrons

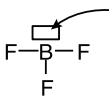
Un premier exemple, l'ion H^+ . Il s'agit en effet d'une particule déficitaire en électrons et son comportement normal est d'en accepter :



Dans cet exemple, le cation H^+ réagit avec la base HO^- , se comportant ainsi en acide. C'est le rôle principal qu'on attribue au proton en chimie générale. Mais en chimie organique, le caractère accepteur d'électrons d'une particule n'est pas toujours en relation avec le phénomène d'acidité; on emploie alors le qualificatif **électrophile** pour désigner toute particule susceptible d'accepter des **électrons**.

Comme pour les nucléophiles, les électrophiles peuvent être des particules chargées ou non chargées comme le montre le tableau 4.6.

Tableau 4.6 Quelques exemples d'électrophiles.

H^+	proton ou ion hydrogène (hydron)	R^+	carbocation alkyle
NO_2^+	ion nitronium	HSO_3^+	ion sulfonium
Cl^+	ion chloronium	$\text{R}-\overset{+}{\text{C}}=\text{O}$	carbocation acyle
$\text{R}-\text{N}_2^+$	ion diazonium		
AlCl_3 BF_3 ZnCl_2	Ces trois espèces sont des accepteurs d'électrons au sens de Lewis. Par exemple, le bore de BF_3 peut accepter encore deux électrons pour s'en entourer de huit, respectant ainsi la règle de l'octet.		
	 Le bore peut accepter deux électrons.		

Toutes les espèces chimiques du tableau 4.6 peuvent accepter des électrons. Leur réactivité sera étudiée ultérieurement dans des réactions particulières. Le cas de R^+ (carbocation) sera détaillé en même temps que les mécanismes de réaction.

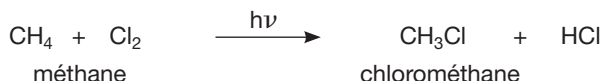
4.6 - Autres réactifs

En plus des électrophiles et des nucléophiles, il existe d'autres réactifs fréquemment utilisés, mais difficiles à regrouper. Toutefois, en utilisant des critères différents de ceux des deux catégories précédentes, il est possible de former quatre nouvelles catégories de réactifs :

- Molécules non polaires : Cl_2 , Br_2 , I_2 , H_2 , O_2 .
- Composés fortement oxygénés : KMnO_4 , K_2CrO_7 , OsO_4 , O_2 , O_3 , RCO_3H .
- Métaux : Ni, Pt, Pd, Zn, Li, Na, K, Mg.
- Composés fortement hydrogénés : LiAlH_4 , NaBH_4 , H_2 .

Cette classification regroupe des réactifs semblables, mais dont la réactivité face aux substances organiques varie d'un groupe à l'autre. Cette relation est souvent complexe et ne peut être précisée que par un examen détaillé d'une substance organique et d'un réactif précis. Par exemple, quelle réaction peut-il y avoir entre le méthane et le chlore?

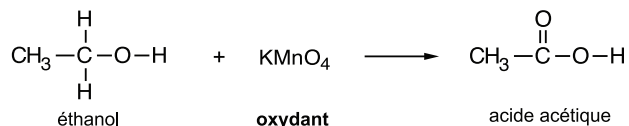
Le méthane, CH_4 , une molécule symétrique, non polaire ne possède aucun site à caractère positif ou négatif. Le chlore, Cl_2 , est lui aussi non polaire. Donc il est normal qu'un mélange de ces deux gaz soit inerte. Toutefois, si un agent externe, comme la lumière, vient décomposer le chlore pour produire du chlore atomique, Cl , cette nouvelle particule pourra s'attaquer au méthane et engendrer une réaction.



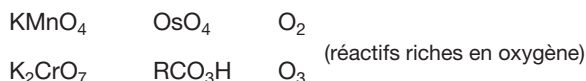
Les réactifs non polaires comme Cl_2 et H_2 donnent lieu à des réactions radicalaires (voir sections 5.5.1 et 5.9.2).

La réactivité précise des réactifs ainsi regroupés (a,b,c et d ci-dessus) est présentée, au besoin, dans les chapitres suivants. Il convient toutefois de préciser tout de suite l'effet de certains d'entre eux : les **oxydants** et les **réducteurs**.

Les **oxydants**, souvent riches en oxygène, provoquent, entre autres, la diminution du nombre de liaisons C—H du substrat. C'est le cas du permanganate de potassium lorsqu'il oxyde l'éthanol en acide acétique*.

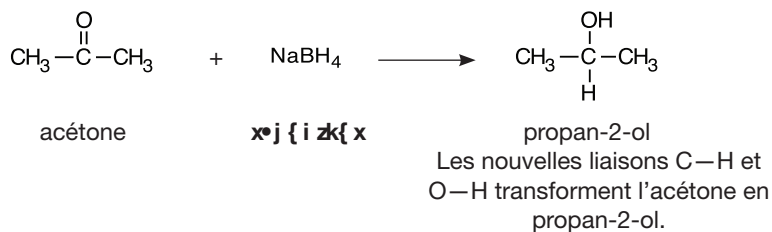


Quelques **oxydants** :



Quant aux **réducteurs**, souvent riches en hydrogène, ils permettent la formation de nouvelles liaisons C—H, comme dans la réduction de l'acétone par le borohydrure de sodium, NaBH_4 .

* La **perte** de deux liaisons C—H et l'**ajout** d'un oxygène à l'alcool de départ, le transforme en acide.



Quelques **réducteurs** :

LiAlH₄, NaBH₄, H₂ (réactifs riches en hydrogène) | Avec l'hydrogène, il faut ajouter un catalyseur comme Ni, Pt ou Pd.

La notion d'oxydation est détaillée à la section 4.10.

La liste des réactifs les plus couramment utilisés est présentée au tableau 4.7.

9

1. Les réactifs suivants sont-ils oxydants ou réducteurs?
 O₂ H₂ NaBH₄ KMnO₄ K₂CrO₇ LiAlH₄

2. Trouver le qualificatif (oxydant, réducteur, polaire, non polaire, métal, fortement oxygéné ou fortement hydrogéné) qui convient aux réactifs suivants:
 Br₂ Mg NaBH₄ H₂CrO₄ HO⁻ CH₃O⁻
 Pt NO₂⁺ NH₃ HCl NaOH H₂O CN⁻

Zghrkg{ " 4=" Liste des principaux réactifs et catalyseurs.

Où [[~ç•cÁz~á•j] [cÁ &âc~cÁ•j çÁ çá(†)~ áâç-c		Óää~ ~ç•cÁz~á•j [cÁ ääb~cÁ•j çÁçá~á•j ~ áâç-c	
Chargés	Neutres	Chargés	Neutres
HO ⁻ CH ₃ O ⁻	H ₂ O	R ⁺ X ⁺	AlCl ₃
RO ⁻ CN ⁻	ROH	⁺ NO ₂ Cl ⁺	BF ₃
RCO ₂ ⁻ X ⁻	NH ₃	⁺ HSO ₃ R-C ⁺ =O	ZnCl ₂
R ⁻ dans RMgX	RNH ₂	R-N ₂ ⁺	
⁻ NH ₂ dans NaNH ₂		H ⁺ de HX H ₂ SO ₄ H ₃ PO ₄	
H ⁻ de LiAlH ₄ ou NaBH ₄			
] ^ : ^â[~c		•™ çá~ç•c	
O ₂ O ₃ KMnO ₄ K ₂ Cr ₂ O ₇	H ₂ CrO ₄ OsO ₄ RCO ₃ H	H ₂ LiAlH ₄ NaBH ₄	
^b~c		ää~âç: c~ç•c	
Cl ₂ Br ₂ I ₂ Zn Mg Li Na K		Pt Ni Pd hν (Énergie lumineuse)	

Le caractère nucléophile, une simple question d'argent!

On entend souvent dire que la chimie est compliquée, abstraite, presque de la sorcellerie: polarité, nucléophile, oxydation, réduction, électronégativité, etc., une foule de termes qui sont des bêtes noires mais d'une grande utilité.

Une solution à ce problème, c'est de concrétiser la notion d'électron; quoi de plus palpable que de la remplacer par l'**argent!**

On peut comparer les éléments à des êtres sociaux et leurs électrons à de l'argent.

De cette manière, les halogènes, l'oxygène et l'azote forment un clan très riche, avare et d'aucune générosité (fortement attracteurs d'électrons et mauvais nucléophiles) ce sont les requins de la finance en chimie. D'autre part, les alcalins et l'hydrogène débordent de générosité, ils sont prêts à tout donner pour les autres.

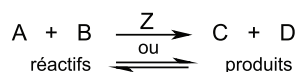
Quant au carbone, c'est peut-être le plus sociable des éléments. Très diplomate, il ne déplaît à personne et se plie aux caprices de son entourage. Avec les halogènes (les requins de la finance) il donne son argent (électrons); avec l'hydrogène il accepte l'argent (l'électron) et s'enrichit en devenant un carbanion, lequel, avec son électron en surplus, acquiert une générosité presque sans limite.

Certains individus très à l'aise, comme les ions amidures et les ions hydroxydes, ont le coeur sur la main face à la pauvreté. Les plus démunis comme les carbocations et les hydrogènes positifs (protons) se lieront fièrement d'amitié avec les généreux donateurs hydroxydes et amidures.

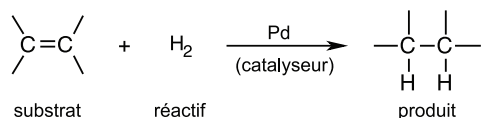
Réactions

4.7 - Généralités

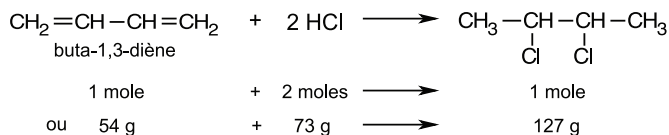
La chimie organique repose sur les mêmes principes que la chimie générale. Elle représente ses réactions sous forme d'équations chimiques complètes ou à l'équilibre.



Dans la partie gauche de l'équation, *A* est souvent une substance organique qu'on appelle **substrat** et *B*, organique ou inorganique, est le réactif. *Z* peut représenter un catalyseur, un solvant ou des conditions expérimentales telles la température et la pression. En voici un exemple, l'hydrogénation catalytique :



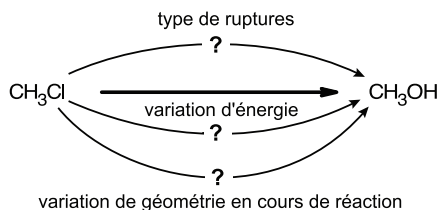
La **stoechiométrie** y conserve une place très importante. Selon Lavoisier, « Rien ne se perd, rien ne se crée ». Cette phrase célèbre est valable même en chimie organique! En effet, il faut équilibrer les réactions pour s'assurer de respecter les proportions réactifs/produits comme le démontre la réaction d'addition de HCl sur le buta-1,3-diène.



Or, il n'est généralement pas suffisant de savoir ce que devient un substrat après réaction. Il faut aussi étudier le comment et le pourquoi d'une telle transformation. Par exemple, en écrivant



on ne donne pas d'information sur l'énergie impliquée, sur la vitesse de cette réaction, ni sur le mode de rupture et de formation des liaisons.



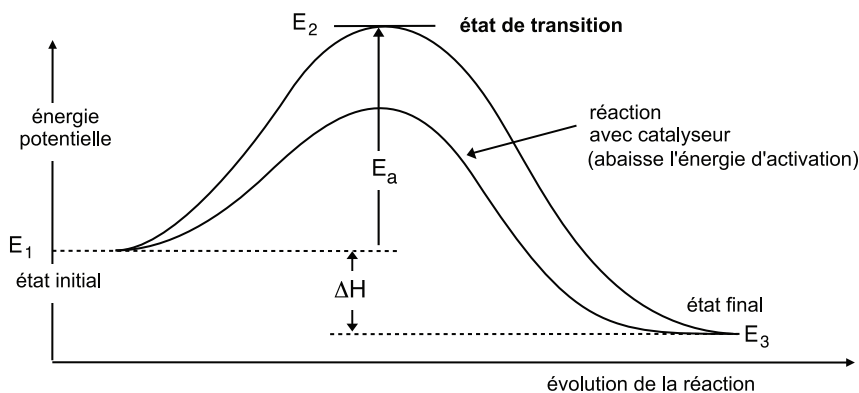
4.8 - Thermodynamique et cinétique des réactions

L'énergie impliquée dans une réaction et la vitesse à laquelle elle s'effectue dépendent de plusieurs facteurs dont l'affinité substrat/réactif, la température, le catalyseur, etc.

Une réaction s'amorce lorsque les molécules se rencontrent. Les chocs substrat/réactif provoquent la rupture de certaines liaisons et permettent la formation de nouvelles liaisons dans les produits.

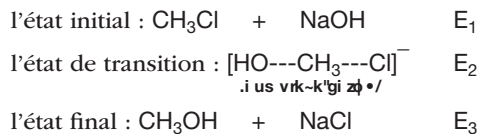
Il y a, premièrement, les réactions simples s'effectuant en une étape. Le diagramme énergétique du déroulement de la réaction peut ressembler à celui de la figure 4.6.

Figure 4.6 Diagramme d'énergie d'une réaction simple (qui se déroule en une seule étape)



E_a = énergie d'activation
 ΔH = enthalpie de la réaction

D'après ce diagramme, en se référant à la réaction (1) ci-haut.



L'état de transition n'a pas d'existence réelle et n'est pas isolable. Il doit être considéré un peu comme un arrêt sur image des substances réagissantes au moment où une liaison, C—Cl, se brise et une autre, HO—C, se forme. Cette structure temporaire se nomme complexe activé.

L'énergie requise pour atteindre cet état de transition est appelée énergie d'activation, E_a

$$E_a = E_2 - E_1.$$

La valeur de E_a influence beaucoup la vitesse d'une réaction et le choix des conditions expérimentales. Si l'énergie d'activation est très élevée, la réaction est difficile à réaliser, mais ce problème peut être contourné par l'utilisation de catalyseurs ayant pour effet de diminuer cette barrière énergétique (figure 4.6).

Enfin, l'enthalpie de réaction, ΔH , peut être obtenue par la différence énergétique entre l'état final et l'état initial.

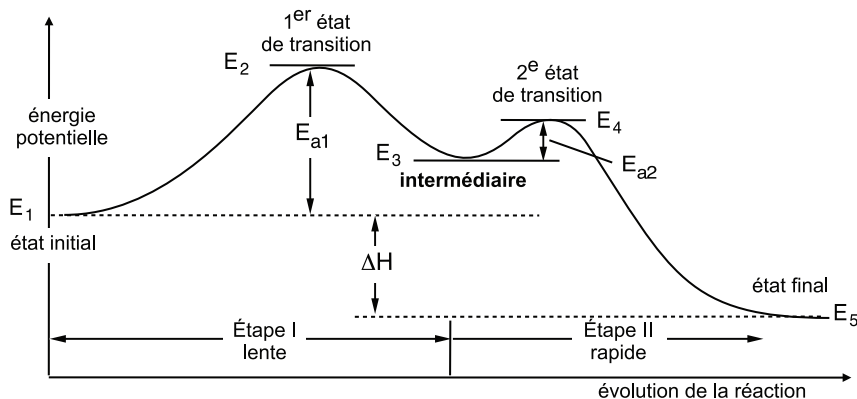
$$\Delta H = (E_3 - E_1) \quad \text{Si } E_3 > E_1, \text{ la réaction est endothermique.}$$

$$\text{Si } E_3 < E_1, \text{ la réaction est exothermique.}$$

(C'est le cas de la réaction 1, section 4.7.)

Plusieurs réactions se déroulent cependant par des processus plus complexes. Le processus le plus fréquemment rencontré s'effectue en deux étapes. La figure 4.7 présente le diagramme d'énergie d'une telle réaction.

Loŕ{ xk' 4= Diagramme d'énergie d'une réaction kt j k{ ~ •zgvky.



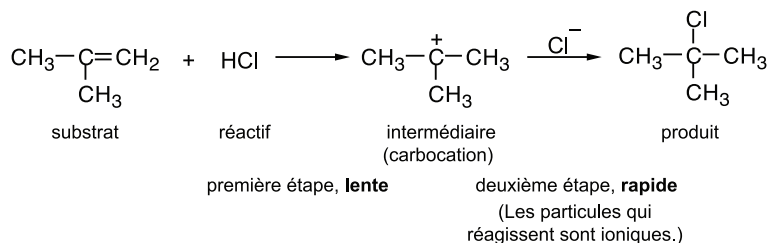
Cette catégorie de réaction est caractérisée, entre autres, par la formation temporaire d'une nouvelle espèce chimique, un **intermédiaire de réaction**, défini comme suit :

espèce chimique (ordinairement **carbocation**, **carbanion** ou **radical libre**) qui se forme au cours d'une réaction. Sa durée de vie est très courte, il est difficilement isolable, mais possède une existence réelle. Sa formation dépend du type de rupture au niveau du substrat (section 4.9).

La présence de deux états de transition, donc de deux valeurs d'énergies d'activation, E_{a1} et E_{a2} , distinctes, caractérise la réaction globale. La vitesse de chaque étape dépend de sa propre énergie d'activation et il arrive souvent que la première étape soit la plus lente, donc celle qui détermine la vitesse globale de la réaction. La principale raison de ce fait : dans la plupart des cas, on a $E_{a1} \gg E_{a2}$.

La deuxième étape est souvent très rapide parce que l'intermédiaire formé est très réactif (souvent ionique). La formation et les propriétés des intermédiaires de réactions sont précisées à la section 4.9.

La réaction suivante (sans indiquer les états de transition) est un exemple typique d'une réaction en deux étapes.



4.9 - Types de ruptures et intermédiaires de réactions

Certaines notions sur la nature des liaisons et le mode de rupture qui leur est associé sont nécessaires pour bien saisir le mécanisme électronique d'une réaction.

1. Nature des liaisons

- Dans une liaison covalente, il y a un **partage** d'électrons.
- Ce partage est **égal** si les atomes ont la même électronégativité (deux atomes identiques), ou **inégal** si les atomes liés ont une différence d'électronégativité plus petite ou égale à 1,7 (atomes différents).
- Dans ce dernier cas, la liaison est dite polaire et des charges partielles apparaissent aux extrémités de la liaison.

2. Types de ruptures

- La rupture **homolytique**, c'est-à-dire le bris **symétrique** d'une liaison covalente, produit des radicaux libres (situation *a* du tableau 4.9). Ce genre de rupture donne des réactions de type **radicalaire**. Ces réactions impliquent souvent des réactifs neutres et requièrent la présence d'un catalyseur comme le platine, le nickel ou la lumière avec le chlore.
- La rupture **hétérolytique**, c'est-à-dire le bris **asymétrique** d'une liaison covalente, produit des ions : carbocations ou carbanions (situations *b* ou *c* du tableau 4.9). Ce type de rupture* est à l'origine des réactions à caractère ionique.

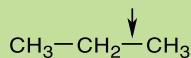
L'ensemble des données précédentes permet d'expliquer la formation des trois principaux intermédiaires de réactions (tableau 4.9).

* La particule qui se détache du carbone pour donner une espèce relativement stable s'appelle **groupe amovible**. Dans la majorité des cas, ce groupe est plus électronégatif que le carbone.

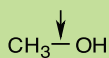
Zghrkqf " 4 "Formation des intermédiaires de réactions.

Situation	(a)	(b)	(c)
Nature de la liaison			
Polarité de la liaison	aucune polarité donc partage égal des électrons 	Cl est plus électronégatif que C 	H est moins électronégatif que C
Mode de Rupture	symétrique homolytique	asymétrique hétérolytique	asymétrique hétérolytique*
Intermédiaires de réactions formés	 deux radicaux libres	 ou carbocation	 ou carbanion
Genre de réaction impliquée	réactions radicalaires	réactions de substitution et d'élimination	attaque d'un hydrogène par une base forte

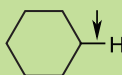
Dans chacun des composés suivants, indiquer le type de rupture favorisé (homolytique ou hétérolytique) pour les liaisons pointées par la flèche.



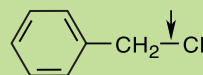
a)



b)



c)



d)

10

Examinons plus en détail les trois intermédiaires de réaction dont il a été question au tableau 4.9.

a) Le radical libre

Le radical libre provient d'une rupture homolytique; le carbone a conservé son quatrième électron périphérique, maintenant non partagé. Ce radical libre **neutre** est très réactif à cause de la présence de cet électron grandement disponible.

La stabilité d'un tel radical, quoique précaire (durée de vie de l'ordre de 10⁻⁶ seconde), varie selon le degré de substitution du carbone porteur de l'électron.

* Malgré la faible différence d'électronégativité entre C et H, (rupture généralement homolytique), la formation d'un carbanion exige une rupture hétérolytique de la liaison C—H.

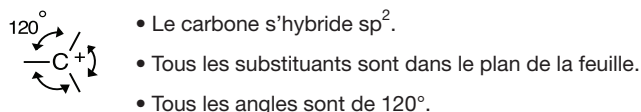
Zghrkgf " 476" Stabilité relative de quelques radicaux libres.

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}^\bullet \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}^\bullet \\ \\ \text{H} \end{array}$	>	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}^\bullet \\ \\ \text{H} \end{array}$	>	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}^\bullet \\ \\ \text{H} \end{array}$
tertiaire (plus stable)		secondaire		primaire		méthyle (moins stable)
380		397		410		435
Ces valeurs représentent l'énergie de dissociation, en kJ/mole, correspondant à la rupture conduisant à chacun de ces radicaux (en phase gazeuse), selon le schéma suivant :						
$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{H} \\ \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \\ -\text{C}^\bullet \\ \end{array} + \bullet\text{H}$						

La stabilité supérieure du radical libre tertiaire est due à la possibilité de partage (répartition) de la densité électronique sur les carbones voisins. Bien que relativement plus stable que les autres radicaux libres, le radical libre tertiaire demeure une espèce chimique très réactive (section 5.9.2, substitution radicalaire).

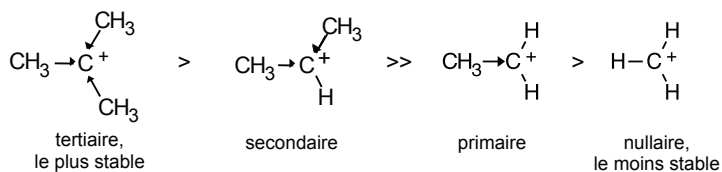
b) Le carbocation $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}^+ \\ | \end{array}$

Dans cette espèce chimique, le carbone a perdu un électron et sa configuration électronique est maintenant identique à celle du bore (cinq électrons). Rappelons ici le type de molécules dans lesquelles le bore peut être impliqué : BF_3 , BCl_3 , $\text{B}(\text{CH}_3)_3$, etc. Dans tous ces cas, le bore s'hybride sp^2 et forme des molécules planes, ce qui rejoint la théorie de Gillespie (section 1.6). Il en est de même lorsque le carbone se retrouve avec trois voisins :

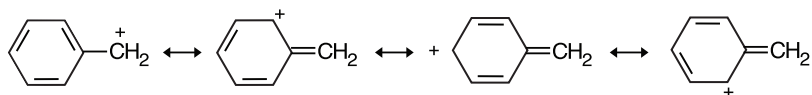


La **stabilité** des carbocations dépend beaucoup du voisinage qui permet plus ou moins facilement la délocalisation ou la dispersion de la charge par effet inductif ou par effet mésomère.

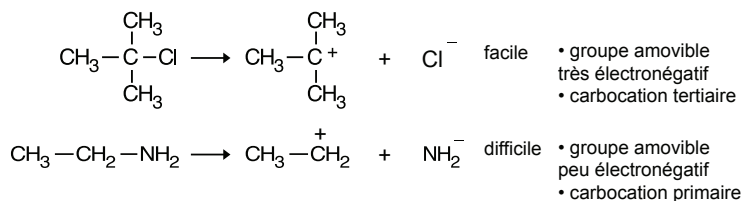
L'effet inductif répulsif neutralise partiellement la charge. Cet effet est représenté par des flèches dans la série suivante.



Si le carbocation fait partie d'un système conjugué, l'effet mésomère disperse la charge et le stabilise davantage. Dans ce cas, il devient même plus stable qu'un carbocation tertiaire. Par exemple,

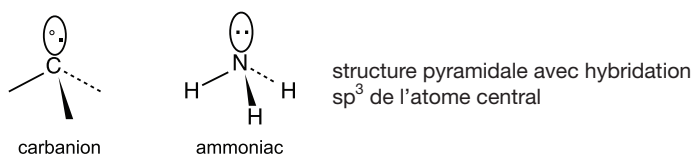


Les carbocations se forment surtout sur les carbones tertiaires et d'autant plus facilement que le caractère électro-négatif du groupe amovible est fort. En voici deux exemples :



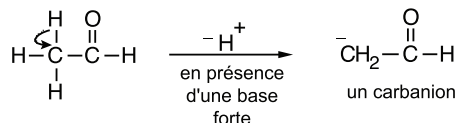
c) Le carbanion C^-

Le carbone, avec un électron supplémentaire, conserve une configuration électronique de type saturé (octet). La structure d'un carbanion est tout à fait semblable à celle de l'ammoniac, NH_3 .



La paire d'électrons disponible sur le carbone en fait un excellent donneur d'électrons (nucléophile et base forte).

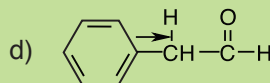
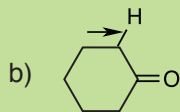
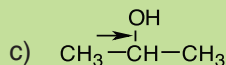
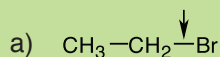
Ce type d'intermédiaire se forme souvent suite au départ d'un hydrogène sur des molécules fortement polarisées par un ou des carbonyles (section 10.5). Voici, par exemple, ce qui se passe avec un aldéhyde :



Le carbanion formé ici est stabilisé par résonance et il se crée un système d'équilibre appelé tautomérisation (section 5.11.1). Un tel carbanion s'appelle ion énolate.

Le tableau 4.11 résume toute la question des intermédiaires possibles selon le type de rupture de liaison.

Écrire l'intermédiaire de réaction le plus probable suite à une rupture hétérolytique (pointée par la flèche) des substances suivantes :



Zghrkq{ " 477"

Les intermédiaires de réactions, leur mode de formation et leur structure.

	Radical libre	Carbocation	Carbanion
Formule			
Charge	0	+1	-1
Type de rupture	homolytique	hétérolytique	hétérolytique
Formation	 où les 2 éléments liés sont identiques ou d'électronégativité voisine	 où A est plus électronégatif que le carbone	 où B est moins électronégatif que le carbone
Type de réaction impliqué	radicalaire	ionique	ionique
Structure			
Géométrie	plane	plane	pyramidale
Hybridation du carbone	sp ²	sp ²	sp ³
Stabilité	3° > 2° > 1°	3° > 2° > 1°	ãããã

4.10 - Classification des réactions selon le bilan de réaction

Bien qu'il y ait plusieurs critères pour classer les réactions, les chimistes organiciens utilisent la plupart du temps le **bilan** global (substrat, réactif/produit) pour établir un classement.

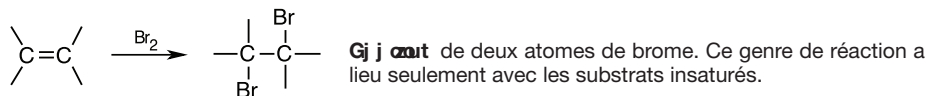
substrat (organique) + réactif \longrightarrow **produit (organique) + sous-produit**

À partir de ce bilan, il est possible de différencier quatre grandes classes de réactions en examinant la transformation du substrat (organique) en produit (organique).

- addition
- élimination
- substitution
- réarrangement

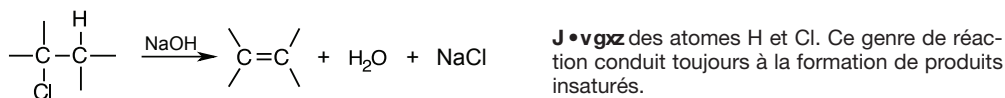
- **Addition** : modification d'un substrat par l'ajout d'atomes.

C'est le cas de l'addition de brome sur un alcène :



- **Élimination** : le substrat perd un certain nombre d'atomes.

Exemple, l'élimination de HCl par une base forte :



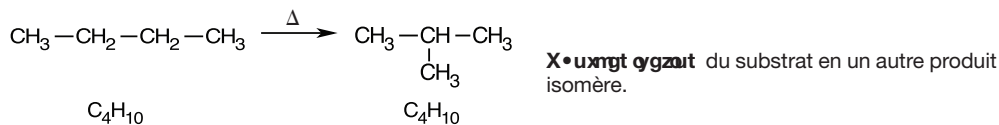
- **Substitution** : un ou plusieurs atomes du substrat sont remplacés par d'autres atomes.

C'est le cas de la substitution sur un halogénure :

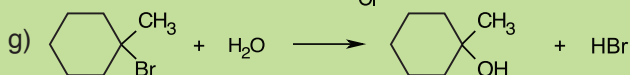
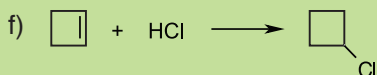
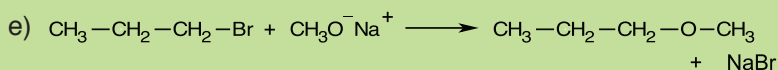
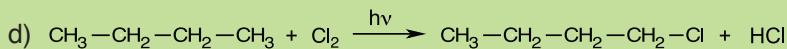
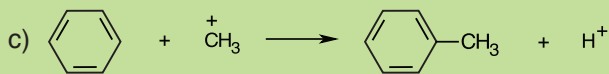
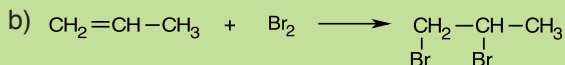
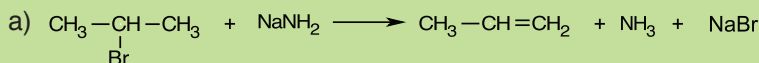


- **Réarrangement** : réorganisation interne du substrat sans gain ni perte d'atomes.

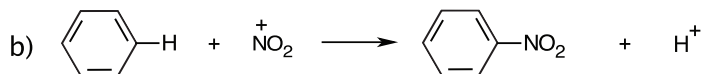
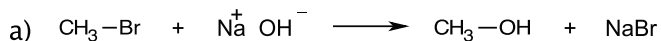
La pyrolyse d'un alcane en est un exemple :



Attribuer à chacune des réactions suivantes, la classe de réaction qui lui convient :



Chacune des classes de réactions précédentes peut être précisée par le type de réactif qui intervient pour modifier le substrat. Ainsi, selon qu'une réaction s'effectue à l'aide d'un réactif nucléophile, électrophile ou radicalaire, une précision supplémentaire est ajoutée pour nommer le type de mécanisme* impliqué. Voici deux réactions à titre d'exemple :



Ces deux réactions sont des substitutions. La première est qualifiée de **substitution nucléophile** parce que le réactif, HO^- , qui effectue la substitution est un nucléophile. La deuxième réaction est une **substitution électrophile** puisque c'est l'électrophile, NO_2^+ , qui remplace l'hydrogène du benzène. Quant à la **substitution radicalaire**, elle est souvent identifiable par la présence d'un réactif neutre et d'un catalyseur.

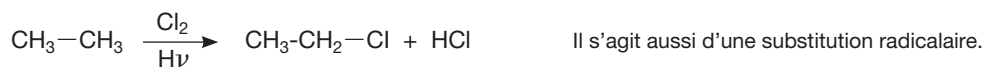
13

Préciser le type de réaction impliqué en c), d), e) et g) de la question no. 12.

En se référant à d'autres critères, comme le gain ou la perte de liaisons C—H (il en a été question en 4.6 au sujet des réactifs), certaines réactions peuvent être appelées oxydation ou réduction.

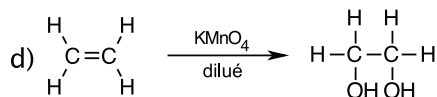
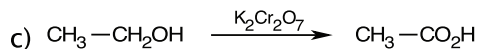
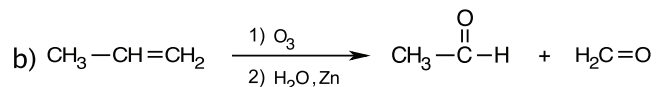
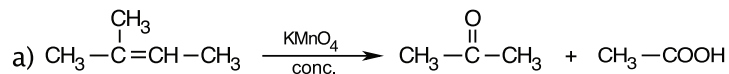
Oxydation :

- diminution du nombre de liaisons C—H



- réaction avec des réactifs fortement oxygénés.

L'oxydation peut donc être décelée par la diminution du nombre de liaisons C—H, par la rupture d'une liaison carbone-carbone ou encore, par l'entrée d'un ou de plusieurs atomes d'oxygène. Voici quelques exemples :



Note : Ici, on néglige la nature des produits résultant de la transformation des réactifs inorganiques.

* Le mécanisme d'une réaction est la description (par des flèches) des ruptures et de la formation de toutes les liaisons impliquées dans une réaction (section 4.11). Un mécanisme de réaction est établi expérimentalement (par études de vitesse de réaction ou d'autres méthodes).

En **a**, il y a diminution du nombre de liaisons C—H, rupture d'une liaison carbone-carbone et entrée de nouveaux atomes d'oxygène.

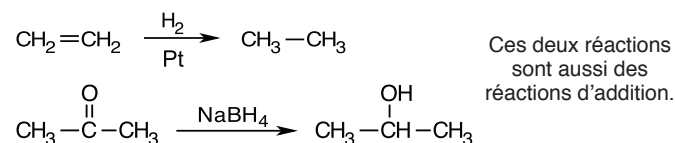
En **b**, il y a aussi rupture d'une liaison carbone-carbone et entrée de nouveaux atomes d'oxygène sans toutefois y avoir de diminution du nombre de liaisons C—H.

En **c**, un nouvel oxygène est entré et deux liaisons C—H sont disparues.

En **d**, deux nouveaux atomes d'oxygène sont entrés. (Cette réaction est aussi une réaction d'addition).

Toutes ces réactions sont donc des oxydations.

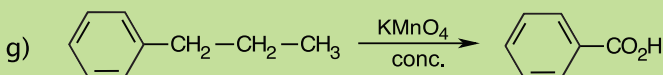
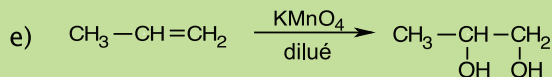
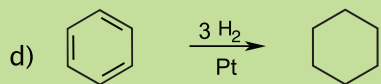
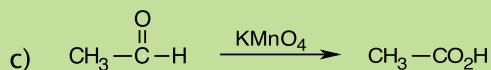
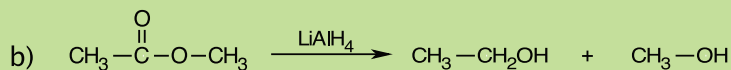
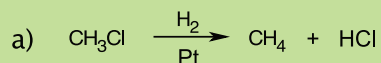
Réduction : augmentation du nombre de liaisons C—H.



En résumé, pour analyser l'oxydation et la réduction, il ne faut pas se fier seulement à la variation du nombre de liaisons C—H. Il faut aussi surveiller :

- le type de réactif (l'oxydant pour l'oxydation et le réducteur pour la réduction),
- l'entrée d'un oxygène sur le substrat, ce qui identifie une oxydation,
- la rupture d'une liaison carbone-carbone, ce qui représente aussi une oxydation.

Les réactions suivantes sont-elles des oxydations ou des réductions?

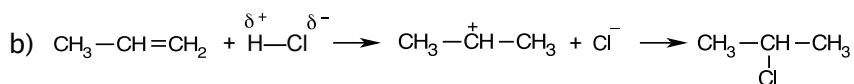
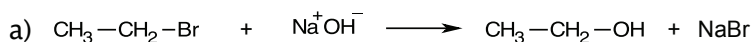


4.11 - Description d'un mécanisme de réaction

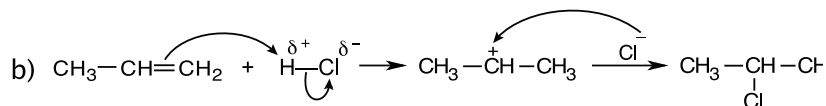
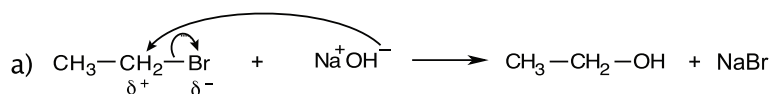
La classification des réactions ne se limite donc pas au seul bilan de la réaction. Elle peut aussi être précisée par son mécanisme, c'est-à-dire, par le mode de rupture et de formation des liaisons.

Un mécanisme de réaction met en évidence les ruptures et formations de liaisons impliquées dans une réaction chimique. Cette description se fait à l'aide de flèches courbes, \curvearrowright , qui indiquent les déplacements d'électrons. Comme dans la description des formes limites de résonance, la flèche **part** d'une région riche en électrons et aboutit sur une autre région pauvre en électrons. Le mécanisme de réaction doit aussi décrire les intermédiaires de réaction, s'il y a lieu.

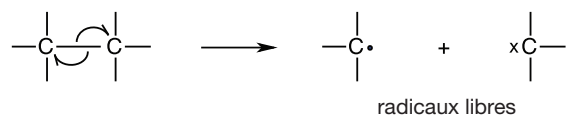
Les deux réactions suivantes :



sont décrites par leur mécanisme respectif :



Dans le cas de réactions radicalaires, des flèches à demi-pointe \curvearrowright sont utilisées, puisqu'un seul électron est déplacé à la fois.

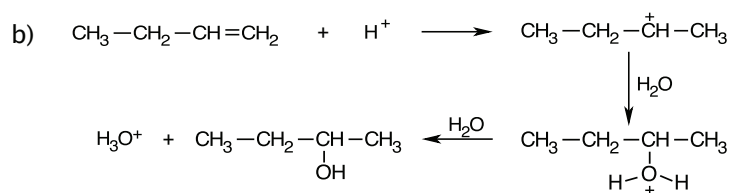
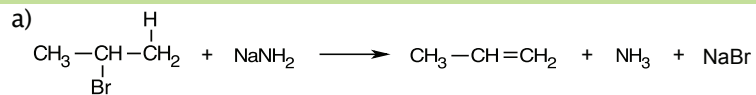


Il existe trois catégories de mécanismes importants :

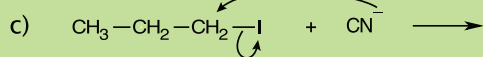
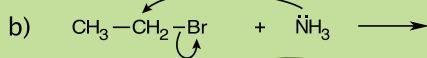
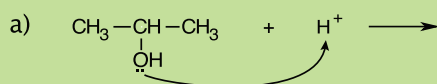
- addition
- élimination
- substitution

Les détails et les applications de ces mécanismes de réactions sont présentés, au besoin, dans les chapitres suivants.

1. Placer les flèches courbes qui décrivent les transformations suivantes :



2. Compléter les réactions suivantes :

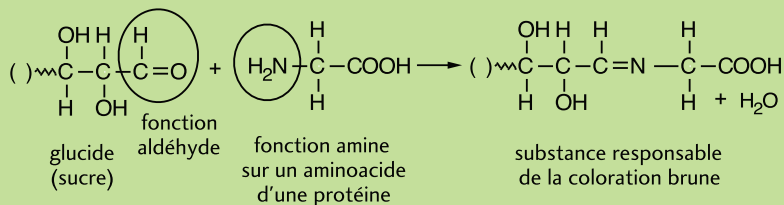




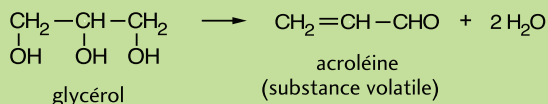
Un peu de chimie culinaire

Le processus de la cuisson n'est rien d'autre qu'une transformation chimique.

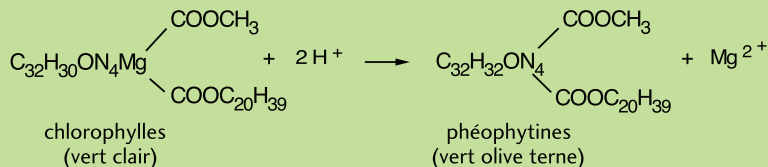
- Le brunissement du pain sous l'effet de la chaleur et celui des fèves de cacao est décrit par la réaction de Maillard. Cette réaction peut se produire entre la fonction aldéhyde d'un glucide et la fonction amine d'un aminoacide. En voici un exemple général :



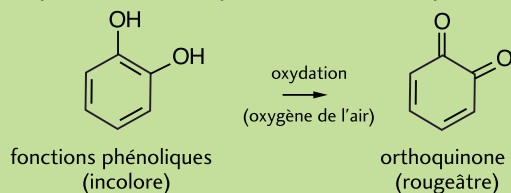
- Quand l'eau vous vient à la bouche et que l'odeur vous chatouille les narines devant un steak qui cuit sur le grill, voici ce qui arrive au glycérol, un composant des graisses animales :



- Lorsqu'on cuit des légumes, il est préférable qu'ils cuisent le plus rapidement possible pour garder leur belle couleur vert brillant. Mais la chlorophylle qu'ils contiennent est très sensible à la chaleur (très instable). Pendant le chauffage, le magnésium présent dans la chlorophylle est remplacé par de l'hydrogène; c'est la phéophytination. En voici l'équation générale :



- Qui ne connaît pas le brunissement à la surface d'une pomme fraîchement entamée? Il s'agit d'un phénomène d'oxydation, catalysée par une enzyme, qui a lieu à la surface du fruit. Voici un exemple d'une réaction produisant une orthoquinone responsable de brunissement :



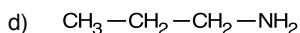
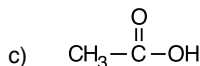
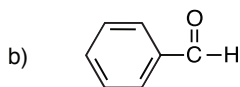
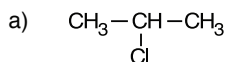
- En guise de prévention, on peut abaisser le pH à la surface du fruit par l'ajout de jus de citron (passablement acide). Certains fruits ne brunissent pas, probablement parce qu'ils ne contiennent pas l'enzyme qui catalyse la réaction ou parce qu'ils sont plus acides: oranges, citrons, ananas, fraises et tomates.

EXERCICES 4

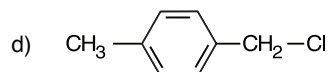
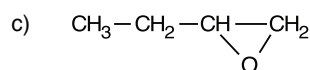
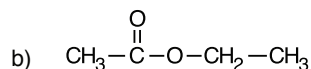
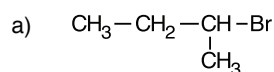
Réactivités des substances organiques

4.1 et 4.2 Réactivité générale et polarité

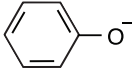
- Si on compare les réactions impliquant des substances inorganiques à celles qui impliquent des substances organiques, pourquoi les réactions sont-elles plus lentes en chimie organique?
- Expliquer pourquoi la molécule d'eau est polaire.
- Pourquoi la molécule de méthane est-elle non polaire?
- Expliquer, en termes de polarité, pourquoi le méthanol est soluble en toutes proportions dans l'eau, alors que l'hexane ne l'est presque pas.
- La présence de liaison polaire sur une molécule est-elle suffisante pour conclure à la polarité ou la non polarité d'une molécule?
- Classer les molécules suivantes en ordre croissant de polarité :
 - CH_3OH
 - $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
 - $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$
 - $\text{CH}_3-[\text{CH}_2]_6-\text{OH}$
- Indiquer les principaux sites porteurs de charges partielles δ^+ ou δ^- sur les molécules suivantes :



- Sur quel carbone des molécules suivantes, l'ion hydroxyde, HO^- , serait-il le plus susceptible d'attaquer? (Localiser d'abord les δ^+ sur les C partiellement positifs.)



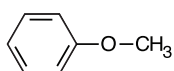
4.3 Effet inductif

- Résumer en quelques mots en quoi consiste l'effet inductif engendré par la présence d'un élément très électronégatif.
- Quel est l'effet d'un élément très électronégatif comme le chlore sur les électrons d'une liaison σ ? Cet effet se propage-t-il de proche en proche à toutes les liaisons?
- Comparer les deux molécules suivantes au point de vue polarité et dire laquelle possède la constante de dissociation la plus élevée :
 - $\text{BrCH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO}_2\text{H}$
 - $\text{BrCH}_2\text{—CH}_2\text{—CH=CH—CO}_2\text{H}$
- L'effet inductif peut être attractif ou répulsif.
 - Dresser une liste en ordre croissant d'effet inductif attractif des fonctions : Br, Cl, I, OH, F et NH_2 .
 - Dresser une liste en ordre croissant d'effet inductif répulsif des groupes : $(\text{CH}_3)_2\text{CH—}$, —CH_3 , $(\text{CH}_3)_3\text{C—}$, et $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—}$.
 - Quelle différence y a-t-il en termes d'intensité entre l'effet inductif attractif et l'effet inductif répulsif?
- Comparer l'acidité des composés suivants entre eux :
 1. $\text{CH}_3\text{—}\underset{\text{Br}}{\text{C}}\text{H—CO}_2\text{H}$ et 2. $\text{CH}_3\text{—}\underset{\text{Cl}}{\text{C}}\text{H—CO}_2\text{H}$
 1. $\text{CH}_3\text{—}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{—CO}_2\text{H}$ et 2. $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CO}_2\text{H}$
 1. $\text{HO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO}_2\text{H}$ et 2. $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{OH}}{\text{C}}\text{H—CO}_2\text{H}$
- Sachant que la basicité d'un composé est étroitement liée à la disponibilité des électrons, comparer le caractère basique des particules suivantes :
 1. CH_3O^- et 2. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$
 1. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}^-$ et 2. $\bar{\text{N}}\text{H}_2$
 1. $\text{CH}_3\text{—NH}_2$ et 2. $\text{CH}_3\text{—NH—CH}_3$
 1.  et 2. CH_3O^-

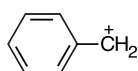
4.4 Effet mésomère

- Énumérer cinq faits expérimentaux justifiant la parfaite symétrie de la molécule de benzène.
- Quelle est la conséquence de cette symétrie sur la stabilité de la molécule de benzène?
- Représenter la molécule du benzène de manière à mettre en évidence la formation des orbitales π .

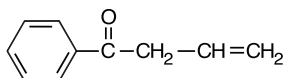
- Représenter, au moyen de flèches courbes, l'évidence entre les formes limites de résonance de la molécule de benzène. Représenter également la structure de l'hybride de résonance.
- Que signifie l'expression « décrire la mésomérie d'un système »?
- Nommer les deux critères permettant d'affirmer qu'une molécule présente le phénomène de mésomérie. Appliquer ces critères à un exemple simple.
- Qu'entend-on par système conjugué? (À ne pas confondre avec les termes *gi φ k'i ut p n f •* et *hgyk'i ut p n f •*). Donner un exemple simple.
- Écrire toutes les formes limites de l'hybride de résonance pour :



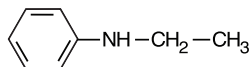
a) le méthoxybenzène



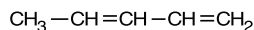
b) l'ion benzyle



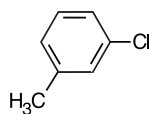
c) allylphénylcétone



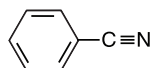
d) N-éthylaniline



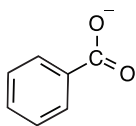
e) penta-1,3-diène



f) 3-chlorotoluène

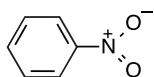


g) benzonitrile

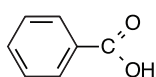


h) l'ion benzoate

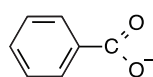
- À partir de l'hybride de résonance des molécules suivantes, localiser les points d'entrée d'un réactif positif R^+ (sur le noyau benzénique seulement) :



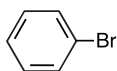
a) le nitrobenzène



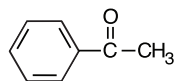
b) l'acide benzoïque



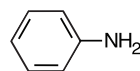
c) l'ion benzoate



d) le bromobenzène



e) l'acétophénone



f) l'aniline

Types de réactifs

4.5 Réactifs ioniques ou polaires

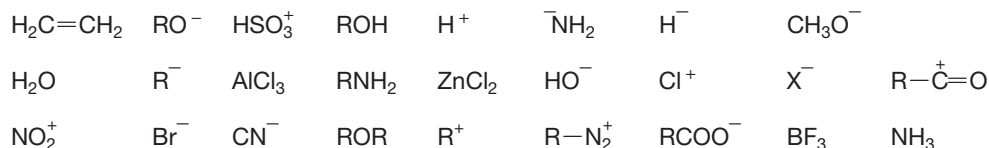
1. Regrouper les réactifs suivants en deux catégories : a) les réactifs ioniques ou polaires, b) les réactifs non polaires.



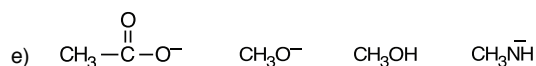
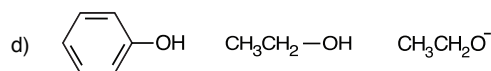
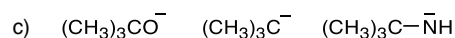
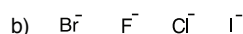
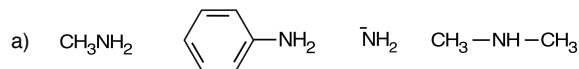
2. Définir le terme *t{fi r{uvnak}*. Donner un exemple.

3. Définir le terme *•ki z{uvnak}*. Donner un exemple.

4. Classer les réactifs suivants en deux catégories : a) les réactifs nucléophiles, b) les réactifs électrophiles.



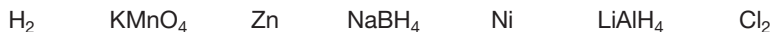
5. Comparer le caractère nucléophile des espèces suivantes :



4.6 Autres réactifs

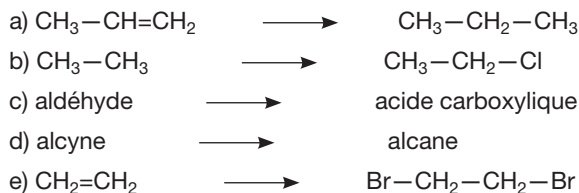
1. Classer les réactifs suivants en quatre catégories :

- molécules non polaires
- composés fortement oxygénés
- métaux
- composés fortement hydrogénés



2. Quelle définition pratique de l'oxydation et de la réduction utilise-t-on en chimie organique?

3. Parmi les réactifs de la question 1 ci-dessus, lesquels peuvent effectuer les transformations suivantes;



Réactions

4.7 Généralités

1. Qu'entend-on généralement par substrat dans une réaction de chimie organique?
2. Combien de grammes de HCl doit-on utiliser dans la réaction suivante pour obtenir 0,100 mol du produit indiqué à partir de 0,100 mol de propène?


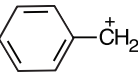
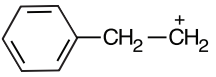


4.8 Thermodynamique et cinétique des réactions

1. Définir les termes suivants : a) énergie potentielle, b) état initial, c) état de transition, d) état final, e) complexe activé, f) énergie d'activation, g) chaleur de réaction ou enthalpie (ΔH), h) intermédiaire, i) réaction globale.
2. Représenter par un diagramme énergétique le déroulement d'une réaction simple (celle qui s'effectue en une seule étape) pour chacun des cas suivants, sans oublier de localiser l'énergie d'activation : a) réaction dont ($\Delta H < 0$), b) réaction dont $\Delta H > 0$.
3. Par quel moyen peut-on favoriser la réaction entre un substrat et un réactif lorsque la valeur de l'énergie d'activation est très élevée?
4. Représenter par un diagramme énergétique le déroulement d'une réaction complexe (par exemple celle qui s'effectue en deux étapes) pour chacun des cas suivants, sans oublier de localiser les énergies d'activation et l'intermédiaire; identifier clairement les étapes : a) réaction dont ($\Delta H < 0$), b) réaction dont $\Delta H > 0$.

4.9 Types de ruptures et intermédiaires de réactions

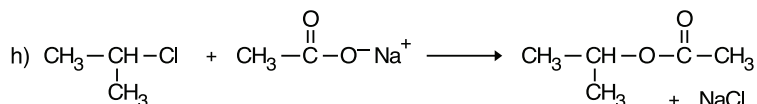
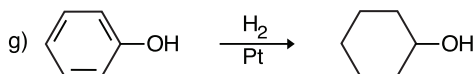
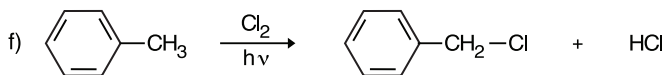
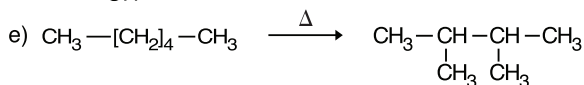
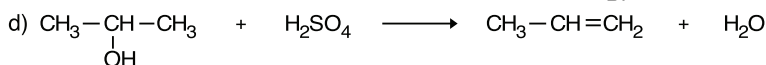
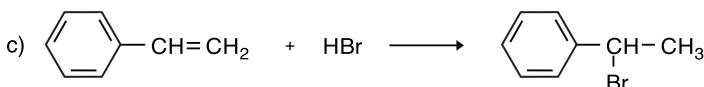
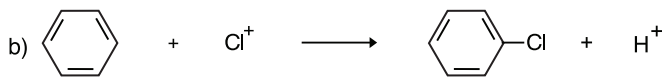
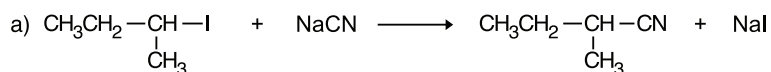
1. Illustrer, à l'aide de flèches courbes, les déplacements d'électrons selon le mode de rupture des liaisons :
 - a) la rupture homolytique C—C dans l'éthane,
 - b) la rupture hétérolytique C—Cl dans le 2-chloro-2-méthylpropane.
2. Quel genre de réaction implique : a) des ruptures hétérolytiques? b) des ruptures homolytiques?
3. Quelles sont les différences fondamentales entre des ions et des radicaux libres?

4. Comparer la stabilité relative des radicaux libres 1°, 2° et 3°.
5. Représenter la structure tridimensionnelle : a) d'un carbocation 3°, b) d'un carbanion 3°, c) d'un radical libre 3°.
6. Discuter de la stabilité particulière d'un carbocation tertiaire en relation avec l'effet inductif.
7. Comparer la stabilité relative des carbocations suivants :
 - a) $\text{CH}_3\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$ $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$ $(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{C}}\text{H}$ $(\text{CH}_3)_3\overset{+}{\text{C}}$
 - b)  +  
8. Parmi les molécules suivantes, indiquer celle qui peut donner naissance au carbocation le plus stable.
 - a) $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ | \\ \text{CH}-\text{Br} \\ | \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$ b) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$ c) $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Br}$

4.10 Classification des réactions selon le bilan de réaction

1. Qu'entend-on par mécanisme de réaction?
2. Comment est-on arrivé, expérimentalement, à proposer des mécanismes de réaction?
3. Nommer les quatre grandes catégories de réactions?
4. Définir chacune des catégories de réactions et donner un exemple comportant un C de plus que l'exemple utilisé dans le texte.

5. Voici une liste de réactions. Préciser leur catégorie selon les termes suivants : substitution nucléophile (S_N), substitution électrophile (S_E), substitution radicalaire (S_R), addition, élimination, ou réarrangement.

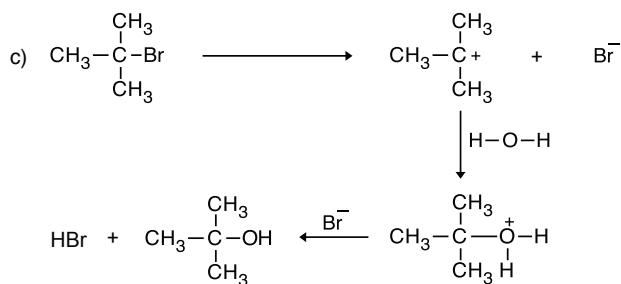
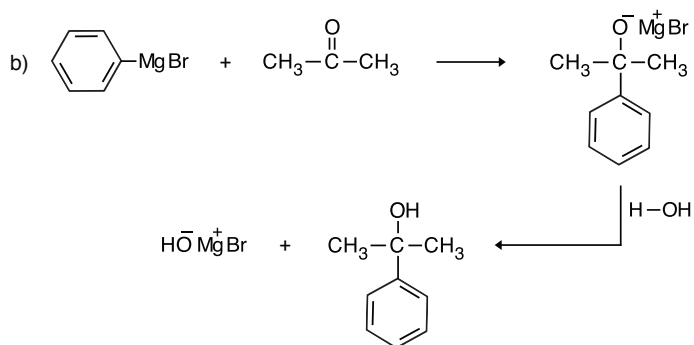
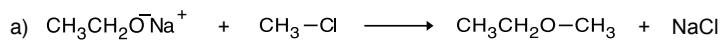


6. Dans la question n°5 ci-dessus, les réactions b, f et g sont-elles des oxydations ou des réductions ?

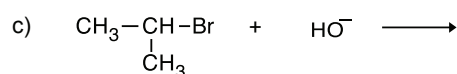
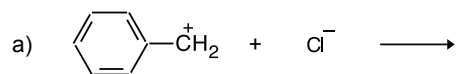
4.11 Description d'un mécanisme de réaction

1. Quelle est la convention relative au sens du déplacement d'un doublet d'électrons lors de la description d'un mécanisme de réaction? Illustrer par un exemple simple.
2. Quel type de flèches courbes utilise-t-on dans le cas d'une rupture homolytique?

3. Placer les flèches qui décrivent les transformations suivantes :

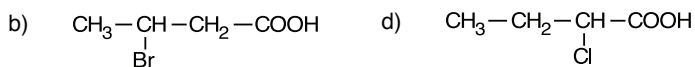


4. Compléter les réactions suivantes et placer les flèches qui décrivent le mécanisme de la réaction.



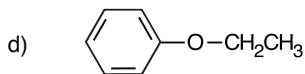
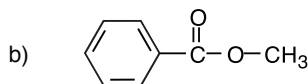
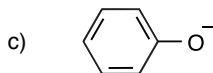
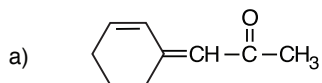
Exercices complémentaires

1. Comparer l'acidité des composés suivants :

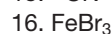
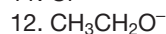
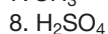
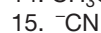
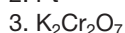
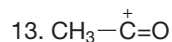
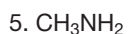
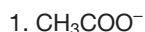


2. Comparer l'acidité du phénol avec celle du cyclohexanol.

3. Pourquoi la méthylamine, CH_3NH_2 , est-elle un meilleur nucléophile que l'aniline?
4. Décrire l'effet mésomère et représenter l'hybride de résonance des composés suivants :



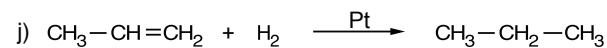
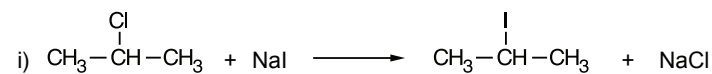
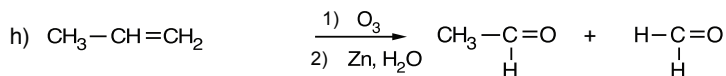
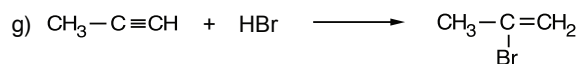
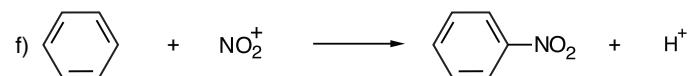
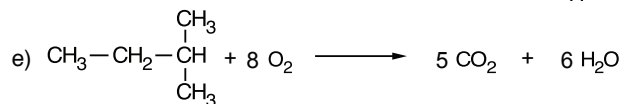
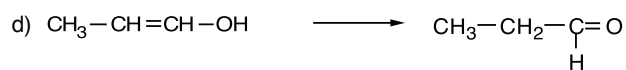
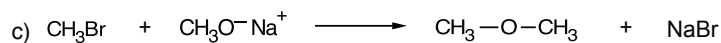
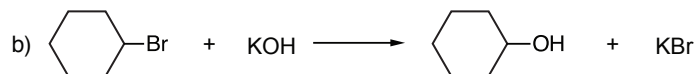
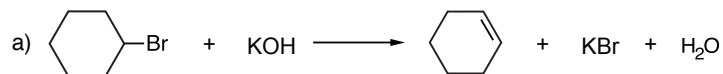
5. Dire si les réactifs suivants sont : électrophiles, nucléophiles, oxydants, réducteurs, catalyseurs ou autres.



6. a) Quelle différence y a-t-il entre un intermédiaire de réaction et un état de transition?
- b) Lorsqu'on décrit la résonance dans un composé, peut-on dire qu'il s'agit-là d'une réaction de réarrangement?
- c) Pourquoi les électrons σ ne participent-ils pas à la résonance?
- d) Expliquer pourquoi les électrons π sont plus polarisables que les électrons σ

7. a) Parmi les réactions a), b), c), d), f), g), i) et j) ci-dessous, établir lesquelles, s'il y a lieu, sont des réactions : de substitution électrophile, nucléophile ou radicalaire, d'addition, d'élimination ou de réarrangement.

b) Les réactions e), h) et j) sont-elles des oxydations ou des réductions?



LES HYDROCARBURES

ALCANES – ALCÈNES – ALCYNES

PRÉAMBULE

Beaucoup de composés organiques sont impliqués dans notre vie quotidienne. Qu'il s'agisse de gaz à effets de serre (GES), dans lesquels la molécule méthane CH_4 est grandement impliquée, ou de produits pétroliers et de leurs dérivés omniprésents, un aperçu de leur nature et de leurs propriétés contribuera à mieux renseigner le lecteur, non limité à une connaissance superficielle, surtout s'il se destine à une carrière en science.

SOMMAIRE

- **Introduction**

- 5.1 Présentation
- 5.2 Classification

- **Pétrole**

- 5.3 Distillation du pétrole brut
- 5.4 Raffinage du pétrole et pétrochimie

- **Synthèse des hydrocarbures**

- 5.5 Saturés (alcane)
 - 5.5.1 L'hydrogénation catalytique
 - 5.5.2 La condensation de deux halogénures
- 5.6 Alcènes
 - 5.6.1 À partir d'un halogénure, $\text{R}-\text{X}$
 - 5.6.2 À partir d'un alcool, $\text{R}-\text{OH}$
 - 5.6.3 À partir d'un sel d'ammonium quaternaire
 - 5.6.4 À partir d'un dihalogénure vicinal
 - 5.6.5 Autres synthèses d'alcènes
 - 5.6.6 Stéréochimie des réactions d'élimination E_2
- 5.7 Alcyne

- **Réactivité des hydrocarbures**

- 5.8 Combustion
- 5.9 Alcanes
 - 5.9.1 La pyrolyse
 - 5.9.2 L'halogénéation (substitution radicalaire)
- 5.10 Alcènes
 - 5.10.1 L'addition
 - 5.10.2 L'oxydation
- 5.11 Alcynes
 - 5.11.1 Réactions d'addition
 - 5.11.2 Réactions d'oxydation
 - 5.11.3 Acidité des alcynes

• Exercices

MOTS / CONCEPTS CLÉS

- | | | |
|-------------------------------------|-----------------------------|--|
| • alcane, alcène, alcyne | • règle de Saytzev | • combustion |
| • pyrolyse | • déshydratation | • réaction de substitution radicalaire |
| • hydrogénation catalytique | • élimination de Hofmann | • réaction d'addition |
| • réaction de Wurtz | • réaction stéréospécifique | • règle de Markovnikov |
| • réaction d'élimination (E1 et E2) | • alcyne terminal | • réaction d'ozonolyse |

ÉLÉMENT DE COMPÉTENCE

- Déterminer la synthèse et la réactivité des hydrocarbures simples (alcanes, alcènes, alcynes) à l'aide des principaux types de mécanismes de réactions : E1, E2 et addition. Connaître le résultat de l'oxydation d'un alcène.
- Concevoir théoriquement des méthodes de synthèse et de transformation des hydrocarbures à partir de produits donnés.

HABILETÉS

Vous devez être capable de :

- | | |
|---|---|
| • classer les hydrocarbures et en commenter les propriétés physiques; | • décrire le mécanisme d'addition sur les alcènes et les alcynes et le mécanisme de substitution radicalaire sur les alcanes; |
| • décrire les principales synthèses des alcanes, alcènes et alcynes; | • appliquer les règles de Saytzev et de Markovnikov; |
| • décrire le mécanisme d'élimination; | • relier les hydrocarbures entre eux par un enchaînement de réactions; |
| • prévoir la réactivité des alcanes, alcènes, alcynes et écrire les produits de réaction; | • définir et expliquer les mots / concepts clés. |

Introduction

5.1 - Présentation

Un hydrocarbure ne contient que deux sortes d'éléments : du **carbone** et de l'**hydrogène**.

Qu'il s'agisse d'une substance aussi simple que le gaz naturel, CH_4 , (principal constituant) ou d'une cire, $\text{C}_{40}\text{H}_{82}$, ces deux produits appartiennent à la grande famille des hydrocarbures. Le caoutchouc est un hydrocarbure et le film plastique polyéthylène aussi. Tous les produits pétroliers sont également des hydrocarbures et d'autres, comme les terpènes, proviennent des plantes. L' α -pinène, par exemple, est extrait des aiguilles de pin et le β -carotène, responsable de la coloration orange des carottes, correspond à la formule $\text{C}_{40}\text{H}_{56}$.

5.2 - Classification

A. Selon la structure chimique

Les hydrocarbures peuvent être regroupés en différentes classes selon leur structure chimique. Les molécules d'hydrocarbures sont dites **saturées** si elles ne comportent que des liaisons σ . Elles peuvent alors exister sous forme de chaînes linéaires ou ramifiées : ce sont les hydrocarbures acycliques ou alcanes. On en retrouve en quantité dans le pétrole. Elles peuvent également se présenter sous forme de chaînes fermées ou cycles : les cycloalcanes.

Les molécules d'hydrocarbures **insaturés** sont celles qui comptent une ou plusieurs liaisons π . Elles aussi peuvent exister sous forme de chaînes linéaires, ramifiées ou sous forme de cycles. Le pétrole à l'état brut en contient peu. C'est le raffinage du pétrole qui permet d'en fabriquer. Certaines plantes en contiennent.

Il existe un autre groupe d'hydrocarbures insaturés, dits benzéniques. Ils portent ce nom parce qu'on retrouve, sur chacune de leurs molécules, une structure de base à six atomes de carbone, dérivée de la molécule C_6H_6 nommée benzène. Ces composés sont abordés dans le chapitre 6.

Le tableau 5.1 illustre cette classification.

Zghrkqf !, 47"Classification des hydrocarbures.

Hydrocarbures					
Saturés		Insaturés			
Acycliques (alcane)	cycliques (cycloalcane)	alcènes	alcynes	hydrocarbures benzéniques	
Type de liaisons	simples	simples	doubles	triples	doubles
Type de structure	chaîne	cycle	chaîne et cycle	chaîne	cycle
Hybridation des carbones	sp^3	sp^3	sp^2	sp	sp^2
Formule générale	$C_nH_{(2n+2)}$	C_nH_{2n}	C_nH_{2n}	$C_nH_{(2n-2)}$	variable
Nomenclature (terminaison)	ane	ane	ène	yne	ène
Origine	pétrole	raffinage du pétrole	plantes ou raffinage du pétrole	synthèse	raffinage du pétrole
Exemple	C_3H_8 propane	C_6H_{12} cyclohexane	C_2H_4 éthylène	C_2H_2 acétylène	C_6H_6 benzène
Éb (°C)	-42,1	80,7	-103,7	-84,0	80,1

B. Selon l'état physique

Les hydrocarbures sont des substances dont la polarité est négligeable, ce qui réduit, entre autres, la possibilité de former des liaisons intermoléculaires, en particulier lorsque la masse molaire est faible. Il est donc normal que les plus petits hydrocarbures soient des gaz. Effectivement, le méthane, l'éthane, le propane et le butane sont des gaz à la température ambiante, c'est-à-dire 20-25°C (tableau 5.2).

À mesure que la chaîne carbonée s'allonge, les liaisons de London étant de plus en plus fortes (plus nombreuses), les hydrocarbures deviennent liquides (de plus en plus visqueux) puis, finalement, solides quand la molécule contient plus de dix-sept carbones. On observe notamment cette progression au niveau du point de fusion des hydrocarbures que l'on retrouve dans le tableau 5.2.

Zghrkqf " ; 4 "Propriétés physiques des alcanes non ramifiés.

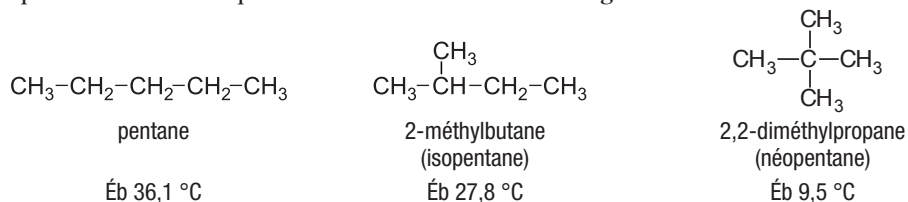
Nombre de carbones	Nom	État physique à 25 °C	F (°C)	Éb (°C)	Masse Volumique (g/mL)	Indice de réfraction n_D^{20}
1	méthane	GAZEUX	-182	-164	0,466a	
2	éthane		-183,3	-88,6	0,572a	
3	propane		-189,7	-42,1	0,5853b	1,2898b
4	butane		-138,4	-0,5	0,5788b	1,3326b
5	pentane	LIQUIDE	-130	36,1	0,6262	1,3575
6	hexane		-95	69	0,6603	1,3751
7	heptane		-90,6	98,4	0,6837	1,3878
8	octane		-56,8	125,7	0,7025	1,3974
9	nonane		-51	150,8	0,7176	1,4054
10	décane		-29,7	174,1	0,7300	1,4102
11	undécane		-25,6	196,8	0,7402	1,4398
12	dodécane		-9,6	216,3	0,7487	1,4216
15	pentadécane	10	270,6	0,7685	1,4315	
20	eicosane	SOLIDE	36,8	343	0,7886c	1,4425c
30	triacontane		65,8	449,7	0,7750c	1,4536c

a au point d'ébullition

b sous pression

c pour le liquide à basse température

L'état physique des hydrocarbures dépend donc beaucoup de leur structure chimique. Ils peuvent être gazeux, liquides ou solides selon le nombre de carbones qu'ils contiennent. Cependant, les ramifications ont souvent pour effet de les rendre plus volatils à cause d'une diminution de l'efficacité des liaisons de London. Par exemple, on observe une diminution du point d'ébullition chez les pentanes à mesure que le nombre de ramifications augmente.



On retrouve le même phénomène chez les isomères de l'hexane, C_6H_{14} , (tableau 5.3).

Zghrkgl ; 4 Propriétés physiques des alcanes en I N_7 .

Nom de l'alcane	Structure	F (°C)	Éb(°C)	Masse volumique à 20°C (g/mL)
hexane	$CH_3[CH_2]_4CH_3$	-95	69	0,6603
3-méthylpentane	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3CH_2CHCH_2CH_3 \end{array}$	-118	63,3	0,6645
2-méthylpentane (isohexane)	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3CHCH_2CH_2CH_3 \end{array}$	-153,7	60,3	0,6532
2,3-diméthylbutane	$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \quad \\ CH_3CH-CHCH_3 \end{array}$	-128,5	58,0	0,6616
2,2-diméthylbutane (néohexane)	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3CCH_2CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$	-99,9	49,7	0,6485

Les hydrocarbures saturés sont les plus importants au point de vue économique (pétrole). Toutefois, les hydrocarbures insaturés sont beaucoup plus réactifs. Ils ouvrent donc la porte aux autres fonctions (ce que fait la pétrochimie). Le pétrole contient surtout des hydrocarbures saturés acycliques à chaînes relativement longues. Ces substances sont transformées chimiquement dans les raffineries en une grande variété d'alcane, d'alcènes et de composés benzéniques.

Pétrole

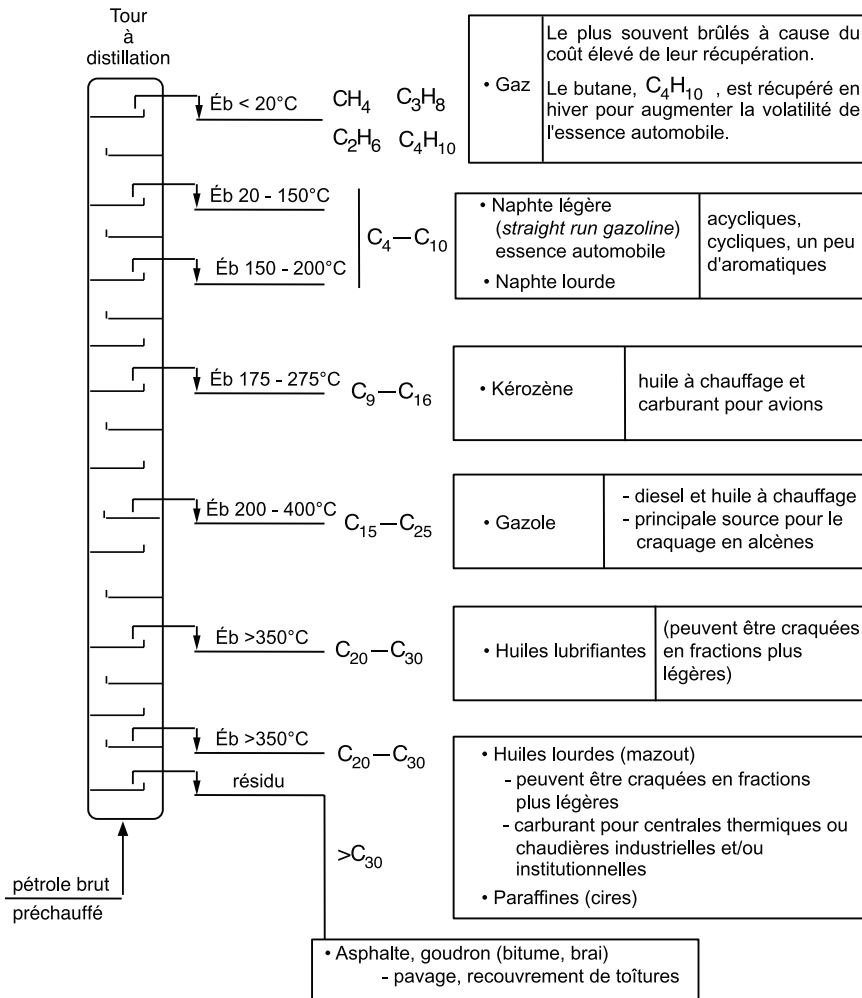
Nous utilisons quotidiennement une foule de substances et de matériaux qui nous sont très familiers (plastiques, colorants, médicaments, textiles, etc.). Les prix, très variables et constamment en hausse de l'essence automobile, de l'huile à chauffage et du gaz naturel attirent souvent notre attention. Nous n'en savons généralement pas grand chose, mis à part leur combustibilité, leur volatilité et leur non miscibilité avec l'eau. L'impact de l'utilisation des hydrocarbures sur l'environnement est maintenant connu et bien documenté. Voilà pourquoi les composés tirés du pétrole et qui sont à l'origine de beaucoup de nos produits de consommation courants méritent une attention particulière.

* Suzuki, D., *L'équilibre sacré*, Fides, 2001, p. 147 à 152. Villeneuve, C., *Vivre les changements climatiques*, Multi-monde, 1997, p. 130 à 131.

5.3 - Distillation du pétrole brut

Le pétrole brut ne peut pas être utilisé tel qu'on le trouve dans la croûte terrestre. Il doit d'abord être séparé par distillation en ses différents constituants selon le schéma de la figure 5.1.

Loi 47 Distillation du pétrole brut.



À propos du pétrole

Le pétrole sert de matière de base pour la fabrication d'un grand nombre de matériaux modernes. Les produits primaires issus du traitement du pétrole brut sont tous des hydrocarbures. Parmi ceux-ci, on trouve : le propane, le butane, l'acétylène, le benzène, le toluène, le mazout, les huiles, les graisses, les essences, les cires, le bitume.

Le pétrole et le gaz naturel représentent près de 50 % du bilan énergétique du Québec.

Pour en savoir plus : Ministère des Ressources naturelles, de la Faune et des Parcs
<http://www.mrnf.gouv.qc.ca/energie/statistiques/statistiques-import-export-petrole.jsp>

Le raffinage du pétrole et la pétrochimie

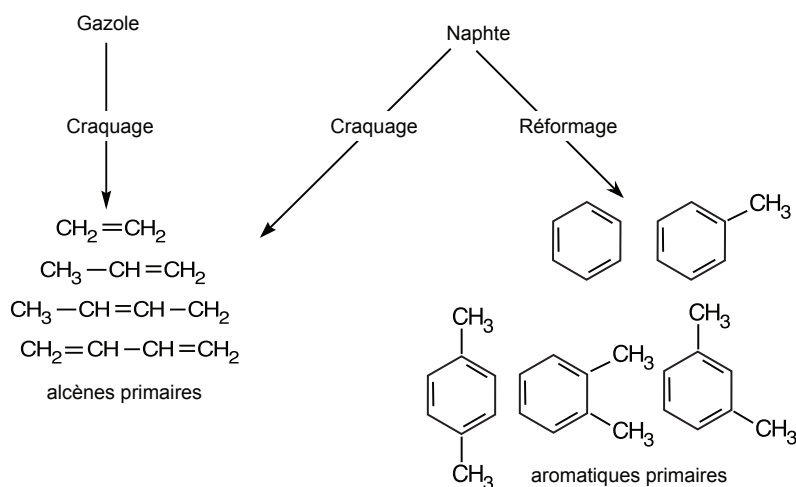
Les raffineries transforment le pétrole brut en une importante gamme de produits, allant de l'essence jusqu'à l'asphalte. À son arrivée à l'usine, le pétrole brut subit une première distillation afin de séparer l'essence, l'huile à chauffage, le diesel, etc. Le résidu est ensuite distillé sous-vide; les asphaltes et les gazoles sont, de cette façon, isolés. Les huiles lourdes sont, quant à elles, transformées en d'autres produits plus légers, tels que des gaz, grâce à un catalyseur et à la chaleur. C'est l'étape du raffinage du pétrole.

Source : <http://www.ultramar.ca>

5.4 - Raffinage du pétrole et pétrochimie

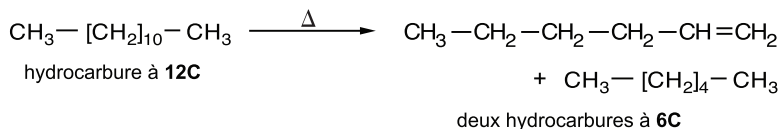
Le raffinage permet de transformer certaines fractions de la distillation en composés primaires, gaz, naphte et gazole, matériaux de base pour la pétrochimie. Le craquage et le reformage constituent les principales étapes de ces transformations. Le **craquage** brise les hydrocarbures à longue chaîne en fragments plus petits, alors que le **reformage** conduit à de nouveaux hydrocarbures (souvent aromatiques) qui ont sensiblement le même nombre de carbones ou un peu plus que les composés de départ. La figure 5.2 en montre quelques possibilités.

Lorsqu'on craque le pétrole brut, on obtient : Quelques transformations possibles des composés primaires extraits du brut.

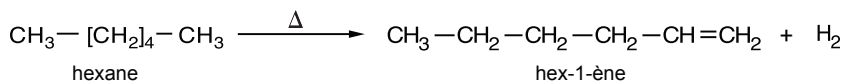


Ces deux modes de transformation du pétrole, réalisés par chauffage à haute température (environ 500°C) avec des catalyseurs variés, sont des réactions de **pyrolyse**. Ces réactions, de type radicalaire, provoquent la rupture de liaisons C—C et C—H et engendrent la production d'un mélange complexe d'alcane et d'alcène. Les quatre cas suivants sont des réactions radicalaires provoquées lors de la pyrolyse du pétrole.

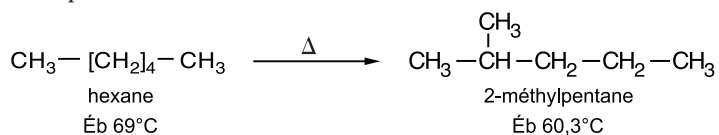
1. Rupture de chaîne : bris d'une liaison carbone-carbone pour former un alcane et un alcène plus courts.



2. Déshydrogénation : l'élimination d'une molécule d'hydrogène provoque la formation d'un alcène. Par exemple :

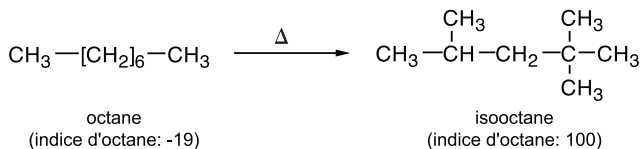


3. Isomérisation : la création d'une ramification produit souvent des substances plus volatiles. Par exemple :

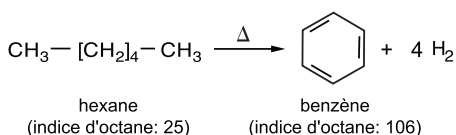


L'isomérisation de l'octane peut produire l'essence de référence pour la détermination de l'indice d'octane*.

Celui de l'isooctane, 2,2,4-triméthylpentane est fixé arbitrairement à 100.



4. Cyclisation accompagnée de **déshydrogénation**. Par exemple, la transformation de l'hexane en benzène.



Le benzène est un produit fondamental dans l'industrie chimique. Ses atomes d'hydrogène peuvent être remplacés pour produire plusieurs substances d'usage courant (toluène, phénol, polystyrène, T.N.T., etc.).

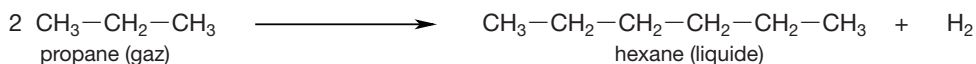
Les catalyseurs utilisés pour ces pyrolyses sont souvent des zéolithes** (aluminosilicates sodiques) accompagnés de platine, nickel ou tungstène et souvent en présence d'hydrogène.

Le craquage permet surtout de transformer le pétrole brut en plus petits hydrocarbures souvent très utiles comme combustibles. L'essence en est un exemple.

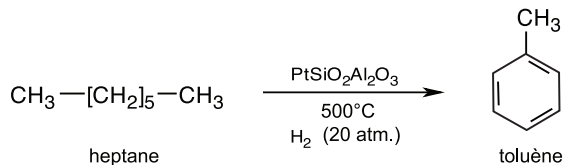
* L'indice d'octane est la mesure des propriétés antidétonantes d'une essence, c'est-à-dire son aptitude à résister au cognement. Le cognement est provoqué par l'auto-allumage de l'essence qui s'enflamme prématurément dans la chambre de combustion à cause de la température élevée qui y règne. Voir [Section C, chapitres ou sujets : indice d'octane].

** Il existe une quarantaine de zéolithes naturelles dans les roches volcaniques et sédimentaires et plusieurs zéolithes synthétiques sont disponibles dans le commerce. La formule suivante est celle de la zéolithe A : $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}(\text{H}_2\text{O})_{27}$.

Dans l'opération de craquage, les gaz formés (propane et butane surtout) sont dirigés vers l'unité de polymérisation catalytique. Ces gaz, en présence d'un catalyseur et l'influence d'une pression de l'ordre de 3 800 kPa, se polymérisent pour donner des liquides plus utiles.



De son côté, le reformage est surtout utilisé pour la production de liquides aromatiques (composés à structure benzénique). Solvants ou combustibles, ces substances servent aussi de matières premières en pétrochimie. Le toluène est obtenu par le reformage de l'heptane.



Le toluène sert à produire aussi des plastiques, des teintures, des médicaments et bien d'autres.

Plusieurs produits obtenus du craquage et du reformage contiennent des impuretés dont le soufre est la principale. Ce soufre est extrait des hydrocarbures par divers procédés. L'hydrogène ajouté aux réactions de pyrolyse permet de former de l'ammoniac avec les résidus azotés et du sulfure d'hydrogène avec le soufre. Ces deux gaz sont facilement éliminés.

Une fois séparées, et souvent modifiées par le raffinage, les composantes du pétrole deviennent les pierres d'assise de ce qu'on appelle la pétrochimie, i.e. la fabrication de plusieurs milliers d'autres substances organiques dites de synthèse.

C'est donc à partir de l'éthylène, du propène, des butènes, du benzène et de ses quelques dérivés que sont fabriqués les composés organiques que nous utilisons, des produits pharmaceutiques aux plastiques, en passant par les fibres textiles synthétiques.

Le gaz naturel, mille et un usages

Le gaz naturel, mille et un usages...

Le méthane, CH₄, est le principal constituant du gaz naturel. Son point d'ébullition est de -164 °C, et il possède une faible masse molaire. Le méthane brûle facilement et totalement pour produire une chaleur intense. Il est malheureusement le principal gaz à effet de serre (GES).

Au Canada, le gaz naturel est la ressource énergétique la plus abondante : 2,5 trillions de mètres cubes de réserves prouvées tandis que les réserves potentielles se chiffrent à 7 trillions de mètres cubes.

Ce gaz, devenu accessible à tous depuis quelques années, est utilisé comme combustible dans toutes sortes de buts : chauffage, cuisson des aliments, fonctionnement des moteurs. Le gaz naturel prend de plus en plus de place dans l'industrie automobile : peut-être qu'un jour nous roulerons tous au gaz naturel! Même si le gaz possède de belles qualités en tant que carburant (combustion propre, diminution de l'usure du moteur et des frais d'entretien, démarrage plus rapide par temps froid et fonctionnement plus régulier au ralenti), il y a des ombres au tableau comme, par exemple, la faible distance d'autonomie qu'il émet (65 à 160 km), la rareté de ses postes de ravitaillement et l'important volume du réservoir dans le véhicule.

Les sables bitumineux de l'Alberta, payants ou polluants ?

(réf. GÉO avril 2010).

Le sous-sol de l'Alberta est gorgé d'hydrocarbure, ce qui permet à cette province canadienne d'occuper le deuxième rang mondial de réserve d'or noir après l'Arabie saoudite. Les trois principaux gisements de sables bitumineux de l'Alberta contiennent 180 milliards de barils de pétrole. La région au nord de Fort McMurray est particulièrement riche en sables bitumineux facilement accessibles à moins de 60 mètres de la surface. Deux à quatre tonnes de minerais sont nécessaires pour obtenir un baril de brut et on en produit présentement un million de barils par jour avec un objectif de cinq millions de barils dans 20 ans.

Pour l'atteindre, il faut toutefois raser les forêts où les communautés amérindiennes s'adonnaient à la pêche et la chasse. Cette région est alors devenue le Klondike pour des milliers de travailleurs et leur famille. Mais, le procédé d'extraction produit des millions de mètres cubes de soupe empoisonnée, des mares hautement toxiques qui contiennent trois cents éléments chimiques, dont du mercure et de l'arsenic.

Les retombées financières de cette industrie sont gigantesques, la province de l'Alberta, est la plus riche du Canada. Ses revenus en vingt ans, cinquante milliards de dollars, lui ont permis de ne plus avoir de dette, baisser les taxes et même de fournir une ristourne annuelle de mille dollars à ses contribuables. Gigantesques revenus, mais à quel prix ?

En plus de contribuer à une pollution croissante, les maladies respiratoires sont fréquentes et, en 2006, le docteur John O'Connor a noté un taux anormalement élevé de cancers rares parmi ses patients des localités situées en aval des sites de production.

Gros salaires, coût de la vie élevé, pour plusieurs, une vie qui conduit à entretenir la prostitution, les bars, le commerce de la drogue et les jeux de hasard, et, des problèmes de santé en vue. Bref, l'argent ne fait pas toujours le bonheur.

Les champs de l'Alberta sont passés du vert au noir. Les compagnies qui exploitent cet or noir promettent bien de réinstaller la verdure après leur passage, mais à quand la réalisation ?

Synthèse des hydrocarbures

Tant que le pétrole demeure la source naturelle abondante d'hydrocarbures, leur synthèse en laboratoire n'a pas beaucoup d'intérêt. Or le pétrole contient surtout des alcanes; il faut donc préparer de toutes pièces les alcènes et les alcynes dont l'industrie a besoin au moyen des réactions chimiques appropriées de la pétrochimie.

5.5 - Synthèse des hydrocarbures saturés (alcanes)

Les alcanes s'obtiennent facilement et en grande quantité à partir du pétrole. Toutefois, en laboratoire, on peut avoir besoin, à l'occasion, de transformer un carbone substitué ou un carbone insaturé en un carbone saturé. Dans cette optique, voici deux des principales méthodes de synthèse des alcanes en laboratoire :

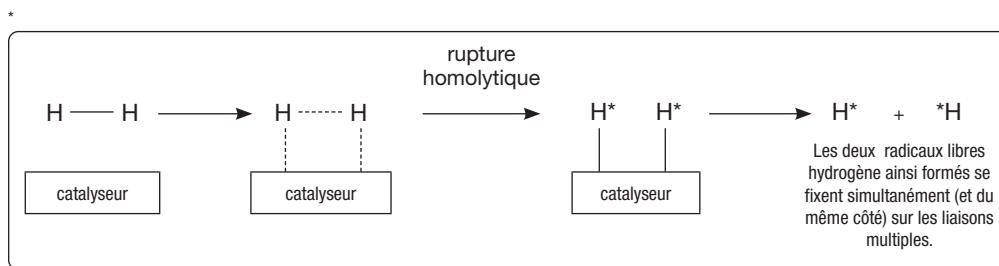
- l'hydrogénation catalytique,
- la condensation de deux halogénures.

5.5.1 L'hydrogénation catalytique (réduction)

L'hydrogénation catalytique, en général, consiste à faire réagir l'hydrogène gazeux en présence d'un **catalyseur**. Ce catalyseur est très souvent un métal (en poudre fine) comme **Vz**, **Toou** **Vj**. Le palladium est toutefois un peu moins efficace que les deux autres.

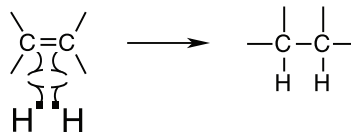
Ce type de réaction implique la **rupture homolytique** de liaisons. Il s'agit principalement de l'addition radicalaire de l'hydrogène gazeux sur les hydrocarbures insaturés. L'hydrogénation catalytique peut aussi s'appliquer aux halogénures par la substitution radicalaire.

À cause du caractère non polaire et de la faible polarisabilité* de la molécule d'hydrogène (petite taille), celle-ci ne peut fournir que des radicaux libres lors de sa décomposition. Ainsi, à l'aide de catalyseurs métalliques tels que Pt, Ni ou Pd, l'hydrogène gazeux se fixe à la surface de ces métaux pulvérisés et se scinde ensuite en deux radicaux libres très réactifs.



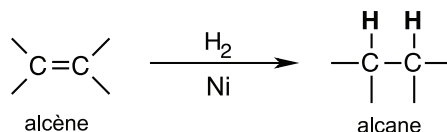
K-ks vrk

L'alcène est plan dans la région de la liaison double et les deux radicaux libres hydrogène se fixent d'un seul côté de ce plan. Cette réaction est appelée addition *i* σ .

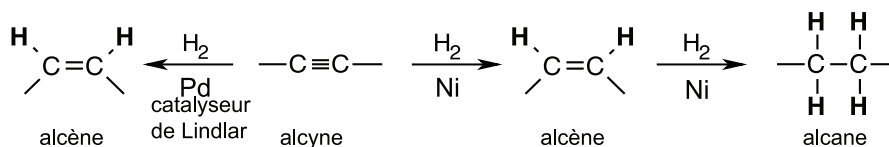


a. Hydrogénation d'un composé insaturé

À partir d'un alcène, on obtient facilement l'alcane correspondant.



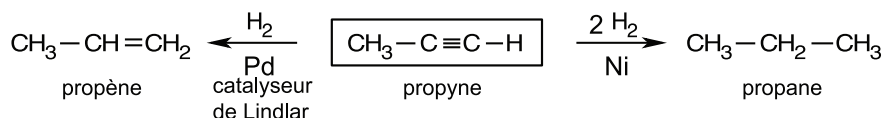
À partir d'un alcyne, l'addition d'hydrogène catalysée par Pt ou Ni conduit aussi à l'alcane correspondant, mais avec le palladium (catalyseur de Lindlar), la réduction** peut s'arrêter à l'alcène. Ce catalyseur est obtenu de la façon suivante : le palladium est précipité sur du carbonate de calcium et traité par de l'acétate de plomb et de la quinoléine.



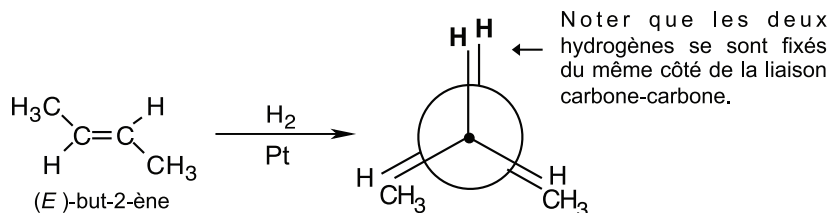
* Polarisabilité : déformation d'une orbitale moléculaire sous l'effet d'une polarité positive voisine.

** Réduction : section 4.6.

K-ks vrk



L'addition radicalaire s'amorce par la formation de deux radicaux libres ($\text{H}\cdot$ •H) à la surface du catalyseur, lesquels se fixent ensuite simultanément du même côté de la liaison double; c'est une addition *cis*. En voici une illustration avec le but-2-ène :



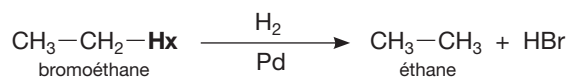
Ce procédé d'hydrogénation est couramment utilisé en industrie pour transformer les huiles végétales en margarines, obtenir des graisses végétales ou produire d'autres «solides» comme le beurre d'arachides. L'hydrogénation des huiles en élève la température de fusion, donc transforme des liquides en solides (Voir chapitre 15 sur les lipides, section 15.2).

b. Hydrogénation d'un halogénure (substitution radicalaire)

L'hydrogénation catalytique peut transformer un halogénure en alcane par substitution radicalaire; cette méthode est cependant peu utilisée.

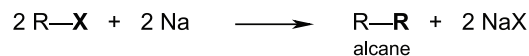


Le palladium est employé pour catalyser cette réaction. C'est le cas de l'hydrogénation du bromoéthane.

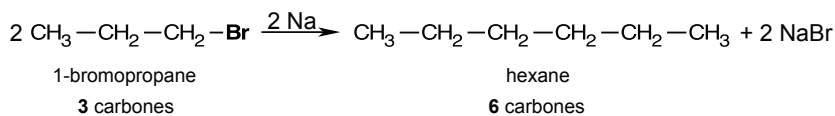


5.5.2 La condensation de deux halogénures

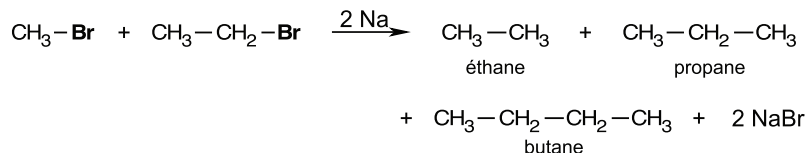
Cette réaction, appelée **réaction de Wurtz**, consiste à mettre un halogénure en présence d'un métal actif, comme le sodium, pour obtenir la condensation des deux chaînes carbonées de l'halogénure.



L'**alcane** formé (R-R) est symétrique et sa chaîne carbonée est deux fois plus longue que celle de l'halogénure de départ. Par exemple :



Cette méthode permet de rallonger une chaîne carbonée, mais son utilité est restreinte par le fait qu'elle conduit aux alcanes **symétriques**, c'est-à-dire ceux qui contiennent un nombre pair de carbones, puisqu'ils proviennent de la condensation de deux groupes identiques. Si l'on utilise deux halogénures **différents** au départ, la réaction produit **plusieurs** alcanes différents.



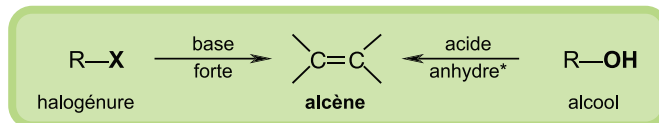
Ce dernier exemple montre bien que cette méthode doit se limiter à la production d'alcanes symétriques si l'on espère de bons rendements. La réaction de Wurtz n'est par ailleurs presque plus utilisée à cause de cette restriction, du danger de travailler avec du sodium métallique et aussi de l'accès aux alcanes rendu très facile par les raffineries de pétrole.

1

- À partir du bromoéthane, comment pourrait-on obtenir :
a) de l'éthane? b) du butane?
- Comment peut-on transformer le benzène en cyclohexane?
- Que donne l'acétylène avec l'hydrogène en présence de palladium?

5.6 - Synthèse des alcènes

Les alcènes étant insaturés, il faut s'attendre à **les obtenir** surtout par des réactions **d'élimination**. Pour ce faire, les halogénures et les alcools sont d'excellents substrats.



Pour réaliser efficacement l'élimination sur l'halogénure, il faut utiliser des bases** fortes telles que :

- l'ion hydroxyde HO^-
- l'ion amidure NH_2^-
- un ion alcoolate RO^-

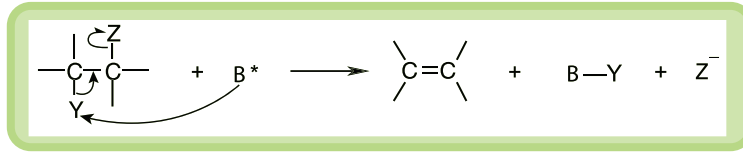
L'élimination sur un alcool se réalise, pour sa part, en présence d'un acide anhydre comme l'acide sulfurique concentré ou l'acide phosphorique.

Dans les deux cas, le **mécanisme** de la réaction peut se dérouler en une ou deux étapes.

A. Le mécanisme en **une étape**, appelé **E2** ou **bimoléculaire**, est favorisé par les substrats **primaires** et les solvants non ionisants comme le benzène, le cyclohexane ou autre solvant peu ou non polaire.

* Anhydre : sans eau ou presque

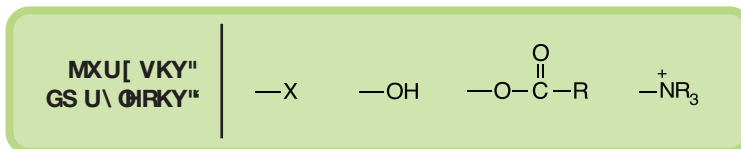
** Section 4.5. Propriété d'une base : arracher un ion hydronium, H^+ (selon Lowry-Brønsted). Ces bases très fortes forment toutes un acide conjugué très faible : H_2O , NH_3 , ROH .



“rs d gzat 'K8

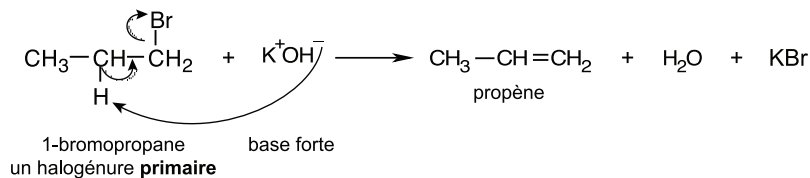
mécanisme dit concerté (en une seule étape)
vitesse de réaction = $k [\text{substrat}]^1 \times [\text{réactif}]^1$

- La vitesse de cette réaction est proportionnelle à la concentration du substrat et du réactif. C'est une réaction d'ordre 2 ou **bimoléculaire**.
- $\underline{\quad}$ et \prime représentent les deux groupes éliminés dits groupes amovibles. Le premier, $\underline{\quad}$, est très souvent un hydrogène alors que le second, \prime , doit être un élément (ou un groupe d'atomes) **plus électronégatif que le carbone**.

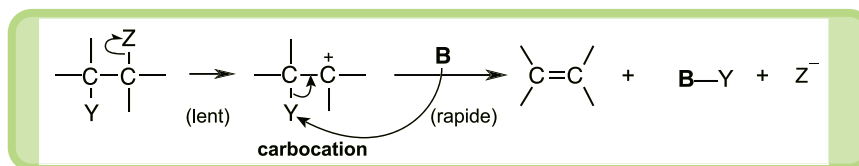


- **B** représente un donneur d'électrons (nucléophile) qui se comporte comme une **base**. Mais attention, lorsque l'élimination s'effectue sur un alcool, Z est un $-\text{OH}$ et le réactif doit être un acide (section 5.6.2).

En voici un exemple avec l'action de l'hydroxyde de potassium (base forte) sur le 1-bromopropane.



- B.** Le mécanisme en **deux étapes**, appelé **E1**, est favorisé par les substrats **tertiaires** et les solvants ionisants comme l'eau, l'éthanol ou autre solvant polaire. Ce mécanisme passe par l'intermédiaire d'un **carbocation**.



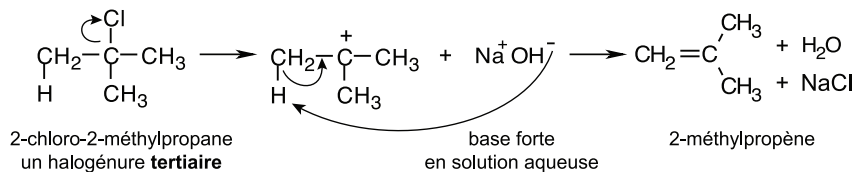
“rs d gzat 'K7

mécanisme en deux étapes passant par la formation d'un carbocation
vitesse de réaction = $k [\text{substrat}]^1$

- La vitesse de cette réaction est proportionnelle à la concentration du seul substrat. C'est une réaction d'ordre 1 ou **unimoléculaire**.
- $\underline{\quad}$, \prime et **H** sont les mêmes que pour le mécanisme E2.

* **B** : donneur d'électrons (doublet libre ou anion).

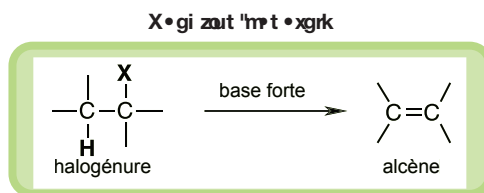
En voici un exemple avec l'action de l'hydroxyde de sodium (base forte) sur le 2-chloro-2-méthylpropane.



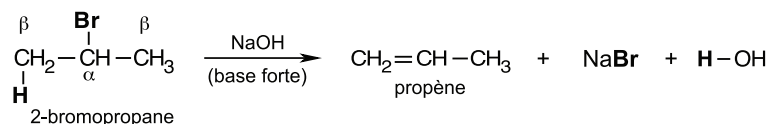
Dans la première étape du mécanisme, le substrat tertiaire forme un carbocation favorisé et stabilisé par l'eau (un solvant polaire). L'élimination est complétée par l'attaque de HO^- favorisée par la formation d'eau, acide très faible (section 4.5).

5.6.1 Synthèse d'un alcène à partir d'un halogénure R-X

Pour produire une élimination sur R-X, le donneur d'électrons, ici une **base forte**, donne les meilleurs résultats (à cause de la forte tendance à former un acide très faible). Le mécanisme de cette élimination peut être de type E1 ou E2 selon la nature du substrat (rappelons que le substrat primaire favorise E2 et le tertiaire E1).



Exemple à partir du 2-bromopropane :



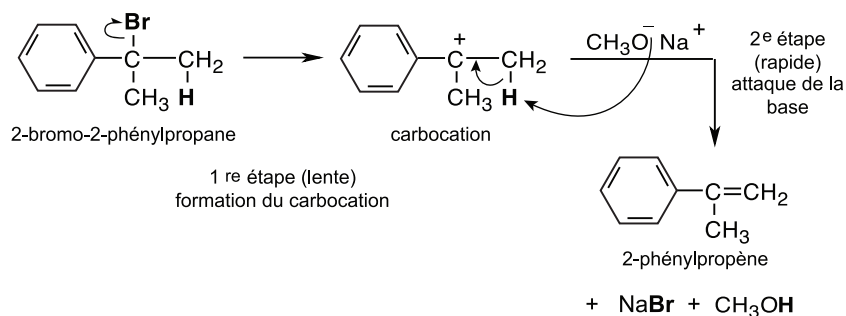
α identifie le carbone porteur du groupe amovible et β identifie les carbones voisins.

Élimination facile conduisant exclusivement au propène. L'hydrogène éliminé peut provenir indifféremment de l'un ou de l'autre des carbones β .

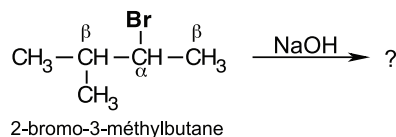
2

Si la vitesse de la réaction précédente est doublée par le fait de doubler la concentration de NaOH, décrire le mécanisme de cette réaction.

Ce genre de réaction peut aussi bien s'effectuer avec d'autres bases comme un alcoolate, RO^- , ou l'amidure de sodium, NaNH_2 . Ainsi, l'élimination unimoléculaire sur le 2-bromo-2-phénylpropane conduit facilement au 2-phénylpropène avec le méthanolate de sodium; en voici le mécanisme de réaction :

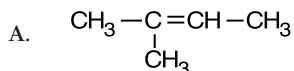


Qu'en est-il maintenant avec le 2-bromo-3-méthylbutane qui possède deux carbones β substitués différemment?



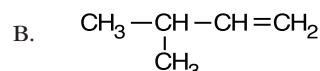
Deux cas sont possibles :

a) élimination d'un H à partir du carbone β de gauche (**le plus substitué***), pour former :



"

b) élimination d'un H à partir du carbone β de droite (**le moins substitué**), pour former :



.....

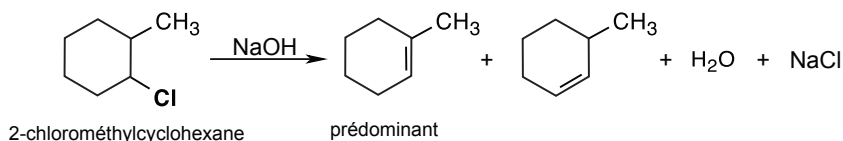
L'expérience démontre que les deux substances A et B se forment, mais **A** prédomine.

Ce type d'élimination est soumis à une règle générale dite **Règle de Saytzev****.



Dans une réaction d'élimination, lorsque plusieurs carbones β portent de l'hydrogène, c'est le carbone **rk** qui subit l'élimination d'un H.

En voici un exemple sur le 2-chlorométhylcyclohexane :



Un exercice résolu complet est présenté ci-après. Il illustre bien l'approche requise pour résoudre le genre d'exercices semblables au « problème du prof » #3 suivant.

* Celui qui compte le moins d'hydrogène

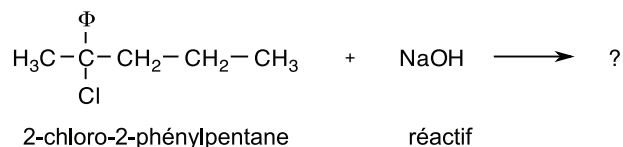
** La règle de Alexandre M. Saytzev, chimiste russe (1841-1910), s'applique surtout si le groupe amovible est X ou OH

Exemple de résolution d'exercices

Question: compléter et décrire le mécanisme de la réaction entre l'hydroxyde de sodium, en solution aqueuse, et le 2-chloro-2-phénylpentane.

Réponse raisonnée :

1. Équation chimique :



2. Informations sur le substrat :

- c'est un halogénure
- le chlore est sur un C 3°

3. Informations sur le réactif :

- NaOH est une base forte
- les bases fortes ont une affinité pour les H⁺ et favorisent les éliminations surtout sur des R-X tertiaires : => c'est le cas ici!

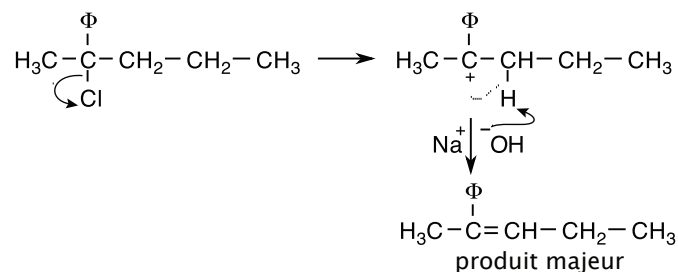
4. Catégorie de réaction :

- élimination : => base forte + R-X (3°)
- attention! respecter la règle de Saytzev.

5. Mécanisme favorisé :

- R-X est tertiaire => E1 => passe par un carbocation => deux étapes

6. Réponse finale :



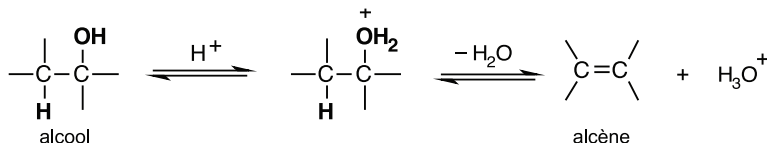
3

Si vous faites réagir le 2-bromo-2-phénylpentane dans une solution aqueuse de KOH, quels alcènes pourriez-vous obtenir? Lequel serait prédominant? Décrire le mécanisme le plus probable de cette réaction.

5.6.2 Synthèse d'un alcène à partir d'un alcool Û—ÚQ

Les alcools peuvent être déshydratés ($-H_2O$) pour donner des alcènes, mais cette réaction atteint un équilibre et nécessite l'aide d'un catalyseur comme l'acide sulfurique concentré ou tout autre acide anhydre comme H_3PO_4 . Les acides de Lewis comme $AlCl_3$ et BF_3 peuvent aussi produire la déshydratation des alcools. Cette élimination, comme celle sur $R-X$, suit la règle de Saytzev.

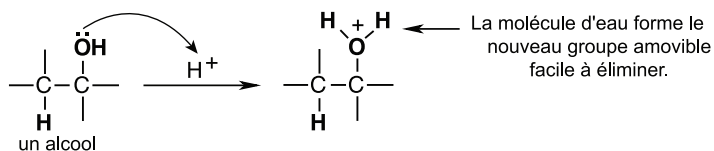
Cet **équilibre** se représente globalement comme suit :



Le mécanisme de l'élimination se déroule selon E1 ou E2, comme pour les éliminations en milieu basique, sauf que ces mécanismes sont **toujours** précédés d'une étape de protonation.

• L'étape de protonation :

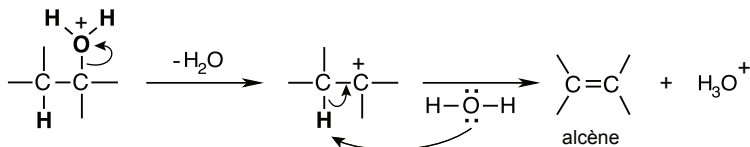
À la manière de l'eau qui, en présence d'acide, forme l'ion H_3O^+ , l'alcool fixe facilement un proton pour créer un groupe amovible analogue.



L'élimination s'amorce ensuite par un mécanisme E1 ou E2 selon le type d'alcool.

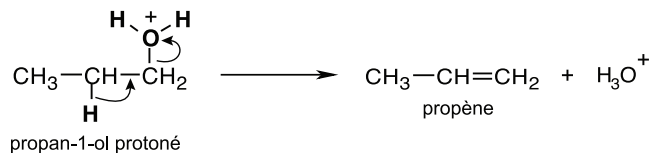
Les alcools **tertiaires** se déshydratent surtout en suivant un mécanisme E1 parce qu'ils forment des carbocations relativement plus stables que les alcools primaires ou secondaires. La déshydratation des alcools secondaires passe aussi (généralement) par ce type de mécanisme.

• Mécanisme E1 (en deux étapes)



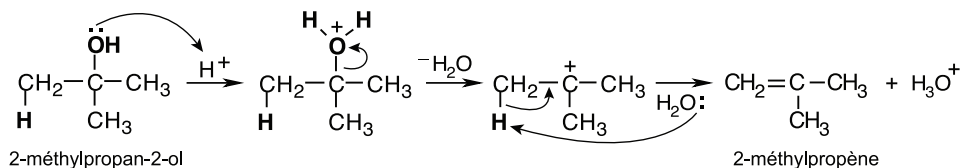
• Mécanisme E2 (en une seule étape)

Si l'alcool de départ est **primaire**, le mécanisme E2 est favorisé après l'étape de protonation. Les alcools primaires sont **difficiles** à déshydrater, il faut utiliser des conditions expérimentales plus rigoureuses que pour les autres catégories d'alcools. Par exemple, il faut chauffer le propan-1-ol à 180°C avec de l'acide sulfurique concentré pour former le propène.

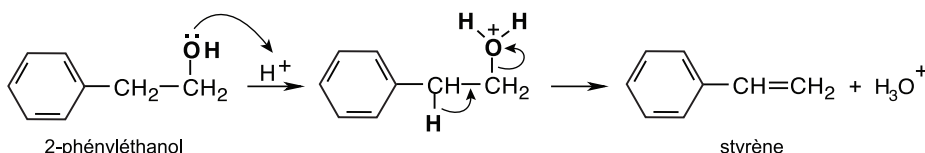


Voici trois exemples d'élimination conduisant à des alcènes à partir d'alcools.

a. Mécanisme **E1**, favorisé quand l'alcool est **tertiaire**.

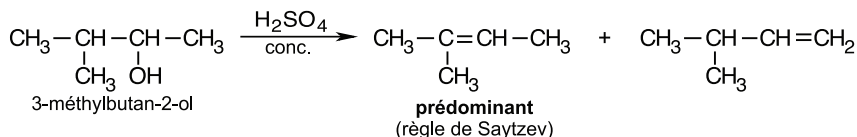


b. Mécanisme **E2**, favorisé quand l'alcool est **primaire**.



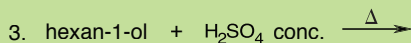
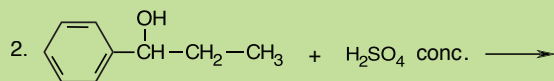
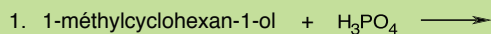
Dans ce cas particulier, même si l'alcool de départ est primaire, l'élimination est favorisée par l'intégration de la nouvelle liaison double au système conjugué du cycle.

c. Application de la règle de Saytzev.



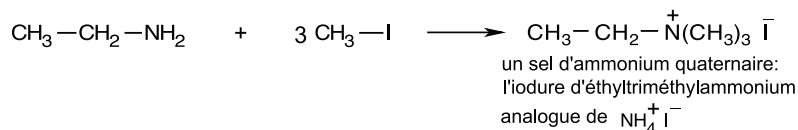
Compléter et décrire le mécanisme le plus probable des réactions suivantes :

4

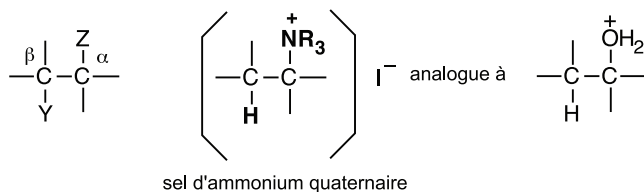


5.6.3 Synthèse d'un alcène à partir d'un sel d'ammonium quaternaire

Les sels d'ammonium sont bien connus en chimie inorganique comme, par exemple, le chlorure d'ammonium, $\text{NH}_4^+ \text{Cl}^-$. Ce genre de sel existe aussi en chimie organique. Ils proviennent de la méthylation exhaustive des amines (section 13.5.1).



Pour produire une élimination, la formule générale d'un tel sel se présente comme suit, où $Z = \overset{+}{\text{N}}\text{R}_3$ (groupe amovible) :

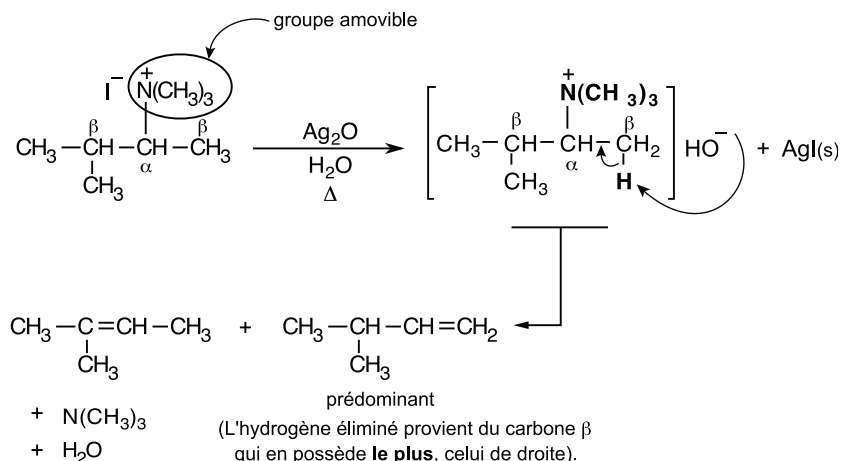


Le caractère positif du groupe amovible permet une élimination facile, mais son encombrement stérique a pour conséquence de s'opposer à la règle de Saytzev. En effet, une telle élimination conduit préférentiellement à l'alcène le moins substitué; ce type d'élimination est appelée **élimination de Hofmann***.

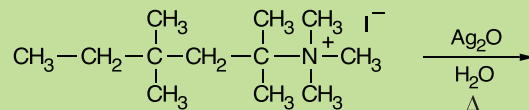
L'oxyde d'argent aqueux produit les ions hydroxydes nécessaires à réaliser ce genre d'élimination.



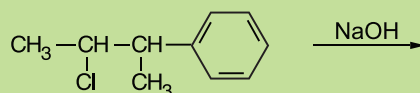
Dans un premier temps, il y a substitution de l'ion iodure par l'ion hydroxyde. L'élimination du groupe amovible procède ensuite selon un mécanisme E2 (le plus souvent). Un bon chauffage favorise l'élimination. Par exemple :



1. Trouver le produit prédominant de la réaction suivante :



2. Décrire la réaction suivante par un mécanisme bimoléculaire.

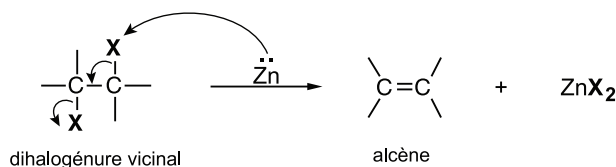


5

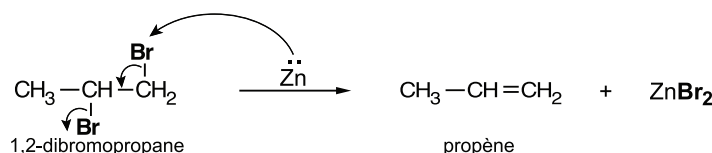
* Le chimiste August Wilhelm von Hoffman découvrit ce comportement en 1881.

5.6.4 Synthèse d'un alcène à partir d'un dihalogénure vicinal

Un dihalogénure vicinal (deux halogènes sur des carbones voisins) peut perdre ses deux halogènes sous l'action d'un métal donneur d'électrons comme le zinc (ce sont les deux électrons 4s du zinc qui amorcent cette réaction). Il y a formation d'un alcène et de dihalogénure de zinc par un mécanisme de type E2. Les halogènes se placent alors dans une conformation telle que l'encombrement est réduit au minimum : ils occupent un même plan mais sont opposés (section 5.6.6).

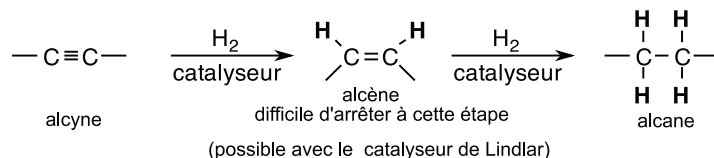


En voici un exemple avec le 1,2-dibromopropane :

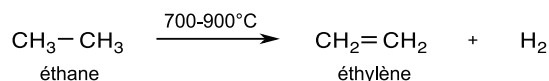


5.6.5 Autres synthèses d'alcènes

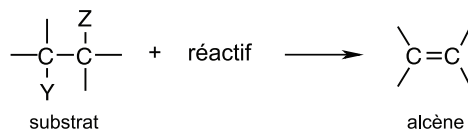
Il est également possible d'obtenir un alcène par réduction partielle d'un alcyne (hydrogénation catalytique). Cette réduction est difficile à contrôler et conduit souvent à l'alcane, produit de réduction totale (section 5.5.1) :



En industrie, l'éthylène sert de matière première pour l'obtention d'une foule de produits commerciaux comme le polyéthylène, l'éthylèneglycol, le chlorure de vinyle et bien d'autres. Il est surtout préparé à partir de l'éthane. Ce gaz est soumis, sur une courte période de temps, à de hautes températures :

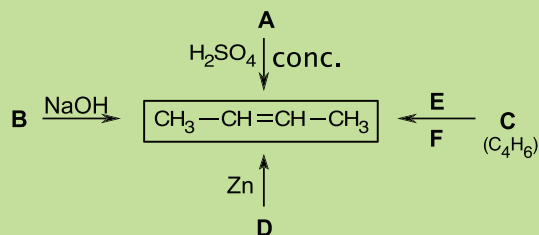


En résumé, les alcènes sont obtenus par des réactions d'**élimination** à partir d'un halogénure, d'un alcool ou d'un sel d'ammonium quaternaire. Généralement la réaction nécessite une base forte, mais avec un alcool comme substrat, c'est un acide anhydre qui permet l'élimination. La synthèse d'un alcène se résume ainsi :



Substrat		Réactif
–X	H	base forte (HO^- , RO^- , NH_2^-)
–OH	H	acide anhydre (H_2SO_4 , H_3PO_4)
– $\overset{+}{\text{N}}\text{R}_3$	H	(Ag_2O et H_2O) source d'ions HO^-
–X	–X	Zn

Trouver les inconnues A, B, C, D, E et F des réactions suivantes :

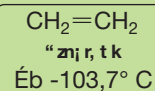


6

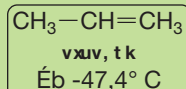
Saviez-vous que

L'éthylène (C_2H_4) est aussi une hormone végétale produite par les plantes et certains fruits. Elle est responsable du mûrissement des fruits qui, à leur tour, produisent de l'éthylène. Ainsi, si vous placez une pêche très mûre à côté d'une autre qui l'est moins, vous êtes assuré de voir la maturation de cette dernière accélérer.

L'**éthylène**, issu de la pétrochimie, est utilisé pour la fabrication de divers plastiques (65%), d'antigel (éthylèneglycol) (10%) et de quelques solvants (5%). Il est aussi transformé chimiquement en plusieurs dérivés comme : le polyéthylène (45%), le chlorure de vinyle (15%), le styrène (10%) et l'oxyde d'éthylène.

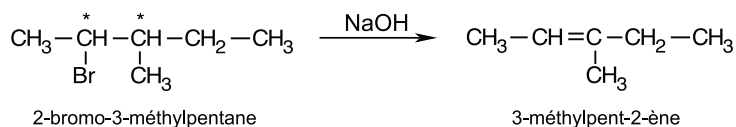


Le **propène** peut servir à l'obtention du cumène (utilisé pour la synthèse du phénol) par réaction de Friedel-Crafts sur le benzène. Il sert aussi à la fabrication de plusieurs plastiques.



5.6.6 Stéréochimie des réactions d'élimination E2

Lorsque les réactions d'élimination impliquent des carbones asymétriques et se déroulent selon un mécanisme de type E2, il est nécessaire d'examiner de près la nature des produits formés. En voici un exemple avec le 2-bromo-3-méthylpentane.

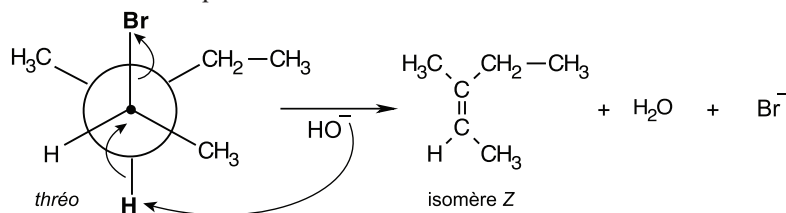


L'alcène obtenu dans cette élimination est-il l'isomère *E* ou l'isomère *Z* ?

Pour répondre convenablement à cette interrogation, il faut :

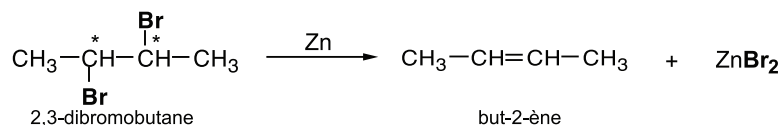
1. préciser la nature de l'isomère de départ (est-il *érythro* ou *thréo* ?);
2. décrire précisément le mécanisme d'élimination E2 en utilisant une projection de Newman.

Voici le mécanisme d'élimination à partir d'un isomère *thréo* :

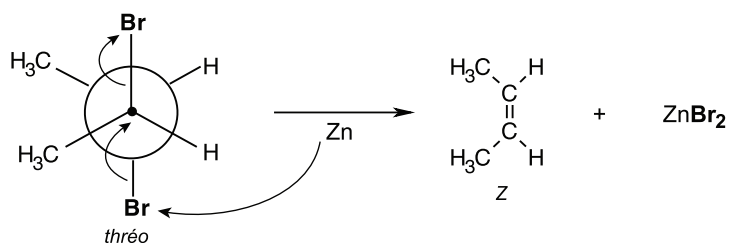


Dans ce mécanisme, la conformation décalée du substrat, dans laquelle les deux substituants éliminés (ici, H et Br) doivent être complètement **opposés***, explique la formation préférentielle de l'isomère *E* ou de l'isomère *Z*. Dans l'exemple ci-dessus, la forme *thréo* du substrat a conduit à l'isomère *Z*. Une telle réaction est qualifiée de **stéréospécifique**, puisqu'elle ne produit qu'une seule structure moléculaire.

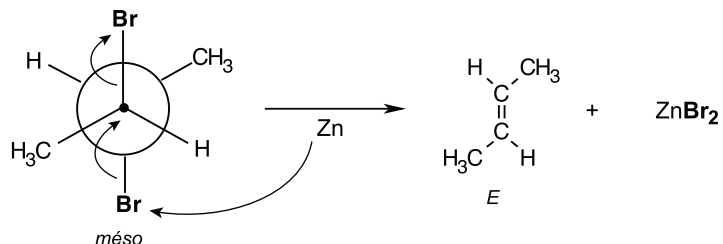
L'élimination par le zinc, sur un dihalogénure vicinal, conduit aussi à un seul isomère insaturé. En voici un exemple avec le 2,3-dibromobutane :



Lors de cette élimination E2, le substrat prend la conformation où **les deux halogènes sont opposés**, afin de réduire au minimum l'encombrement stérique**. En projection de Newman, l'élimination se déroule comme suit :



L'isomère méso donne l'alcène *E*.



Note : Pour un substrat érythro, on obtient aussi un alcène *E*.

* Il a été démontré expérimentalement que cela permet aux groupes voisins d'être en conformation décalée dans l'état de transition, réduisant ainsi l'encombrement stérique. Cela permet également un alignement optimal des orbitales sp^3 de C-H et C-Br qui doivent se recouvrir pour former la nouvelle liaison π .

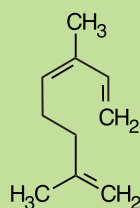
** En effet, lorsque les deux atomes Br sont du même côté, toute la molécule se retrouve en conformation éclipsée dans l'état de transition. Cela empêche un alignement optimal des orbitales sp^3 de C-Br et C-Br qui doivent se recouvrir pour former la nouvelle liaison π .

- Effectuer la réaction de l'*érythro*-2-chloro-3-phénylbutane avec l'hydroxyde de sodium. En montrer la stéréochimie.
- Décrire le mécanisme de la réaction du zinc avec le *thréo*-2,3-dibromo-2-phénylbutane.

7

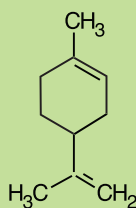
Des alcènes dans les plantes...

Les terpènes sont des alcènes qui comptent un multiple entier du nombre de carbones (5) de l'isoprène (le 2-méthylbuta-1,3-diène). On les retrouve dans une grande variété de plantes, en voici quelques exemples:



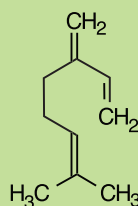
ocimène
liquide,
Éb 176-8 °C
se décompose

Extrait du basilic, plante aromatique.



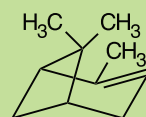
Limonène
liquide,
Éb 177-8 °C

Extrait des aiguilles de pin, de la menthe et des fruits du genre citrus.



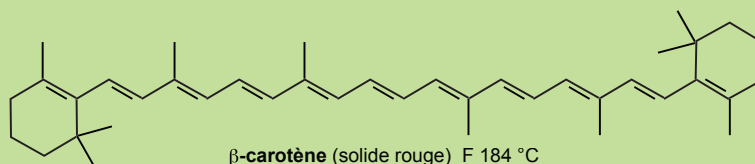
Myrcène
liquide,
Éb 167 °C

Extrait de la baie du laurier.



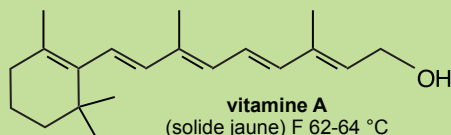
α-pinène
liquide,
Éb 156 °C

Principal constituant de la térébenthine (résine semi-liquide de certains conifères).



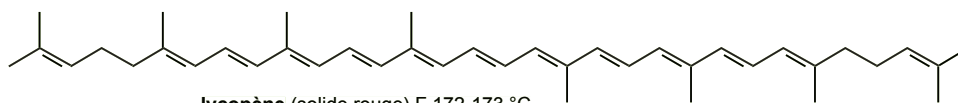
β-carotène (solide rouge) F 184 °C

Substance responsable de la couleur orangée de la carotte. C'est l'important système conjugué de cette structure qui cause cette coloration. La vitamine A, avec ses 20 carbones, est obtenue par la rupture centrale du β-carotène.



vitamine A
(solide jaune) F 62-64 °C

Cette vitamine sous forme d'alcool primaire, s'oxyde en rétinol (aldéhyde correspondant) qui joue un rôle important dans le phénomène de la vision.



lycopène (solide rouge) F 172-173 °C

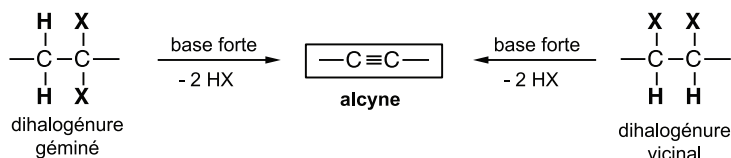
Colorant rouge de la tomate, on le retrouve aussi dans d'autres fruits et dans l'huile de palme.



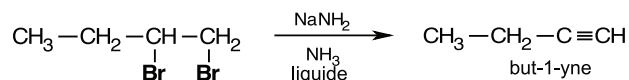
5.7 - Synthèse des alcynes

Comme les alcènes, les alcynes sont des composés insaturés. Il n'est donc pas surprenant que leur principale méthode de synthèse soit aussi **l'élimination**.

En effet, les liaisons triples apparaissent suite à une réaction de **double élimination** sur un dihalogénure géminé ou vicinal.



Le mécanisme de ces réactions est de type E2 répété, comme celui décrit pour la synthèse des alcènes. Le réactif est une base forte comme $\text{Na}^+ \text{OH}^-$, $\text{K}^+ \text{OH}^-$, $\text{RO}^- \text{Na}^+$ ou $\text{Na}^+ \text{NH}_2^-$. Pour obtenir efficacement l'alcyne terminal, on utilise principalement l'amidure de sodium dans l'ammoniac liquide, parce qu'avec les autres bases il peut y avoir isomérisation de la liaison triple.

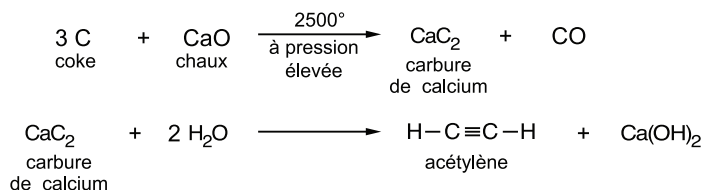


En industrie, **l'acétylène** est produit en grande quantité à cause de son implication dans l'obtention d'une foule d'autres substances et aussi de sa grande utilité en soudure et dans le travail des métaux.

Deux procédés importants sont utilisés pour obtenir l'acétylène :

- à partir du carbone et de la chaux,
- à partir du méthane.

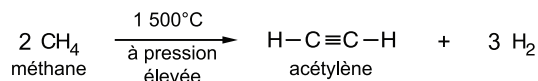
• À partir du carbone et de la chaux



Ces conditions expérimentales sont très rigoureuses (haute température et pression) et les matières premières utilisées (C, CaO, H₂O) sont peu coûteuses et facilement accessibles. Cela reflète bien les caractéristiques d'un procédé industriel.

• À partir du méthane

La pyrolyse du méthane sur une très courte période de temps produit une bonne quantité d'acétylène.

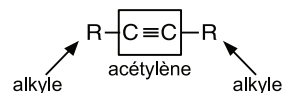


L'acétylène constitue le substrat de départ pour la synthèse de plusieurs autres alcynes (5.11, réactivité des alcynes).

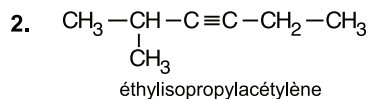
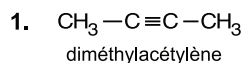
Nomenclature optionnelle des alcynes

Cette famille de composés organiques est souvent identifiée par l'expression générale, **composés acétyléniques**, puisqu'ils ont tous un certain lien de parenté avec l'acétylène. Dans ce sens, il arrive de remplacer occasionnellement les noms systématiques de l'UICPA par des noms où *acétylène* apparaît comme nom de base, surtout si la chaîne carbonée n'est pas trop complexe. Les alcynes se nomment alors : **alkylacétylènes**.

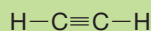
Formule générale :



Exemples



Un alcyne commun, mais très chaud



gi • z r, t k

Éb -84,0° C

Surtout utilisé pour la soudure et la coupe des métaux, sa flamme fait fondre l'acier, elle peut même dépasser les 3 300°C. Il sert aussi de matière première pour la fabrication de l'acétaldéhyde et de l'acide acétique.

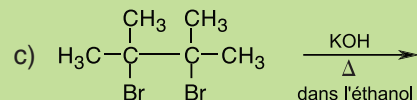
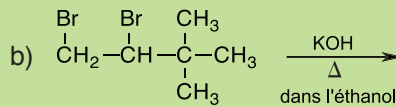
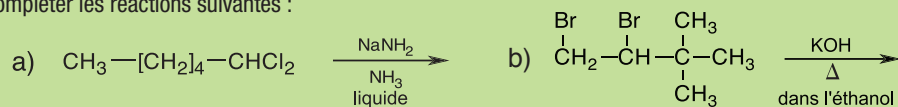


Des alcynes rares, cruels ou guérisseurs

À l'état naturel, les alcynes sont très rares, mais certaines plantes et autres organismes vivants en contiennent quelques-uns. Certains de ces alcynes sont des poisons mortels comme l'ichthyothérol qui contient un système conjugué de trois liaisons triples. Par ailleurs, le 17-éthynylestradiol est un estrogène plus efficace dans le contrôle des naissances que les hormones naturelles.

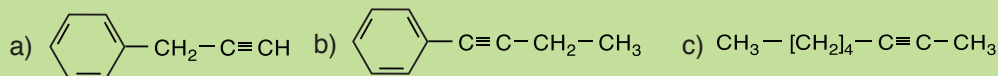
1. Nommer, selon les règles de l'UICPA, les composés 1 et 2 présentés dans l'encadré en haut de la page.

2. Compléter les réactions suivantes :



3. Nommer trois substances naturelles qui pourraient servir à la synthèse de l'acétylène.

4. Nommer, autrement que selon les règles de l'UICPA, les composés suivants :



Saviez-vous que

Le **benzène** est surtout obtenu du pétrole par des pyrolyses catalytiques. Ses principaux dérivés sont: l'éthylbenzène (50%), le cumène (15%), le cyclohexane (15%) et l'aniline (5%). Il sert à la fabrication du polystyrène (25%) et des nylons (20%). Le phénol et l'acétone sont obtenus à partir du cumène.

benzène
 Éb 80,1 °C
 F 5,5 °C
 masse volumique : 0,8765 g / mL



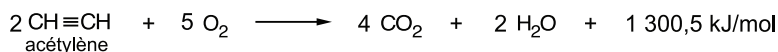
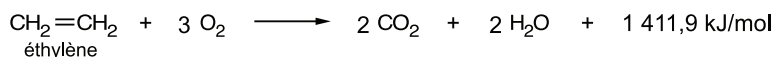
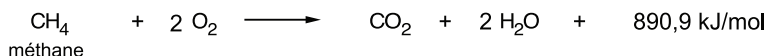
Le grand chimiste français Berthelot croyait que trois molécules d'acétylène en équilibre constituaient la molécule du benzène: $3 \times \text{C}_2\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_6$. Il est mort avec son idée!

Réactivité des hydrocarbures

5.8 - Combustion

Les alcanes ne contenant que des liaisons σ sont beaucoup moins réactifs que les hydrocarbures insaturés. Ces derniers possèdent des électrons π , plus disponibles, et favorisent une grande variété de réactions.

La combustion est la réaction commune à tous les hydrocarbures. En effet, ces substances organiques brûlent très bien en libérant beaucoup d'énergie. Voici quelques exemples :



5.9 - Réactivité des alcanes

Les alcanes brûlent bien mais ce ne sont pas les produits formés, CO_2 et H_2O , qui nous intéressent dans la combustion; c'est l'énergie dégagée.

Les alcanes peuvent-ils être transformés en d'autres substances organiques utiles? Oui. Mais considérant la faible réactivité de ces substances saturées, il faut s'attendre à :

- des réactions difficiles (conditions expérimentales rigoureuses),
- des mécanismes radicalaires,
- un mélange de produits,
- une variété limitée de réactions.

Dans ce texte, seulement deux types de réactions sont brièvement examinés :

- la pyrolyse
- l'halogénéation.

5.9.1 La pyrolyse

La pyrolyse des alcanes a été mentionnée à la section 5.4 lors de la description du raffinage du pétrole. Cette méthode de transformation produit une variété de réactions radicalaires :

- la rupture de chaînes
- l'isomérisation
- la déshydrogénation
- la cyclisation

Cette réaction de pyrolyse n'est pas détaillée davantage.

5.9.2 L'halogénéation (substitution radicalaire)

La polarité des hydrocarbures saturés est négligeable. Il est donc normal que les substitutions dans lesquelles ils sont impliqués soient de type radicalaire.

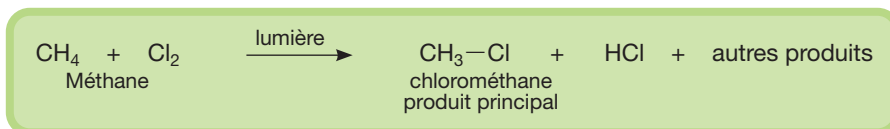
En général, les réactions radicalaires sont propres aux substrats et aux réactifs de faible polarité. Les hydrocarbures saturés sont donc les substrats tout désignés pour subir ce type de réaction. Quant aux réactifs, ce sont des molécules diatomiques non polaires comme H_2 et Cl_2 qui sont utilisées. En ce qui concerne l'**halogénéation**, la chloration est la plus utilisée pour diverses raisons comme la grande réactivité du chlore, son bas prix et la facilité de sa préparation (électrolyse du chlorure de sodium). La réactivité des halogènes, dans ce genre de réactions, décroît du fluor à l'iode. Le fluor est peu utilisé parce qu'il est dispendieux et très corrosif; de son côté, l'iode est si peu réactif qu'il ne peut être utilisé.

Ces réactions nécessitent la présence de catalyseurs pour être amorcées. La lumière ultraviolette, par exemple, joue très souvent ce rôle. Ce sont d'ailleurs les réactions photochimiques qui prédominent dans ce domaine.

Le catalyseur produit la rupture homolytique du réactif et engendre la formation de radicaux libres. Le contrôle de ces intermédiaires de réaction est difficile et conduit inévitablement à un **mélange** de produits.

La réaction entre le méthane et le chlore moléculaire illustre bien cette halogénéation.

Réaction globale

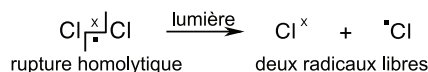


Une réaction radicalaire comprend généralement trois étapes :

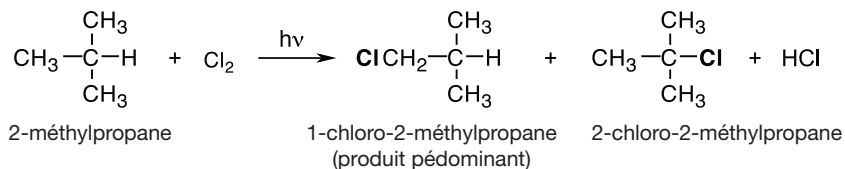
- phase d'initiation,
- phase de propagation,
- phase d'arrêt.

Étape 1 : Phase d'initiation

La formation de radicaux libres à partir du réactif :

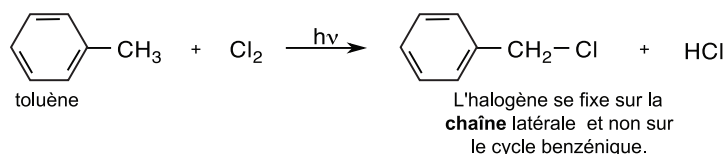


- Chloration du 2-méthylpropane, neuf des H sont sur des carbones primaires et un seul H est sur un carbone tertiaire.

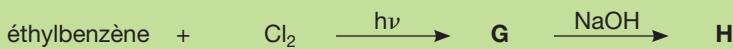


Dans cet exemple, on note expérimentalement la formation de presque deux fois plus du produit de substitution d'un H sur un carbone primaire même s'il est au départ moins réactif. C'est le rapport 9:1 des hydrogènes primaires qui provoque ce résultat, même si l'hydrogène tertiaire est plus réactif. En résumé, il n'est pas évident de prévoir le résultat précis d'une substitution radicalaire, il y a plusieurs variables à considérer.

- Chloration d'un hydrocarbure benzénique.



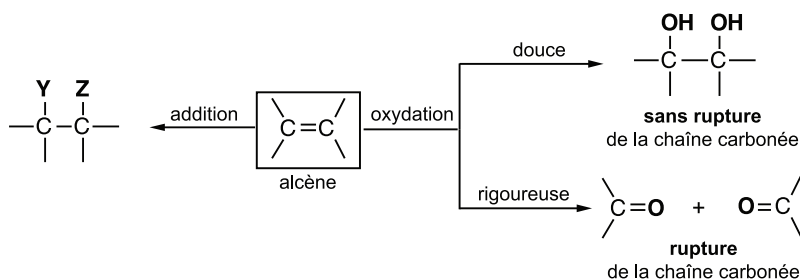
Identifier les inconnues A et B.



9

5.10 - Réactivité des alcènes

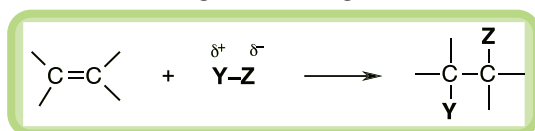
Contrairement aux alcanes, les alcènes sont très réactifs à cause de la disponibilité de leurs électrons π . Cette réactivité est analysée ici face à deux grandes classes de réactions : l'**addition** et l'**oxydation**.



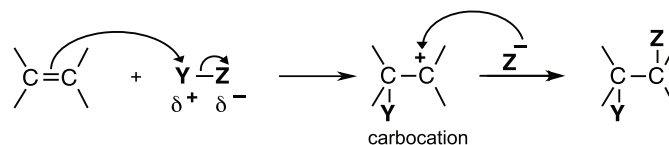
5.10.1 L'addition

Les électrons π de la liaison double confèrent aux alcènes une excellente réactivité face aux réactifs fortement polarisés.

X•gi zait 'm' t •xgrk



Le mécanisme de l'addition se déroule en **deux** étapes et passe par l'intermédiaire d'un carbocation :

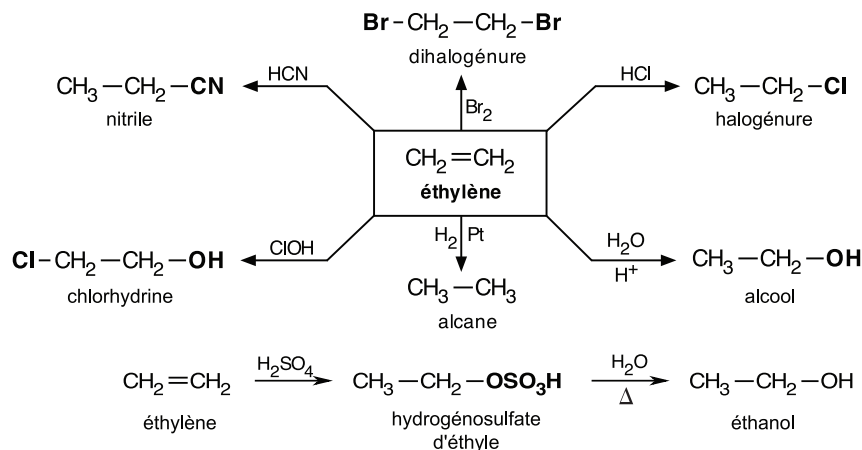


Le réactif Y—Z peut prendre plusieurs formes réparties en deux catégories : **polaires, non polaires**. Le tableau 5.4 présente ces principaux réactifs.

Zghrkqf ; 4 "Quelques cas importants d'addition électrophile et radicalaire.

a. Réactifs polaires :			
Réaction	Réactif Y—Z		Produit formé
	—	'	
Halogénéation	H	halogène	halogénure
Hydrolyse (avec catalyse acide)	H	OH	alcool
Add. de HCN	H	CN	nitrile
Add. de ClOH (Cl ₂ dans H ₂ O)	Cl	OH	halohydrine
Add. de H ₂ SO ₄	H	OSO ₃ H	hydrogénosulfate
b. Réactifs non polaires :			
Réaction	_ et ' (ou ' g)		Produit formé
Halogénéation Hydrogénation	halogène (X ₂) hydrogène* (H ₂)		dihalogénure vicinal alcane

Voici quelques exemples d'addition sur l'éthylène au moyen de chacun des réactifs du tableau 5.4.

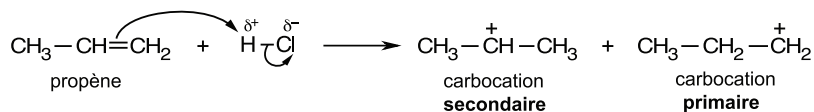


Dans ce dernier cas, le léger chauffage de l'hydrogénosulfate d'éthyle en milieu aqueux produit l'alcool correspondant.

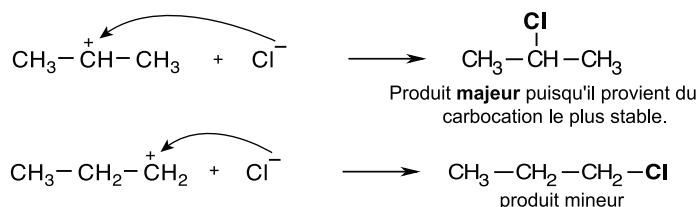
* Pour l'addition de H₂, il faut un catalyseur comme Pt, Ni ou Pd et le mécanisme de réaction est de type **radicalaire** (section 5.5.1)

Pour les cinq premiers réactifs du tableau 5.4, le mécanisme de l'addition passe par l'intermédiaire d'un **carbocation**. Puisqu'il y a toujours possibilité de former le carbocation sur l'un ou l'autre des carbones de la liaison double, il se formera effectivement deux carbocations, mais avec prédominance du plus stable. Il faut se rappeler ici la stabilité relative des carbocations : $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$. Le mécanisme comprend deux étapes.

- Première étape : formation d'un **carbocation**.



- Deuxième étape : attaque du nucléophile.

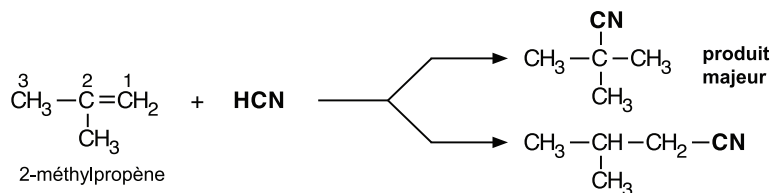


Règle de Markovnikov : l'atome d'hydrogène se fixe sur le carbone le plus substitué.

Ce principe, i.e. la production du carbocation le plus stable pour former un certain produit majeur est connu sous le nom de **règle de Markovnikov***. On l'exprime aussi de la façon suivante :

Le produit principal est celui qui provient du carbocation le plus stable.

Exemple



Le carbone 1 possède deux hydrogènes de plus que le carbone 2, donc le H de HCN se fixe surtout sur le carbone 1.

Décrire le mécanisme et trouver le produit principal formé dans la réaction entre l'acide chlorhydrique et le 1-méthylcyclohex-1-ène.

10

Bien que Markovnikov, en 1869, ait déduit sa règle d'addition à partir d'expériences avec HCl, il est bien connu aujourd'hui que la règle du célèbre chimiste russe s'applique aussi bien à l'addition de HX, HCN, H₂O, ClOH ou H₂SO₄.

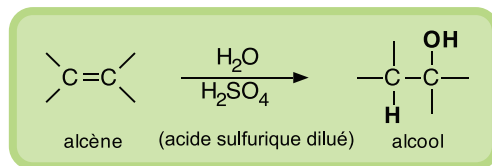
* Markovnikov, chimiste russe, 1838-1904.

• **Addition d'eau**

À cause de la faible dissociation de la molécule d'eau, son addition sur un alcène doit s'effectuer par **catalyse acide** et le mécanisme de réaction est légèrement modifié.

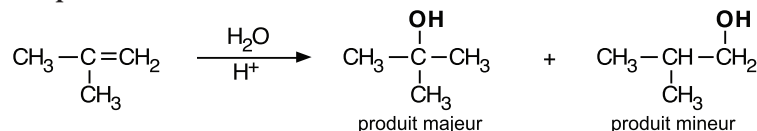
"

X•gi zart 'm•t •xgrk

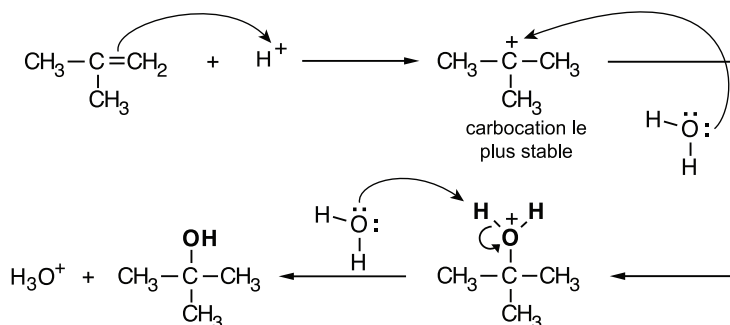


En respectant la règle de **S g•xqu| t αu|**

Exemple

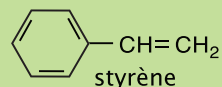


Mécanisme de l'addition d'eau sur un alcène



11

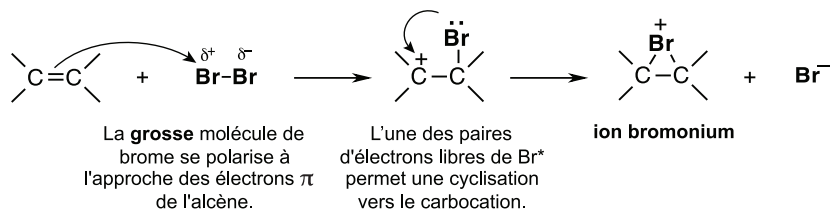
1. Décrire le mécanisme de l'action de l'acide sulfurique dilué sur le styrène.



2. Comment peut-on transformer le propan-1-ol en propan-2-ol?

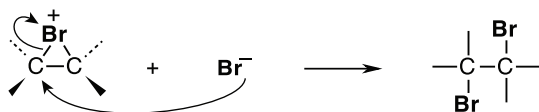
(Suggestion : inspirez-vous de la marche à suivre de la figure 5.4, page 215, pour résoudre ce problème.)

Pour l'**addition de X₂** sur un alcène, le mécanisme passe aussi par un carbocation instable lequel se transforme rapidement en un cation dérivé de l'halogène, en voici le mécanisme :



* Le brome possède trois paires d'électrons libres. Une seule est montrée ici.

Dans la dernière étape, l'ion bromure, $\text{H}\bar{\text{x}}$, doit attaquer l'ion bromonium du côté **opposé** à l'atome de brome déjà en place, c'est-à-dire par en-dessous de cet ion complexe :



Cette réaction est surtout efficace avec de gros halogènes facilement polarisables, tels le brome et l'iode moléculaires.

1. Compléter et décrire le mécanisme des réactions suivantes :



2. Trouver un enchaînement de réactions pour transformer l'éthanol en 1,2-dibromoéthane.

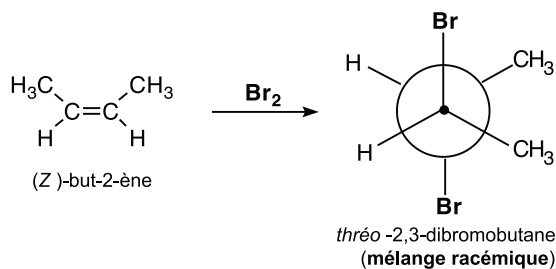
12

Le dihalogénure vicinal formé possède donc deux halogènes en opposition à cause des exigences de la structure de l'alcène de départ (plan) et de la dernière étape du mécanisme qui se déroule de façon à réduire l'encombrement au minimum (attaque par-dessous). Les caractéristiques de cette réaction ont une conséquence importante sur la **stéréochimie** de l'alcène par rapport au dihalogénure formé.

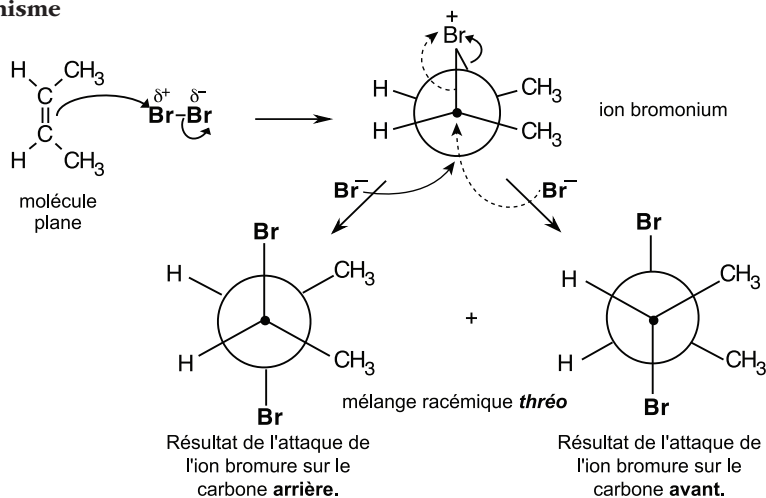
Un alcène *Z* (ou *i g*) donne un dihalogénure *thréo*.

Un alcène *K* (ou *zgt y*) donne un dihalogénure *épi* *thréo* ou *s* *yu*.

Exemple



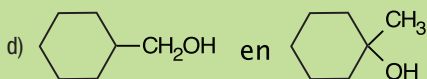
Mécanisme



Attention! Pour l'hydrogénation catalytique des alcènes (section 5.5.1), la stéréochimie est contraire à celle de l'halogénéation : les deux hydrogènes se fixent du même côté de la liaison double.

13

- Effectuer l'addition du brome sur l'isomère trans du but-2-ène et en décrire la stéréochimie.
- Trouver un enchaînement de réactions pour effectuer les transformations suivantes:
 - 1-bromopropane en 2-bromopropane;
 - éthane en éthanol;
 - éthylène en butane;



5.10.2 L'oxydation

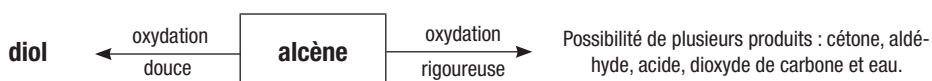
Les alcènes réagissent facilement avec la majorité des oxydants, mais le résultat obtenu varie beaucoup selon la nature du réactif et surtout selon la rigueur des conditions expérimentales. Les oxydations des alcènes se regroupent en deux catégories :

1. Oxydation douce

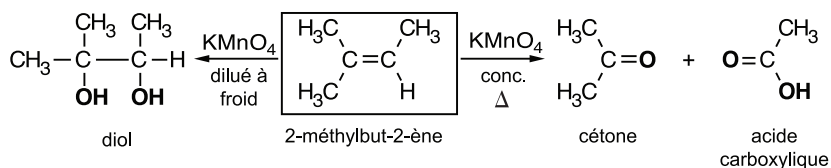
S'effectue à basse température au moyen d'un réactif dilué et forme un diol.

2. Oxydation rigoureuse

Se réalise à haute température au moyen d'un réactif concentré ou par ozonolyse. Elle provoque la rupture complète de la liaison carbone-carbone et la formation de plusieurs composés carbonylés.



Comme exemple, prenons l'oxydation du 2-méthylbut-2-ène :



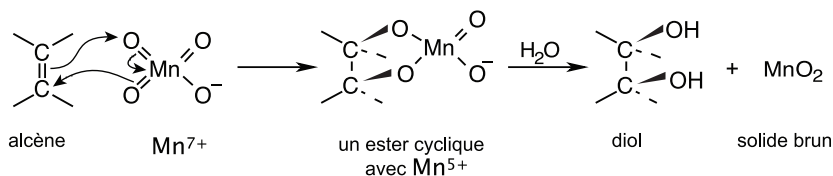
On comprend que deux séries différentes de réactifs doivent être utilisées pour effectuer ces deux types d'oxydation. Les réactifs les plus utilisés pour une oxydation douce sont : une solution diluée de KMnO_4 , OsO_4 ou un peracide. Les réactifs pour une oxydation rigoureuse sont : une solution de KMnO_4 concentrée à chaud ou O_3 . L'action de chacun de ces réactifs, selon sa catégorie, est détaillée dans les pages suivantes. Les mécanismes de réaction, souvent très complexes, n'y sont pas présentés, sauf quelques explications pour l'oxydation au permanganate.

1. Oxydation douce

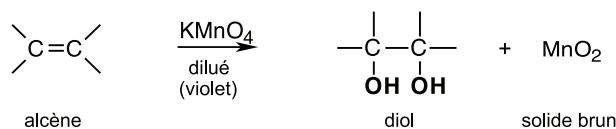
- a) Par **Q S t U** : (en solution diluée)

Le permanganate de potassium avec son manganèse à l'état d'oxydation 7^+ est un oxydant efficace même en solution diluée. Le manganèse de degré d'oxydation 7^+ est réduit au degré d'oxydation 4^+ et provoque la formation d'un diol sur les carbones des substances alcéniques.

Le **mécanisme** détaillé de ce genre d'oxydation est très complexe, mais peut se résumer comme suit : au contact de l'ion permanganate avec l'alcène, il y a un déplacement des électrons π de la liaison double vers le permanganate de manière à former un espèce d'ester cyclique. Le manganèse est alors réduit à 5^+ . L'ester s'hydrolyse facilement par l'eau du milieu réactionnel et libère un diol et le Mn^{5+} qui se transforme finalement en Mn^{4+} dans MnO_2 . Il est aussi important de noter que pour des raisons stériques les deux oxygènes du permanganate se fixent du même côté de la liaison double, c'est une réaction dite *syn*, par opposition à *anti* (voir plus bas).

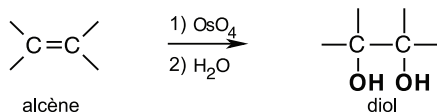


Réaction globale :



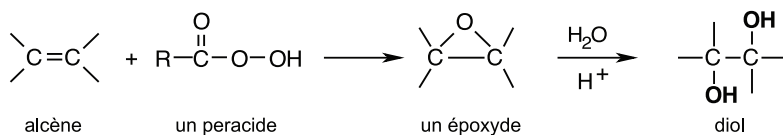
b) Par UyU .

Avec le tétraoxyde d'osmium, les alcènes donnent aussi des diols, par réaction *syn*, avec un bon rendement. Ce réactif a l'inconvénient d'être très toxique et dispendieux.



c) Par un peracide ($R-CO_3H$)

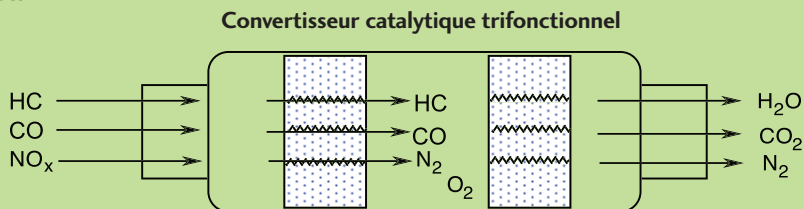
Les peracides sont de bons oxydants. Ils transforment un alcène en époxyde (un éther cyclique) qui peut facilement s'ouvrir par hydrolyse et fournir un diol de type *anti*, où les deux fonctions OH sont opposées.





Réactions chimiques dans les moteurs d'automobiles

- Les réactions chimiques qui ont lieu dans les moteurs d'automobiles ne sont malheureusement pas complètes. C'est ce qui explique la pollution atmosphérique causée par l'automobile. La plupart des voitures actuellement vendues au Canada sont munies de convertisseurs catalytiques trifonctionnels qui diminuent considérablement les émissions d'hydrocarbures, de monoxyde de carbone et d'oxydes d'azote.



Le convertisseur trifonctionnel, qui comprend deux chambres, transforme les hydrocarbures, le monoxyde de carbone et les oxydes d'azote en produisant de la vapeur d'eau, du gaz carbonique et de l'azote.

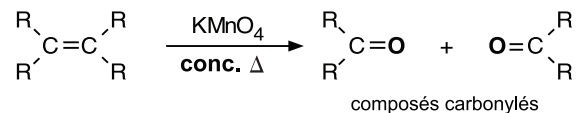
- Le convertisseur est une composante de la tuyauterie d'échappement, non du moteur. Ce n'est pas un silencieux: il n'amortit pas le bruit produit par les réactions de combustion dans le bloc moteur.
- Les dispositifs antipollution contribuent activement à réduire la pollution causée par les véhicules automobiles. Un convertisseur catalytique peut réduire de 90 % environ l'émission de polluants dans l'atmosphère.

2. Oxydation rigoureuse

Ce type de réaction peut conduire aussi bien à la formation d'une cétone, d'un aldéhyde, d'un acide carboxylique et même à du dioxyde de carbone et de l'eau selon la nature du substrat et les conditions expérimentales.

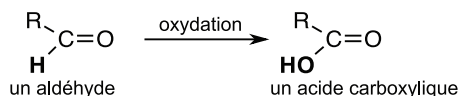
a) Par **Q S t U**: (en solution concentrée et à chaud)

Dans des conditions rigoureuses (solutions concentrées chaudes), le permanganate de potassium scinde les alcènes en deux pour former diverses substances dont la nature dépend de celle du substrat.

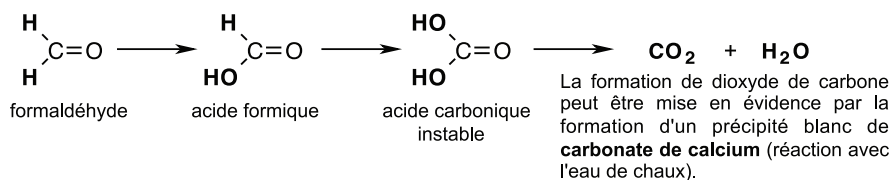


Le mécanisme de cette réaction débute comme pour la formation d'un diol et l'oxydation se poursuit jusqu'à l'obtention d'un **carbonyle**.

Note : Si un aldéhyde se forme, la réaction se poursuit :

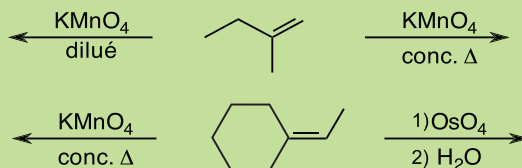


Si le carbonyle formé est porteur de deux H, l'acide formique apparaissant est lui-même transformé en dioxyde de carbone et eau par oxydation totale.



Puisque cela ne peut se produire que lorsque la liaison double est en bout de chaîne, cette oxydation peut être utilisée pour détecter les fonctions éthyléniques **terminales**.

1. Que donnent les oxydations suivantes?

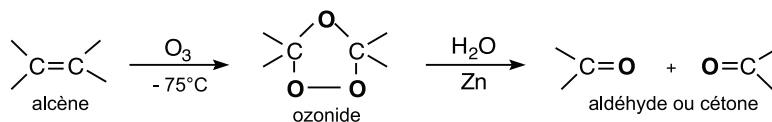


2. Trouver un enchaînement de réactions pour transformer le 2,3-diméthylbutan-2-ol en acétone.

14

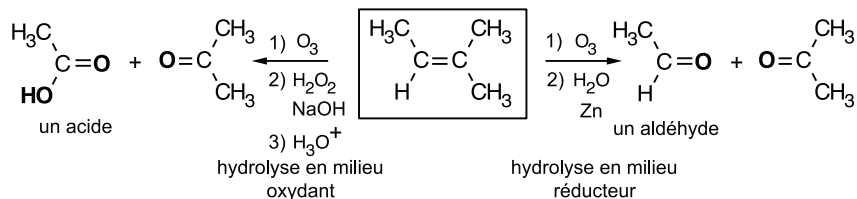
b) Par l'ozone, U₉

L'ozone est obtenu par des décharges électriques dans l'oxygène. Ce gaz est un oxydant puissant. Il peut transformer les liaisons doubles en ozonides instables dont l'hydrolyse donne des substances carbonylées. Ces réactions doivent être effectuées à très basse température (autour de -75°C).

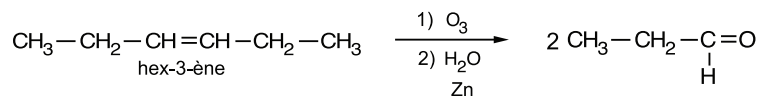


L'hydrolyse de l'ozonide s'effectue ordinairement dans un **milieu réducteur** contenant du zinc, Zn, ou du sulfure de diméthyle, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$. Cette ouverture de l'ozonide en milieu réducteur fournit exclusivement des aldéhydes et/ou des cétones.

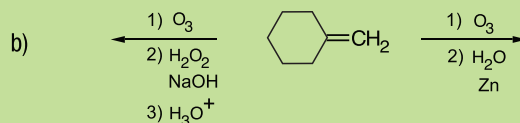
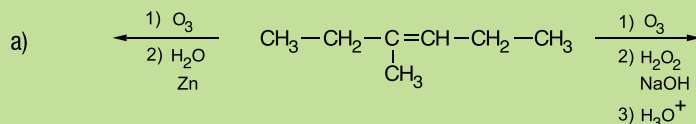
Le traitement de l'ozonide peut aussi s'effectuer dans des **conditions oxydantes** (mais rarement utilisées) obtenues par la présence de peroxyde d'hydrogène, H_2O_2 . On obtient alors un ou deux acides :



Ce procédé d'ozonolyse peut aussi servir de méthode d'analyse pour localiser une liaison double dans un composé. La méthode consiste à rompre l'alcène et d'en analyser les fragments obtenus. Par exemple, si l'ozonolyse d'un hexène en milieu réducteur, ne donne qu'un seul aldéhyde, le propanal, cela signifie qu'il s'agissait de l'hex-3-ène (la liaison double est au **centre**).

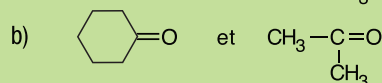
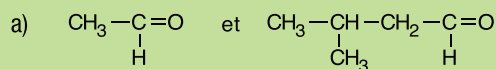


1. Que donnent les oxydations suivantes?



15

2. Quelle est la structure de l'alcène qui a produit les fragments suivants par ozonolyse?



3. Trouver un enchaînement de réactions pour transformer le 2-chloropropane en éthanal (aldéhyde contenant deux carbones).

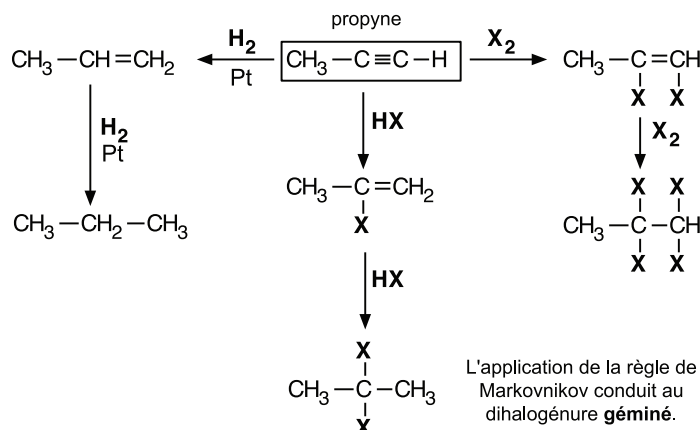
5.11 - Réactivité des alcynes

Les composés à liaisons triples ou acétyléniques se prêtent bien à l'addition. D'autres réactions sont évidemment possibles mais elles sont plus difficilement réalisables.

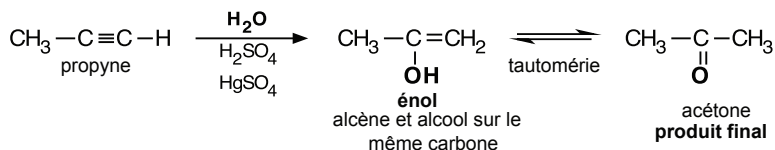
5.11.1 Réactions d'addition

À la manière des insaturés éthyléniques qui donnent lieu à des réactions d'addition à cause de leur orbitale π , les alcynes, avec quatre électrons π , sont très sensibles à de telles réactions. En effet, à peu de choses près, les composés acétyléniques peuvent additionner les mêmes réactifs que les alcènes (section 5.10). Il faut quand même apporter quelques précisions.

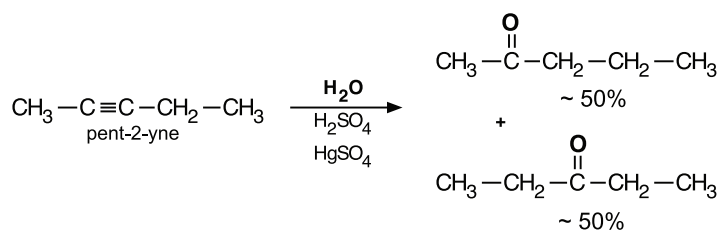
a) L'addition est **double** dans le cas de N_8 , 8 et N^8 , selon le mécanisme déjà décrit. La règle de Markovnikov s'applique. En voici quelques exemples :



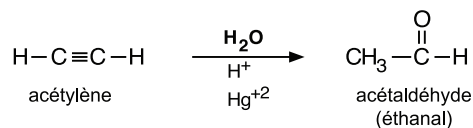
b) Les conditions expérimentales sont légèrement différentes dans le cas de **l'addition d'eau**. Il faut catalyser cette réaction par des sels de Hg (II). Cette addition produit des substances carbonées de type aldéhyde ou cétone. La réaction passe, en premier lieu, par la formation d'un **énol** qui se transforme par la suite en carbonyle dans le milieu réactionnel. Ce réarrangement énol/cétone (possible aussi avec les aldéhydes) se nomme **tautomérie** (section 4.9). Ce type d'isomérisie implique un déplacement simultané d'un proton et d'une liaison double.



Pour les alcynes doublement substitués, la réaction est plus facile, mais il peut y avoir formation de deux cétones, c'est le cas avec le pent-2-yne :

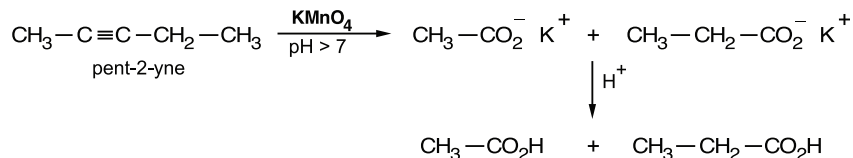


Cette réaction d'addition d'eau est utilisée en industrie pour obtenir l'acétaldéhyde à partir de l'acétylène.

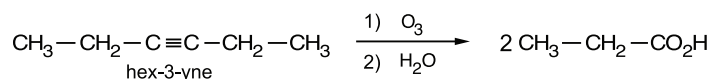


5.11.2 Réactions d'oxydation

Les conditions d'oxydation décrites pour les alcènes ne sont pas efficaces avec les alcynes. Cependant, en milieu neutre ou fortement basique, une solution concentrée de KMnO_4 peut briser la liaison triple et produire **des acides** après acidification du milieu réactionnel, comme pour le pent-2-yne.



Par ailleurs, l'**ozonolyse** des alcynes est possible. Elle conduit cependant à la formation exclusive **d'acides** comme le montre l'ozonolyse du hex-3-yne :



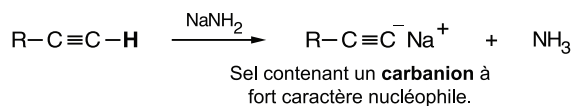
5.11.3 Acidité des alcynes

Certains alcynes qui, comme l'acétylène, possèdent un hydrogène sur un carbone hybridé sp, ont un léger caractère acide et peuvent perdre cet hydrogène en milieu basique fort. Le pKa de l'acétylène est de 26 et celui du propyne et ses semblables sont du même ordre de grandeur. De tels alcynes sont appelés **alcynes terminaux**.

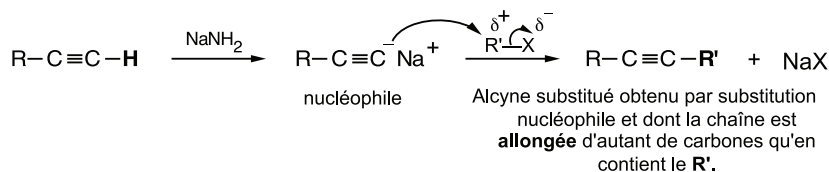
Il y a deux catégories d'alcynes (à part l'acétylène) :

- | | |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> • les alcynes monosubstitués ou terminaux : <p style="text-align: center;">ils possèdent un hydrogène sur la liaison triple.</p> $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ | <ul style="list-style-type: none"> • les alcynes disubstitués : $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$ |
|--|---|

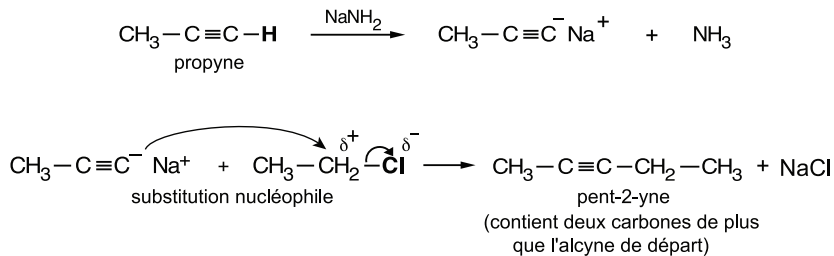
L'alcyne terminal se distingue par le caractère légèrement acide de l'hydrogène fixé au carbone de la liaison triple. Ainsi, en présence d'une base forte, ce type d'alcyne forme un sel en perdant l'hydrogène terminal, ce qui donne :



La base forte, $\bar{\text{N}}\text{H}_2$, est souvent utilisée pour arracher l'hydrogène mobile. Cette acidité des alcynes terminaux est utile dans la synthèse d'alcynes substitués où on exploite leur caractère nucléophile pour déplacer un halogène sur un halogénure d'alkyle.

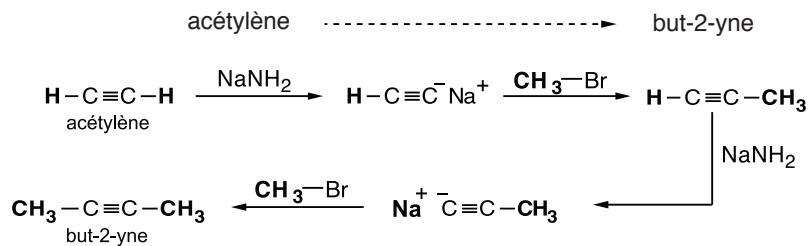


Ce genre de substitution s'effectue de préférence sur des halogénures primaires afin d'éviter l'élimination. Cette réaction permet ainsi **d'allonger** une chaîne carbonée d'autant de carbones qu'en contient l'halogénure. En voici un exemple qui permet de passer du propyne au pent-2-yne :

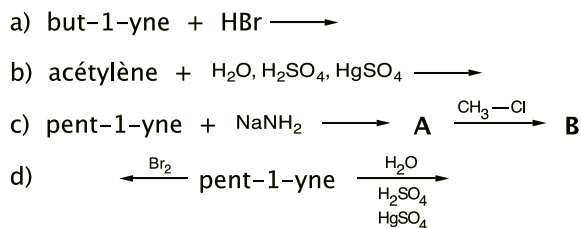


L'acétylène est donc un composé très intéressant pour la synthèse d'alcynes substitués puisqu'il possède deux hydrogènes disponibles et permet la substitution de chaque côté de la liaison triple.

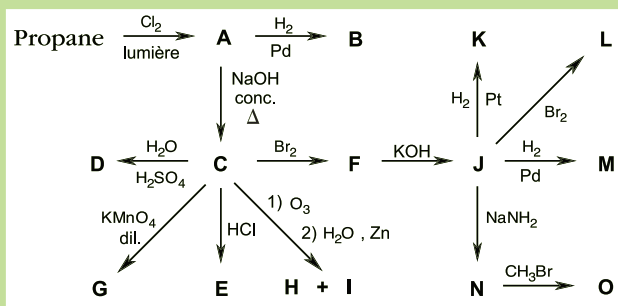
Exemple



1. Compléter les réactions suivantes :



2. Trouver la structure des inconnues :

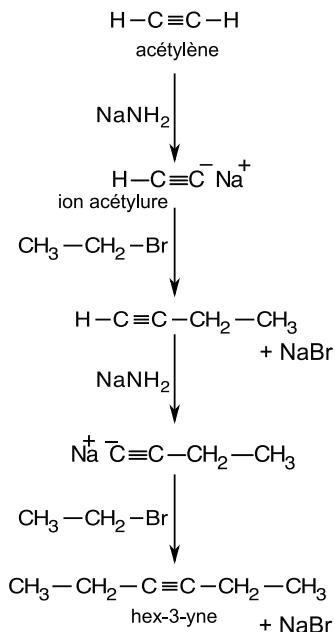


3. Décrire un enchaînement de réactions permettant d'obtenir le hex-3-yne à partir du but-1-yne.

Exemple de résolution d'un exercice de synthèse en deux étapes et plus.
(Un autre exemple, plus complexe, est présenté dans le solutionnaire.)

Question type

Écrire un enchaînement de réactions qui permet de passer de l'acétylène au hex-3-yne. Supposer que le bromoéthane est disponible.



1. L'acétylène contient **2 carbones** et l'hex-3-yne en **contient 6**. On constate que la liaison triple a été **conservée** et qu'elle est située **au centre** de la molécule nouvelle. Donc, **la liaison triple provient de l'acétylène** qui a dû être **transformé en quelque chose** d'autre que l'on a ensuite fait réagir avec un autre composé contenant **4 carbones ou 2 carbones deux fois de suite**... on ne sait pas à ce point... mais il peut arriver que les deux éventualités soient possibles. Il peut y avoir plusieurs solutions pour un même problème.
2. On doit procéder **sans perdre** la liaison triple. L'acétylène possède **deux H légèrement acides** (alcyne terminal). Les deux peuvent être arrachés simultanément par une **base très forte** comme l'amidure de sodium. Mais il est plus simple de considérer l'arrachement **d'un H⁺ à la fois** pour former l'**acétylure de sodium** (l'ion sodium étant, comme toujours un ion spectateur; on le fait suivre généralement pour montrer la neutralité électrique ou équilibre des charges électriques; il ne participe jamais aux réactions en tant que réactif).
3. L'ion acétylure est aussi une **base forte** qui peut arracher un H⁺ à un autre acide. Mais cela **n'avancerait à rien**. Par contre, l'ion acétylure va se comporter comme un **puissant nucléophile** face à un halogénure d'alkyle qui ne doit contenir que 2 carbones **puisqu'il faut s'assurer que la liaison triple soit au centre d'une molécule à 6 carbones**. On choisit donc le **bromoéthane** comme substrat face à l'ion acétylure pour effectuer une **substitution nucléophile**. On obtient le **but-1-yne**, une molécule à 4 carbones.
4. Le but-1-yne **possède encore un H disponible pour une base forte**. Il suffit donc de répéter les deux réactions précédentes en reprenant le **même halogénure d'alkyle** à deux carbones.

17

Trouver un cheminement pour transformer le 1-bromobutane en :

- | | |
|--|--------------------|
| a) 2-bromobutane | d) octane |
| b) butan-2-ol | e) but-1-yne |
| c) acide propanoïque (acide carboxylique à trois carbones) | f) butane-1,2-diol |
| | g) hexane |

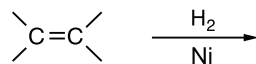
Zghrkqf ; 4 "Synthèses et transformations des alcanes.

ALCANES

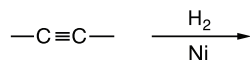
Synthèses

G4 Par hydrogénation catalytique

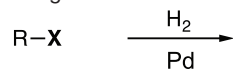
1. sur un alcène



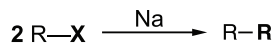
2. sur un alcyne



3. sur un halogénure



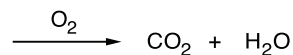
H4 Par condensation (Wurtz)



(permet de doubler la longueur
d'une chaîne de carbone)

Transformations

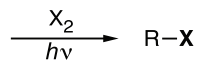
G4 Combustion



H4 Pyrolyse

1. rupture de chaîne
2. déshydrogénation
3. isomérisation
4. cyclisation

I 4 Halogénéation



A
L
C
A
N
E
S

A
L
C
A
N
E
S

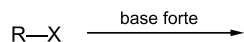
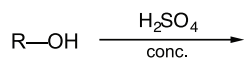
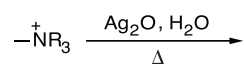
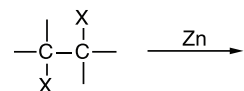
Zghrkgf ; 4"Synthèses et transformations des alcènes.

ALCÈNES

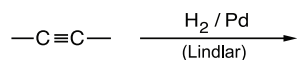
Synthèses

A. Par élimination (E1 ou E2)

1. de HX (règle de Saytsev)

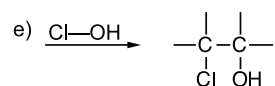
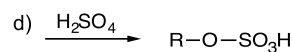
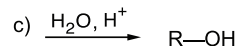
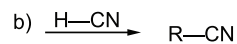
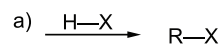
2. de H₂O (règle de Saytsev)3. de -NR₃ (règle de Hofmann)4. de X₂ (toujours E2)

B. Par addition



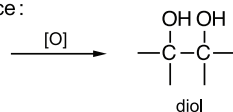
Transformations

A. Par addition

1. de $\overset{\delta^+}{\text{Y}}-\overset{\delta^-}{\text{Z}}$ (règle de Markovnikov)2. de X₂ $\xrightarrow{\text{X}_2} \begin{array}{c} | \quad \text{X} \\ \text{---C---C---} \\ | \quad \text{X} \end{array}$
(surtout Br₂ et I₂)3. de H₂ $\xrightarrow[\text{Pt ou Ni}]{\text{H}_2} \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{---C---C---} \\ | \quad | \end{array}$

B. Par oxydation

1. douce :



2. rigoureuse :

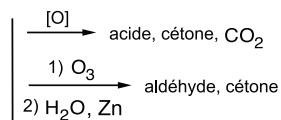
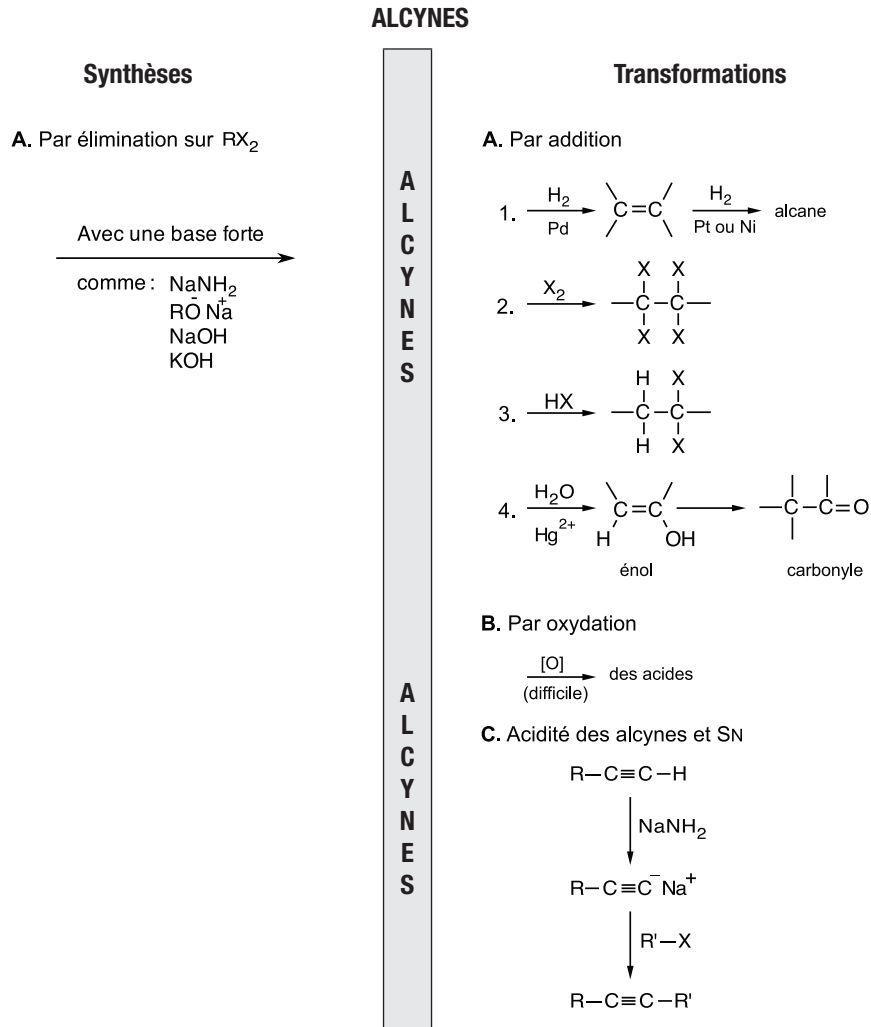
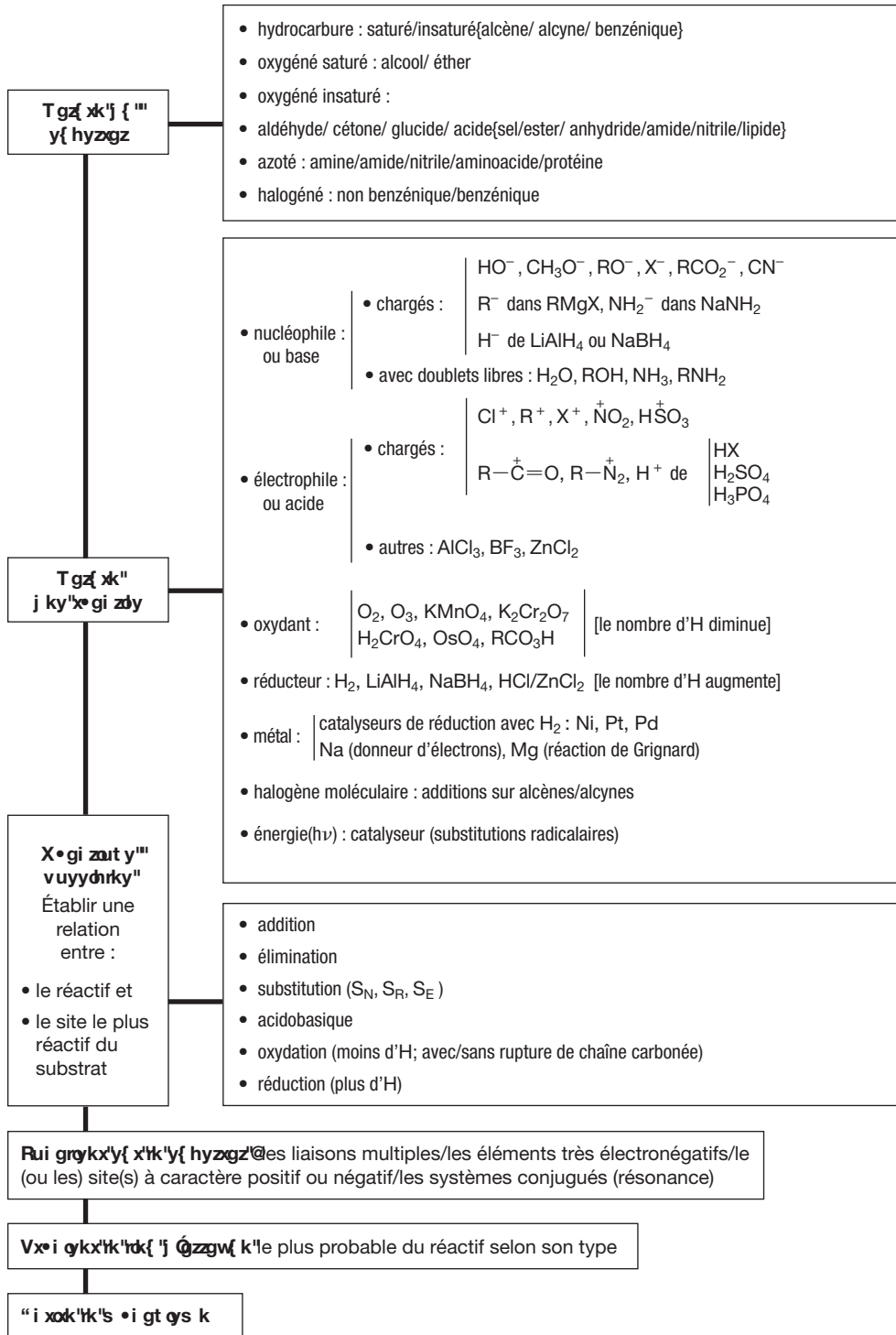
A
L
C
È
N
E
SA
L
C
È
N
E
S

Tableau 5.7 Synthèses et transformations des alcynes.

Note : les figures 5.3 et 5.4 des pages suivantes peuvent être utiles pour résoudre les exercices. La figure 5.3 présente une méthode de travail qui permet d'obtenir une réponse juste en utilisant un cheminement de raisonnement faisant appel à la compréhension et l'utilisation des connaissances acquises. La figure 5.4 présente, quant à elle, une marche à suivre pour les exercices qui exigent un enchaînement de plusieurs réactions. Encore là, l'accent est mis sur le raisonnement, l'utilisation adéquate des données et l'établissement de liens entre les différentes réactions étudiées.

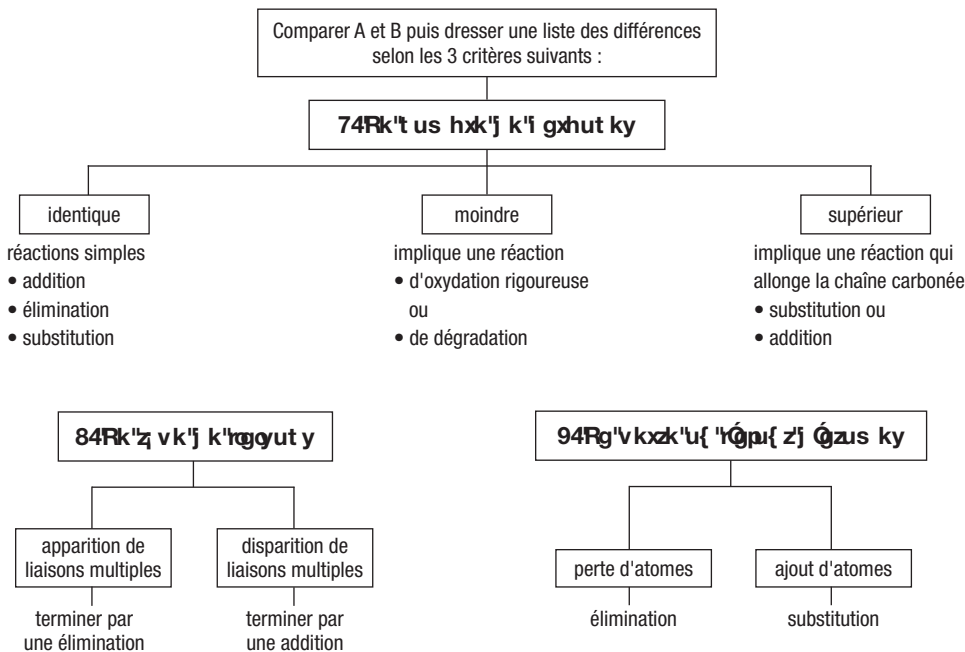
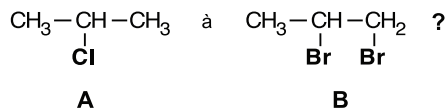
Figure 5.3 Analyse d'une réaction de chimie organique.



Loi de Markovnikov : Marche à suivre pour les problèmes de synthèse.

Marche à suivre pour la résolution de problèmes de synthèse à plusieurs étapes.

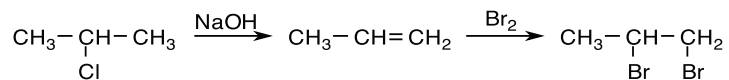
Exemple, comment passer, en une ou plusieurs étapes, de :



(une transformation réalisable en deux étapes) :

- critère 1 : le nombre de C n'a pas changé; on a le choix entre une réaction d'addition ou de substitution; on peut même supposer l'utilisation de ces deux réactions séquentiellement;
- critère 2 : ne s'applique pas;
- critère 3 : il y a un ajout d'un atome (le Br de droite sur); à ce stade, on peut considérer que le Cl de A a pu être remplacé par un Br; cette dernière hypothèse est possible pour le remplacement du Cl par un Br (substitution nucléophile), mais comment expliquer le remplacement d'un H de B par un Br, si on se rappelle qu'un H n'est pas un atome qui part facilement de lui-même (non amovible)? On pourrait penser à une substitution radicalaire, sauf que ce genre de réaction donne toujours de multiples produits de substitution (non univoque). Il faut penser autrement et c'est ici qu'entre en action le "se servir des réactions connues du substrat (un halogénure d'alkyle dans ce cas-ci) et de .

Dans ce cas-ci, il suffit de se rappeler que l'addition de Br₂ est possible sur une liaison double; donc il faut faire une élimination de HCl sur **G** pour obtenir du **vXuv, t k** que l'on fait réagir ensuite avec le brome moléculaire.



EXERCICES 5

Introduction

5.1 Présentation

1. Nommer un critère permettant de classer une substance chimique en tant qu'hydrocarbure à partir de sa formule empirique.
2. Donner deux exemples d'hydrocarbures couramment utilisés.

5.2 Classification

1. Quelles sont les deux grandes catégories d'hydrocarbures?
2. Donner un exemple simple pour les types d'hydrocarbures suivants :
a) cyclique saturé b) acyclique saturé c) alcyne d) alcène e) benzénique.
3. Comment varie le point d'ébullition des alcanes non ramifiés?
4. Quel est l'effet, sur le point d'ébullition, si on transforme un alcane normal en l'un de ses isomères ramifiés?

Pétrole

5.3 et 5.4 Distillation, raffinage du pétrole et pétrochimie

1. Le pétrole brut n'est pas utilisé tel qu'on le trouve dans la croûte terrestre. Pourquoi?
2. Quelle technique de séparation est utilisée sur une grande échelle dans une raffinerie?
3. Dans quel domaine de températures d'ébullition se situe celle du propane?
4. Dans quel domaine de masses molaires se situent les hydrocarbures que l'on retrouve dans l'essence automobile?
5. Qu'entend-on par craquage thermique? Pourquoi cherche-t-on à éviter qu'il se produise au début du traitement du brut?
6. Donner un synonyme pour pyrolyse catalytique.
7. Nommer les quatre types de réactions provoquées par le craquage catalytique.
8. Pourquoi ajoute-t-on du butane à l'essence automobile en hiver? Pourquoi en réduit-on la proportion en été?
9. Quelle est la principale impureté que l'on retrouve dans le pétrole brut? Sous quelle forme peut-elle s'échapper dans l'air si on ne la retire pas du pétrole en cours de raffinage?

Synthèse des hydrocarbures

Note : La consultation de l'annexe 1, dans le solutionnaire, peut vous aider à résoudre les exercices à partir de la section 5.5.

5.5 Synthèse des hydrocarbures saturés

- Mis à part la production industrielle d'hydrocarbures saturés à partir du pétrole brut, il se peut, occasionnellement, que l'on ait besoin de transformer en tout ou en partie une substance organique en un hydrocarbure saturé à l'échelle du laboratoire. Il existe pour cela deux méthodes principales. Quelles sont-elles?
- Écrire la réaction, incluant réactifs et produits, de l'hydrogénation catalytique du propène en présence de nickel.
- Écrire la réaction, incluant réactifs et produits, de l'hydrogénation catalytique du but-2-yne en présence de nickel.
- Effectuer une réaction de condensation (réaction de Wurtz) entre le bromoéthane et le 1-bromopropane. Donner tous les hydrocarbures susceptibles de se former.

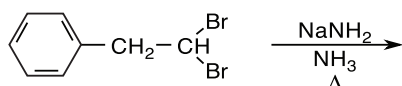
5.6 Synthèse des alcènes

- Quel type général de réaction permet d'obtenir des alcènes?
- Qu'entend-on par dihalogénure vicinal? Donner un exemple simple.
- Quel métal peut être employé pour provoquer une élimination sur un dihalogénure vicinal? Quelles sont ses caractéristiques en termes d'électrons périphériques?
- Lorsque le groupe amovible est OH, en quoi la réaction d'élimination possible se distingue-t-elle des autres?
- Qu'entend-on par *vizut gzoit*? Donner un exemple simple impliquant l'éthanol dans une élimination E2.
- Pourquoi faut-il que les acides utilisés pour la transformation d'un alcool en alcène soient de préférence concentrés?
- Illustrer au moyen de flèches courbes le mécanisme d'élimination bimoléculaire pouvant se produire entre le 1,2-dichloropropane et le zinc.
- Compléter les réactions suivantes. Appliquer la règle de Saytzev.
 - 3-bromo-2-méthylpentane + NaOH \longrightarrow
 - 2-chlorométhylcyclopentane + NaOH \longrightarrow
- La règle de Saytzev s'applique surtout à deux types de groupements amovibles. Lesquels?
- Effectuer la déshydratation en milieu H₂SO₄ concentré a) du propan-2-ol, b) du butan-2-ol; décrire le mécanisme de ces réactions.
- Qu'est-ce qui caractérise l'élimination de Hofmann en ce qui concerne les produits obtenus?

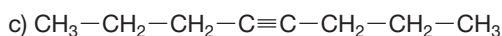
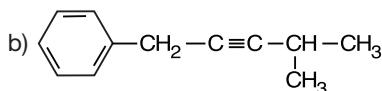
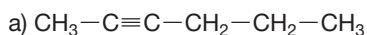
- Effectuer une élimination en présence de zinc métallique finement divisé sur le 2,3-dibromopentane. Représenter en projection de Newman la stéréospécificité de cette réaction.
- Effectuer une élimination, en présence de NaOH, sur chacun des stéréoisomères du 3-bromo-4-méthylhexane. Représenter, en projection de Newman, la stéréospécificité de cette réaction pour un mécanisme E2. Obtiendra-t-on quatre alcènes différents?

5.7 Synthèse des alcynes

- Quel type général de réaction permet d'obtenir des alcynes?
- Nommer trois bases fortes typiques pouvant servir à la préparation d'alcynes.
- Suggérer deux méthodes d'obtention du propyne à partir de composés halogénés.
- Compléter la réaction suivante :



- Pourquoi l'acétylène est-il produit industriellement en grandes quantités?
- Décrire brièvement les deux principaux procédés utilisés en industrie pour la fabrication de l'acétylène.
- Nommer deux substrats qui pourraient conduire au but-1-yne avec NaNH_2 dans le NH_3 liquide.
- Nommer les composés suivants de deux façons différentes.



Réactivité des hydrocarbures

5.8 Combustion

- Quels sont les deux seuls produits formés lors de la réaction de combustion d'un hydrocarbure?
- Quel hydrocarbure serait le plus efficace (sans être toutefois le plus rentable) pour le chauffage d'une résidence?
- Écrire les réactions complètes et équilibrées de la combustion
 - de l'octane
 - du but-2-ène
 - du benzène.

5.9 Réactivité des alcanes

1. Expliquer pourquoi les alcanes sont très peu réactifs?
2. Peut-on, malgré leur faible réactivité, obtenir des produits utiles à partir des alcanes? Si oui, par quelles réactions?
3. Écrire un exemple de la réaction de rupture de chaîne produite lors d'une pyrolyse de l'octane.
4. Quel type de réaction est impliqué dans une réaction d'halogénéation d'un alcane? Quelles sont les principales caractéristiques de cette réaction?
5. Compléter les réactions suivantes :
 - a) propane + chlore $\xrightarrow{h\nu}$
 - b) cyclohexane + oxygène \longrightarrow

5.10 Réactivité des alcènes

1. Pourquoi les alcènes sont-ils beaucoup plus réactifs que les alcanes?
2. Quelles sont les deux principales réactions des alcènes?
3. Représenter de façon générale les fonctions ou composés suivants et en donner un exemple simple :
 - a) halohydrine
 - b) nitrile
 - c) dihalogénure vicinal.
4. Comment se comparent entre eux (sous l'aspect de la stabilité) les carbocations que l'on peut rencontrer au cours d'une réaction d'addition sur un alcène?
5. Que donnerait le propène avec les réactifs suivants :

a) HCN	c) HCl	e) H ₂ (Pt)
b) Br ₂	d) H ₂ O (H ⁺)	f) ClOH
6. Nommer et énoncer la règle qui permet de prévoir la formation du carbocation le plus stable lors d'une addition sur un alcène.
7. Décrire le mécanisme et indiquer tous les produits possibles résultant de l'addition de HCl sur le 2-méthylbut-1-ène.
8. Décrire le mécanisme de la réaction d'addition du brome moléculaire sur le propène.
9. Donner un exemple : a) d'alcène *i* σ b) d'alcène *zgt* y .
10. Représenter, au moyen des projections de Newman, le mécanisme de la réaction entre le brome et le (Kⁿ)-but-2-ène. Illustrer la stéréochimie des produits.
11. Parmi les couples (réactifs+conditions) suivants utilisés pour les réactions d'oxydation sur les alcènes, quels sont :

a) ceux qui conduisent à un diol?		
b) ceux qui causent la rupture complète de la liaison C—C?		
KMnO ₄ dilué	KMnO ₄ conc., Δ	OsO ₄ , H ₂ O
RCO ₃ H, H ₂ O (H ⁺)	O ₃ , H ₂ O / Zn	

12. Indiquer le ou les produits résultant de chacune des réactions d'oxydation suivantes sur le 2-méthylpent-2-ène avec :
- permanganate concentré et à chaud
 - peracide suivi d'ajout d'eau acidulée
 - ozone suivi d'ajout de peroxyde d'hydrogène en milieu basique et terminer par l'acidification du milieu
 - ozone suivi d'ajout d'eau neutre et de zinc métal
 - permanganate dilué et à froid.
13. Indiquer tout ce qui peut arriver au propène lorsqu'il est traité au permanganate concentré et chaud.
14. Laquelle des réactions d'oxydation permet de mettre en évidence (détecter) les liaisons doubles terminales (situées en bout de chaîne carbonée)?
15. Quelle est la structure de l'alcène qui produit l'acide benzoïque et l'acétone par son oxydation au moyen de permanganate concentré et chaud?
16. Quel alcène pourrait se décomposer complètement en dioxyde de carbone et en eau par réaction avec l'ozone?

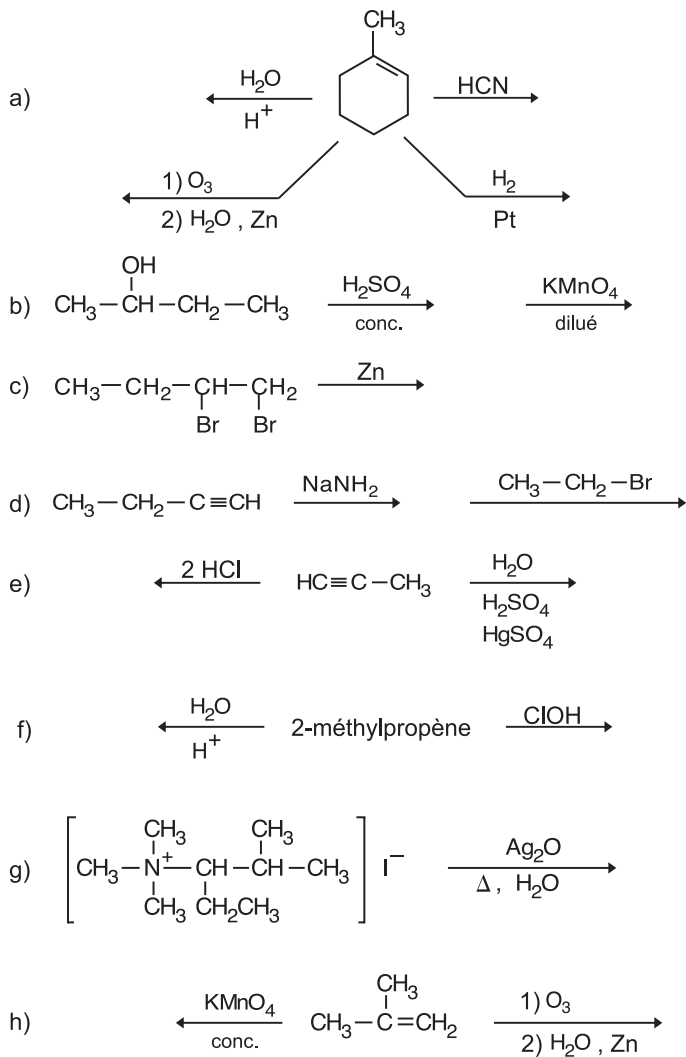
5.11 Réactivité des alcynes

- Nommer les trois principales réactions auxquelles peuvent participer les alcynes.
- Écrire les réactions d'addition :
 - de l'hydrogène sur le but-2-yne avec le platine comme catalyseur
 - du chlore sur le pent-1-yne
 - de l'acide chlorhydrique sur le but-2-yne.
- Quel est le résultat de l'addition d'eau à la molécule :
 - de but-2-yne? b) de pent-1-yne?
- L'acétaldéhyde, qui peut être transformé facilement en acide acétique, est produit industriellement à partir de quel alcyne?
- Qu'est-ce qui distingue les alcynes des alcènes du point de vue des réactions d'oxydation?
- Compléter la réaction suivante : hex-3-yne + permanganate concentré + NaOH, suivi d'une acidification du milieu réactionnel.
- Que donne l'ozonolyse du propyne?
- Donner un exemple d'alcyne a) terminal b) disubstitué.
- Présenter un mécanisme pour la réaction entre l'amidure de sodium et le but-1-yne.
- Écrire la réaction entre l'amidure de sodium et le propyne. Utiliser ensuite le produit principal de cette réaction pour le faire réagir avec le bromoéthane. Décrire le mécanisme de ces réactions.
- Comment peut-on allonger de deux carbones la chaîne carbonée du bromoéthane en utilisant comme réactifs l'amidure de sodium, NaNH_2 , et un alcyne?

12. Écrire un enchaînement de réactions qui permet de passer de l'acétylène au hex-3-yne. Supposer que le bromoéthane est disponible.

Exercices complémentaires

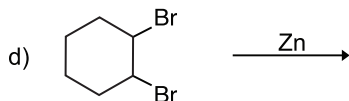
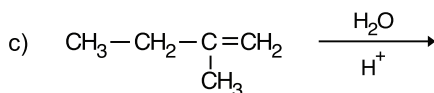
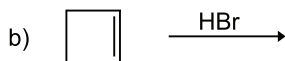
1. Compléter les réactions suivantes :



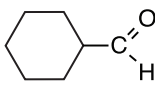
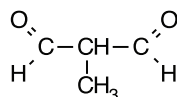
2. Trouver un cheminement de quelques étapes pour transformer le propan-1-ol en :

- | | |
|--|---|
| a) propène | k) $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ |
| b) 1,2-dibromopropane | l) CH_3-COOH |
| c) 2-bromopropane | m) $\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2}$ |
| d) propane | n) $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{H}$ |
| e) propan-2-ol | o) $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ |
| f) propyne | p) 2-méthylpentane |
| g) 1-chloropropane | |
| h) hexane | |
| i) $\text{CH}_3-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ | |

3. Décrire le mécanisme des réactions suivantes :



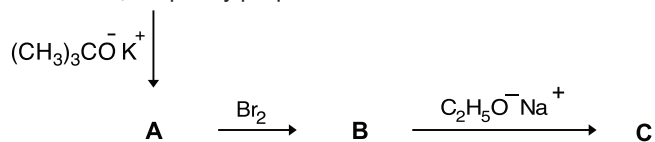
4. Trouver la structure de l'alcène qui, par ozonolyse, est transformé en :

- a) $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ et 
- b) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$, $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ et $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$
- c) $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ et 

5. À l'aide de projections de Newman, représenter les transformations suivantes (décrire le mécanisme) :

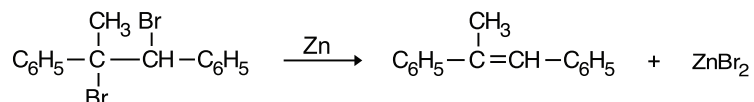
(Note : décrire le mécanisme pour chacun des diastéréoisomères)

1-bromo-1,2-diphénylpropane



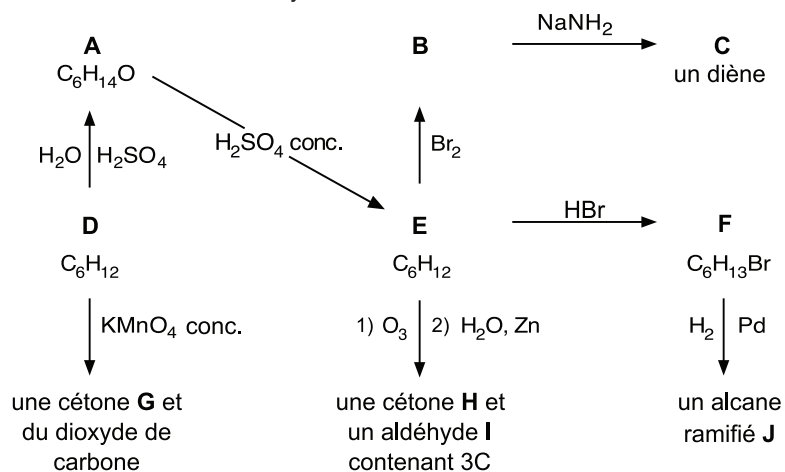
6. Suggérer un mécanisme pour la réaction suivante :

(Note : décrire le mécanisme pour chacun des diastéréoisomères)

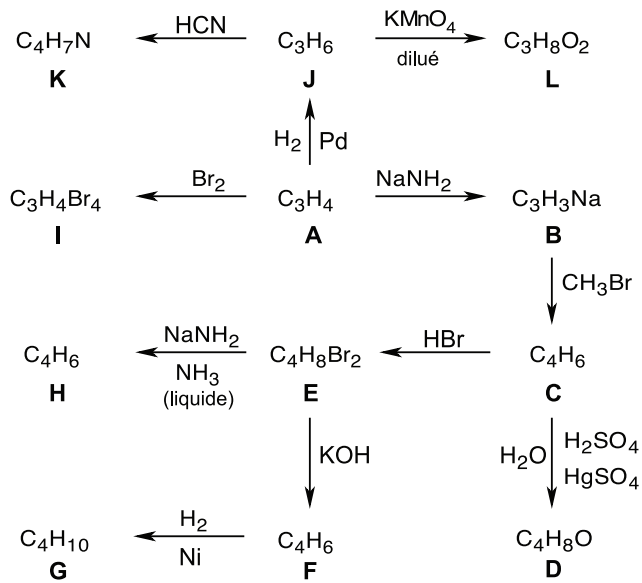


7. Décrire le mécanisme (en respectant la stéréochimie) de l'addition de brome sur le (*K'*)-1,2-diphényléthylène.

8. Trouver les inconnues du système suivant :



9. Trouver les inconnues du système suivant :



LES COMPOSÉS BENZÉNIQUES

PRÉAMBULE

Depuis environ un siècle, toute l'économie mondiale est basée sur l'utilisation des combustibles fossiles (gaz, pétrole, charbon), pour produire de l'énergie par combustion. D'un autre côté, toute une panoplie de composés ont été fabriqués ou séparés en tant que dérivés du pétrole par le secteur de la pétrochimie. Ces dérivés du pétrole sont à l'origine de produits très familiers, tels que : les médicaments, le plastique, le caoutchouc, les fibres synthétiques, etc. Le benzène et ses dérivés (voir tableau 6.2) présentent une importance énorme quant à leur potentiel de transformation et aux caractères particuliers de leur réactivité. En effet, bien qu'insaturés, la résonance du système conjugué de ces composés les distingue des alcènes. D'où le choix de les traiter dans un chapitre particulier.

SOMMAIRE

- **Introduction**

- 6.1 Présentation

- 6.1.1 L'aromaticité

- **Réactivité**

- 6.2 La substitution

- 6.2.1 Substitution électrophile

- 6.2.2 Substitution nucléophile

- 6.3 L'addition d'hydrogène

- 6.4 L'oxydation

- **Exercices**

MOTS / CONCEPTS CLÉS

- hydrocarbure benzénique
- règle de Hückel
- aromaticité
- réaction de substitution électrophile
- alkylation, nitration, halogénéation, sulfonation et acylation
- réaction de substitution nucléophile
- réaction de substitution radicalaire
- fusion alcaline

ÉLÉMENT DE COMPÉTENCE

- Déterminer la synthèse et la réactivité des composés benzéniques simples à l'aide du mécanisme de réaction de substitution électrophile.

HABILETÉS

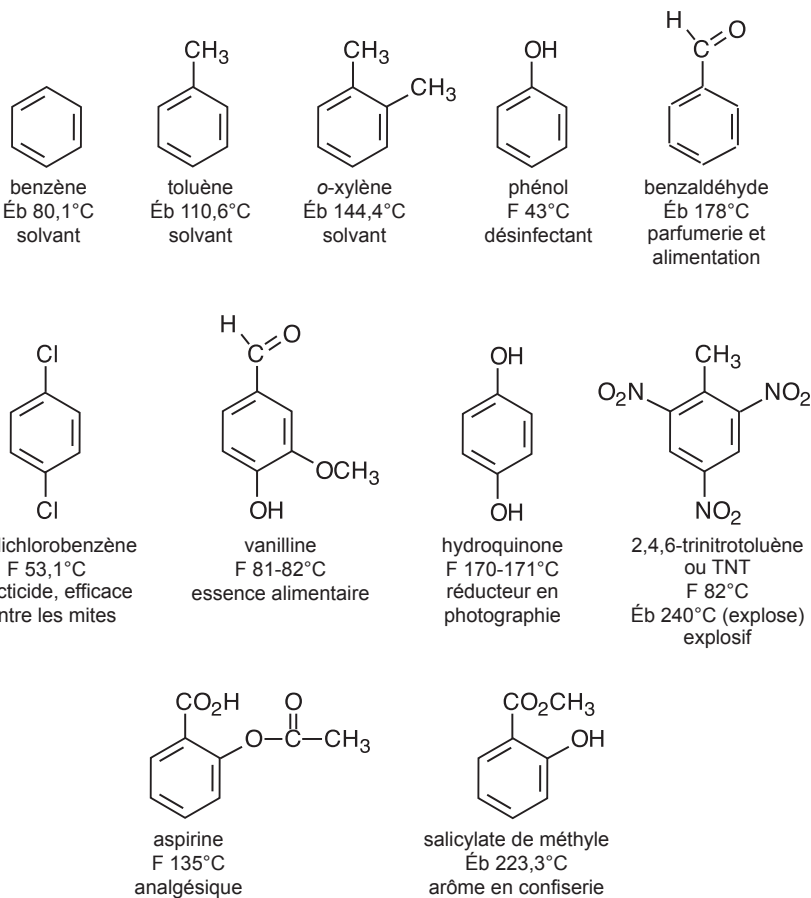
Vous devez être capable de :

- définir l'aromaticité et reconnaître un composé aromatique;
- connaître les principales réactions des composés benzéniques;
- décrire le mécanisme de la substitution électrophile sur les composés benzéniques et en déduire les produits de réaction;
- relier des composés benzéniques entre eux par divers enchaînements de réactions;
- préparer le phénol par différentes méthodes;
- définir et expliquer les mots / concepts clés.

Introduction

6.1 - Présentation

Le benzène, C_6H_6 , est un liquide (Éb $80,1^\circ C$) obtenu surtout du raffinage du pétrole par pyrolyse catalytique. D'autres hydrocarbures, comme le toluène et le xylène, sont dérivés du benzène. La famille des composés benzéniques, en plus des hydrocarbures, comprend d'autres molécules porteuses de fonctions organiques et une grande variété de produits utiles dans différents domaines. En voici quelques-uns :



6.1.1 L'aromaticité

Tous les composés précités contiennent un cycle benzénique dans lequel les électrons π sont délocalisés par résonance. Ce phénomène a déjà été examiné à la section 4.4. On qualifie souvent ces substances d'aromatiques à cause du phénomène de la résonance.



Cette **aromaticité** des composés organiques existe aussi dans bien d'autres structures comme celles du naphthalène, de la pyridine, du pyrrole etc. Le chimiste britannique Sir Robert Robinson, en 1926, a introduit la notion d'aromaticité chez certains composés organiques. Le chimiste allemand Erich Hückel, en 1931, l'a précisé.

En remontant dans l'histoire, on constate que les composés benzéniques étaient qualifiés d'aromatiques à cause de leur odeur, mais cette idée a beaucoup évolué avec les années. **L'aromaticité** se définit aujourd'hui en relation avec l'énergie de résonance d'un système conjugué. Ainsi, un composé **aromatique** doit :

- être cyclique,
- contenir des électrons délocalisables (π , doublets ou charges),
- respecter la règle de Hückel.

Règle de Hückel

Un système cyclique conjugué doit contenir $(4n + 2)$ électrons π ou délocalisables (où n est un nombre entier égal à 1,2,3,4...).

Le benzène, avec ses 6 électrons π respecte les trois conditions d'aromaticité en choisissant $n = 1$ pour la règle de Hückel. D'autres composés bien connus comme la pyridine, la pyrimidine et le furane sont aussi des aromatiques.



pyrimidine
Éb 124°C



pyridine
Éb 115,5°C



furane
Éb 32°C

Ici, un seul doublet de l'oxygène participe à la résonance.

Mais attention, un composé comme le cyclobutadiène possède un système conjugué mais n'est pas aromatique; il n'a que quatre électrons π . Il ne respecte donc pas la règle de Hückel, puisque $n = 0,5$; il se comporte d'ailleurs chimiquement comme un alcène.

1. Les composés suivants sont-ils aromatiques?

1

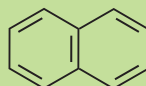
a)



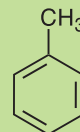
b)



c)



d)



Réactivité

Le caractère aromatique du benzène et de ses dérivés leur procure une réactivité différente de celle des alcènes. Les additions de HX , H_2O et X_2 s'effectuent bien avec les hydrocarbures insaturés. Or, ces mêmes réactions sont pratiquement impossibles à réaliser avec le benzène.

Il en est de même pour l'oxydation. Le cycle benzénique présente donc un comportement nettement différent de celui d'un alcène. La grande stabilité du benzène, due à la résonance du système conjugué, est responsable de cette résistance à plusieurs réactions typiques des alcènes.

Toutefois, dans des conditions particulières, l'addition d'hydrogène est réalisable. L'oxydation rigoureuse est aussi réalisable, mais elle est surtout utilisée pour dégrader les ramifications sur le cycle benzénique sans modifier ce dernier.

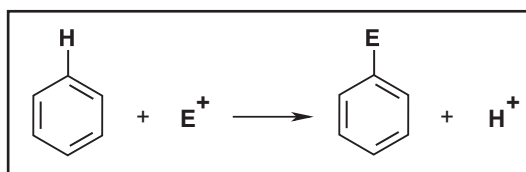
6.2 - La substitution

Les trois catégories de substitution, électrophile, nucléophile et radicalaire, s'appliquent aux composés benzéniques; examinons les particularités de chacune.

6.2.1 Substitution électrophile, S_E

La forte densité électronique du cycle benzénique le rend attirant pour un réactif électrophile; mais l'addition, peu probable briserait l'aromaticité du cycle. Les électrophiles conduisent plutôt à la **substitution** d'un hydrogène du cycle.

Réaction générale



L'électrophile est obtenu à partir des réactifs du tableau 6.1.

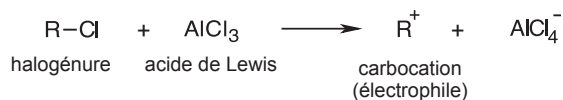
L'électrophile ou, plus précisément, le cation qui produit la substitution, peut être obtenu à partir d'une grande variété de réactifs. Le tableau 6.1 en présente quelques-uns parmi les plus importants.

Zghrkqf <4 La substitution électrophile et ses principaux réactifs.

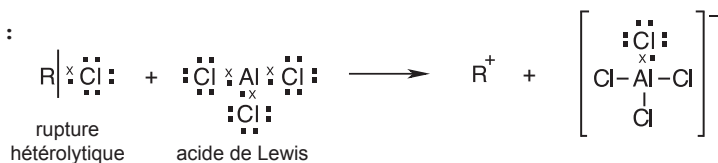
Électrophile réagissant	Réactifs	Réaction
R^+ (carbocation)	$R-X$ et $AlCl_3$	alkylation (réaction de Friedel-Crafts*)
NO_2^+ (ion nitronium)	HNO_3 et H_2SO_4	nitration
HSO_3^+ (ion sulfonium) ou SO_3	H_2SO_4 et SO_3	sulfonation
X^+ (ion halogénium) ou $X \overset{\delta^+}{\text{---}} \text{Fe} \overset{\delta^-}{\text{X}_4}$	X_2 et FeX_3	halogénéation
$R-\overset{+}{C}=O$ (carbocation)	$\begin{array}{c} Cl \\ \\ R-C=O \end{array}$ et $AlCl_3$	acylation

* Charles Friedel (1832-1899), chimiste français et James Mason Crafts (1839-1917), chimiste américain, ont découvert cette réaction en 1877. (alkylation, page suivante).

Chacun de ces cations est obtenu par une réaction spécifique, préliminaire à la substitution électrophile. Le principe de base de leur formation est sensiblement le même pour tous, c'est-à-dire la réaction entre un acide de Lewis (accepteur d'électrons) et une molécule source d'électrons. En voici un exemple détaillé avec la formation d'un carbocation qui sert d'électrophile pour une alkylation (réaction de Friedel-Crafts).



Plus en détails :



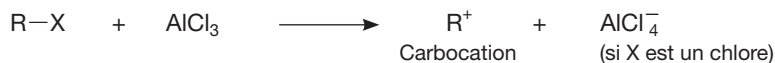
Dans cet exemple, le réactif électrophile R^+ formé peut être attaqué par des électrons π en provenance du cycle benzénique. Par la suite, l'anion AlCl_4^- sert de base pour enlever l'hydrogène dans la dernière étape du mécanisme de réaction (bas de la page 234).

Voici les cinq principales réactions de substitution électrophile et les réactions chimiques permettant d'obtenir le réactif électrophile nécessaire.

• **ALKYLATION avec R^+**



Ce cation est obtenu par la réaction d'un halogénure d'alkyle avec un acide de Lewis. La substitution électrophile qui s'ensuit porte le nom de réaction de **Friedel-Crafts**, appelée alkylation.



Cette réaction est favorisée par l'utilisation d'halogénures tertiaires ou secondaires et provoque souvent des réarrangements de carbocations sur les halogénures primaires.

• **NITRATION avec NO_2^+**

L'ion nitronium se forme par un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique.



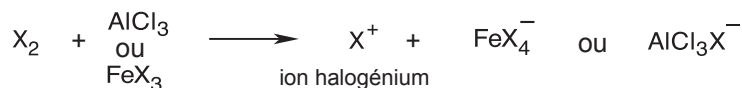
• **HALOGÉNATION avec X^+ ou $\text{X}^{\delta+} \text{---} \text{Fe}^{\delta-} \text{X}_4^-$**

À première vue, il peut sembler étrange d'utiliser un **cation** halogénure. Il s'agit en fait d'une polarisation de l'halogène conduisant à la formation d'un complexe avec un acide de Lewis, bon accepteur d'électrons.



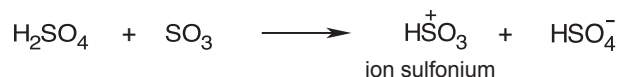
C'est sur le brome électrophile du complexe $\text{Br}_2^+ \text{---} \text{Fe}^- \text{Br}_3$ que les électrons π du cycles benzénique amorcent la réaction.

De façon générale et simplifiée, la formation de l'électrophile peut prendre la forme suivante :



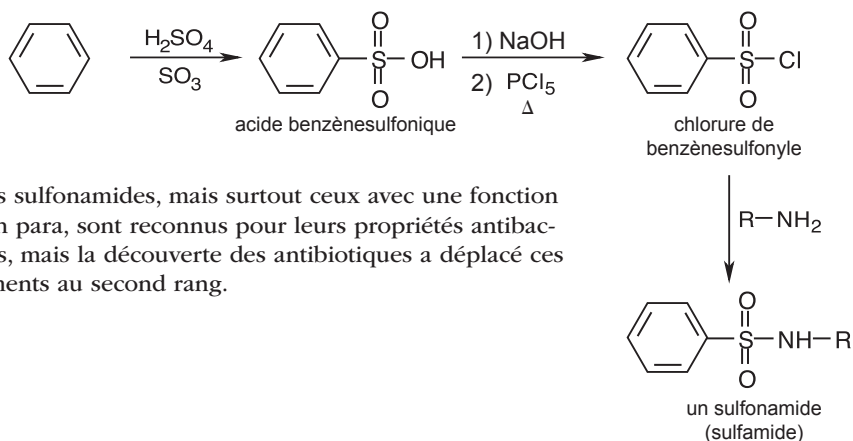
• **SULFONATION avec HSO_3^+**

Cet ion apparaît en solution lorsqu'on fait barboter le trioxyde de soufre dans l'acide sulfurique concentré. La solution résultante s'appelle oléum.



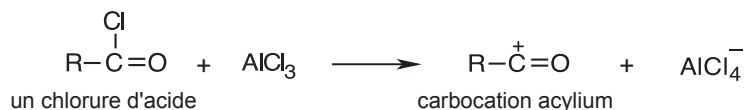
La substitution électrophile s'amorce par une attaque des électrons π du cycle sur HSO_3^+ ou directement sur l'atome de soufre du trioxyde de soufre, SO_3 .

La sulfonation permet la synthèse de détergents aromatiques appelés alkylbenzènesulfonates (voir chapitre 15). Malheureusement, ces détergents sont difficilement biodégradables, donc une cause de pollution. D'un autre côté, la sulfonation ouvre la porte à la synthèse des sulfonamides, appelés en Anglais « *sulfa drugs* ». Ces composés, aussi appelés sulfamides, sont des agents chimiothérapeutiques et agissent comme médicaments antibactériens pour combattre plusieurs maladies telles que : infections urinaires, lèpre, paludisme, pneumonie etc.

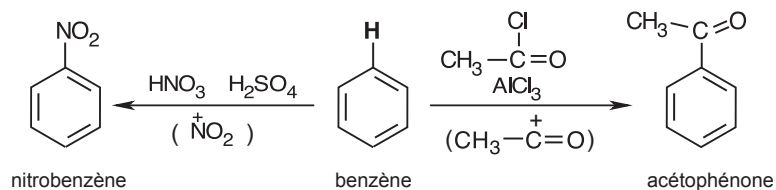


• **ACYLATION avec $\text{R}-\overset{+}{\text{C}}=\text{O}$**

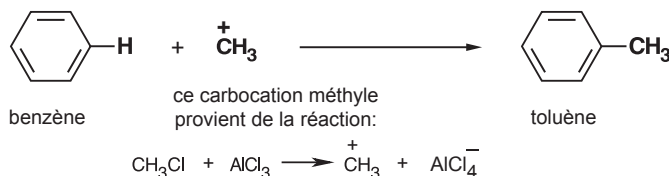
Il existe plusieurs façons de produire un cation acyle. Les chlorures d'acides demeurent cependant les réactifs préférés pour la production de ce cation.



Voici deux exemples de substitution électrophile sur le benzène, une nitration et une acylation :

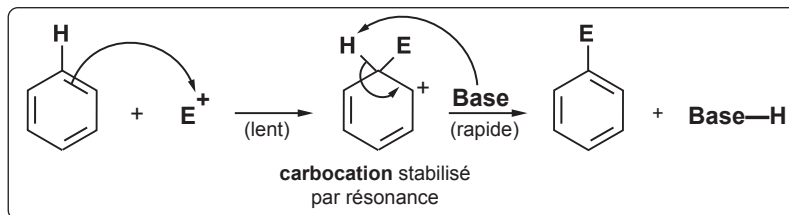


La synthèse du toluène à partir du benzène est un exemple d'alkylation :



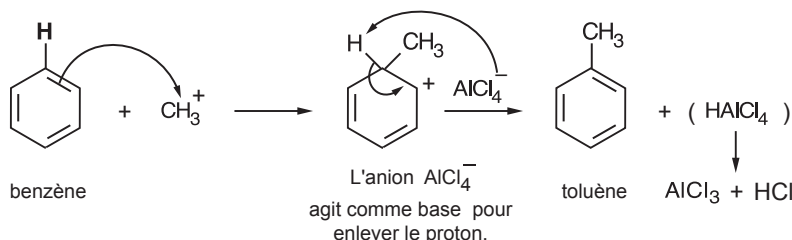
Le **mécanisme** de la substitution électrophile se déroule en deux étapes :

1. attaque des électrons π du cycle sur l'électrophile pour produire un carbocation stabilisé par résonance; c'est l'étape **lente** de la réaction.
2. perte d'un proton, grâce à une base présente dans le milieu réactionnel et retour au caractère aromatique au cycle; c'est l'étape **rapide**.



Mécanisme de $y\{ \text{hyzo} \} \text{zait } \text{rki} \text{ zuvno}k$

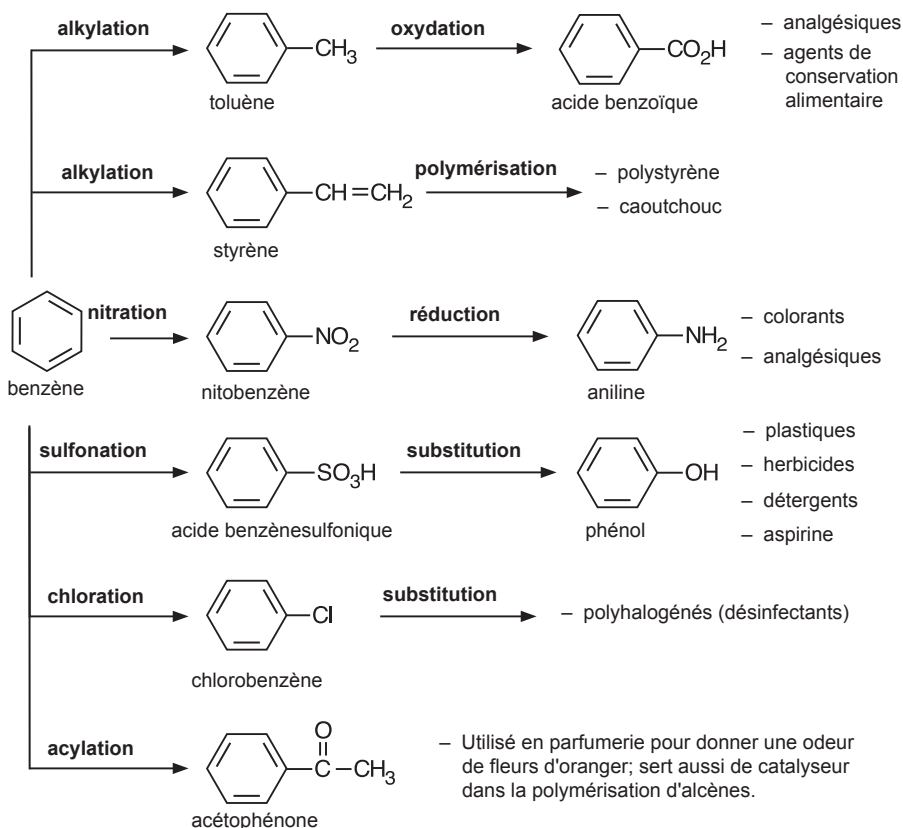
Le benzène est ainsi transformé en toluène par le mécanisme suivant :



La substitution électrophile ouvre la porte à la synthèse de toute une série de substances d'une importance capitale pour l'industrie chimique. En effet, grâce à ce type de réaction, on est en mesure de fabriquer une foule de composés, tous contenant le cycle benzénique comme élément de base, mais auquel sont greffés différentes fonctions permettant d'obtenir par la suite des composés aussi différents que l'aspirine et le polystyrène (styrofoam).

Le tableau 6.2 présente quelques exemples de composés dérivés du benzène.

Zghrkqf "<4"Quelques utilisations industrielles du benzène.



Indiquer les réactifs qui permettraient de réaliser la première étape des synthèses présentées au tableau 6.2. Décrire le mécanisme de ces réactions..

2

• Substitution électrophile sur un cycle benzénique déjà substitué

Les composés benzéniques **monosubstitués** peuvent, à leur tour, subir d'autres substitutions et conduire à une grande variété de produits. Une deuxième substitution électrophile exige de bien analyser l'influence du substituant présent sur l'orientation du nouveau substituant que l'on veut introduire.

Pour cela, il faut examiner les effets **inductifs** et **mésomères** d'un substituant déjà en place. Cette analyse nous renseigne sur l'orientation d'une nouvelle substitution électrophile et sur sa rapidité d'exécution.

1. Vitesse de réaction des substitutions électrophiles

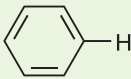
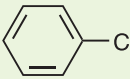
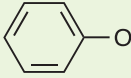
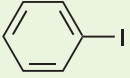
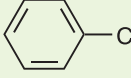
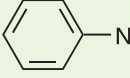
Les substituants donneurs d'électrons (en considérant leurs effets inductifs et mésomères) activent le cycle benzénique et favorisent la substitution électrophile alors que c'est le contraire pour les substituants attracteurs d'électrons. Les tableaux 6.3 et 6.4 résument la situation.

Zghrkqf " $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$" Pouvoir activant et désactivant des substituants du cycle benzénique.

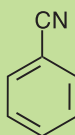
Activants forts	Désactivants forts
<ul style="list-style-type: none"> les amines $\text{—}\ddot{\text{N}}\text{—}$ les alcools $\text{—}\ddot{\text{O}}\text{H}$ les éthers $\text{—}\ddot{\text{O}}\text{R}$ 	<ul style="list-style-type: none"> les carbonyles $\text{C}=\text{O}$ (aldéhyde, cétone, acide et amide) les acides sulfoniques $\text{—YU}_9\text{N}$ les nitriles —I T les nitros —TU_8
Activants faibles	Désactivants faibles
<ul style="list-style-type: none"> les alkyles —X les aryles —Gx 	<ul style="list-style-type: none"> les halogènes $\text{—}\ddot{\text{X}}\text{:}$

Le noyau benzénique des alkylbenzènes, comme le toluène, est activé par l'effet inductif répulsif du groupe alkyle. Chez les substrats possédant des substituants générant un effet mésomère, cet effet l'emporte presque toujours sur l'effet inductif, sauf pour les halogènes où l'effet inductif domine et désactive le cycle benzénique.

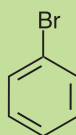
Tableau 6.4 Vitesses relatives de la nitration de quelques composés benzéniques.

Substrat	Vitesse relative	Substrat	Vitesse relative
	1		0,033
	1000		0,18
	25		6×10^{-8}

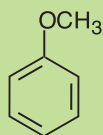
Les composés suivants sont-ils activés ou désactivés face à une substitution électrophile?



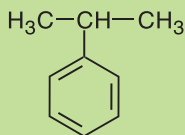
a)



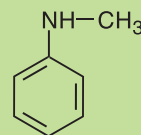
b)



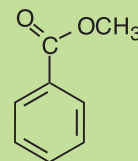
c)



d)



e)



f)

2. Régiosélectivité des substitutions électrophiles

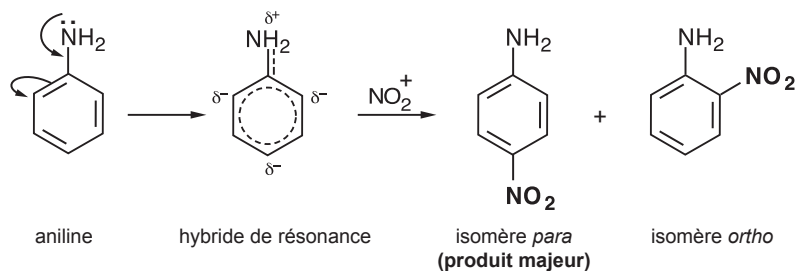
La nature du substituant déjà en place oriente l'entrée du deuxième. Le tableau 6.5 résume les principaux cas.

Tableau 6.5 Orientation généralement observée, causée par divers substituants présents sur un cycle benzénique lors d'une substitution électrophile.

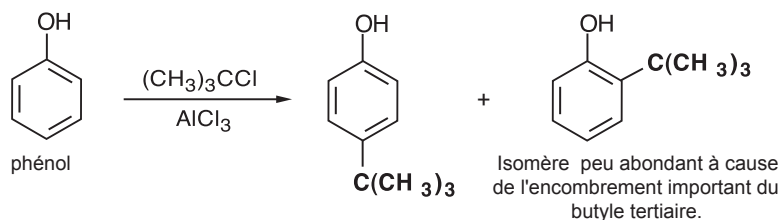
Orienteurs en ortho et para	Orienteurs en méta
• les amines $\text{—}\ddot{\text{N}}\text{—}$	• les carbonyles $\text{C}=\text{O}$ (aldéhyde, cétone, acide et amide)
• les alcools $\text{—}\ddot{\text{O}}\text{H}$	• les acides sulfoniques $\text{—SO}_3\text{H}$
• les éthers $\text{—}\ddot{\text{O}}\text{R}$	• les nitriles —CN
• les alkyles —R	• les nitros —NO_2
• les aryles —Ar	
• les halogènes $\text{—}\ddot{\text{X}}\text{:}$	

L'explication de la régiosélectivité ortho et para pour les alkyles, dans lesquels il n'y a pas d'effet mésomère, réside dans la stabilité supérieure du carbocation formé pendant la substitution. Ce carbocation est en partie tertiaire pour une substitution en ortho ou para, mais toujours secondaire pour une substitution en méta dans les formes limites de résonance.

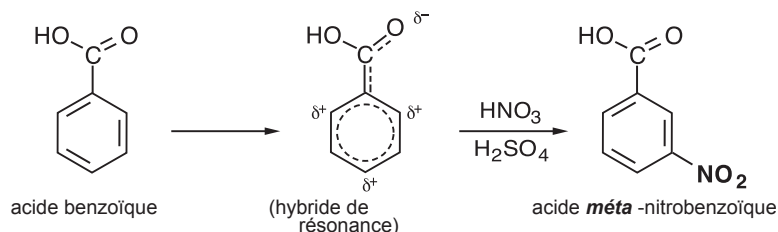
Pour les autres catégories de substituants, l'effet mésomère dirige l'orientation de l'électrophile sur le cycle. Les substituants donneurs d'électrons, au sens de la mésomérie, introduisent une importante densité électronique en ortho et para et y favorisent l'entrée d'un réactif électrophile. L'aniline en est un exemple.



Même si les deux isomères peuvent se former, l'encombrement stérique du groupe en place ou de l'électrophile favorise l'isomère **para**. En voici un autre exemple, à partir du phénol.



D'autre part, les substituants attracteurs d'électrons, également par mésomérie, diminuent la densité électronique en ortho et para. La substitution électrophile, **désavantagée**, peut quand même être réalisée, par défaut de sites activés, en position méta. C'est le cas de l'acide benzoïque.



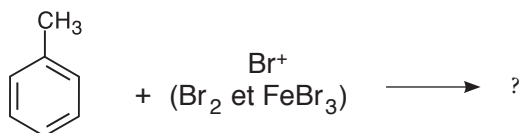
Exercice résolu 1

Question : Décrire le mécanisme de la bromation du toluène.

Réponse raisonnée :

1. Énoncé du problème.

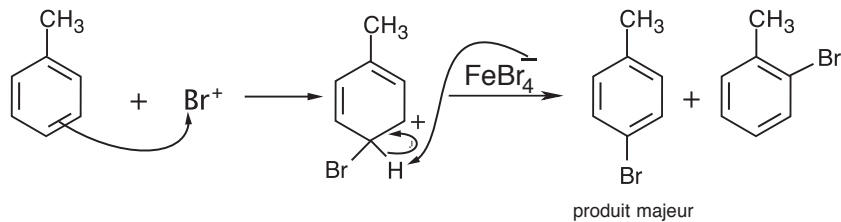
- Qu'est-ce que le toluène? \longrightarrow
toluène
- Qu'est-ce qu'une bromation? C'est une réaction de S_E impliquant Br^+ .
- D'où provient le Br^+ ? Il se forme à partir d'un mélange de Br_2 et $FeBr_3$.
- Équation générale de la réaction :



2. Positionnement du Br^+ sur le cycle?

- Le méthyle du toluène est un substituant orienteur en ortho et para (tableau 6.5) dont le produit majeur est l'isomère **para**.

3. Mécanisme de la réaction :



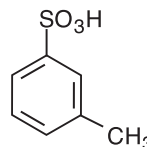
Exercice résolu 2

Question : Comment peut-on obtenir l'acide 3-méthylbenzènesulfonique à partir du benzène?

Réponse raisonnée :

1. Énoncé du problème.

- Qu'est-ce que l'acide 3-méthylbenzènesulfonique? \longrightarrow



- Le problème sous la forme d'une équation chimique :

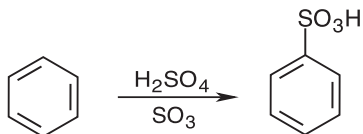


Il faut remarquer que les deux substituants sont en position **mé**ta.

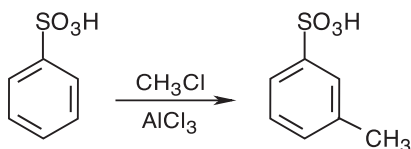
2. Sur le benzène, il faut fixer deux substituants, SO_3H et CH_3 . Lequel doit-on introduire le premier?

- Le SO_3H oriente en mé
- Le CH_3 oriente en ortho et para.
- Donc il faut introduire d'abord le SO_3H pour obtenir le bon produit.

3. Première étape, la sulfonation, entrée de SO_3H .



4. Deuxième étape, l'alkylation, entrée de CH_3 .



1. Décrire le mécanisme de la nitration de l'acide benzoïque.

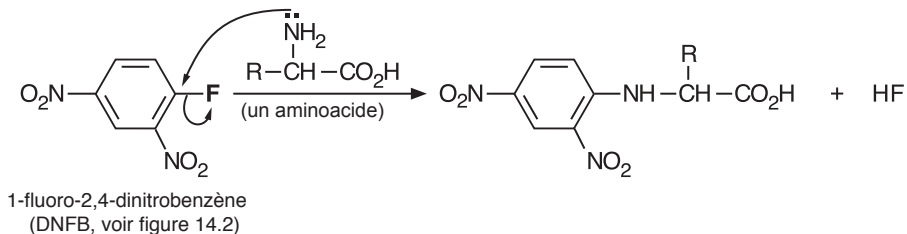
2. Suggérer une suite de réactions pour obtenir le *m*-chloronitrobenzène à partir du benzène.

4

6.2.2 Substitution nucléophile, S_N

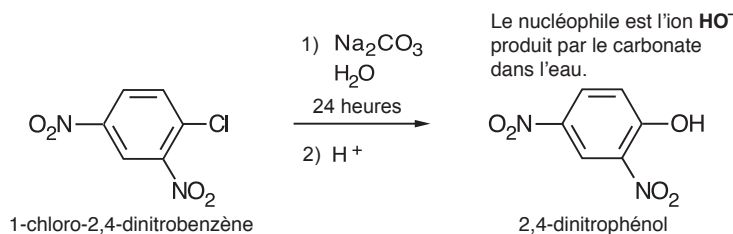
Les composés benzéniques sont généralement inertes face aux nucléophiles. Toutefois, si un halogénure benzénique est activé par la présence de groupes nitrés, la substitution de l'halogène peut réussir. C'est le cas du 1-fluoro-2,4-dinitrobenzène qui réagit facilement avec les amines. Cette substance est d'ailleurs très utile dans la détermination de structure de protéines.

• Substitution d'un fluor

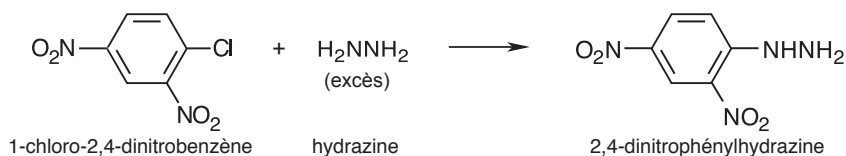


• Substitution d'un chlore

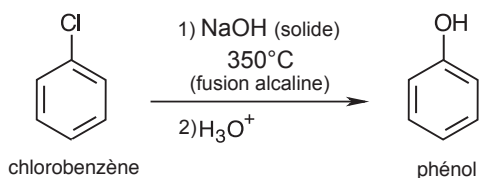
Les phénols ne peuvent pas être obtenus par substitution électrophile directement à partir du benzène. Mais en utilisant des composés benzéniques déjà substitués par un chlore ou un sulfonate, il est possible, dans des conditions expérimentales très rigoureuses, d'y réaliser une substitution nucléophile par un ion hydroxyde pour obtenir un phénol. Encore ici, la présence de fonctions nitrées sur le cycle augmente la réactivité. Le 2,4-dinitrophénol est obtenu par cette méthode. Ce phénol est toxique, mais très utile pour la synthèse de teintures; il sert aussi d'insecticide, de préservatif pour le bois et même d'indicateur de pH entre pH 2,6 (incolore) et pH 4,4 (jaune).



Le 1-chloro-2,4-dinitrobenzène peut aussi être substitué par l'hydrazine et former la 2,4-dinitrophénylhydrazine, réactif très utile pour caractériser les aldéhydes et les cétones par un dérivé (section 10.7.3).



Le phénol est obtenu industriellement par substitution nucléophile d'un chlore ou d'un sulfonate benzénique. Les conditions expérimentales de cette synthèse doivent cependant être très rigoureuses puisque le cycle benzénique n'est pas activé par d'autres substituants. On utilise la **fusion alcaline** (hydroxyde de sodium solide chauffé à 350°C) pour l'obtenir. Le phénol est isolé après acidification du milieu.



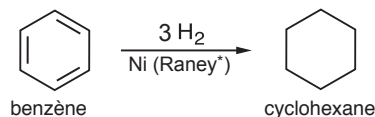
5

Suggérer un procédé pour transformer le benzène en *p*-méthylphénol.

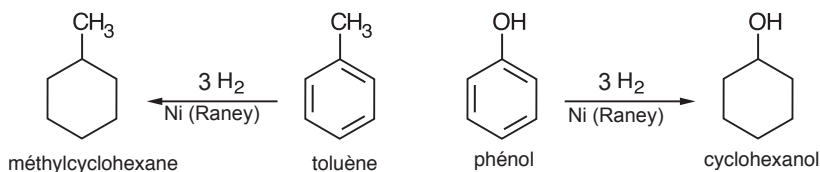
6.3 - L'addition d'hydrogène (réduction)



L'hydrogénation catalytique (radicalaire) du benzène exige une température et une pression élevées pour en rompre l'aromaticité.



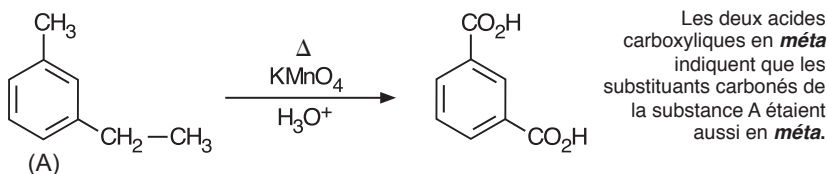
La réduction du cycle benzénique peut s'appliquer aussi aux composés benzéniques substitués, comme le toluène et le phénol, entre autres.



6.4 - L'oxydation

L'oxydation du cycle benzénique se rencontre surtout lors d'une combustion. Elle est aussi possible, mais destructrice, dans des conditions extrêmement rigoureuses comme, par exemple, dans un mélange sulfo-chromique, $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

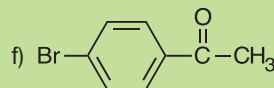
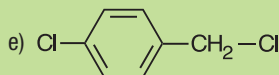
L'oxydation des dérivés du benzène est très utile car elle permet de déduire la position d'un substituant. En effet, elle conduit à la fonction acide greffée là où était le substituant. Par exemple,



En utilisant le benzène comme substance de départ (ceci n'exclut pas, au besoin, l'utilisation d'autres molécules organiques comme réactifs), trouver une façon de préparer les composés suivants :

- a) le *p*-chloronitrobenzène
 b) l'acide 3-nitrobenzoïque

- c) l'acide 4-éthylbenzènesulfonique
 d) le 2,4-dinitrophénol



2. Suggérer un enchaînement de réactions pour transformer le phénol en cyclohexène.

6

* Le nickel Raney est un catalyseur de nickel spécial découvert par l'américain M. Raney en 1927. Ce catalyseur permet de réaliser des hydrogénations à la température de la pièce et à de faibles pressions. Le nickel Raney est obtenu en traitant un alliage de nickel-aluminium avec une solution chaude d'hydroxyde de sodium. L'aluminium se dissout et le nickel est libéré sous la forme d'une suspension noire saturée d'hydrogène. La première hydrogénation du benzène a été réussie en 1901, par Sabatier et Senderens, 76 ans après sa découverte.



L'histoire emmêlée du benzène, C_6H_6 , et du cyclohexane, C_6H_{12} .

Quoi de plus déroutant, pour les chimistes d'autrefois, ne disposant pas des moyens modernes d'analyse, d'élucider la structure de ces deux molécules à six carbones, toutes deux trouvées dans le pétrole. Un écheveau que quatre grands laboratoires ont mis au-delà de 25 ans (1867-1895) à démêler!

Voici quelques dates importantes qui ont marqué ce pan d'histoire de la chimie organique :

1825 : Faraday découvre le benzène.

1865 : Kékulé propose la structure du benzène.

1867/1868 : Berthelot développe une méthode générale de réduction des composés organiques. Selon lui, le benzène consiste en 3 molécules d'acétylène associées ($3 \times C_2H_2$).

1868 à 1888 : la structure du benzène est établie définitivement.

1895 : le cyclohexane est synthétisé puis isolé par Markovnikov. Sa fabrication en laboratoire devient une preuve définitive de sa structure.

Les fullerènes

Il existe d'autres structures moléculaires complexes ne contenant que du carbone et apparentées au C_{60} , les fullerènes (synonymes : buckminsterfullerenes, buckyballs).

Pour en savoir plus : <http://www.universalis.fr/encyclopedie/fullerenes/>

http://www.futura-sciences.com/fr/definition/t/matiere-1/d/fullerene_3871/

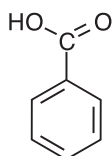
<http://semsci.u-strasbg.fr/fulleren.htm>

EXERCICES 6

Introduction

6.1 Présentation et aromaticité

1. Nommer deux composés aromatiques utilisés en alimentation et deux autres employés comme solvants.
2. Quel chimiste allemand a précisé l'aromaticité par une règle?
3. Les composés suivants sont-ils aromatiques?



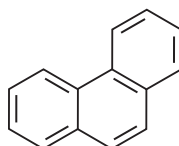
a)



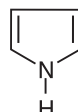
b)



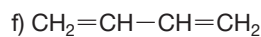
c)



d)



e)



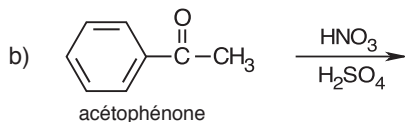
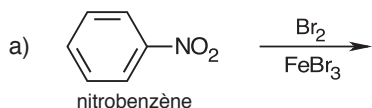
Réactivité

6.2 La substitution

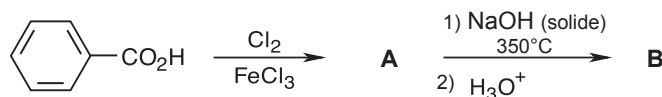
1. Quel type de réaction les réactifs électrophiles réussissent-ils à effectuer sur le noyau benzénique? Pourquoi en est-il ainsi?
2. Pour chacune des réactions suivantes sur le benzène, indiquer le réactif utilisé et le produit obtenu :
 - a) l'alkylation
 - b) la nitration
 - c) l'halogénéation
 - d) la sulfonation
 - e) l'acylation.
3. Écrire la formule semi-développée des composés benzéniques monosubstitués suivants :

a) le nitrobenzène	e) l'acide benzènesulfonique
b) le chlorobenzène	f) l'aniline
c) le toluène	g) le phénol
d) le styrène	h) l'acide benzoïque.
4. Décrire le mécanisme de la réaction d'un mélange de 2-chloropropane et de chlorure d'aluminium sur le benzène.

5. Lors d'une substitution électrophile sur un composé benzénique déjà porteur d'un substituant, pourquoi la présence de ce substituant est-elle importante pour prédire la nature du produit que l'on obtiendra?
6. Quels sont les substituants qui activent fortement le cycle benzénique face à l'arrivée d'un réactif électrophile? Quelles sont les conséquences de cet effet?
7. Quels sont les substituants qui désactivent fortement le cycle benzénique face à l'arrivée d'un réactif électrophile? Quelles sont les conséquences de cet effet?
8. Représenter l'hybride de résonance du phénol de manière à mettre en évidence les positions d'entrée favorisées pour un réactif électrophile.
9. Compléter la réaction suivante : toluène + chlorométhane en présence de chlorure d'aluminium.
10. Représenter l'hybride de résonance du benzaldéhyde de manière à mettre en évidence les positions d'entrée favorisées pour un réactif électrophile.
11. Compléter et décrire le mécanisme des réactions suivantes :



12. Quel est le produit majeur obtenu lors de la réaction entre le 1,4-diméthylbenzène et le chlore moléculaire en utilisant de la lumière ultraviolette comme catalyseur?
13. Identifier les inconnues A et B.

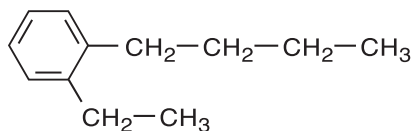


14. Donner une synthèse de la 2,4-dinitrophénylhydrazine à partir du benzène.

6.3 et 6.4 L'addition d'hydrogène et l'oxydation

1. Vrai ou faux.
 - a) Il est très facile d'oxyder la molécule de benzène.
 - b) L'addition d'acide chlorhydrique, de chlore ou d'eau sont des réactions très difficiles à réaliser sur la molécule de benzène.
2. Dans quelles conditions expérimentales spéciales est-il possible de transformer le benzène en cyclohexane? S'agit-il d'une réaction ionique?
3. Dans quels cas l'oxydation est-elle intéressante en ce qui concerne les dérivés du benzène?
4. Pourquoi l'addition électrophile sur le noyau benzénique ne se produit pas aux conditions normales?

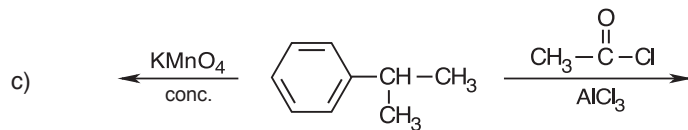
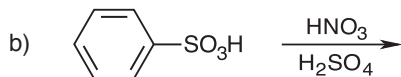
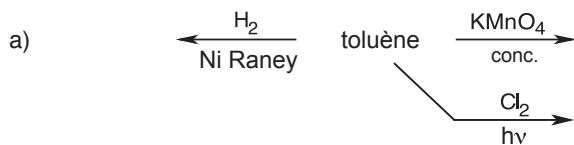
5. Quel diacide devrait-on obtenir par l'oxydation rigoureuse du composé suivant?



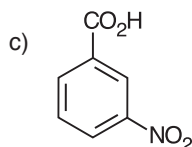
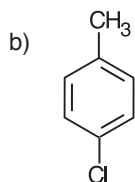
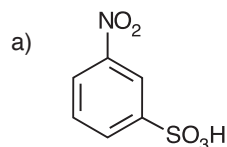
6. Donner une synthèse du cyclohexène à partir du chlorobenzène.

Exercices complémentaires

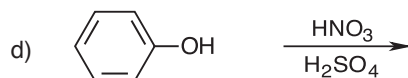
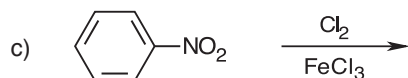
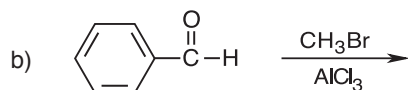
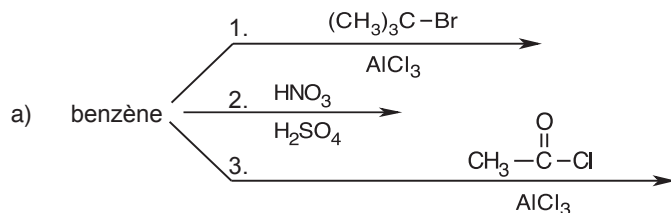
1. Compléter les réactions suivantes :



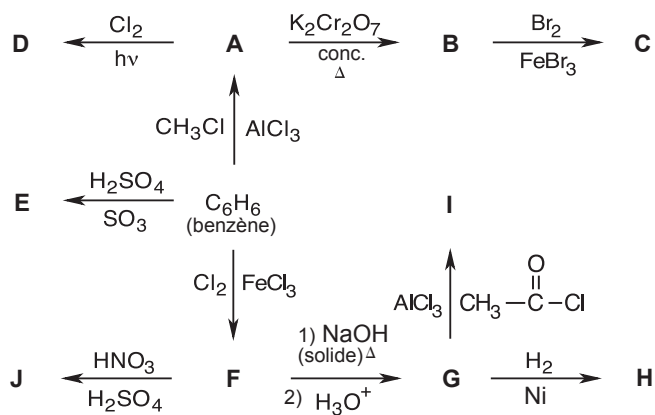
2. Trouver un cheminement pour transformer le benzène en :



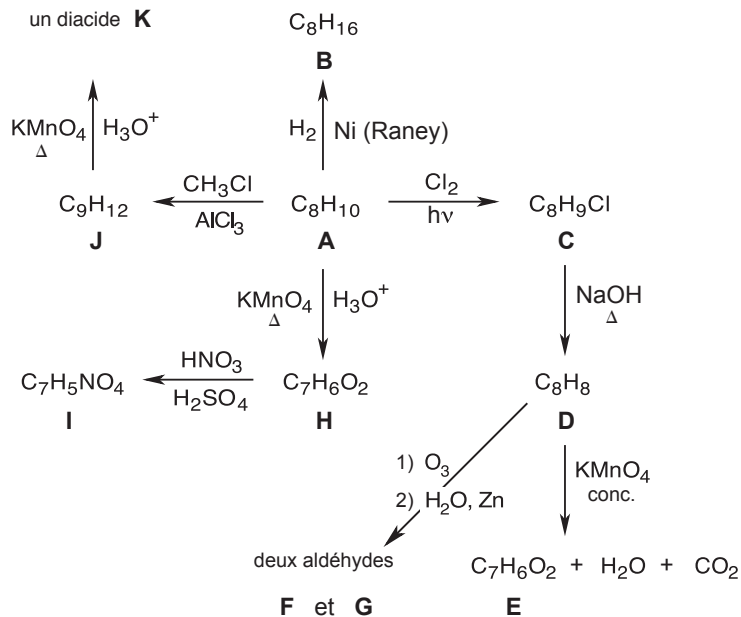
3. Décrire le mécanisme des réactions suivantes :



4. Trouver les inconnues du système suivant :



5. Trouver les inconnues du système suivant :



LES COMPOSÉS HALOGÉNÉS

PRÉAMBULE

Les composés halogénés, étant présents dans une foule d'applications variées, comme solvants, anesthésiants, désinfectants ou pesticides, jouent un rôle clé dans l'économie mondiale. Une des formidables utilisations très pratiques que l'on connaît est l'usage généralisé des fréons dans tous les réfrigérateurs, congélateurs, climatiseurs et déshumidificateurs, dont nous ne saurions nous priver.

SOMMAIRE

- **Introduction**
 - 7.1 Généralités
- **Synthèse des composés halogénés**
 - 7.2 Par réaction de substitution
 - 7.3 Par réaction d'addition
- **Réactivité des composés halogénés**
 - 7.4 La substitution
 - 7.5 L'élimination
 - 7.6 La compétition substitution/élimination
 - 7.7 Réactivité avec un métal
- **Réactivité des organomagnésiens**
 - 7.8 Le réactif de Grignard comme nucléophile
 - 7.9 Le réactif de Grignard comme base
- **Exercices**

MOTS / CONCEPTS CLÉS

- halogénures d'alkyle, mono, di, polyhalogéné
- halogénures 1°, 2°, 3°
- organochlorés de synthèse
- substrats 1°, 3°
- mécanisme stéréospécifique
- inversion de configuration
- compétition substitution/élimination
- organométallique
- réactif et réaction de Grignard
- éthoxyéthane (l'éther) anhydre
- stabilisation d'un organométallique
- addition nucléophile (Grignard)
- substitution nucléophile (Grignard)

ÉLÉMENTS DE COMPÉTENCE

- Déterminer la synthèse et la réactivité des composés halogénés à l'aide des principaux mécanismes de réaction : SN1, SN2, E1, E2 et substitution radicalaire.
- Déterminer la réactivité des réactifs de Grignard.
- Concevoir théoriquement des méthodes de synthèse de composés organiques simples à partir de produits donnés.

HABILETÉS

Vous devez être capable de :

- classer les halogénures d'alkyle selon qu'ils sont 1°, 2° ou 3°;
- prévoir les produits d'une substitution radicalaire sur un hydrocarbure, sur un hydrocarbure aromatique ramifié;
- compléter des réactions d'addition sur des alcènes et sur des alcynes;
- établir une séquence de réactions conduisant à un dérivé halogéné à partir d'un substrat donné;
- nommer les trois types de réactions auxquelles peuvent participer les halogénures;
- prévoir les produits d'une substitution nucléophile sur un halogénure pour chacun des nucléophiles mentionnés au tableau 7.4;
- identifier le type de dérivés halogénés propice à une SN1, à une SN2;
- détailler les conséquences stéréochimiques d'une substitution nucléophile sur un halogénure possédant un carbone asymétrique;
- déduire le mécanisme (SN1 ou SN2) à partir de la variation d'une vitesse de réaction causée par une variation de concentration du réactif;
- connaître les deux types d'élimination;
- identifier les moyens de favoriser une SN1 ou une SN2, une E1 ou une E2;
- prédire l'abondance relative des produits lors d'une réaction de substitution/élimination sur un halogénure;
- écrire la formule semi-développée d'un organométallique à partir d'un halogénure;
- prédire les produits obtenus lors de réactions d'addition avec un organomagnésien;
- décrire le mécanisme d'une réaction d'addition d'un organomagnésien sur un substrat approprié;
- prédire les produits obtenus lors de réactions de substitution nucléophile sur un substrat de type H—A ou R—X au moyen d'un réactif de Grignard;
- décrire une synthèse en plusieurs étapes (le substrat et les réactifs étant connus);
- définir et expliquer les mots / concepts clés.

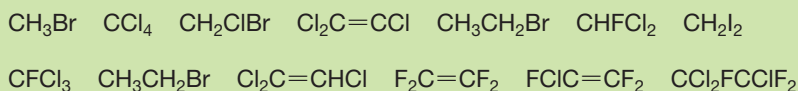
Introduction

Il est maintenant démontré que l'homme n'est pas le seul à produire des composés organohalogénés. Les plantes, les animaux, les feux de forêts et les volcans en produisent et même davantage dans certains cas. Les composés halogénés fabriqués par l'homme ne sont donc pas si exotiques qu'on le croit. Le trou dans la couche d'ozone... l'homme n'est peut-être pas le seul coupable!

On croit à tort que seul l'homme est capable, grâce aux développements de la synthèse organique, de fabriquer de la dioxine, des BPC, des chlorophénols, du chloroforme, de l'iodométhane et des fluorocarbones. En réalité, toutes ces substances toxiques sont déjà fabriquées par des organismes vivants! Jusqu'en 1968, une trentaine de ces substances avaient été décelées dans des organismes vivants. Depuis ce temps, on a réussi à en identifier environ 2 000! (La première Conférence Internationale sur les Organochlorés Produits Naturellement s'est tenue, en septembre 1993, au Pays-Bas.)

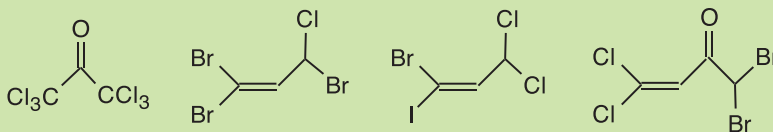
Par exemple, le chlorométhane, CH_3Cl , se retrouve dans des algues marines (comme le varech géant), des champignons (les champignons cultivés, ceux du bois pourri, ceux de type *Fomes*), certains cèdres, le cyprès et le phytoplancton. Les feux de forêts, le brûlage de savanes et de végétation, les volcans en produisent de grandes quantités. On évalue à 5 millions de tonnes par an la production de chlorométhane par les biomasses marine et terrestre. L'homme n'en produit qu'environ 26 000 tonnes par an! Le tableau 7.1 montre une liste d'organohalogénés simples présents dans les océans, les algues marines, les plantes et les volcans.

Tableau 7.1 Quelques organohalogénés simples présents dans la biosphère.



Certaines algues marines comestibles produisent, en très petites quantités, jusqu'à 100 organohalogénés différents beaucoup plus complexes que le chlorométhane. C'est le cas de *Asparagopsis taxiformis*, la préférée de la plupart des Hawaïens. Le tableau 7.2 donne un petit échantillon de ce que cette algue est capable de produire.

Tableau 7.2 Quelques organohalogénés produits par *Asparagopsis taxiformis*



7.1 - Généralités

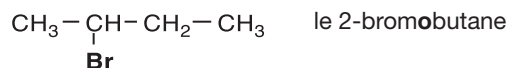
Les ions halogénure sont bien connus en chimie inorganique (sels minéraux, ex. NaCl). Dans les composés organiques, les halogènes ne se retrouvent pas sous forme d'ions. Ils sont liés par covalence au carbone. Cependant, le fort caractère électro-négatif de ces éléments rend les liaisons $\text{C}-\text{X}$ très polaires.

* Pour en savoir plus sur les organohalogénés naturels, consulter le texte informatif à la fin du chapitre et l'article suivant : Gribble, Gordon W., Natural Organohalogenes, Journal of Chemical Education, 1994, Vol. 71, no. 11, p. 907.

Le chlore est l'halogène le plus répandu chez les composés organiques, le brome et l'iode s'y retrouvent à un degré moindre, et le fluor très rarement.

Pour nommer les composés halogénés, la nomenclature de l'UICPA s'applique simplement en identifiant l'halogène comme préfixe au nom de base avec une terminaison en « o » (section 2.10).

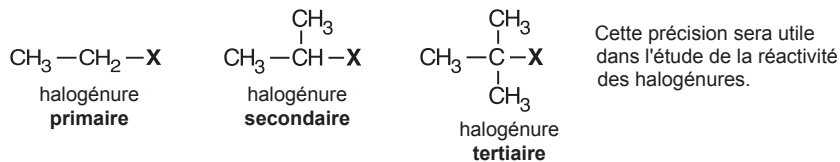
Par exemple,



Toutefois, pour des structures relativement simples, les composés halogénés peuvent être nommés selon l'expression générale halogénure d'alkyle (R—X). C'est le cas du composé suivant :

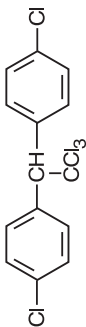
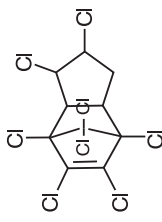
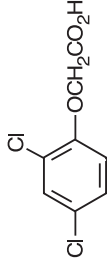


Enfin, avant de décrire comment les halogénures sont obtenus et comment ils réagissent, il est bon d'en distinguer trois types, définis par le carbone porteur de l'halogène.



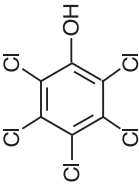
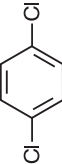
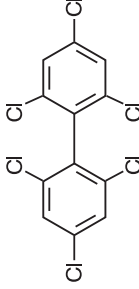
La nature a inventé les molécules organiques; l'homme l'a imitée. Mais il a fabriqué les mêmes molécules en quantités telles qu'il a maintenant de la difficulté à recycler ou à se débarrasser de celles qui sont difficilement biodégradables. Par exemple, on retrouve de nombreux organochlorés de synthèse dans plusieurs domaines industriels. Le tableau 7.3 en montre un faible échantillonnage.

Tableau 7.3 Quelques composés halogénés d'usage courant.

Nom commercial	Nom scientifique	Structure	Éb (°C)	Utilisation	Autres propriétés
Tétrachlorure de carbone	tétrachlorométhane	<chem>CCl4</chem>	77	solvant	inflammable, masse volumique élevée, cancérigène
Chloroforme	trichlorométhane	<chem>CHCl3</chem>	62	solvant (ancien anesthésique)	masse volumique élevée, insoluble dans l'eau
Chlorure de méthylène	dichlorométhane	<chem>CH2Cl2</chem>	40	solvant	masse volumique élevée
Bromure de méthyle	bromométhane	<chem>CH3Br</chem>	4	fumigation	gaz
Fréon 12*	dichlorodifluorométhane	<chem>CCl2F2</chem>	-28	liquides réfrigérants et agents de propulsion dans les bombes aérosols	ils détruisent la couche d'ozone
Fréon 13	chlorotrifluorométhane	<chem>CClF3</chem>	-81		
Fréon 22	chlorodifluorométhane	<chem>CHClF2</chem>	-41		
Téflon	téflon	$(-CF_2-CF_2-)_n$		revêtements de toutes sortes	polymères d'une grande stabilité thermique et chimique
Perlux	tétrachloroéthylène	<chem>Cl2C=CCl2</chem>	121	nettoyage à sec	masse volumique élevée
Halothane	2-bromo-2-chloro-1,1-trifluoroéthane	<chem>CF3=CHClBr</chem>	50	anesthésique	
DDT	dichlorodiphényltrichloroéthane			insecticide	difficilement biodégradable
Chlordane				insecticide	
2,4-D	Acide 2,4-dichlorophénoxyacétique			herbicide	

* Le Protocole de Montréal, adopté en 1987 et entré en vigueur le 1^{er} janvier 1989, est une convention internationale (environ 40 pays) visant la protection de la couche d'ozone. Cette entente conduira à réduire de façon importante la production mondiale des chlorofluorocarbones (CFC), ces produits chimiques organiques de synthèse utilisés comme réfrigérants, agents de gonflement ou propulseurs d'aérosols.

Tableau 7.3 (suite)

Nom commercial	Nom scientifique	Structure	Éb (°C)	Utilisation	Autres propriétés
PCP ou Penta	pentachlorophénol			préservatif pour le bois	
Para-dichlorobenzène	1,4-dichlorobenzène			désinfectant	composé qui se sublime avec une odeur forte
BPC	2,2',4,4',6,6'-hexachlorobiphényle (il en existe environ 210)	 (un exemple de BPC)		solvant, isolant électrique	difficilement biodégradables; contiennent des résidus toxiques

Synthèse des composés halogénés

Les dérivés halogénés sont principalement obtenus par des réactions de substitution ou d'addition sur des substrats appropriés.

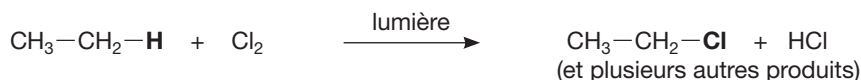
7.2 - Par réaction de substitution

(radicalaire, électrophile ou nucléophile)

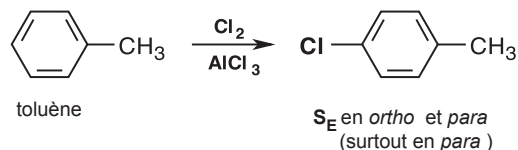
• Sur un hydrocarbure (substitution radicalaire ou substitution électrophile)

Cette méthode, étudiée à la section 5.9.2 (hydrocarbures saturés), implique une réaction radicalaire et les résultats sont plus ou moins intéressants parce qu'il y a production d'un mélange de produits. Par contre, la synthèse est plus intéressante sur les hydrocarbures benzéniques qui peuvent acquérir un halogène sur le cycle (section 6.2.1) ou sur un substituant hydrocarboné (section 6.2.3), selon les conditions expérimentales. En voici un rappel au moyen de quelques exemples :

a) Substitution radicalaire sur un alcane :

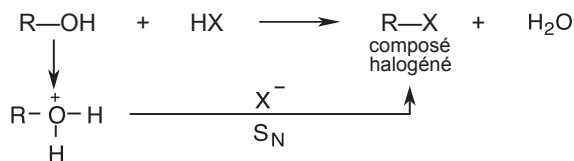


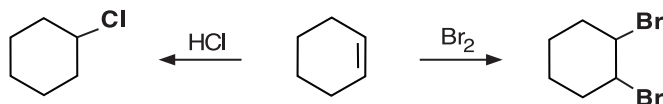
b) Substitution électrophile sur un hydrocarbure aromatique :



• Sur un alcool (substitution nucléophile)

Même si le groupe **OH** des alcools est difficile à déplacer, un milieu réactionnel **acide** rend la substitution plus accessible. Il y a alors protonation lors d'une étape précédant la substitution et un groupement amovible, H_2O , prend forme.



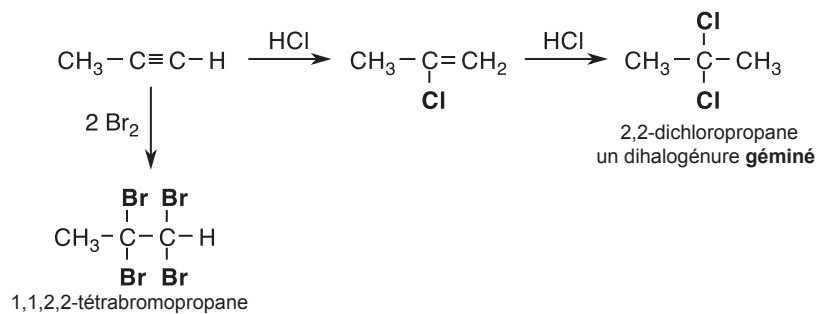


Note : Pour l'addition de HX, appliquer la règle de Markovnikov.

• Addition sur un alcyne

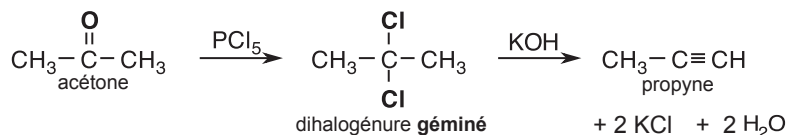
Comme chez les alcènes, les électrons π des alcynes sont très disponibles et ils permettent de réaliser des additions doubles de X_2 ou HX (section 5.11.1).

L'addition double de HX conduit au dihalogénure **gémisé** (règle de Markovnikov), par exemple la préparation du 2,2-dichloropropane. D'autre part, la double addition de Br_2 sur le propyne conduit au 1,1,2,2-tétabromopropane.

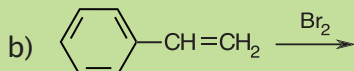
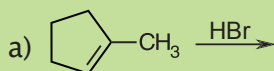


• Addition sur un carbonyle

Les aldéhydes et les cétones peuvent être transformés en composés dihalogénés par une simple addition grâce au PCl_5 . Ces dihalogénures peuvent ensuite servir de précurseurs aux alcynes. Par exemple, l'obtention du propyne à partir de l'acétone.



Compléter les réactions suivantes:

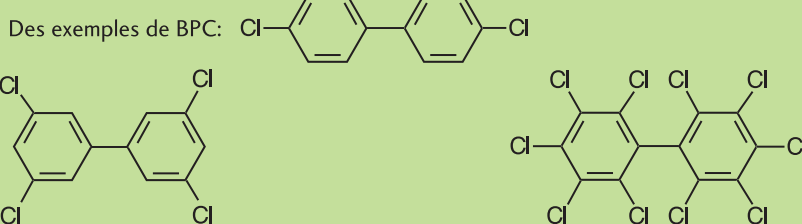


2



Les BPC

Il existe environ deux-cent-dix biphényles polychlorés, tous présents dans l'environnement en concentrations variables. Ils sont tous de dix à cent mille fois plus solubles dans les matières grasses que dans l'eau.



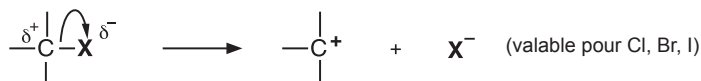
Ce sont des substances huileuses. Elles sont utilisées comme caloporteur (pour transporter de la chaleur d'un point à un autre) dans diverses installations industrielles. On les utilise en particulier dans des transformateurs électriques. Leur principal avantage est le fait que ces substances sont stables jusqu'à environ 400°C sous des pressions pouvant aller jusqu'à 10 fois la pression atmosphérique.

Saviez-vous que?

- Sans combustion, il n'y a aucune raison véritable de craindre les BPC.
- Le danger majeur des biphényles polychlorés réside dans leur combustion qui dégage des dioxines (composés parmi les plus toxiques, mais juste devant la nicotine!).
- Il n'y a donc rien à craindre, en principe, d'un entreposage sécuritaire qui évite tout danger d'incendie ou de déversement.
- Dans le cas d'un déversement, les BPC ne peuvent pas migrer facilement d'un endroit à un autre. Ils ne pénètrent pas tellement dans le sol, étant non solubles dans l'eau.
- La seule façon qu'a l'organisme vivant d'entrer en contact avec les BPC, c'est par la chaîne alimentaire, puisque qu'ils sont solubles dans les graisses.
- Nous avons tous dans notre organisme une ou deux parties par million (ppm) de BPC. Cette intoxication tend à se résorber depuis que les déversements dans les fleuves et les rivières sont interdits. Dans 50 ans, on n'en aura plus de trace. Cela a été le cas du puissant DDT il y a 25 ans. Peu de gens en portent aujourd'hui des traces dans leur organisme. Ce dernier est cependant encore utilisé dans certains pays tropicaux pour combattre la malaria.

Réactivité des composés halogénés

L'halogène d'un halogénure (mis à part le fluor) est un gros atome jouissant d'une forte électronégativité le rendant susceptible de jouer le rôle de groupe amovible. En effet, la polarité de la liaison carbone-halogène favorise le départ de ce dernier :



Bien que le départ de l'halogène ne génère pas toujours un carbocation ni ne se fait pas toujours instantanément, cet élément très électronégatif est déjà prédisposé à partir, qu'on l'y force (avec un nucléophile) ou non.

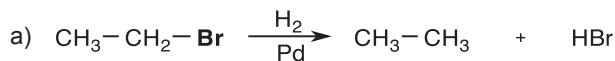
En général, les dérivés halogénés réagissent bien en présence d'un nucléophile dans des réactions de **substitution**, d'**élimination** et, souvent, les deux ensemble.

7.4 - La substitution

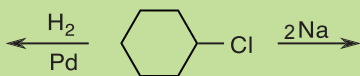
Les halogénés peuvent participer à deux types de réaction de substitution : la substitution radicalaire et la substitution nucléophile.

1. La substitution radicalaire

Comme il en a été question à la section 5.5, il est possible de remplacer l'halogène d'un halogénure par réaction homolytique si le réactif est neutre. En voici deux exemples :



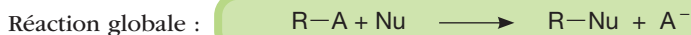
a) Compléter les réactions suivantes sur le chlorocyclohexane:



b) Indiquer tous les produits susceptibles de se former, si l'on ajoute du chloroéthane au mélange de chlorométhane et de sodium en b ci-dessus (réaction de Wurtz).

2. La substitution nucléophile

Le mécanisme de la substitution nucléophile est détaillé ici pour une meilleure compréhension de la synthèse et de la réactivité des halogénures.



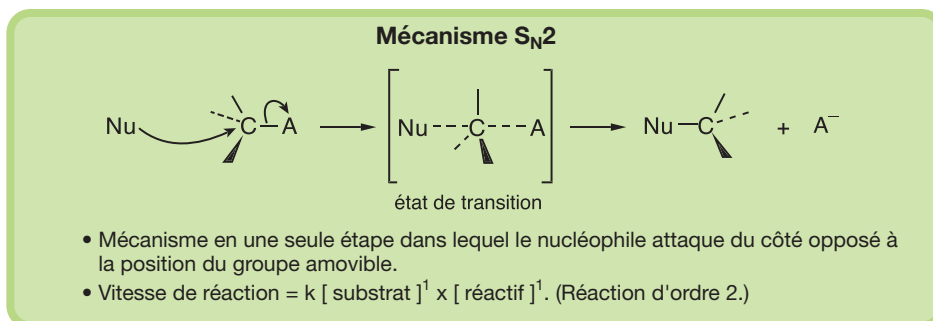
Le substrat doit posséder un groupe amovible, A, à caractère électro-négatif. Les halogènes et l'oxygène possèdent cette caractéristique.

Lorsque le substrat est **tertiaire**, on obtient les meilleurs résultats avec des nucléophiles faibles comme H_2O , NH_3 et ROH . Si le substrat est **primaire**, des nucléophiles plus forts comme OH^- et RO^- sont préférables. Les ions cyanure, iodure et carboxylate provoquent aussi des substitutions nucléophiles intéressantes.

Mécanisme de la substitution nucléophile

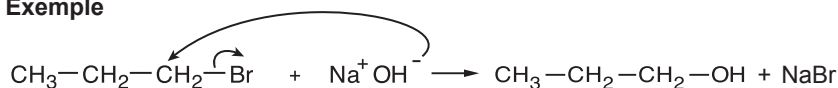
Un peu comme l'élimination, la substitution nucléophile peut se dérouler selon un mécanisme en une ou deux étapes.

a) Mécanisme en **une étape**, $\text{S}_{\text{N}}2$:



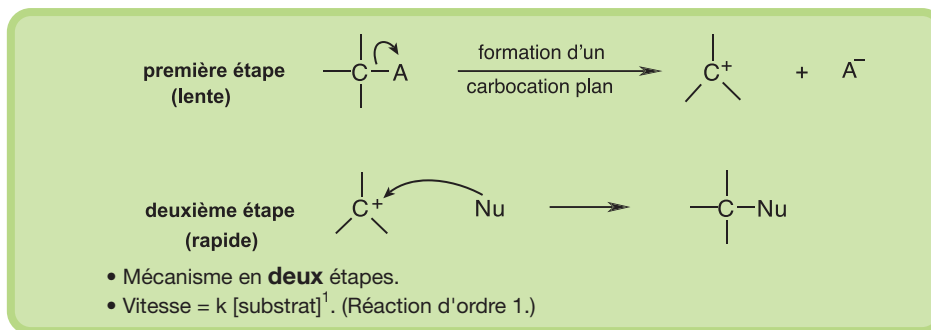
Ce type de mécanisme est favorisé par un substrat **primaire**. Remarquer que le nucléophile attaque le substrat du côté opposé au groupe amovible. La vitesse de réaction est proportionnelle à la fois à la concentration du substrat et à celle du réactif.

Exemple



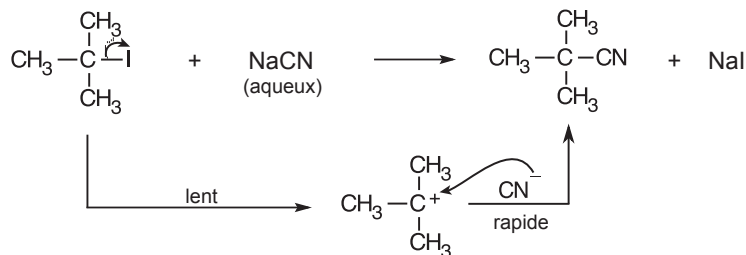
Les substrats primaires, moins encombrés, facilitent l'attaque du côté opposé au groupe amovible. Dans le cas des substrats secondaires ou tertiaires, la réaction passe de préférence par la formation préliminaire d'un carbocation. Mais attention! Dans ces deux derniers cas, il faut utiliser des nucléophiles à caractère basique faible (l'ion cyanure, par exemple) pour éviter les réactions d'élimination (section 7.6).

b) Mécanisme en **deux étapes**, S_N1 :



Dans ce mécanisme, la vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration du substrat seulement, puisque le réactif n'intervient que dans l'étape la plus rapide de la réaction.

Cette réaction passe donc par un carbocation. Elle est plus rapide si le substrat est **tertiaire**. La vitesse de réaction diminue si le substrat est primaire. La facilité avec laquelle le substrat forme un carbocation favorise ce mécanisme de réaction. En plus, la présence d'un solvant polaire (comme l'eau et l'éthanol) favorise le mécanisme S_N1 , dont voici un exemple :



Le substrat tertiaire utilisé et le milieu réactionnel fortement ionisant (l'eau est très polaire) ont favorisé le mécanisme S_N1 .

Le mécanisme S_N1 est favorisé par :

- un substrat tertiaire,
- un carbocation stable,
- un solvant polaire (ionisant) qui favorise la dissociation.

ATTENTION!

Les réactions d'élimination et de substitution nucléophile impliquent souvent des substrats et des réactifs semblables; une certaine compétition est donc prévisible entre ces deux mécanismes. Cette compétition est examinée à la section 7.6.

En résumé, comme pour les réactions d'élimination, les substitutions nucléophiles peuvent évoluer selon un mécanisme en une étape ou en deux étapes, correspondant respectivement à S_N2 ou S_N1 .

Caractéristiques de ces deux mécanismes :

Mécanisme S _N 2	Mécanisme S _N 1
<ul style="list-style-type: none"> • S'effectue en une seule étape. • La vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration du substrat et du réactif; c'est une réaction d'ordre 2. 	<ul style="list-style-type: none"> • S'effectue en deux étapes et passe par la formation d'un carbocation. • La vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration du substrat seulement; c'est une réaction d'ordre 1.

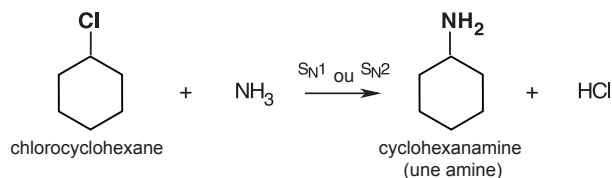
Il existe une longue liste de nucléophiles qui peuvent être utilisés (section 4.5); pour les besoins de ce texte, les exemples du tableau 7.4 suffisent.

Tableau 7.4 Principaux nucléophiles.

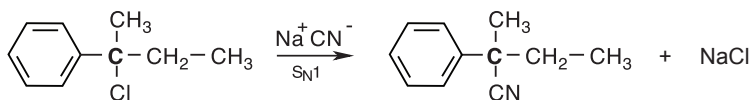
Nucléophile	Produits formé
HO ⁻ ou H ₂ O	R-OH (alcool)
R'O ⁻ ou ROH	R-OR' (éther)
NH ₂ ⁻ ou NH ₃	R-NH ₂ (amine)
CN ⁻	R-CN (nitrile)
R'CO ₂ ⁻	R-O ₂ CR' (ester)
X ⁻	R-X (halogénure)
R'-C≡C ⁻	R-C≡C-R' (alcyne disubstitué)

Attention, les bases fortes
HO⁻, R'O⁻ et NH₂⁻
provoquent souvent des réactions compétitives d'élimination (section 7.6).

Exemples de substitution nucléophile :



L'utilisation de l'ion amidure, NH₂⁻ au lieu de l'ammoniac, produirait une **élimination** conduisant au cyclohexène.



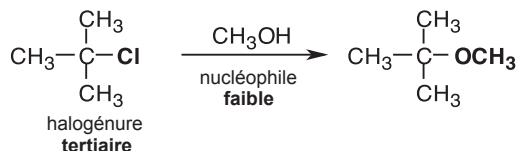
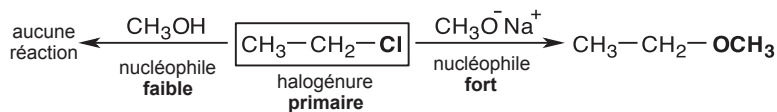
4

1. À partir de l'exemple précédent, suggérer un mécanisme pour le cas où, en doublant la concentration de l'ammoniac, on observe que la vitesse de réaction n'augmente pas.

2. Compléter et décrire le mécanisme le plus probable pour les deux réactions suivantes:



Le choix du nucléophile dépend de la fonction désirée, mais on doit aussi tenir compte de la force du nucléophile et du type d'halogénure-substrat (1°, 2°, ou 3°) à cause de la compétition possible avec l'élimination. Par exemple, les réactions suivantes favorisent la substitution nucléophile.



Conclusion importante:

Ces quelques exemples montrent que, pour obtenir de bons résultats de **substitution** nucléophile à partir d'un halogénure primaire, il faut un nucléophile fort; à partir d'un halogénure tertiaire, un nucléophile faible fait l'affaire et, s'il est secondaire, un nucléophile de force intermédiaire convient très bien.

L'halogénure tertiaire, pouvant fournir un carbocation relativement stable, favorise le mécanisme S_N1 . Pour les halogénures primaires, la réaction se déroule plus souvent selon un mécanisme S_N2 .

Dans le cas d'un halogénure secondaire (surtout), le type de mécanisme peut largement être influencé par le milieu réactionnel. En effet, si le solvant est très polaire et favorise l'ionisation (dissociation) du substrat, le mécanisme est S_N1 , sinon il est S_N2 .

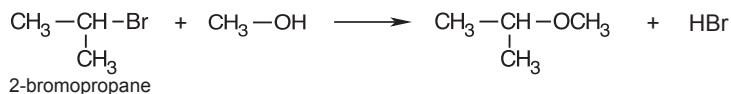
Par exemple, dans une réaction de substitution sur un halogénure secondaire, un mélange acétone-eau (95:5) favorise S_N2 alors que des proportions 50:50 favorisent S_N1 .

Que donne la réaction entre le NaCN (en solution aqueuse) et le 3-chloro-3-méthylhexane? Décrire le mécanisme le plus probable de cette réaction.

5

Remarque

L'halogénure d'alkyle est un substrat idéal pour ce genre de réaction, mais les alcools peuvent aussi participer à une substitution en milieu acide en passant par une étape préliminaire de protonation. Par exemple,



2-méthylpropan-2-ol

La compétition de mécanisme S_N1 / S_N2 nous amène à poser la question suivante : quand l'halogène porté par le substrat est fixé sur un carbone asymétrique, qu'advient-il des produits formés selon que la réaction passe par un mécanisme S_N1 ou par un mécanisme S_N2 ?



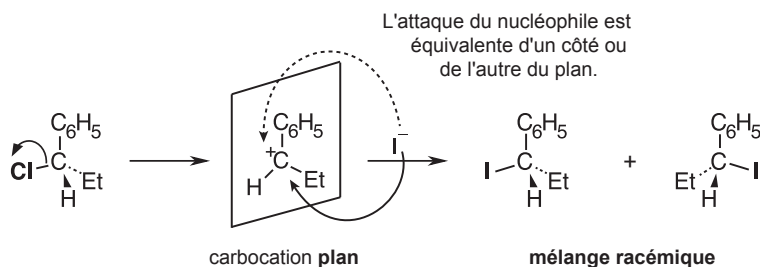
Stereochimie des substitutions nucléophiles

Pour connaître la nature des produits formés à partir d'un substrat avec carbone asymétrique, examinons en détail les deux mécanismes possibles dans l'exemple suivant :

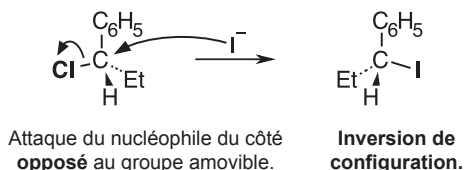


Cette équation chimique révèle que la substitution du chlore par l'iode s'effectue sur un **carbone asymétrique (C*)**.

a) Si le mécanisme est de type S_N1 :



b) Si le mécanisme est de type S_N2 :



Le mécanisme S_N1 **n'est pas stéréospécifique**, puisqu'il produit un mélange racémique. Ceci est le résultat du fait que le carbocation, ayant une géométrie plane, peut être attaqué par le nucléophile, aussi bien d'un côté comme de l'autre.

Le mécanisme S_N2 est **stéréospécifique** parce qu'il ne forme qu'un seul isomère; il y a **inversion de configuration**. Ce phénomène s'explique par le fait que le nucléophile doit attaquer le carbone asymétrique du côté opposé au groupe amovible (encombrement stérique).

Dans l'exemple précédent, il est logique que le mécanisme S_N1 soit préféré puisque la réaction a lieu dans un milieu polaire ionisant. ($\text{Na}^+ \text{I}^-$ et eau). La molécule d'eau sert alors à stabiliser (solvatation*) le cation nouvellement formé.

Le mécanisme d'une substitution sur carbone asymétrique peut être étayé par la mesure du pouvoir rotatoire des produits formés. Ainsi, une réaction dont le pouvoir rotatoire global des produits formés devient zéro signifie qu'elle s'est déroulée selon un mécanisme S_N1 . S'il est passé de dextrogyre à lévogyre ou vice-versa, le mécanisme est S_N2 (inversion de configuration).

6

Examiner la stéréochimie de la réaction présentée au «problème du prof.» numéro 5. Que prévoyez-vous quant au pouvoir rotatoire des produits formés?

* Solvatation : attraction électrostatique entre un solvant polaire et un soluté polaire ou ionique qui permet de maintenir ce dernier en solution.

Méthodes spectroscopiques

La **cristallographie par rayons X** étudie les molécules en phase solide. La **diffraction électronique** et la **spectroscopie micro-onde** abordent les molécules en phase gazeuse. Malheureusement, il n'existe pas encore de méthodes comparables pour l'étude des structures moléculaires en solution. Ce qui serait d'une grande utilité puisque la plupart des réactions chimiques organiques ont lieu en solution. Mais l'excellente corrélation entre les données de la cristallographie et celles des deux autres méthodes autorisent la recherche fondamentale à émettre l'hypothèse que les structures moléculaires en solution diffèrent peu des structures déduites en phase gazeuse.

D'autres méthodes viennent compléter l'arsenal de la recherche fondamentale. Ce sont: la **spectroscopie infrarouge**, la **spectroscopie ultraviolette**, la **résonance magnétique nucléaire**, la **spectroscopie de masse**, la **résonance paramagnétique nucléaire**.

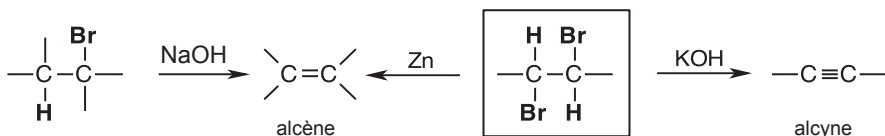
Toutes ces méthodes sont venues confirmer ce que les chimistes organiciens avaient déduit à partir des seules propriétés chimiques observables à l'échelle macroscopique.

Elles permettent maintenant de déduire les structures moléculaires en quelques heures, semaines ou mois, alors qu'autrefois il fallait, souvent, des années.

La structure du cholestérol, par exemple, n'a été établie définitivement que 157 ans après son isolement.

7.5 - L'élimination

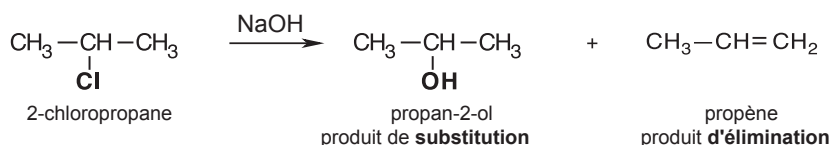
Le départ d'un halogène peut conduire à la formation d'une liaison multiple. Cette réaction a été expliquée en détail au chapitre sur les hydrocarbures (sections 5.6 et 5.7). Il s'agit d'une excellente méthode de préparation des alcènes et des alcynes. Par exemple,



Rappelons que l'élimination a lieu le plus facilement avec une base forte et peut s'effectuer selon un mécanisme E1 ou E2. Ces réactions sont soumises à la règle de Saytzev.

7.6 - La compétition substitution / élimination

Dans les deux sections précédentes, nous venons de confronter les halogénures aux nucléophiles et nous en avons commenté séparément deux réactions possibles : **la substitution et l'élimination**. Cela va de soi qu'il puisse exister une compétition entre ces deux réactions. De telles différences de comportements réactionnels ne peuvent faire autrement que de former simultanément plusieurs produits (de substitution nucléophile **et** d'élimination). La réaction entre le NaOH et le 2-chloropropane illustre ce comportement :



La force du nucléophile influence énormément la nature des produits formés. En effet, considérant que les réactions de substitution et d'élimination s'effectuent avec les mêmes substrats et les mêmes réactifs, il faut s'attendre à une forte **compétition** entre la substitution et l'élimination. L'influence du substrat se situe au niveau du mécanisme de la réaction (ordre 1 ou ordre 2), tandis que l'influence du réactif se fait sentir au niveau de la proportion des produits de substitution/élimination. Le tableau 7.5 illustre ce genre de compétition.

Tableau 7.5 Compétition substitution /élimination.

$\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---OH}$ ← nucléophile faible		Substrat est un	$\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{O}^- \text{Na}^+$ nucléophile fort (base forte)		
S_N	Élimination	Halogénure	S_N	Élimination	Ordre de la réaction
aucune réaction		primaire $\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---Br}$	90 %	10 %	2
beaucoup	très peu	secondaire $\text{CH}_3\text{---CH---CH}_3$ Br	21 %	79 %	1 ou 2
~ 75 %	~ 25 %	tertiaire $\text{CH}_3\text{---C---Br}$ CH_3 CH_3	0 %	100 %	1

Ce tableau démontre clairement que la réaction d'un halogénure avec un nucléophile (base) conduit à la formation presque inévitable de plusieurs produits à cause de la compétition S_N/E .

7

Donner la structure des produits formés dans chaque réaction du tableau 7.5.

Peut-on tirer quelques règles générales qui permettent de prédire si l'une ou l'autre des réactions sera favorisée? Oui, mais il faut considérer plusieurs variables :

1. le type d'halogénure de départ (1°, 2° ou 3°),
2. la force du nucléophile (base),
3. la polarité du solvant,
4. les conditions expérimentales (température, durée, etc.).

Ce serait sortir du cadre de ce texte que d'analyser toutes ces variables à fond. Il est tout de même pertinent d'en dire quelques mots.

Premièrement, rappelons que le type d'halogénure et la polarité du solvant influencent le mécanisme de la réaction. De ce fait, une S_N1 sera en compétition avec $E1$ et S_N2 avec $E2$. Deuxièmement, quant à la force du nucléophile (base) et à la température, ils influencent surtout la **proportion** des produits de substitution et d'élimination.

• Premier cas : compétition S_N1 et $E1$

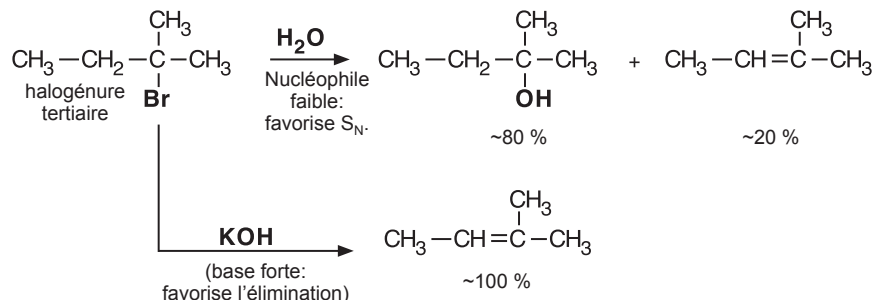
Le cas type : un halogénure 3° ou 2° avec un solvant polaire (tableau 7.5). Ces deux réactions passent par l'intermédiaire d'un carbocation relativement stable. Ce dernier se prête bien à l'attaque

d'un nucléophile faible sur le carbone positif pour conduire à la substitution nucléophile. Une **base** forte peut, quant à elle, s'attaquer à un hydrogène d'un carbone voisin pour produire l'élimination.

Résumé :

- nucléophile faible donne S_N
- base forte donne E.

Exemples



• Deuxième cas : compétition S_N2 et E2

D'après le tableau 7.5, l'halogénure primaire constitue un autre exemple type. Ces mécanismes se déroulent en une seule étape. La substitution nucléophile est favorisée par un nucléophile fort. L'élimination est toujours possible et peut même devenir prédominante si la base est concentrée, le solvant peu polaire et la température élevée.

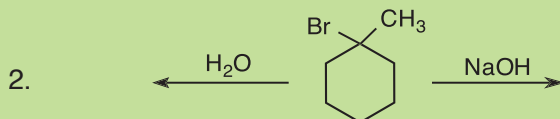
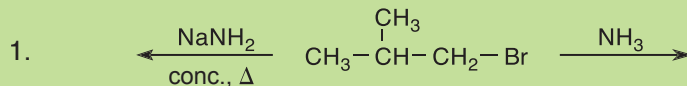
Donc, l'élimination est favorisée par une base très forte et des conditions expérimentales rigoureuses, alors que la substitution dépend beaucoup de la nature du substrat. Le nucléophile faible est inefficace dans une S_N2 . Pour produire la substitution, le nucléophile faible **doit** agir sur un carbocation, le mécanisme doit donc être unimoléculaire. Le tableau 7.6 résume la théorie sur la compétition substitution/élimination.

Tableau 7.6 Combinaisons idéales substrats / réactifs

Pour obtenir un mécanisme	← et un Nucléophile	R-X	→ et une Base	Pour obtenir un mécanisme
S_N2	Fort	1°	Forte conc. Δ	E2
S_N1 ou S_N2	Faible	2°	Forte	E1 ou E2
S_N1	Faible	3°	Forte	E1

Compléter les réactions suivantes en indiquant tous les produits possibles et en précisant lequel sera le plus abondant.

8

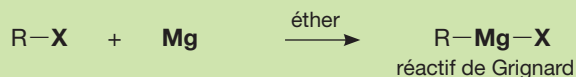


7.7 - Réactivité avec un métal

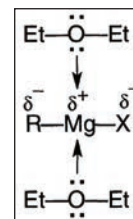
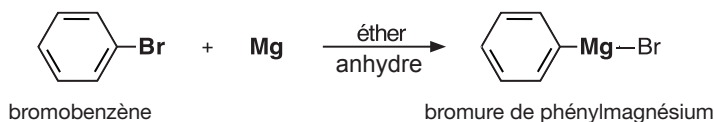
Les halogénures réagissent très bien avec les métaux alcalins, Li, Na, K et avec le magnésium. Les substances ainsi obtenues sont appelées **organométalliques** (le métal se lie **directement au carbone**). En voici un exemple avec le lithium :



Dans le cas du magnésium, le produit obtenu est un organomagnésien que l'on surnomme communément **réactif de Grignard***.



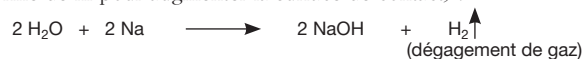
Le réactif de Grignard se prépare ordinairement dans l'éthoxyéthane (l'éther) anhydre**. Cette molécule stabilise l'organométallique en neutralisant, au moyen des doublets des oxygènes, le caractère positif du magnésium. Un exemple à partir du bromobenzène :



En laboratoire, ces réactions avec le magnésium sont très capricieuses et la présence de traces d'humidité peut même aller jusqu'à inhiber toute réaction. (Les molécules d'eau cherchent à déplacer les molécules d'éthoxyéthane).

* En l'honneur du chimiste français, Victor Grignard, prix Nobel 1912 pour ses travaux avec les organométalliques.

** L'éthoxyéthane (l'éther) anhydre est obtenu en mettant ce solvant en contact avec du sodium métallique (habituellement sous forme de fil pour augmenter la surface de contact) :



Réactivité des organomagnésiens

La nature du doublet d'électrons qui relie le groupe R ou Ar à MgBr, confère une grande réactivité à R-MgBr ou Ar-MgBr :

- a) comme **nucléophile** : **addition** sur le carbone d'un carbonyle (C=O) (dans certains cas, précédée d'une substitution) ou **substitution nucléophile** sur un dérivé carbonylé ou sur un dérivé halogéné, R-X;
- b) comme **base très forte** : face aux composés acides de type HA (H₂O, ROH, RCOOH).

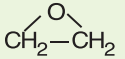
C'est la réaction d'addition qui offre le plus d'intérêt, surtout pour la préparation d'alcools substitués.

7.8 - Le réactif de Grignard comme nucléophile

7.8.1 La réaction d'addition nucléophile

L'addition d'un groupe provenant d'un réactif de Grignard s'effectue surtout sur des carbones polarisés positivement, mais dont l'ensemble du substrat **n'a pas de caractère acide**. Le tableau 7.7 donne la liste de ces principaux substrats.

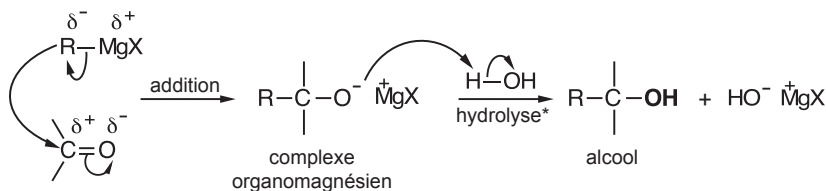
Tableau 7.7 Les principaux substrats pouvant subir l'addition d'un réactif de Grignard.

Substrat	Produit	Substrat	Produit
aldéhyde	alcool	nitrile	cétone
cétone	alcool	dioxyde de carbone	acide
ester	alcool	oxyde d'éthylène (oxirane) 	alcool (possède deux C de plus que le substrat)
chlorure d'acide	alcool		
anhydride	alcool		

substitution + addition

Le mécanisme d'addition se déroule en deux étapes : 1) addition du réactif de Grignard, 2) hydrolyse* du complexe organomagnésien.

Mécanisme de la réaction d'addition nucléophile

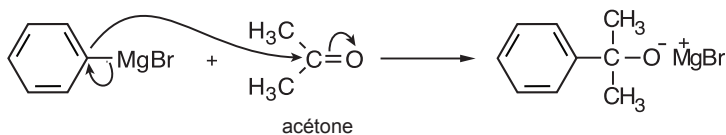


* L'hydrolyse est souvent réalisée en milieu acide, surtout si l'anion du complexe organomagnésien est une base faible (cas de l'addition de dioxyde de carbone).

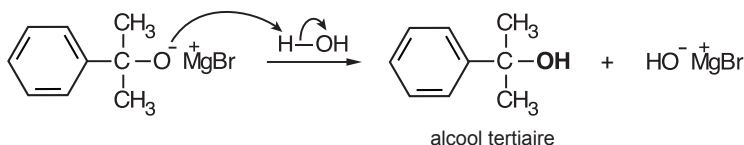
Voyons maintenant les applications de ce mécanisme à partir des différents substrats listés au tableau 7.7.

A. Pour les **aldéhydes** et les **cétones**, le mécanisme général s'applique intégralement. Il y a formation d'un alcool secondaire ou tertiaire selon que l'addition s'effectue sur un aldéhyde ou une cétone. En voici un exemple :

• **Première étape : l'addition**



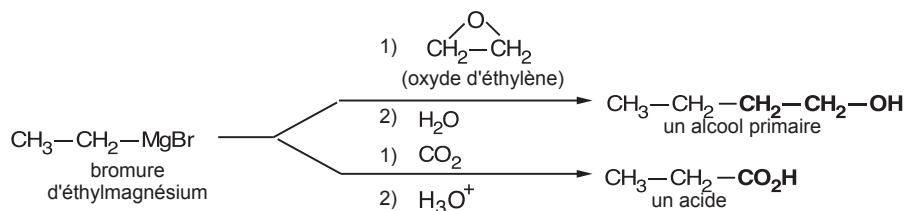
• **Deuxième étape : l'hydrolyse**



9

Décrire le mécanisme de la réaction du bromure de phénylmagnésium sur le benzaldéhyde.

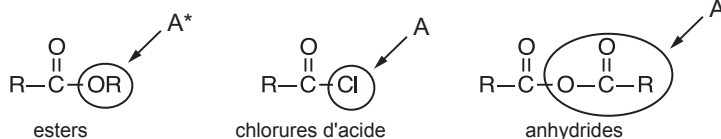
B. Avec le dioxyde de carbone, CO_2 , ou l'oxyde d'éthylène, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, la formation respective d'un acide ou d'un alcool primaire se déroule de la même façon. L'addition sur le CO_2 est utile pour produire des acides carboxyliques possédant un carbone de plus que le Grignard de départ. L'oxyde d'éthylène permet d'allonger la chaîne carbonée du réactif de Grignard de deux carbones.



10

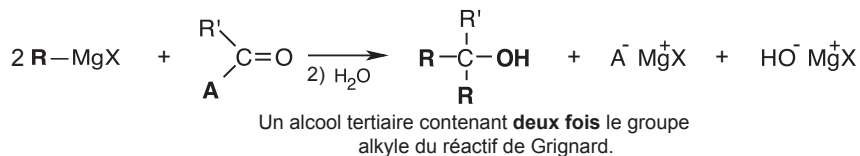
Suggérer un procédé pour transformer le benzène en styrène,

C. Dans le cas des **esters**, des **chlorures d'acide** et des **anhydrides**,

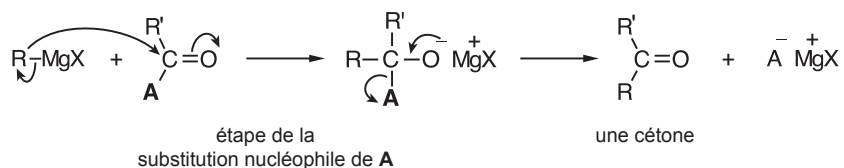


* A représente le groupe amovible : OR pour les esters, Cl pour les chlorures d'acide et $\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$ pour les anhydrides.

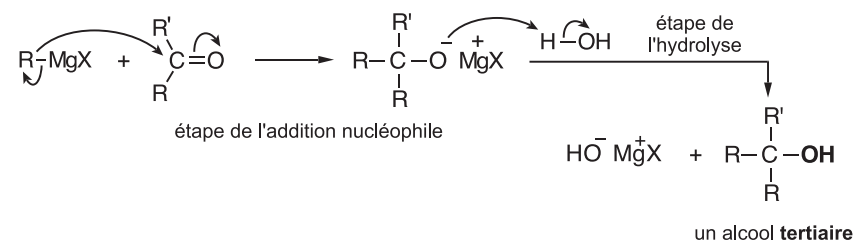
L'action d'un réactif de Grignard est **double** et se déroule en deux étapes. L'équation chimique globale de l'addition d'un réactif de Grignard (incluant l'hydrolyse) sur l'une de ces trois fonctions s'écrit comme suit :



Dans une première étape, le réactif de Grignard attaque le substrat, lequel perd le groupe amovible **A** et forme temporairement une cétone. C'est l'étape de la **substitution**.

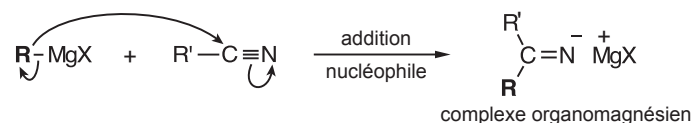


La deuxième étape se poursuit automatiquement sur la cétone par une réaction **d'addition** avec une deuxième molécule de réactif de Grignard. Une hydrolyse termine habituellement la réaction.

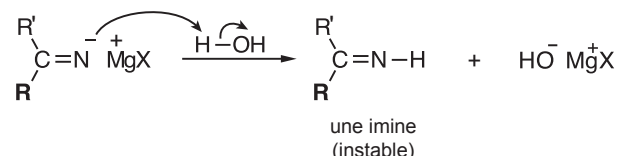


D. Avec les **nitriles**, $\text{R}-\text{CN}$, l'addition conduit à la formation d'une cétone en passant par un composé instable, une imine. En voici les trois étapes :

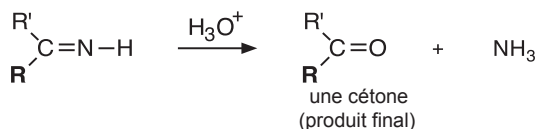
a) addition du réactif de Grignard et formation d'un complexe organomagnésien :



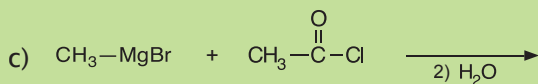
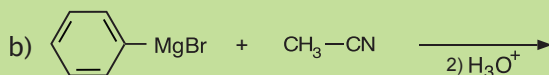
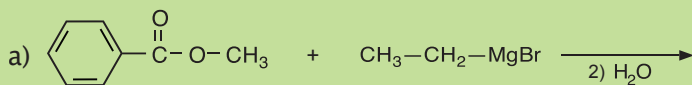
b) hydrolyse du complexe et formation d'une imine instable :



c) hydrolyse de l'imine et formation d'une cétone :

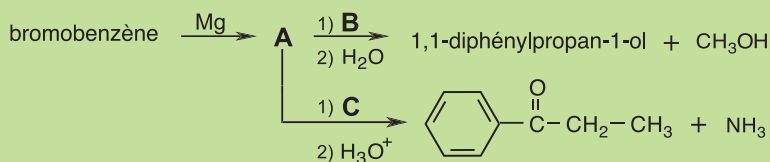


1. Compléter les réactions suivantes :



11

2. Trouver les inconnues :



7.8.2 La réaction de substitution nucléophile

Les réactifs de Grignard sont de bons nucléophiles et produisent facilement des réactions de substitution sur les composés halogénés, R-X.

Le caractère fortement électronégatif des halogènes crée un déficit électronique sur la chaîne carbonée et permet l'attaque du réactif de Grignard pour effectuer une substitution nucléophile.



Cette réaction est utile pour **allonger** une chaîne carbonée.

7.9 - Le réactif de Grignard comme base

L'hydrogène lié directement à un élément plus électronégatif (ex. : O, N, X), sur certains composés, possède un caractère positif (déficit électronique), ce qui le rend vulnérable à l'attaque d'un réactif de Grignard. Il y a formation d'un hydrocarbure dont le pKa est très élevé.

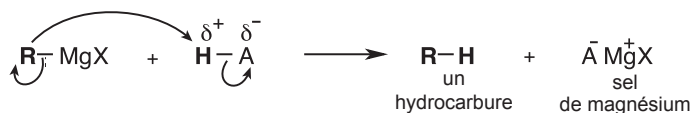
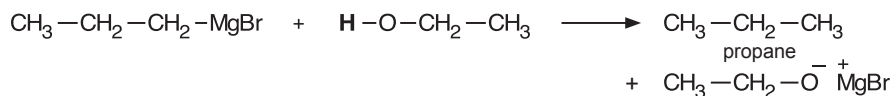


Tableau 7.8 Principaux substrats du type H—A.

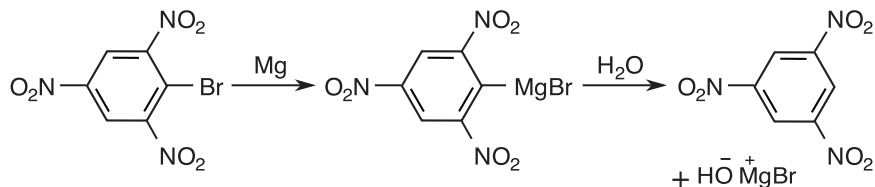
Formule	Nom	Formule	Nom
H—X	hydracide ou oxacide	H—NH ₂	ammoniac
H—OH	eau	H—NH—R	amine
H—O—R	alcool	H—C≡C—R	alcyne terminal
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{O}-\text{C}-\text{R} \end{array}$	acide carboxylique*	H—C≡N	acide cyanhydrique

L'exemple suivant montre comment ce type de réaction n'est pas toujours rentable.



Façon compliquée et coûteuse de préparer du propane, n'est-ce pas? Ce genre de réaction peut même devenir néfaste dans l'application des réactions d'addition lorsque celles-ci sont effectuées en présence d'humidité; le réactif de Grignard est alors détruit par la réaction avec l'eau. Par exemple, la synthèse de l'acide benzoïque à partir du bromobenzène et du dioxyde de carbone sera fortement altérée si les conditions expérimentales ne sont pas totalement anhydres.

Il ne faut cependant pas croire que le caractère basique d'un réactif de Grignard est inutile. Par exemple, il peut servir à éliminer un halogène lors d'une synthèse à plusieurs étapes. Dans la synthèse du 1,3,5-trinitrobenzène, la réaction devant passer par le 2,4,6-trinitrobromobenzène, c'est par l'hydrolyse de l'organomagnésien correspondant que l'on parvient à se débarrasser du brome.



En présence d'eau, un réactif de Grignard se comporte toujours comme une base en captant un H⁺ de l'eau.

* Attention! Avec un acide carboxylique, la réaction basique est plus rapide que la réaction d'addition, également possible, sur le carbonyle.

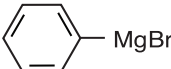
Exemple : $\text{CH}_3\text{—MgBr} + \text{CH}_3\text{—CO}_2\text{H} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{—CO}_2^-\text{MgBr}^+$

Exercice résolu

Question : décrire le mécanisme de la réaction du bromure de phénylmagnésium a) avec l'eau, b) avec l'acétate de méthyle, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$, (terminer par une addition d'eau).

Réponse raisonnée

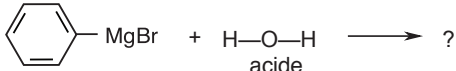
A. Avec l'eau.

1. À propos du bromure de phénylmagnésium : 

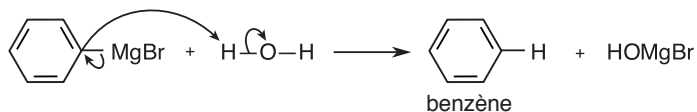
- c'est un réactif de Grignard
- il peut réagir comme **nucléophile** ou comme **base**.

2. À propos de H_2O :

- contient-il un carbonyle? Non; donc pas de réaction d'addition avec le réactif de Grignard.
- contient-il un H sur un élément très électro-négatif ? **Oui**; donc réaction acidobasique.

3. Réaction globale : 
base(très forte) acide (très faible)

4. Mécanisme de la réaction :



Conclusion : l'eau détruit le réactif de Grignard (donc, à éviter!).

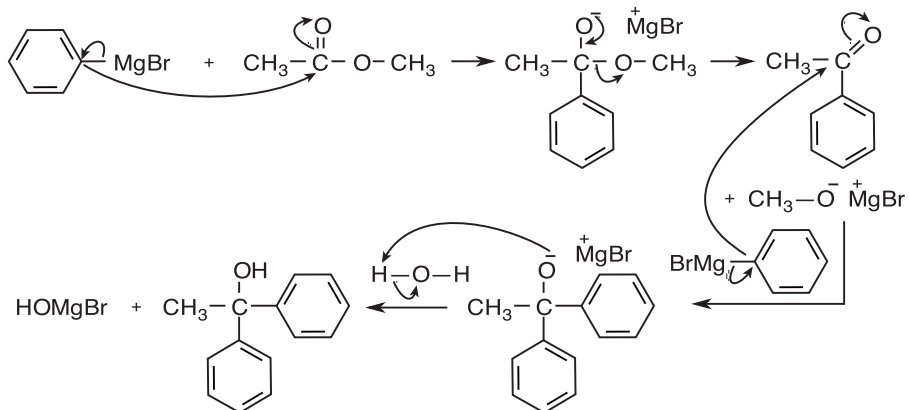
B. Avec l'acétate de méthyle.

1. À propos du bromure de phénylmagnésium : voir A.1.

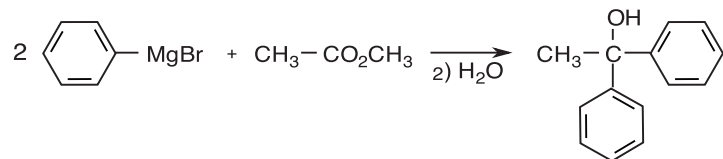
2. À propos de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$:

- contient-il un carbonyle? **Oui**; donc réaction d'addition nucléophile possible
- le carbonyle fait-il partie d'un système du type $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{A}$?
Oui; donc réaction de substitution suivie d'une addition.
- contient-il un H sur un élément très électro-négatif? Non; donc pas de réaction acidobasique.

3. Mécanisme de la réaction :



4. Réaction globale :



1. Illustrer, par des équations chimiques, la synthèse de l'acide benzoïque à partir du bromobenzène et la réaction compétitive avec l'eau selon le mécanisme décrit plus haut.

2. Décrire le mécanisme des réactions du bromure de phénylmagnésium avec :

- le 2-bromopropane
- l'aniline
- l'acide acétique, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$



Les fréons ou chlorofluorocarbure (CFC)

Les CFC ont été utilisés (on ne les utilise plus aujourd'hui) :

- dans divers systèmes de réfrigération domestiques ou industriels,
- comme gaz propulseur dans les bonbonnes aérosols,
- comme gaz d'expansion lors de la fabrication de mousses de polymères (polyuréthane, polystyrène, etc.).

On les utilisait sans savoir qu'un jour ces composés seraient identifiés comme les vrais coupables de la diminution de la couche d'ozone. Ils sont remplacés temporairement par d'autres composés, les HFC (hydrofluorocarbures) et les hydrocarbures, beaucoup moins dommageables pour notre environnement.

Le tableau ci-contre rassemble tous ces coupables dont on croyait ne jamais pouvoir se passer.

Formule	Nom commercial	Éb (°C)
CCl_2F_2	Fréon 12	- 30
CCl_3F	Fréon 11	24
CClF_3	Fréon 13	- 81
CHClF_2	Fréon 22	- 41
HCCl_2F	Fréon 21	-
Cl_2CFCl_2	Fréon 112	93
$\text{ClCF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$	Fréon 114	3,8



Les HFC ou « fréons » de remplacement

Mais la grande capacité de la chimie organique à trouver des solutions a fonctionné de nouveau et, l'attrait du profit aidant, des multinationales comme Dupont se sont mises rapidement à fabriquer de nouveaux composés moins dangereux pour la couche d'ozone.

Les CFC étaient très inertes et sécuritaires pour l'homme. Cette inertie chimique était reliée à leur très grande stabilité. C'est d'ailleurs pour cette raison qu'ils persistaient longtemps dans l'environnement.

Tant qu'ils demeuraient dans la partie basse de l'atmosphère terrestre ils ne causaient pas trop de problèmes. Mais on s'est rendu compte que lorsqu'ils parvenaient à la stratosphère, ils pouvaient être décomposés par la lumière ultraviolette du soleil et pouvaient libérer des radicaux chlore. Ces derniers étaient impliqués dans une série de réactions qui avaient pour effet de faire diminuer périodiquement la quantité d'ozone présente dans l'atmosphère.

Plusieurs CFC n'étant pas biodégradables et très stables (à l'instar des DDT, lindane, chlordane, 2,4-D, par exemple), il n'est donc pas surprenant que la grande quantité relâchée dans l'environnement soit devenue un problème.

Il n'y a pas si longtemps, l'une des principales utilisations était comme propulseurs dans les bouteilles pressurisées (fixatifs pour cheveux, désodorisants, etc.).

Déjà en 1978, les États-Unis interdisaient leur utilisation. En janvier 1989, les signataires du Protocole de Montréal s'engageaient à réduire la consommation de CFC de 50 % sur 10 ans. Déjà en 1989, les compagnies productrices de CFC se sont mises à rechercher des composés plus sûrs pour la couche d'ozone.

Le tableau ci-dessous donne une liste des nouveaux composés trouvés.

Composé	Utilisation	Persistance dans l'atmosphère (années)	Potentiel de destruction de l'ozone*
CH_2FCF_3 (HFC-134a)	remplace le fréon 12 dans la réfrigération et les climatiseurs d'automobiles	21	0
CHCl_2CF_3 (HCFC-123)	remplace le Fréon 11 dans les mousses de plastiques	1,9	0,016
$\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ (HCFC-141b)	remplace le Fréon 11 dans les mousses de plastiques	8,9	0,081
CHClF_2 (HCFC-22)	climatiseurs domestiques, contenants mousse pour nourriture	20	0,053

* Valeur calculée par rapport au Fréon 11 auquel on assigne la valeur de 1,0.

Ces nouveaux composés n'ont pas montré de toxicité significative dans les tests réalisés. Ils ont dû subir deux ans de tests d'inhalation pour bien établir s'ils risquaient de causer des cancers.

Ces composés contiennent tous de l'hydrogène, contrairement à la majorité des CFC utilisés jusqu'à maintenant. C'est pourquoi on les appelle HFC ou hydrofluorocarbures. La présence d'hydrogène rend ces composés plus susceptibles à l'oxydation dans la partie basse de l'atmosphère, avant qu'ils ne puissent transporter du chlore dans la stratosphère.

Le HFC-134a a remplacé le Fréon 12 dans les climatiseurs d'automobiles et dans les réfrigérateurs. Le HCFC-123 et le HCFC-141b ont remplacé le Fréon 11 dans les procédés de fabrication de mousses à base de plastiques. La production de ces nouveaux composés industriels a commencé en 1991 dans cinq usines (une en Angleterre, trois aux États-Unis et une en Ontario). En France, on mise davantage sur le butane et le propane pour remplacer les CFC.

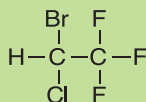


Les halons

« D'autres composés, appelés halons, étaient utilisés jusqu'à maintenant dans plusieurs systèmes d'extincteurs commerciaux, industriels et institutionnels. Le FE-1301 était surtout utilisé dans les systèmes extincteurs des avions, navires, salles d'ordinateurs, musées, hôpitaux et sur les plates-formes pétrolières. Le FE-1211 était largement présent dans tous les extincteurs portables. **Deux nouveaux gaz, le FE-25 et le FE-232 ont remplacé les deux halons précédents.** Le premier n'a aucun impact sur l'ozone. Quant à l'impact du second, disponible depuis 1991, il est moins du centième de celui du halon 1211, selon la firme américaine Du Pont. La firme rappelle que le pouvoir de destruction de l'ozone (PACO: potentiel d'appauvrissement de la couche d'ozone; en anglais: Ozone Depletion Potential, ODP) des halons est de trois à dix fois supérieur à celui des fameux CFC dont l'utilisation est désormais bannie dans le cadre de la Convention de Montréal. Celle-ci avait également prévu le gel de la production des halons à partir de 1992 avec comme objectif leur interdiction totale autour de l'an 2000. »

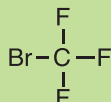
« Deux autres produits apparentés aux CFC et aux halons font partie de la liste des composés régis par la Convention de Montréal. Le CH_2Cl_2 (appelé commercialement méthylchloroforme; en réalité il s'agit du 1,1,1-trichloroéthane) et le tétrachlorure de carbone, CCl_4 . Les deux étaient utilisés comme solvants pour nettoyer le métal et ont été facilement remplacés par des produits à base d'eau.

Les composés suivants faisaient aussi partie des halons :



halothane

Gaz anesthésiant utilisé depuis 1956. Il a remplacé l'éther diéthylique et le cyclopropane, très inflammables donc dangereux. L'halothane est inerte et sécuritaire mais son usage a été remis en question en 1963.



bromotrifluorométhane

Retardateur de flamme. Peut rendre incombustible un matériau combustible lorsqu'on l'ajoute à ce matériau.

Quelques HFC de remplacement

Nom chimique	Vie (années)	Formule	PACO*	PRG** (100 ans)
HFC-23 trifluorométhane	260	CHF ₃	0	12 000
HFC-32 difluorométhane	5,0	CH ₂ F ₂	0	550
HFC-125 1,1,1,2,2-pentafluoroéthane	29	C ₂ HF ₅	0	3 400
HFC-134a 1,1,1,2-tétrafluoroéthane	13,8	CH ₂ FCF ₃	0	1 300
HFC-143a 1,1,2-trifluoroéthane	52	CF ₃ CH ₃	0	4 300
HFC-152a 1,1-difluoroéthane	1,4	CHF ₂ -CH ₃	0	120
HFC-227ea 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane	33,0	C ₃ HF ₇	0	3 500
HFC-245fa 1,1,1,3,3-pentafluoropropane	7,2	C ₃ H ₃ F ₅	0	950
HFC-365mfc 1,1,1,3,3-pentafluorobutane	9,9	C ₄ H ₅ F ₅	0	890

Protocole de Montréal

Entente internationale, conclue dans le cadre du Programme des Nations Unies pour l'environnement (PNUE), qui met en place des moyens de contrôle pour la consommation des substances appauvrissant la couche d'ozone. Il fixe des dates pour la réduction et l'élimination graduelle des SACO (substances appauvrissant la couche d'ozone). Dans le cadre du PM, plusieurs organismes internationaux produisent périodiquement des rapports sur l'appauvrissement de la couche d'ozone, mettent en œuvre des projets pour aider à réduire l'utilisation des SACO et offrent un forum pour débattre des politiques connexes. De plus, le Fonds multilatéral procure des ressources aux nations en voie de développement pour promouvoir la transition vers des technologies non dommageables pour l'ozone. Le Protocole a été signé le 16 septembre 1987 après avoir été négocié au départ par 24 pays. Le Protocole est modifié de temps en temps. Jusqu'ici, plus de 175 pays l'ont signé.

* PACO : potentiel d'appauvrissement de la couche d'ozone. Mesure de la capacité d'appauvrissement de la couche d'ozone par un composé donné; il est mesuré par rapport au CFC-11 à qui on a attribué arbitrairement un PACO de 1.

** PRG : potentiel de réchauffement global. Mesure relative de l'effet de réchauffement que peut exercer l'émission d'un gaz sur la surface de la troposphère. Il est mesuré relativement au CO₂.

Hydrochlorofluorocarbures (HCFC)

Composés chimiques dont la molécule contient un, deux ou trois atomes de carbone et au moins un atome de chacun des éléments suivants : hydrogène, chlore et fluor. Les HCFC ont un PACO inférieur à celui des CFC. L'hydrogène les rend moins stables et, par conséquent, moins dommageables pour la couche d'ozone que les CFC. Ils sont considérés comme acceptables pour remplacer les CFC pendant une période de transition. On mettra graduellement fin d'ici 2020 à la production et à l'importation de la plupart des HCFC, et d'ici 2030 à celles du HCFC-123.

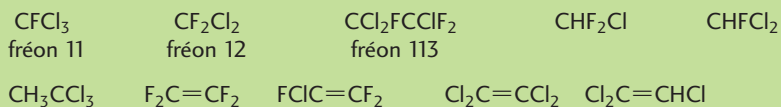
Hydrofluorocarbures (HFC)

Composés chimiques qui ne contiennent que du fluor, du carbone et de l'hydrogène; ils ne renferment pas de chlore ni de brome. Ils n'altèrent pas la couche d'ozone et, bien que leur potentiel de réchauffement du globe ne soit pas négligeable, ils peuvent remplacer efficacement les CFC. Pour plus de renseignements sur les HFC, voir le tableau des HFC et le site « Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory » du NOAA.

Pour plus d'information, visiter le site suivant: <http://www.ec.gc.ca/ozone>

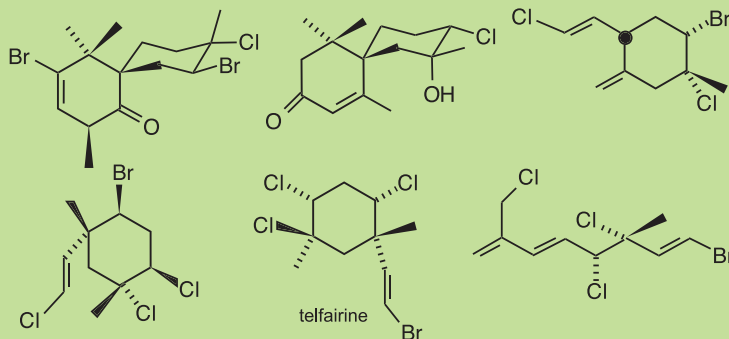
Les fréons d'origine naturelle

Les volcans produisent jusqu'à 3 millions de tonnes par an de HCl et jusqu'à 11 millions de tonnes par an de HF. On suppose que ces deux réactifs réagissent avec des composés organiques pour produire ces CFC. Voici quelques exemples de CFC détectés dans les gaz des volcans Santiaguïto (Guatemala) et Kamchatka (Sibérie).



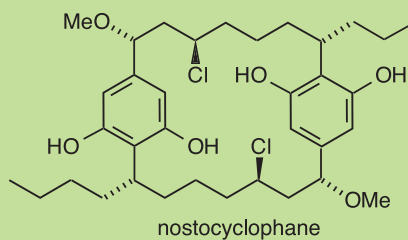
Organohalogénés d'origine naturelle

On a isolé et identifié des centaines de terpènes chlorés et bromés comme ceux tirés des algues rouges *Laurencia* et *Plocamium*.

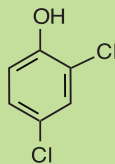


On en a isolé également de plusieurs coraux mous.

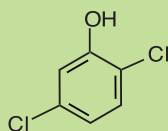
Les algues bleu-vert *Nostoc* sont une menace pour la santé humaine lorsqu'elle infestent les sources d'eau potable. Par exemple, *Nostoc Linckia* produit, entre autres, des paracyclophanes dont le nostocyclophane est un exemple.



Les chlorophénols, utilisés industriellement à grande échelle, sont des polluants dangereux issus de l'activité humaine. Ô surprise! L'homme n'est pas le seul à en produire. Par exemple, le champignon de sol *Penicillium sp.* produit le 2,4-dichlorophénol.



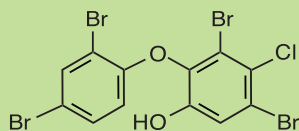
Certaines sauterelles secrètent le 2,5-dichlorophénol, substance servant à éloigner les fourmis.



Organohalogénés d'origine naturelle (suite)

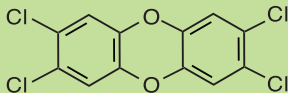
Les études ayant conduit à ces découvertes ont été bien contrôlées et on a éliminé la possibilité que ces composés soient des artefacts. La vancomycine, une substance naturelle, est le seul antibiotique capable de tuer le *staphylococcus*, la cause la plus commune des infections de la peau, des plaies et du sang chez les patients hospitalisés.

Une éponge marine produit un éther bromochlorodiphényle pré-dioxine.



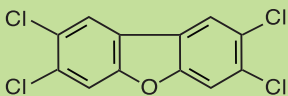
éther bromochlorodiphényle

La dioxine 2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-*p*-dioxine a déjà été considérée comme le composé d'origine humaine le plus toxique jamais fabriqué: cent mille fois plus que le cyanure de sodium.



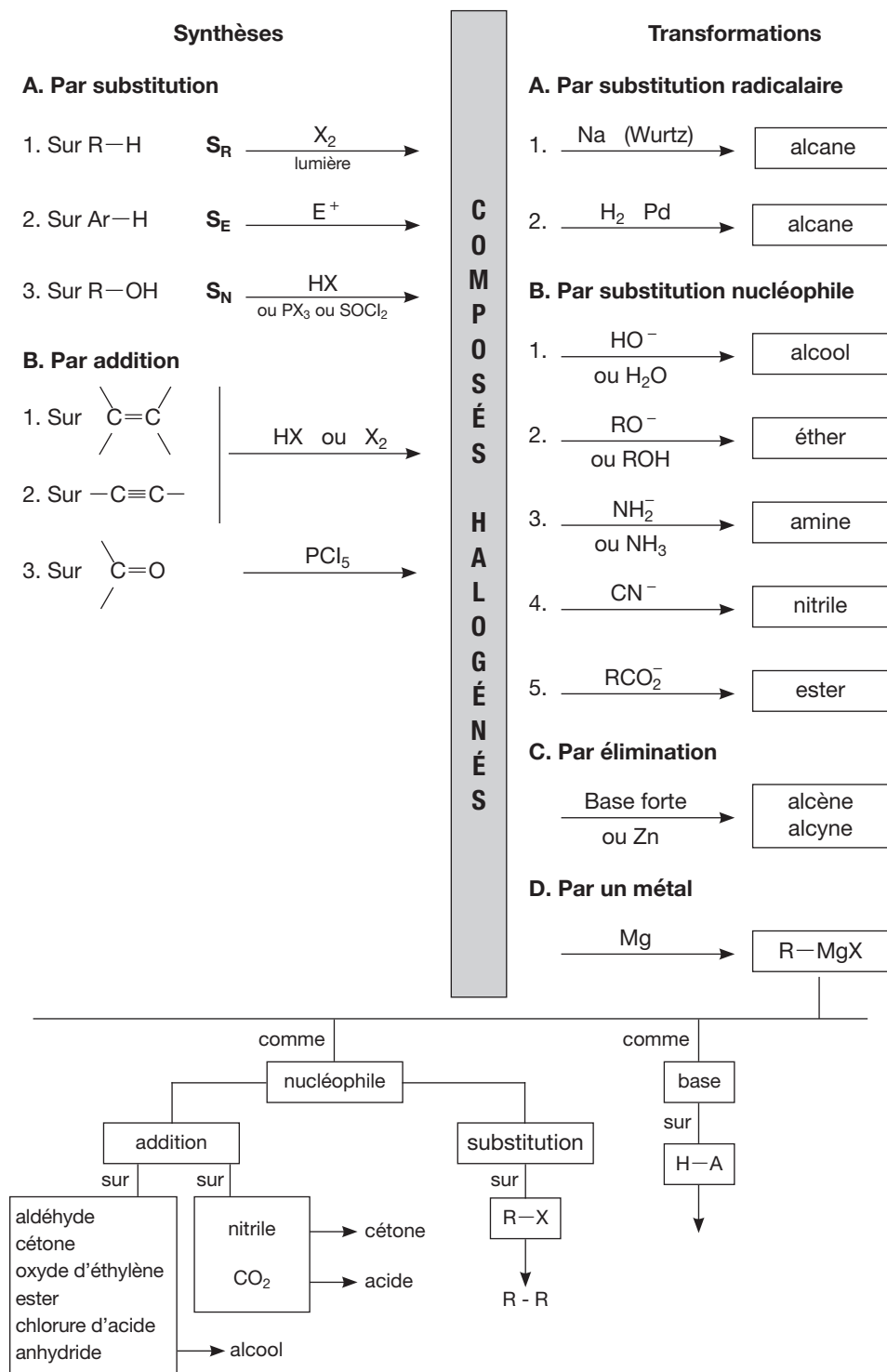
2,3,6,7-tétrachlorodibenzo-*p*-dioxine

Or on retrouve des substances du même ordre d'extrême toxicité produites par des animaux: des dioxines polychlorées et des composés apparentés comme les dibenzofuranes polychlorés.



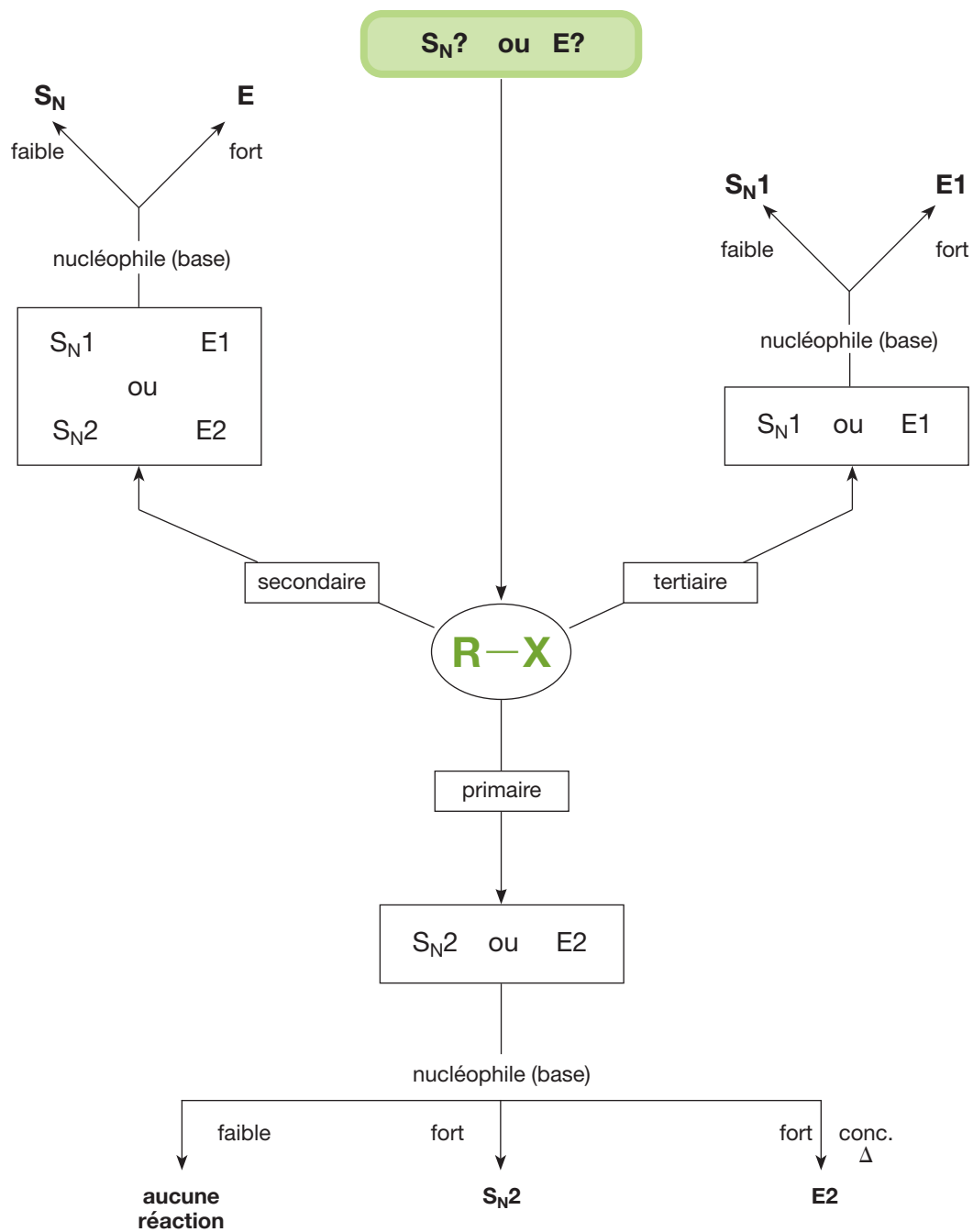
un dibenzofurane polychloré

Tableau 7.9 Synthèses et transformations des composés halogénés.



COMPOSÉS HALOGÉNÉS

Tableau 7.10 Des choix déchirants pour un halogénure



EXERCICES 7

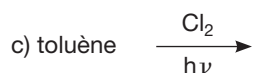
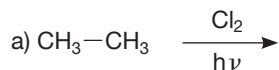
7.1 Généralités

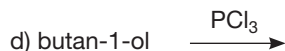
1. Pourquoi les halogènes sont-ils liés par covalence au carbone dans les composés organiques?
2. Retrouve-t-on des composés halogénés organiques dans les plantes et les animaux?
3. Peut-on dire que tous les composés halogénés organiques ont été inventés de toutes pièces par l'homme?
4. Parmi les composés du tableau 7.3, quels sont ceux qui ont déjà commencé à détruire la couche d'ozone qui nous protège des dangereux rayons ultraviolets en provenance du soleil?
5. Classer les composés suivants selon qu'ils sont halogénures 1°, 2° ou 3° :
a) 2-bromopropane b) 2-chloro-2-méthylpropane c) 1-iodopentane.

Synthèse des composés halogénés

7.2 Par réaction de substitution

1. Nommer les deux principaux types de substrats qui, par une réaction de substitution, peuvent servir à la préparation de dérivés halogénés.
2. Pourquoi dit-on qu'une réaction de substitution radicalaire effectuée sur un hydrocarbure est peu intéressante (ou peu rentable) pour la production de dérivés halogénés?
3. Pourquoi la substitution radicalaire sur un hydrocarbure aromatique ramifié est-elle plus intéressante?
4. La fonction OH portée par un alcool est-elle facile à détacher de la chaîne carbonée qui la porte? Pourquoi en est-il ainsi?
5. Quel est le rôle de la protonation lors d'une réaction entre, par exemple, un alcool et HCl?
6. Compléter les réactions suivantes et préciser s'il s'agit d'une réaction homolytique ou hétérolytique :





7.3 Par réaction d'addition

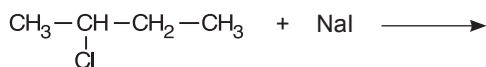
1. Quelles fonctions peut-on choisir comme point de départ pour la préparation de dérivés halogénés par réaction d'addition?
2. Écrire l'équation de chacune des réactions suivantes :
 - a) $\text{CH}_3\text{—CH=CH—CH}_3 + \text{HCl}$
 - b) cyclopentène + I_2
 - c) propyne + HBr
 - d) but-2-yne + Br_2
 - e) benzaldéhyde + PCl_5
3. Proposer une méthode de préparation du 2,3-dibromohexane à partir d'un alcyne à six carbones.
4. Proposer une façon de transformer la cyclohexanone en 1,1-dichlorocyclohexane.

Réactivité des composés halogénés

7.4 La substitution

1. Pourquoi affirme-t-on, en général, que les dérivés halogénés réagissent bien en présence d'un nucléophile dans des réactions de substitution et d'élimination?
2. Donner le nom et la formule de cinq nucléophiles oxygénés pouvant être utilisés pour une substitution nucléophile sur le 2-bromopropane. Faire un schéma résumant ces cinq situations et indiquer le produit obtenu dans chaque cas.
3. Donner le nom et la formule de deux nucléophiles azotés pouvant être utilisés pour une substitution nucléophile sur le 2-bromo-2-méthylpropane. Faire un schéma résumant ces deux situations et indiquer le produit obtenu dans chaque cas.
4. Quels sont les deux facteurs à considérer lors d'une réaction de substitution nucléophile sur un dérivé halogéné?
5. Dresser un tableau des conditions à respecter pour obtenir un bon rendement lors d'une substitution nucléophile selon le type (1° , 2° ou 3°) de dérivé halogéné.
6. Lors d'une réaction de substitution nucléophile sur un dérivé halogéné dont le groupement amovible est fixé sur un carbone asymétrique, en quoi la situation est-elle différente de celle où il n'y a pas ce carbone asymétrique?
7. Dans quel type de mécanisme, $\text{S}_\text{N}1$ ou $\text{S}_\text{N}2$, obtient-on un mélange racémique? Une inversion de configuration?
8. Dessiner le carbocation plan issu d'une $\text{S}_\text{N}1$ sur le 2-cyclohexyl-2-bromobutane et y illustrer l'attaque d'un ion cyanure.

9. a) Représenter l'approche du nucléophile CN^- dans une $\text{S}_{\text{N}}2$ sur le 3-chloro-2-méthylpentane.
 b) Si l'halogénure de départ a un pouvoir rotatoire de $+15^\circ$, que peut-on prévoir pour le nitrile formé?
10. Décrire le mécanisme le plus probable de la réaction suivante si on constate qu'elle se déroule deux fois plus rapidement lorsque la concentration de NaI est doublée.

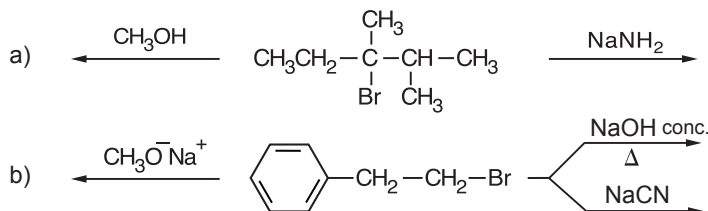


7.5 L'élimination

- Quels sont les deux mécanismes d'élimination possibles lors d'une réaction d'élimination sur un dérivé halogéné?
- Laquelle de l'élimination ou de la substitution est favorisée par l'utilisation d'un nucléophile fort (base forte)?
- Indiquer le produit obtenu par l'action du KOH sur le 2,3-dibromobutane.
- Commenter le résultat des deux réactions suivantes :
 - méso* -2,3-dichlorobutane + $\text{Zn} \longrightarrow$
 - thréo* -2,3-dichlorobutane + $\text{Zn} \longrightarrow$

7.6 La compétition substitution / élimination

- Pourquoi y a-t-il compétition entre ces deux réactions?
- Comment peut-on favoriser une $\text{S}_{\text{N}}1$?
- Comment peut-on favoriser une élimination?
- Si le 2-bromo-2-méthylpentane est mis en présence des réactifs suivants, laquelle de la substitution ou de l'élimination sera favorisée? Justifier la réponse.
 - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$
 - H_2O
 - NH_2^-
 - CN^-
- Compléter les réactions suivantes en indiquant tous les produits possibles et en précisant lequel sera le plus abondant.



7.7 Réactivité avec un métal

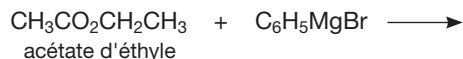
- Donner un exemple de composé organométallique à base de
 - lithium
 - magnésium, tous deux obtenus à partir du bromoéthane.
- Écrire la formule des organomagnésiens obtenus à partir de chacun des dérivés halogénés suivants :
 - 1-bromopropane
 - bromocyclopentane
 - 2-bromopropane.

3. Le bromométhane peut réagir avec le lithium ou le magnésium pour produire un organométallique,
 - a) donner la formule et le nom des deux composés formés;
 - b) pourquoi l'organolithien ne contient-il pas d'atome de brome?
4. Quelles sont les conditions expérimentales requises lors de la préparation du bromure d'éthylmagnésium?

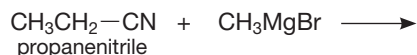
Réactivité des organomagnésiens

7.8 Le réactif de Grignard comme nucléophile

1. Quels sont les substrats qui conduisent à un alcool par réaction avec un organomagnésien?
2. Quel substrat conduit à une cétone? À un acide?
3. Décrire le mécanisme lors de la réaction entre :
 - a) le bromure de propylmagnésium et l'acétone
 - b) le bromure d'éthylmagnésium et le dioxyde de carbone
 - c) le bromure de méthylmagnésium et l'oxyde d'éthylène.
4. Décrire le mécanisme de la réaction entre l'acétate d'éthyle et le bromure de phénylmagnésium :



5. Décrire le mécanisme réactionnel montrant l'action du bromure de méthylmagnésium sur le propanenitrile :



7.9 Le réactif de Grignard comme base

1. Donner deux types généraux de substrats qui permettent la substitution nucléophile au moyen d'un réactif de Grignard.
2. Donner sept exemples de substrats du type HA.
3. Pourquoi l'atome d'hydrogène constitue-t-il le point d'attaque idéal pour un réactif de Grignard?
4. Comment s'y prendrait-on pour ajouter un groupe méthyle au bromoéthane?
5. Effectuer les réactions suivantes (sans faire l'hydrolyse finale) :
 - a) méthanol + bromure d'éthylmagnésium
 - b) acide acétique + bromure de méthylmagnésium
 - c) ammoniac + bromure de phénylmagnésium
 - d) bromure de propylmagnésium + eau.

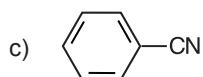
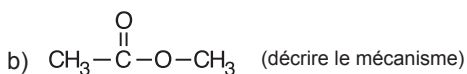
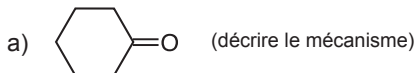
6. Au cours de la synthèse complexe d'un nouveau composé organique, on isole l'intermédiaire 1-bromo-3-isopropyl-4-méthylcyclopentane dont on veut absolument enlever l'atome de brome. Comment devrait-on s'y prendre?

Exercices complémentaires

1. Compléter les réactions suivantes et décrire le mécanisme pour les réactions précédées de (*) :

- * a) 1-bromobutane + KOH dilué
- b) 1-bromométhylcyclohexane + $\text{CH}_3\text{O}^- \text{Na}^+$
- * c) 1-bromométhylcyclohexane + CH_3OH
- * d) butan-2-ol + HBr
- e) 2-bromo-2-méthylpropane + éthanol
- f) éthylbenzène + chlore + lumière
- * g) toluène + Cl_2 + FeCl_3
- h) éthanol + PCl_3
- * i) 1-bromo-1-phényléthane + NaCN
- * j) 2-bromo-2-phénylbutane + NH_3 (représenter la stéréoisométrie de cette réaction par des structures en perspective).

2. Que donnerait le bromure de phénylmagnésium avec les substances suivantes : (indiquer le produit final après hydrolyse)

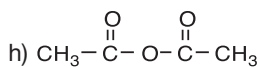


d) phénol

e) bromoéthane (décrire le mécanisme)

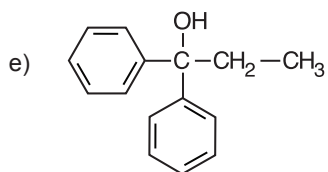
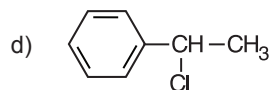
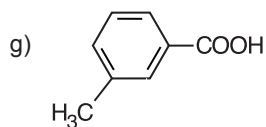
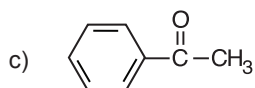
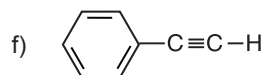
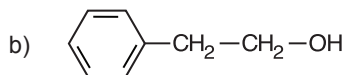
f) acide acétique (décrire le mécanisme)

g) benzaldéhyde (décrire le mécanisme)

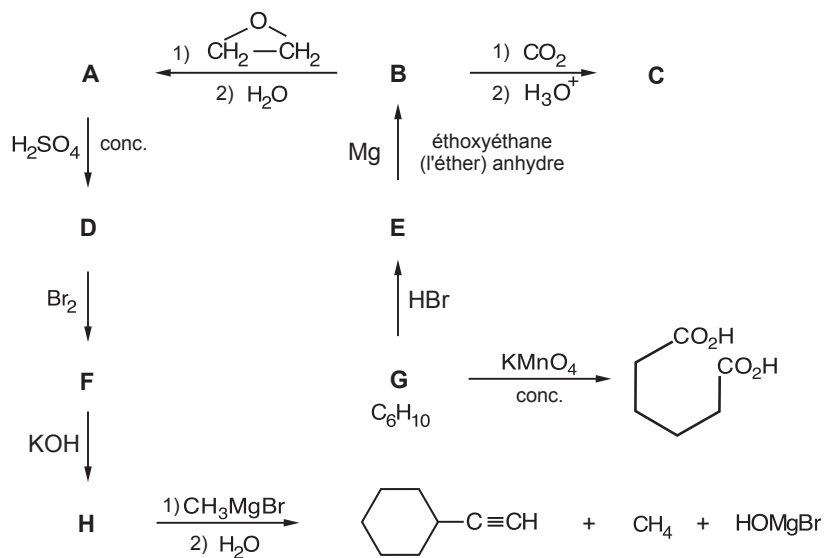


3. À partir du benzène, décrire les étapes pour obtenir les substances suivantes :

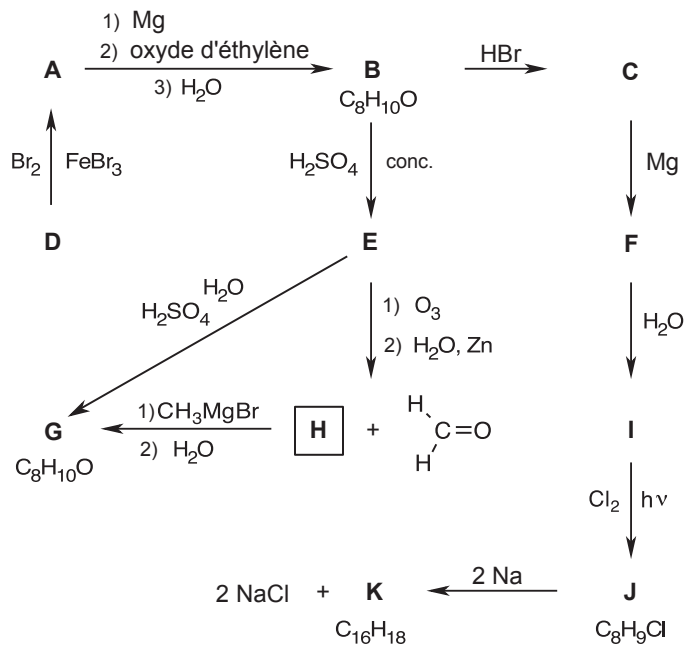
a) Acide benzoïque



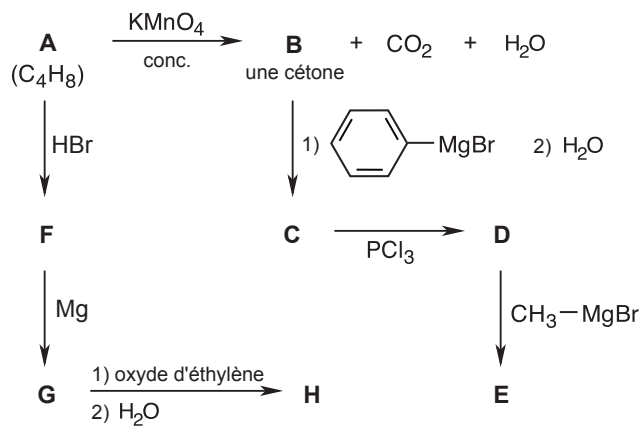
4. Identifier les inconnues du système suivant :



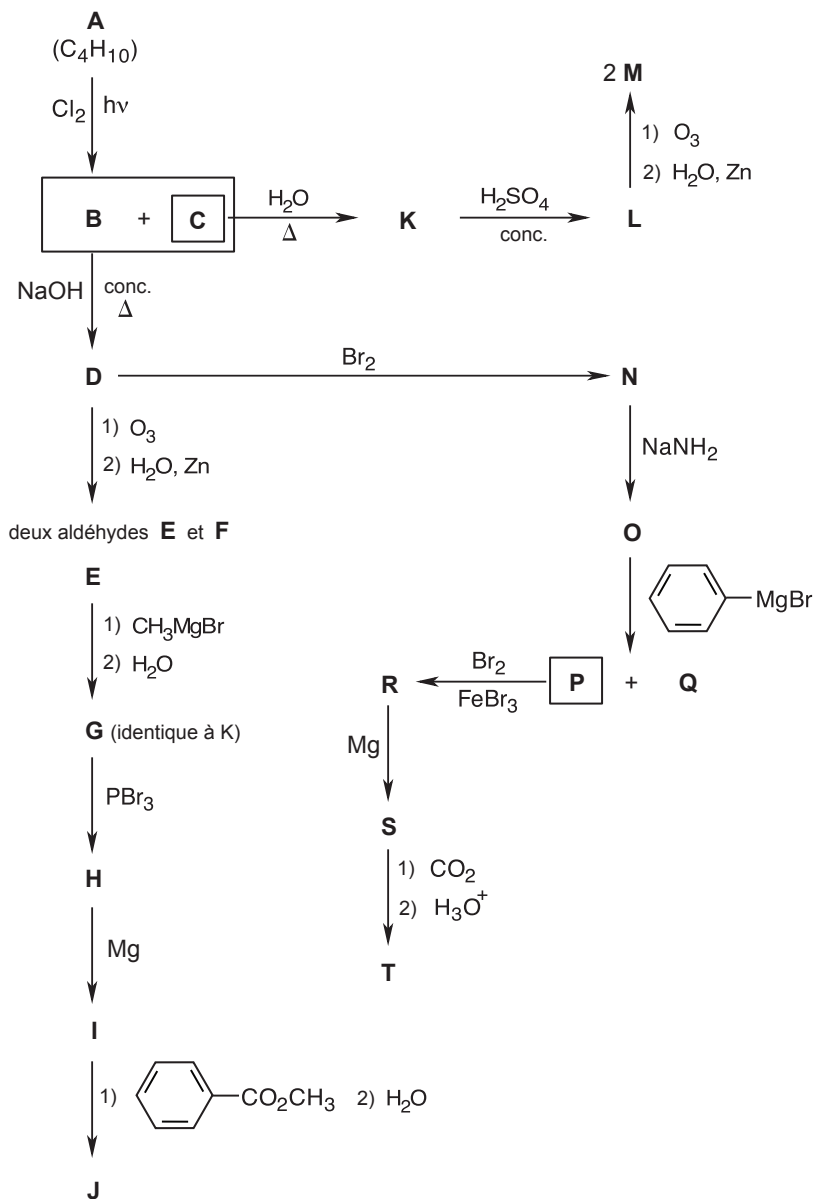
5. Identifier les inconnues du système suivant :



6. Identifier les inconnues du système suivant :



7. Identifier les inconnues du système suivant :



LES COMPOSÉS OXYGÉNÉS SATURÉS

ALCOOLS ET ÉTHERS

PRÉAMBULE

La manière dont les fonctions alcool (—OH) et éther (C—O—C) se font et se défont dans le vivant chez les glucides, par exemple, exige une attention particulière (chapitre 12). Mais avant d'aborder ces fonctions présentes, simultanément ou non, sur les molécules d'intérêt biologique, il est tout à fait pertinent de les étudier sur des molécules plus simples qui, elles aussi, font partie de notre quotidien, tel le méthanol, l'éthanol, le phénol, le glycérol et de nombreux autres.

SOMMAIRE

- 8.1 Généralités
- **Synthèse des alcools et des éthers**
 - 8.2 Par réaction de substitution nucléophile
 - 8.3 Par réaction d'addition
 - 8.3.1 Sur un alcène
 - 8.3.2 Sur un composé carbonylé
 - 8.4 Synthèse des phénols
 - 8.5 Synthèse d'autres composés oxygénés importants
- **Réactivité des alcools et des éthers**
 - 8.6 Rupture de la liaison O—H
 - 8.7 Rupture de la liaison C—O
 - 8.7.1 Sur un alcool
 - 8.7.2 Sur un éther
 - 8.8 Réactions d'oxydation des alcools
- **Exercices**

MOTS / CONCEPTS CLÉS

- alcool, éther
- hydrolyse
- hydroboration
- phénol
- fusion alcaline
- oxydation, réduction
- déshydratation
- déshydrogénation

COMPÉTENCES

- Déterminer la synthèse et la réactivité des alcools et des éthers.
- Déterminer la synthèse des phénols.
- Concevoir théoriquement des méthodes de synthèse de composés organiques simples à partir des alcools et des éthers.

HABILETÉS

Vous devez être capable de :

- commenter les propriétés physiques des alcools et des éthers;
- nommer les alcools et les éthers de plusieurs manières;
- décrire les méthodes de synthèse des alcools et des éthers;
- donner une méthode industrielle de préparation du méthanol, de l'éthanol et de l'éthoxyéthane;
- commenter l'acidité du phénol;
- décrire au moins deux synthèses du phénol;
- décrire les modes de rupture des alcools et des éthers;
- écrire les produits d'oxydation des alcools;
- relier, par des réactions chimiques, les alcools et les éthers aux autres fonctions déjà étudiées;
- définir et expliquer les mots / concepts clés.

8.1 - Généralités

Qu'entend-on par composés organiques oxygénés saturés? Essentiellement, ce sont des composés où l'on rencontre des liaisons simples C—O. Ils sont regroupés en deux catégories :

- les alcools R—O—H
- les éthers R—O—R

Noter la similitude avec la molécule d'eau, H—O—H.

• Les alcools

La structure des **alcools** est en effet très proche de celle de l'eau. Il est donc normal que leurs propriétés physiques soient semblables (polarité, solubilité, liaisons intermoléculaires, etc.) surtout pour les alcools linéaires de 6 carbones ou moins. Plusieurs alcools sont bien connus et très utiles dans la vie de tous les jours. Le tableau 8.1 en donne quelques exemples :

Zghrkqf ">4"Quelques alcools fréquemment utilisés.

Formule	Nom	Éb (°C)	Usage
CH ₃ OH	méthanol	65,1	liquide pour lave-glace (mélange eau-méthanol)
CH ₃ CH ₂ OH	éthanol	78,5	alcool contenu dans les boissons alcoolisées
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	propan-2-ol (alcool isopropylique)	82,4	alcool à friction
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	éthane-1,2-diol (éthylèneglycol)	198	antigel (dans les radiateurs d'automobiles)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	propane-1,2,3-triol (glycérol)	290d	alimentation, médicaments et radiateurs d'automobiles

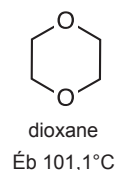
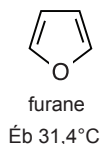
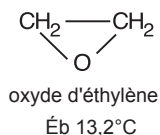
• Les éthers

Les **éthers** sont plus volatils et moins solubles dans l'eau que les alcools. Le plus commun est l'éther diéthylique, mieux connu sous la simple appellation *éther* dont en voici quelques caractéristiques :

- Formule : CH₃—CH₂—O—CH₂—CH₃
- Noms : éthoxyéthane, oxyde de diéthyle, éther, éther diéthylique, éther sulfurique,
- Température d'ébullition : 34,5°C
- Masse volumique : 0,7138 g / mL
- Solubilité dans l'eau : 7,5 g / 100 mL

• Utilité: anciennement, l'éthoxyéthane servait dans le domaine médical comme anesthésique; aujourd'hui, il sert surtout comme solvant dans divers domaines.

Il existe aussi des éthers cycliques appelés oxiranes, en voici quelques exemples :

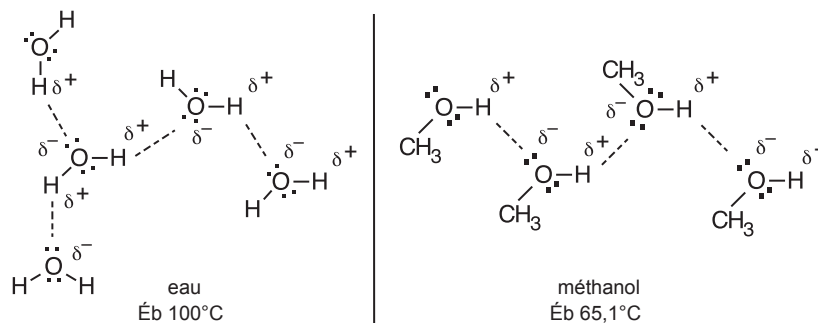


Il est intéressant de comparer les températures d'ébullition des alcools et des éthers avec celles d'autres types de molécules portant des fonctions différentes (tableau 8.2).

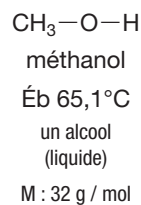
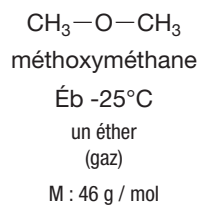
Zghrkqf "54"État physique comparé de quelques substances.

Nom	Éb (°C)	État physique à 25°C
méthane	-164	gaz
méthanol	65,1	liquide
éthane	-88,6	gaz
éthanol	78,5	liquide
méthoxyméthane	-25	gaz
éthoxyéthane	34,5	liquide
eau	100	liquide

Les petits alcools et l'eau ont des températures d'ébullition élevées (65,1°C, 78,5°C, 100°C) malgré leur faible masse molaire. La principale explication est que ces molécules offrent toutes la possibilité de former des **ponts hydrogène** entre elles, l'eau plus efficacement que les autres.



Quant aux éthers, ils ne forment pas de ponts hydrogène entre eux. Leur température d'ébullition s'en trouve abaissée. Comparons sous cet aspect le méthoxyméthane et le méthanol.



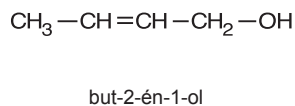
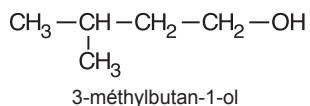
La solubilité des alcools et des éthers dans l'eau est aussi très influencée par la présence de ponts hydrogène (meilleure solvatation) et par la structure moléculaire. Le tableau 8.3 illustre ces notions.

Zghrkqf "54" Comparaison de la solubilité dans l'eau de quelques substances.

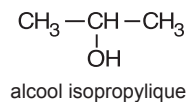
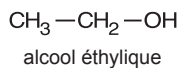
Substance	Solubilité dans l'eau (g/100 mL d'eau)
méthanol	en toutes proportions
éthanol	en toutes proportions
propan-1-ol	en toutes proportions
butan-1-ol	7,4
pentan-1-ol	2,7
hexan-1-ol	0,6
éthoxyéthane	7,5

Les données du tableau 8.3 confirment que les petits alcools sont très solubles dans l'eau alors que leurs homologues supérieurs le sont beaucoup moins. Quant à l'éthoxyéthane, sa solubilité dans l'eau s'explique, en partie, parce qu'il forme un bon nombre de ponts hydrogène avec l'eau et que sa masse moléculaire est petite.

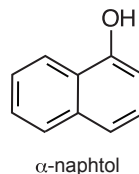
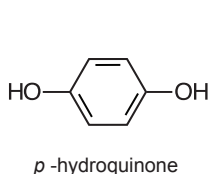
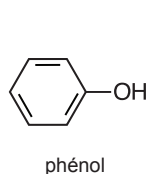
La **nomenclature** de l'UICPA s'applique évidemment aux alcools et aux éthers (section 2.12). Pour les alcools, la terminaison **ol** s'ajoute au nom de base avec priorité sur alcyne, alcène et amine. Voici deux exemples où ces règles sont appliquées :



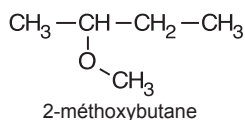
Toutefois, pour des structures relativement simples, le nom de l'alcool peut prendre la forme d'alcool **alkylique**. Par exemple, l'éthanol et le propan-2-ol deviennent :



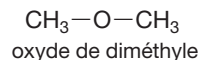
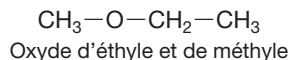
Il y a aussi des composés aromatiques hydroxylés qui ont un nom d'usage courant, en voici trois cas :



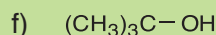
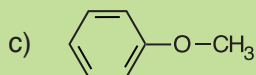
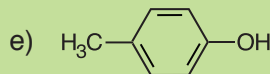
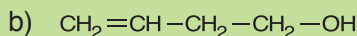
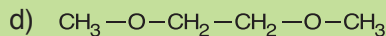
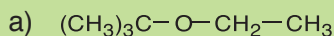
Dans le cas d'un **éther**, l'UICPA l'identifie par **oxy** comme préfixe au nom de base, par exemple :



Lorsque des groupes simples entourent l'oxygène, les éthers peuvent être nommés à la manière des **oxydes** :



Nommer les composés suivants (de deux façons différentes, si possible).



Synthèse des alcools et des éthers

8.2 - Par réaction de substitution nucléophile

Les alcools et les éthers peuvent être obtenus par des réactions de substitution nucléophile sur des halogénures d'alkyle. Cette réaction est commentée à la section 7.4 des composés halogénés. Le tableau 8.4 résume la situation.

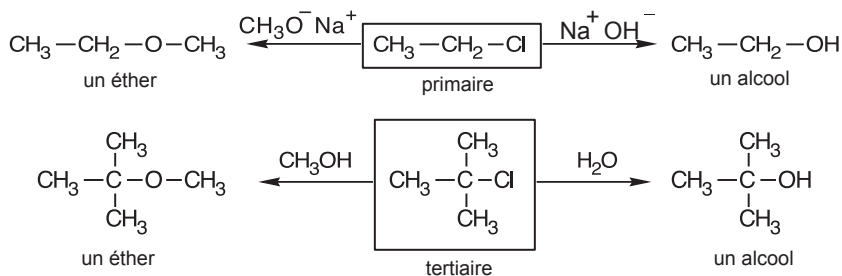
Zghrkqf "4 "Substitution nucléophile sur R—X.

R—X de préférence...	$\text{R—X} \xrightarrow{\text{Nu}} \text{R—Nu}$ Nu	Produit formé
primaire	HO^- (fort)	alcool
tertiaire	H_2O (faible)	alcool
primaire	RO^- (fort)	éther*
tertiaire	ROH (faible)	éther

Donc, pour favoriser la substitution nucléophile, il faut utiliser un halogénure primaire avec un nucléophile fort ou un halogénure tertiaire avec un nucléophile faible.

Toutes ces réactions se déroulent par un mécanisme $\text{S}_{\text{N}}1$ ou $\text{S}_{\text{N}}2$ selon le cas; mais attention à la compétition avec $\text{E}1$ et $\text{E}2$! Les exemples suivants favorisent la substitution.

* Cette réaction d'un halogénure avec un alcoolate est appelée **synthèse de Williamson**. Les alcoolates sont obtenus par la réaction du sodium métallique sur l'alcool (section 8.6, p. 307).



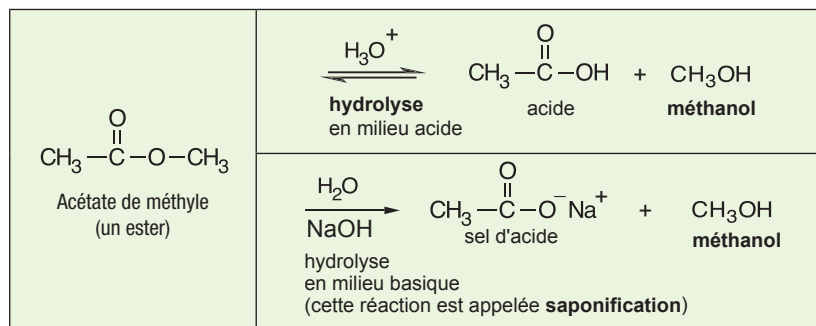
1. 'Dans les exemples précédents, décrire le mécanisme le plus probable pour:

- la réaction avec: $\text{CH}_3\text{O}^- \text{Na}^+$
- la réaction avec: CH_3OH

2. En n'utilisant que l'éthanol et le 1-méthylcyclohexan-1-ol comme substances organiques, suggérer deux méthodes pour obtenir le 1-éthoxyméthylcyclohexane.

2

La réaction de substitution nucléophile s'applique aussi aux esters* (hydrolyse, saponification) qui peuvent être transformés en alcools (entre autres) par hydrolyse. Cette réaction peut se dérouler en milieu acide ou basique et il y a toujours la formation d'un alcool. Lorsque la réaction a lieu en milieu acide, elle s'appelle **hydrolyse**; lorsqu'elle a lieu en milieu **basique**, elle se nomme **saponification**.



Remarquer, qu'en plus de l'alcool, il y a formation d'un acide ou de son sel, selon que le milieu est acide ou basique.

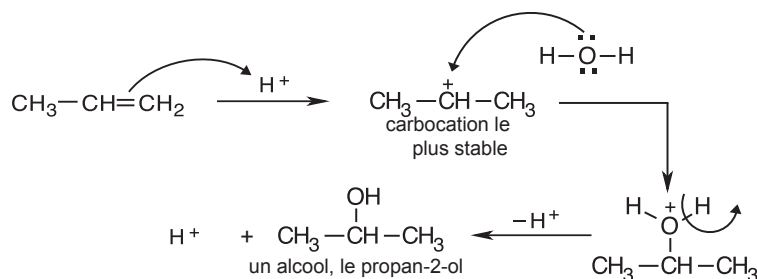
8.3 - Par réaction d'addition

Les alcools se préparent par l'addition d'eau sur un alcène ou par l'addition d'une grande variété de nucléophiles (réactifs de Grignard ou ions hydrure) sur des composés carbonylés.

8.3.1 Sur un alcène

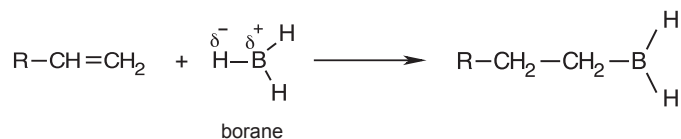
a) L'**hydrolyse** des alcènes en milieu acide est détaillée, dans le cas des hydrocarbures, à la section 5.10. Cette réaction d'addition passe par un carbocation et suit la règle de Markovnikov, comme le montre l'exemple suivant :

* Cette réaction est précisée à la section 11.4



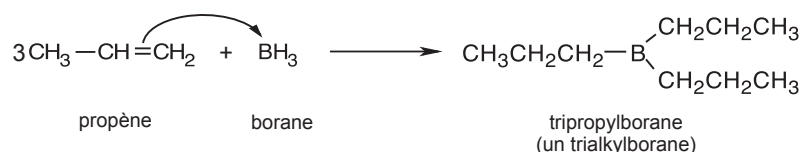
Rappelons aussi que l'oxydation douce d'un alcène, par le permanganate dilué, produit l'**addition de deux UN**, en formant un diol.

b) L'**hydroboration*** permet aussi d'obtenir un alcool par addition sur un alcène.

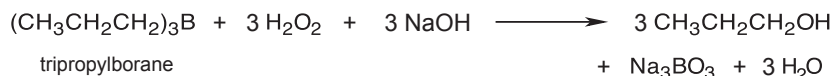


On constate, dans cet exemple, que le bore se fixe sur le carbone le moins substitué de la liaison double.

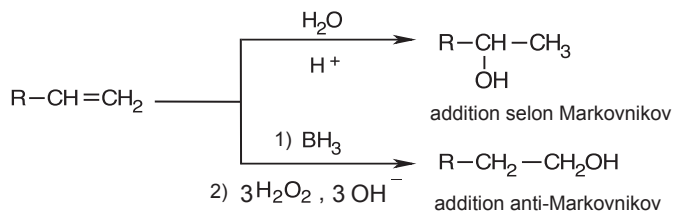
L'explication de ce comportement réside dans le fait que la liaison $\text{H}-\text{B}^{\delta-}$ est polarisée dans le sens $\text{H}^{\delta-}-\text{B}^{\delta+}$ où l'hydrogène n'a plus le caractère positif comme dans les additions Markovnikov. Ceci permet l'attaque des électrons π de l'alcène sur l'atome de bore. La formation du carbocation le plus stable favorise également la fixation du bore sur le carbone le moins substitué.



Habituellement, le trialkylborane formé est traité *in situ* par l'eau oxygénée (peroxyde d'hydrogène) en milieu basique pour conduire au produit final recherché, comme le montre la suite de la réaction :

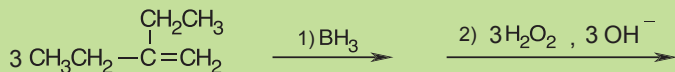


L'avantage de cette méthode est de permettre la synthèse d'alcools autrement inaccessibles par l'addition d'eau en milieu acide sur des alcènes.

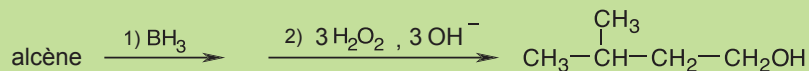


* Cette réaction avec le borane fut découverte par l'américain H.C. Brown, prix Nobel de chimie en 1979.

1. Quel est l'alcool accessible par la suite de réactions suivante :



2. Quel alcène donnera l'alcool suivant par la réaction d'hydroboration suivie d'une oxydation par le peroxyde d'hydrogène en milieu basique?

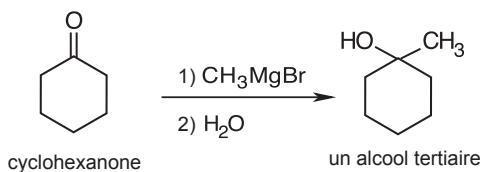


3

8.3.2 Sur un composé carbonylé

a) Au moyen d'un réactif de Grignard

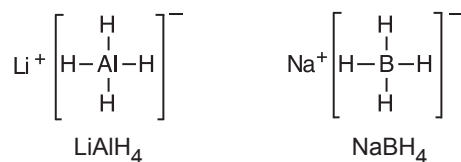
Cette méthode est abordée dans le cadre des composés halogénés à la section 7.8. Il s'agit là d'un excellent moyen d'obtenir des alcools secondaires ou tertiaires dont le nombre d'atomes de carbone est plus élevé que dans la substance carbonylée de départ. Par exemple :



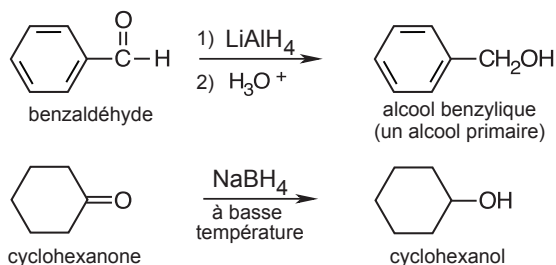
Avec les esters, les chlorures d'acide et les anhydrides, l'addition conduit exclusivement aux alcools tertiaires.

b) Au moyen d'un réducteur

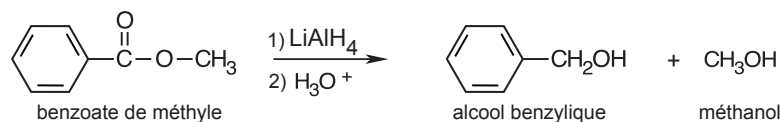
Les hydrures de métaux comme LiAlH_4 et NaBH_4 réduisent facilement les **aldéhydes** et les **cétones** pour donner respectivement des alcools primaires et secondaires.



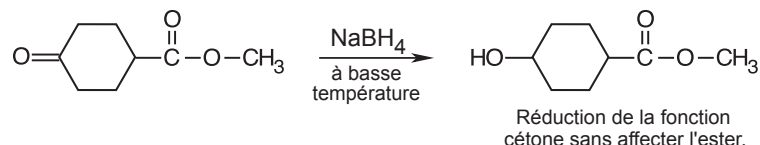
Ces réducteurs sont des sources **d'ions hydrures, H^-** . Ces derniers provoquent des réactions d'addition nucléophile qui se déroulent selon un mécanisme complexe. Les réactions se terminent toutes par une hydrolyse en milieu acide. La réduction du benzaldéhyde et celle de la cyclohexanone en sont des exemples.



Une telle réduction peut aussi se faire sur les **esters**, mais il faut utiliser LiAlH_4 pour obtenir les meilleurs résultats. Cette réduction conduit à deux alcools qu'il faut séparer. La séparation est plus facile lorsque les deux alcools formés sont très différents.



Avec le NaBH_4 , les esters résistent à la réduction. Il est donc possible de réduire **sélectivement** les carbonyles.



Les réductions par hydrogénation catalytique peuvent aussi être utilisées; mais le caractère neutre de ce réactif face aux liaisons polaires des composés carbonylés rend ces réductions moins efficaces.

4

Dans ce dernier exemple, quels produits aurait-on obtenus avec LiAlH_4 au lieu de NaBH_4 ?

Saviez-vous que

- les liquides pour lave-glace contiennent 47 à 58% de méthanol ce qui donne un point de congélation du mélange eau-méthanol d'environ -40°C . Ces liquides sont colorés en bleu pour l'aspect esthétique et aussi pour une question de sécurité. Confondre ces liquides avec l'eau serait mortel à cause du méthanol. C'est un poison qui rend aveugle et peut causer la mort.



Les arômes du vin*

Le vin est le résultat d'un processus très subtil de fermentation du raisin. Bien que l'éthanol soit le constituant le plus remarqué dans le vin (il en contient de 10 à 14 %), ce n'est pas cet alcool qui caractérise vraiment le type ou la qualité du vin.

Les divers arômes du vin proviennent d'une foule de substances organiques comme des esters, des aldéhydes, divers alcools, etc.

Chaque cépage (variété de vigne) possède un arôme particulier produit par un ensemble de substances. Ainsi, le géraniol est responsable de l'arôme du cépage du muscat, l'octanol et le 2-isobutyl-3-méthoxy-pyrazine pour le cabernet sauvignon. L'arôme du cépage, le caractère fruité provenant des raisins, est l'arôme **primaire**.

Les arômes **secondaires** sont associés aux produits de la fermentation et de l'élevage des vins en fûts.

Il existe des arômes dits **tertiaires** qui se concrétisent lors du vieillissement en bouteille, c'est le bouquet de maturation.

La chimie de l'arôme du vin est assez complexe à cause de la grande variété de substances mises en jeu et aussi des conditions environnementales difficiles à contrôler. (Température, temps de vieillissement, qualité des ingrédients, récipients, etc.).

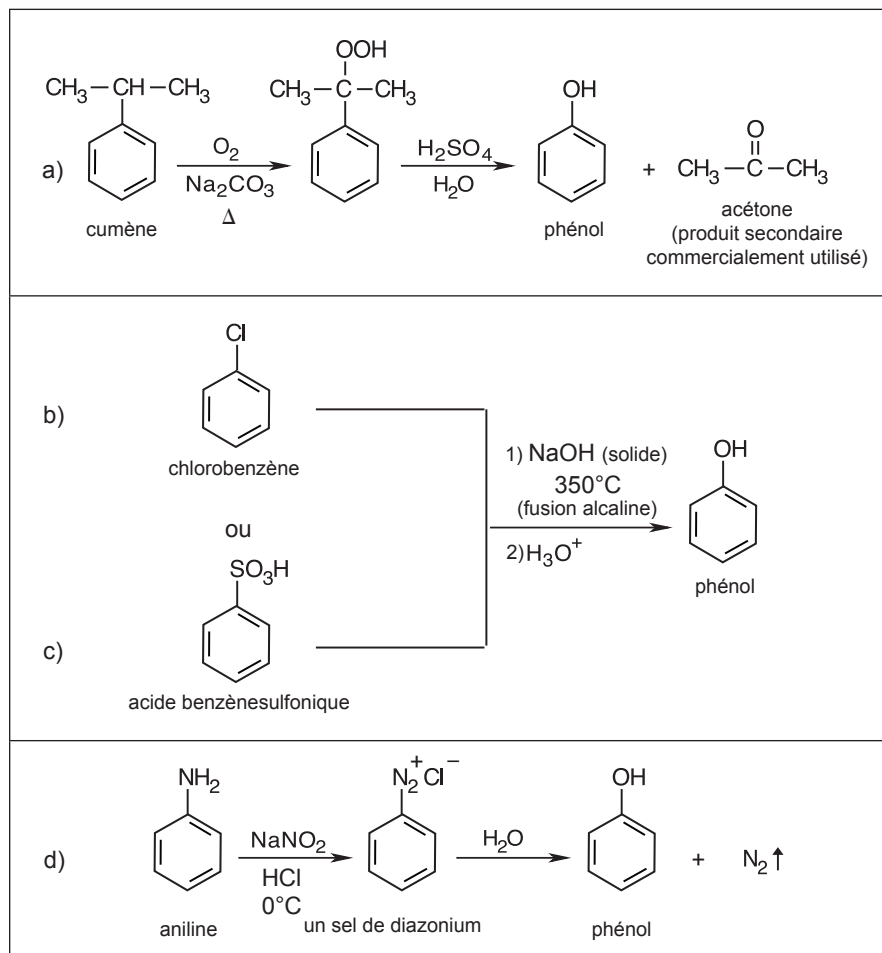
L'oenologie, c'est tout un art!

* Le chimiste, volume 4, numéro 4, (novembre 1989), publié par l'Ordre des Chimistes du Québec.

8.4 - Synthèse des phénols

Les phénols ne sont pas obtenus par les mêmes réactions que celles servant à produire les alcools. Par exemple, le phénol, en particulier, est préparé industriellement à partir du cumène (ou isopropylbenzène). En laboratoire, le chlorobenzène, l'aniline et l'acide benzènesulfonique sont les principaux précurseurs des phénols. Le tableau 8.5 présente certaines synthèses importantes du phénol.

Zghrkqf '4 Quelques exemples de synthèses du phénol.



Les réactions **b** et **c** du tableau 8.5 sont appelées **fusions alcalines** et sont réalisées dans des conditions expérimentales très agressives. Au contraire, le remplacement du NH₂ de l'aniline s'effectue à froid en passant par le sel de diazonium qui se décompose ensuite facilement en libérant de l'azote moléculaire.

Suggérer un procédé pour transformer le benzène en *p*-méthylphénol.



La fabrication de la bière

La bière provient de la fermentation de céréales. Il s'agit essentiellement de mélanger du grain, de l'eau et de la levure.

Bien qu'on utilise parfois du maïs ou du riz, l'orge est le grain le plus utilisé dans la fabrication de la bière. L'orge doit être malté, c'est-à-dire qu'il doit subir une germination contrôlée, pour ensuite être nettoyé, moulu, puis mélangé à de l'eau chaude. Après quelques opérations techniques, la pâte de malt est filtrée et le filtrat (appelé le moût) est porté à ébullition dans une cuve à brassage. Du houblon est alors ajouté et après le brassage une nouvelle filtration procure le liquide qui est soumis à la fermentation par l'addition de la levure. La fermentation se produit à 15 ou 20 °C pour les bières de type **Ale** et entre 9 et 15 °C pour celles de type **Lager**. Pour les lagers, le temps de fermentation est prolongé et les levures se déposent au fond du mélange.

La bière produite par l'une ou l'autre des méthodes contient autour de 5% d'éthanol.

À la bonne vôtre!

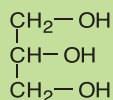
Des céréales dans les whiskies

Le maïs, le seigle et l'orge maltés produisent les whiskies par un procédé de fermentation suivi d'une distillation.

L'éthanol est obtenu ici par la fermentation des céréales et le mélange est porté à ébullition pour l'extraire. Le distillat obtenu contient une haute teneur en alcool (autour de 70 à 80%) et devra vieillir pendant plusieurs années (3 à 12 ans) en fûts de chêne pour acquérir sa coloration et son arôme particuliers. Après ces années, la qualité du produit est vérifiée, la solution diluée pour ramener la concentration d'éthanol autour de 40% et le produit final est embouteillé.



Un triol bien utile



Propane-1,2,3-triol
(glycérol)
(glycérine)
Éb 290°C (déc.)

Le glycérol, propane-1,2,3-triol ou glycérine est un liquide sirupeux incolore et légèrement sucré (0,6 fois le goût sucré du saccharose). Il est obtenu comme sous-produit de la synthèse des savons par saponification des huiles ou des graisses animales et végétales. Soluble dans l'eau, l'alcool et dans plusieurs autres solvants, le glycérol est utilisé dans plusieurs domaines industriels et dans la vie courante. Leffingwell et Lesser en ont dressé une liste de 1583 usages dans leur publication intitulée *Glycerin* (Brooklin, 1945). Le glycérol est utilisé dans le domaine de l'alimentation, du pharmaceutique, des plastiques, des encres, des colles et sert à la synthèse de la nitroglycérine (un constituant de la dynamite)

8.5 - Synthèse d'autres composés oxygénés importants

a) Le méthanol

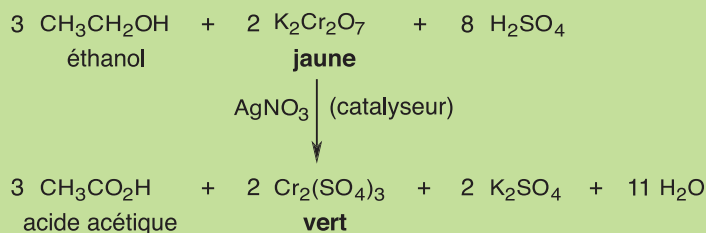
Le méthanol, aussi appelé alcool de bois, était autrefois préparé par la distillation sèche du bois. Ce procédé est remplacé aujourd'hui par l'hydrogénation catalytique du monoxyde de carbone dans des conditions très rigoureuses :



L'alcootest*

Au Québec, depuis 1969, l'alcootest Breathalyser® de Borkenstein sert pour la détermination de l'alcoolémie dans l'haleine.

Cet appareil, d'origine américaine, conçu et développé par le Dr. Robert F. Borkenstein de l'université de l'Indiana, tire parti du changement de coloration d'une solution de dichromate de potassium qui oxyde l'éthanol contenu dans l'haleine. La réaction d'oxydoréduction suivante est mise en jeu:



L'éthanol est oxydé en acide acétique et la solution jaune de l'ion dichromate, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, (Cr^{6+}) passe au vert par la formation de l'ion Cr^{3+} . L'acide sulfurique permet de capter et de retenir les vapeurs d'alcool contenues dans l'échantillon d'haleine (ponts hydrogène). Le nitrate d'argent, un catalyseur, accélère la réaction et permet l'oxydation complète de l'éthanol en 90 secondes.

La décoloration de la solution de dichromate est analysée par une cellule photoélectrique dont le signal aboutit à un galvanomètre et finalement actionne un pointeur qui se déplace sur une échelle graduée en unités d'alcoolémie (mg d'alcool par 100 mL de sang ou 1,00 dL).

Alors, attention! La chimie vous suit partout et souvenez-vous que :
« La modération a bien meilleur goût ».

Réactivité des alcools et des éthers

Un simple examen de la polarité des liaisons sur les alcools permet de localiser les deux points faibles des alcools : la liaison **U—N** et la liaison **I—U**.



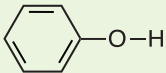
8.6 - Rupture de la liaison **U—Q**

Les alcools ont-ils un caractère acide?

Le tableau 8.6 peut nous aider à répondre à cette question.

* Source : **Le chimiste**, novembre 1989, publié par l'Ordre des Chimistes du Québec.

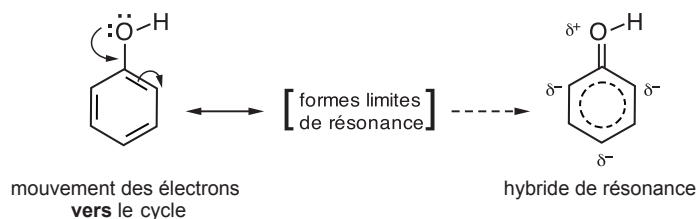
Zghrkqf ">4-"Acidité de certains alcools comparée à celle de l'eau.

Nom	Formule	pKa
eau	H—O—H	15,7
méthanol	CH ₃ —O—H	15,5
éthanol	CH ₃ —CH ₂ —O—H	15,9
2-méthylpropan-2-ol (un alcool tertiaire)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	18
phénol		10,0

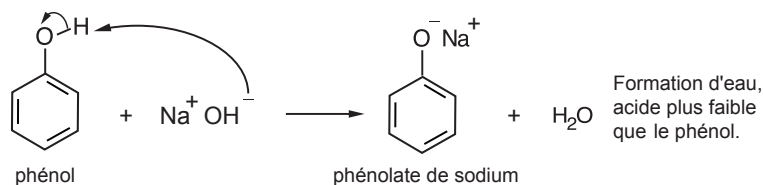
En raison de valeurs aussi élevées du pKa*, les alcools sont très peu acides**, sauf dans le cas du phénol. Les alcools restent donc inertes en présence d'une base forte comme l'hydroxyde de sodium.



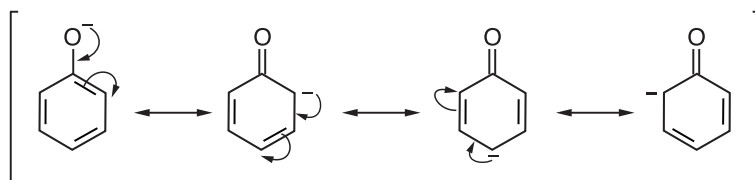
Cependant, avec le **phénol**, cette réaction est possible à cause de la plus grande disponibilité de l'hydrogène. Le cycle benzénique permet une délocalisation des électrons par résonance, ce qui affaiblit d'autant la liaison O—H.



Ainsi, à l'aide d'une base forte comme NaOH, le phénol se transforme en sel.



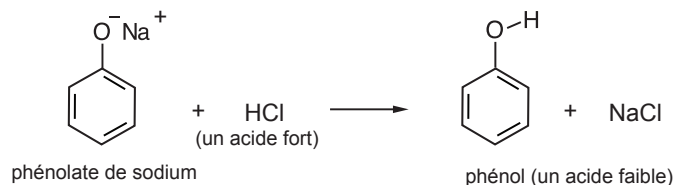
L'ion phénolate obtenu est stabilisé par résonance :



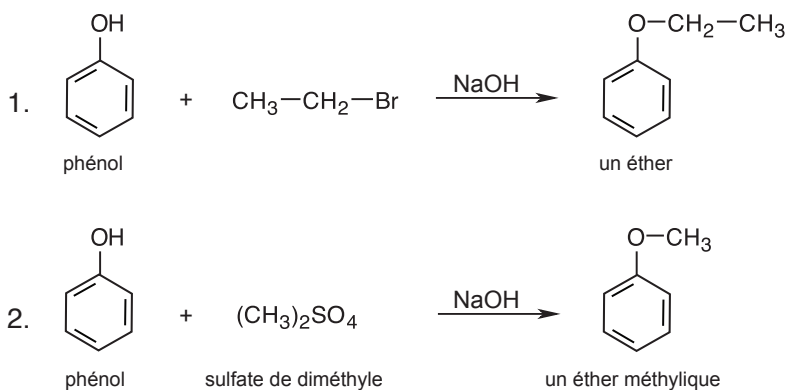
L'ion phénolate peut ensuite récupérer un proton, H⁺, par un ajout d'acide au milieu réactionnel et redonner le phénol original.

* pK_a = -log K_a. Plus la valeur de K_a est faible (acidité faible), plus la valeur de pK_a est élevée.

** Ne **jamais** écrire : CH₃OH → CH₃O⁻ + H⁺
Les alcools ne se dissocient pas!



L'ion phénolate est un bon nucléophile. Il peut facilement fournir des éthers par substitution nucléophile sur un halogénure. Avec le sulfate de diméthyle, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, les phénols, en milieu basique, forment des éthers méthyliques, souvent utilisées pour protéger les phénols au cours de réactions comprenant plusieurs étapes.



7

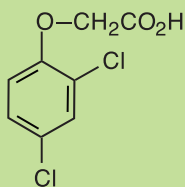
Décrire le mécanisme de la réaction 1, ci-dessus et nommer le produit formé.



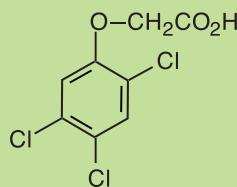
Des chlorophénols produisent des herbicides

Par l'éthérisation du 2,4-dichlorophénol ou de son analogue, le 2,4,5-trichlorophénol, par l'acide chloroacétique, le 2,4-D et le 2,4,5-T, deux tristement célèbres herbicides, se forment respectivement.

Le 2,4,5-T a été utilisé par millions de litres comme défoliant pendant la guerre du Vietnam. Le 2,4-D a été très utilisé comme herbicide commun sur nos pelouses. Ces substances sont très toxiques et le 2,4,5-T forme une dioxine pendant sa synthèse ou par chauffage à 500°-660°C. La toxicité de la dioxine formée est plus de 100 000 fois celle du cyanure de sodium.



acide 2,4-dichlorophénoxyacétique
(2,4-D)



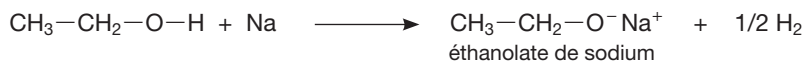
acide 2,4,5-trichlorophénoxyacétique
(2,4,5-T)

Comment peut-on alors parvenir à arracher un proton aux alcools non phénoliques de faible acidité? Cela peut se faire de trois façons :

- au moyen d'un réducteur puissant,
- au moyen d'un organométallique,
- au moyen d'un acide carboxylique (avec catalyseur acide).

• Au moyen d'un réducteur puissant

En général, les métaux alcalins peuvent rompre la liaison O—H et former des alcoolates. Par exemple,



Cette réduction par le sodium est très efficace sur le méthanol et les alcools primaires dont la chaîne carbonée n'est pas trop longue. Toutefois, sur les alcools secondaires et, surtout les alcools tertiaires, l'extraction de l'hydrogène devient très difficile. Dans ce cas, il est préférable d'utiliser un meilleur réducteur comme le potassium :



Ce sont les effets répulsifs des groupes alkyles qui nuisent à la rupture de la liaison O—H. Cette réaction est analogue à celle qui sert à enlever l'eau dans l'éthoxyéthane pour le rendre anhydre (l'éther anhydre est **essentiel** dans une réaction de Grignard) :



Les alcoolates tertiaires, bases très fortes, sont de faibles nucléophiles à cause de leur encombrement stérique.

• Au moyen d'un organométallique

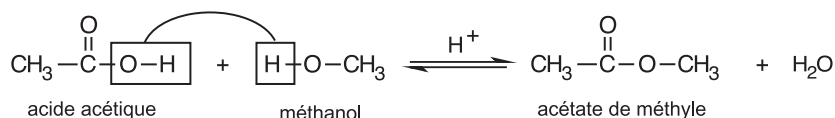
Le caractère fortement basique des réactifs de Grignard permet de déplacer l'hydrogène des alcools pour en former des sels et des hydrocarbures (section 7.9).



• Au moyen d'un acide carboxylique et d'un catalyseur

Cette réaction exige l'emploi de catalyseurs comme certains acides minéraux anhydres, H₂SO₄ ou H₃PO₄. Ces catalyseurs permettent la rupture de la liaison O—H des alcools pour produire des **esters** par réaction d'équilibre :



Exemple

N.B. : Le mécanisme de cette réaction relève de l'étude des composés carbonylés; il n'est donc pas précisé ici (section 11.6.2).

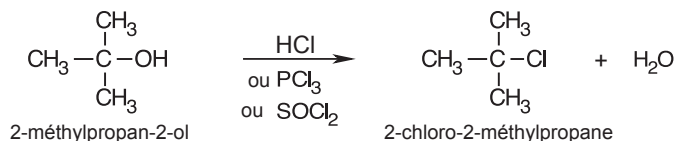
8.7 - Rupture de la liaison $\text{O}-\text{C}$

À première vue, la liaison polaire $\text{C}^{\delta+}-\text{O}^{\delta-}$ peut paraître facile à briser étant donné sa polarité importante, en réalité, elle est assez résistante*. Pour favoriser cette rupture, des **catalyseurs acides** sont souvent utilisés. Ils favorisent des réactions de substitution nucléophile ou des éliminations.

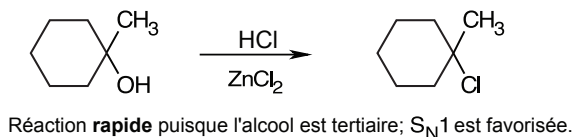
8.7.1 Sur un alcool

• Par substitution nucléophile

Tel que discuté à la section 7.2, la liaison $\text{C}-\text{O}$ des alcools peut subir une substitution nucléophile et conduire à un composé halogéné. Par exemple :



Cette réaction peut servir de méthode d'analyse pour différencier les alcools primaires, secondaires ou tertiaires. Pour ce faire, il suffit d'utiliser un milieu qui favorise la formation de carbocations (par un mécanisme $\text{S}_\text{N}1$) pour permettre aux carbocations les plus stables (tertiaires) de se former plus rapidement. Un mélange de HCl et de ZnCl_2 réunit ces conditions. Cet ensemble de réactifs, appelé **réactif de Lucas**, réagit rapidement avec les alcools tertiaires, assez lentement avec les alcools secondaires et très lentement avec les alcools primaires.



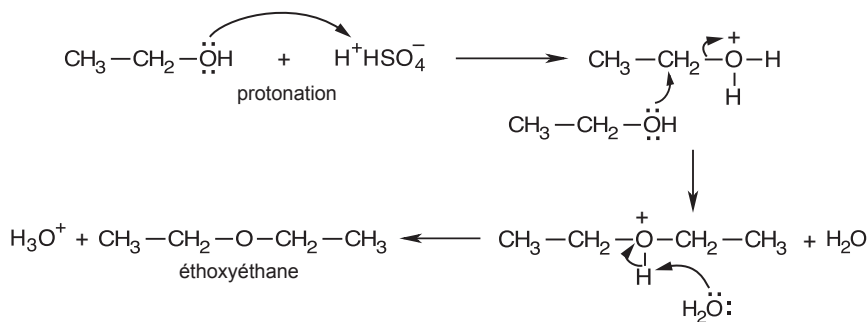
8

Commenter le test de Lucas dans le cas de l'éthanol et de l'alcool isopropylique (propan-2-ol).

La substitution nucléophile sur les alcools en milieu acide peut aussi provoquer la formation d'éthers. Cette réaction est d'ailleurs fort utile pour la synthèse industrielle d'éthers symétriques et, en particulier, l'éthoxyéthane. L'acide sulfurique, en petite quantité, sert souvent de catalyseur dans cette réaction; en voici le mécanisme ($\text{S}_\text{N}2$ parce que l'alcool est primaire) :

* Ne **jamais** écrire : $\text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{}^+\text{CH}_3 + \text{}^-\text{OH}$

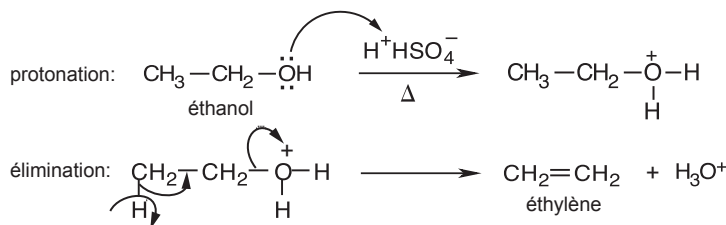
Les alcools ne sont pas des bases; ils ne sont que de faibles nucléophiles à cause de la présence des doublets libres de l'oxygène.



Cette réaction de substitution est en **compétition** avec l'élimination surtout si les conditions expérimentales sont rigoureuses (voir ci-dessous)

• Par élimination

Comme le montre la section 5.6 (hydrocarbures), la déshydratation des alcools s'effectue dans des conditions rigoureuses en présence d'acide sulfurique concentré et à 170°C. Le mécanisme est soit E1 ou E2, selon la nature de l'alcool (1°, 2° ou 3°). Par exemple, avec l'éthanol, un alcool primaire, le mécanisme est du type E2.

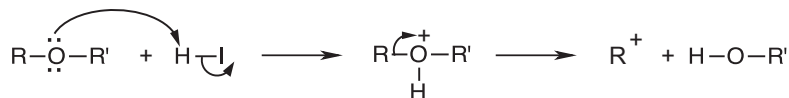


8.7.2 Sur un éther

• Par substitution nucléophile

À leur tour, les éthers peuvent subir la rupture de leur liaison C—O s'ils sont mis en présence d'hydracides comme HBr et HI. Cette **rupture d'éther** est une simple substitution nucléophile qui produit un ou des halogénures. La réaction fournit habituellement l'halogénure qui provient du carbocation le plus stable, puisque le mécanisme est souvent de type unimoléculaire. La réaction se déroule comme suit :

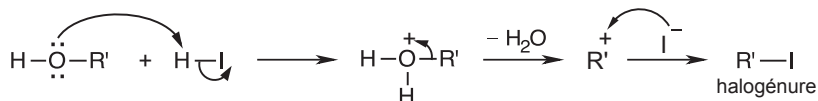
a) formation du carbocation le plus stable :



b) la réaction se poursuit avec le carbocation :



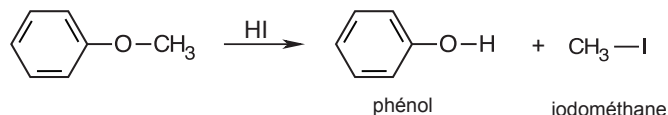
c) la réaction se poursuit avec l'alcool formé en (a) :



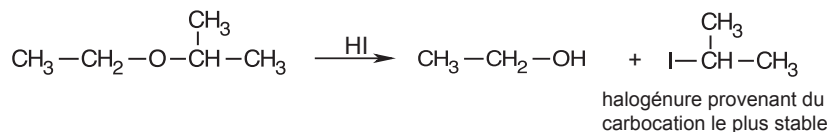
d) réaction globale :



Si R ou R' est un cycle benzénique, la liaison C-O du côté du cycle résiste à la rupture parce qu'il est impossible d'y former un carbocation assez stable. Ce type d'éther produit donc toujours un phénol et un halogénure par réaction avec HBr ou HI.



Dans le cas d'un éther acyclique, la réaction s'effectue en deux étapes.



L'éthanol formé peut ensuite se transformer facilement *in situ* en dérivé halogéné.



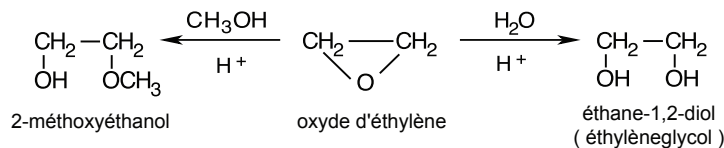
9

Compléter les réactions suivantes :



Les éthers cycliques (oxiranes ou époxydes) contiennent également des liaisons C-O susceptibles d'être rompues. La rupture de ces cycles s'effectue facilement en solution aqueuse acide pour donner des diols ou en solution eau/méthanol pour donner de nouveaux éthers.

Exemples



Un petit éther qu'il ne faut pas sous-estimer

L'**oxyde d'éthylène** est un gaz dont la température d'ébullition est de 13,2 °C. Il est obtenu par oxydation de l'éthylène à l'air : 60% de sa production est transformé en éthylèneglycol, 10% en éthoxylates et 10% en divers éthers du glycol.

L'oxyde d'éthylène est très utilisé pour la fumigation des aliments et des textiles et sert aussi à la stérilisation des instruments chirurgicaux. La fabrication de l'antigel pour automobile (éthylèneglycol) en utilise 25% et celle de fibres polyester et films en prend 30%.

Remplacer le pétrole par des arbres

Les arbres de nos forêts pourraient devenir le prochain carburant des moteurs d'automobiles.

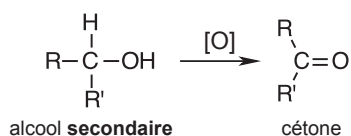
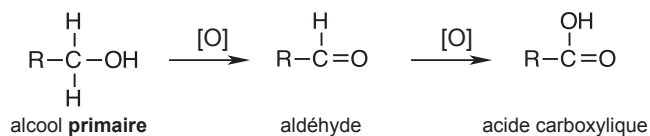
La distillation sèche du bois est un procédé ancien qui permet d'obtenir le méthanol appelé aussi alcool de bois. Le **méthanol** est un carburant efficace, propre et très pratique et peut remplacer en tout ou en partie les carburants traditionnels pour les autos. Les sources de méthanol deviennent donc de plus en plus intéressantes à développer. Les recherches s'intensifient chaque année pour améliorer la production de méthanol.

Le Dr Christian Roy, à l'Université de Sherbrooke, a réussi à développer un procédé efficace pour transformer la cellulose du bois en alcool (éthanol et méthanol). Ce procédé consiste à dégrader la cellulose par pyrolyse suivie d'une hydrolyse chimique et d'une fermentation du glucose par des levures pour fournir de l'éthanol ou du méthanol. Les fabricants d'automobiles sont bien conscients que les sources de pétrole ne sont pas éternelles et ils ont déjà modifié les moteurs pour qu'ils puissent fonctionner convenablement à l'alcool ou avec un mélange essence-alcool. N'importe quelle auto peut déjà utiliser un mélange contenant jusqu'à 10 % d'éthanol.

8.8 - Réactions d'oxydation des alcools

Les alcools s'oxydent facilement, même à basse température. Par exemple, la détérioration d'un vin peut être le résultat d'une oxydation lente de l'éthanol. Plusieurs oxydants sont efficaces sur les alcools, mais la facilité de réaction et les produits formés sont variables.

Les alcools ne s'oxydent pas tous de la même façon. Les alcools primaires s'oxydent facilement pour former des aldéhydes qui deviennent, par la suite, des acides carboxyliques. Les alcools secondaires forment des cétones relativement stables et ne s'oxydent pas davantage, sauf dans des conditions très rigoureuses.



Les alcools tertiaires ne s'oxydent que dans des conditions rigoureuses. Dans ce cas, la réaction débute par une déshydratation suivie d'une oxydation de la liaison double formée puis de la rupture de cette liaison carbone-carbone.

Les **oxydants** utilisés pour ce genre de réaction :

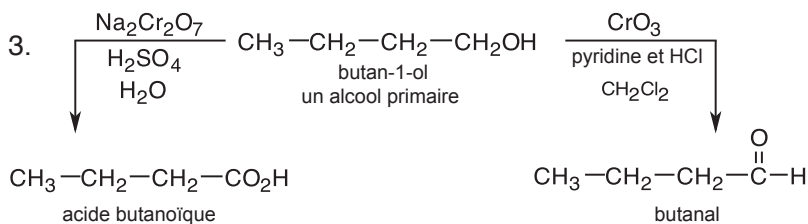
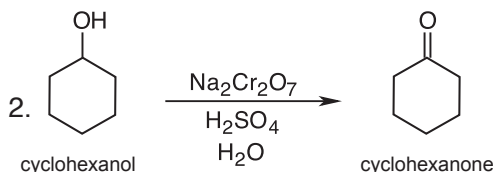
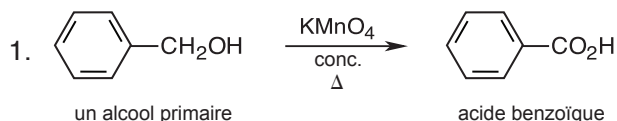
- le permanganate de potassium, KMnO_4 ;
- des réactifs contenant du chrome (VI) comme dans $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrO_3 ou l'acide chromique, H_2CrO_4 , ce dernier étant obtenu par le mélange d'un dichromate avec l'acide sulfurique.

Les oxydations au permanganate sont surtout utilisées pour produire des acides carboxyliques à partir des alcools primaires. Avec le Cr (VI) comme oxydant, les cétones sont préparées avec de bons rendements à partir d'alcools secondaires, alors qu'avec les alcools primaires, deux situations peuvent se présenter :

1. l'oxydation au Cr (VI) est réalisée dans l'eau. Dans ce cas, l'aldéhyde formé au début s'oxyde en présence de l'eau et la réaction conduit à l'acide carboxylique, comme avec le permanganate.

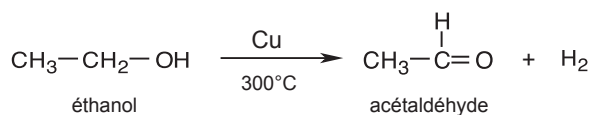
2. en absence d'eau et en présence de pyridine, l'alcool primaire s'oxyde sélectivement en aldéhyde, il n'y a pas de suroxydation. Dans ces circonstances, le Cr (VI) est sous la forme d'un complexe trioxyde de chrome-pyridine obtenu par un mélange de CrO_3 , d'acide chlorhydrique et de pyridine. Le dichlorométhane est un bon solvant pour ce genre de réaction.

Voici quelques exemples d'oxydations d'alcools :

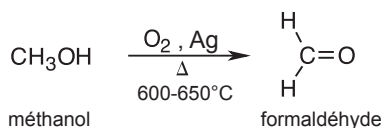


Voir aussi l'exemple de l'alcootest, une oxydation de l'éthanol au Cr (VI), (section 8.5).

Les alcools primaires et secondaires peuvent aussi subir une sorte d'oxydation contrôlée au moyen du cuivre à haute température. Cette réaction, une déshydrogénation, permet aux alcools primaires de se transformer en aldéhyde sans aller jusqu'à l'acide. Ce genre de réaction s'effectue en phase gazeuse en présence d'oxygène. Le cuivre sert de catalyseur. Par exemple :



Le formaldéhyde (méthanal) est préparé en industrie à partir du méthanol par ce genre de réaction, mais avec l'argent comme catalyseur.



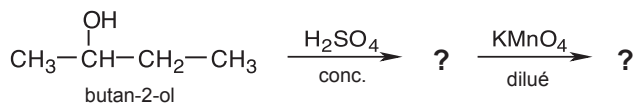
Le formol est une solution aqueuse de formaldéhyde gazeux, environ 37%, à laquelle on ajoute habituellement 10 à 15% de méthanol pour prévenir la polymérisation. Cette solution est très utilisée comme désinfectant, germicide, fongicide et comme milieu de conservation de spécimens biologiques.

Exercice résolu :

Question : Premièrement, le **butan-2-ol** est chauffé en présence d'acide sulfurique concentré. Le produit principal de cette réaction est ensuite mis en présence d'une solution diluée de permanganate de potassium. Quel composé obtient-on à la suite de ces réactions?

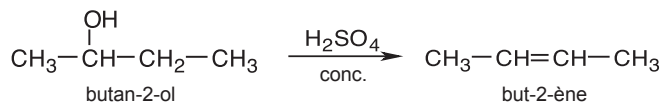
Réponse raisonnée :

1. Énoncé du problème:



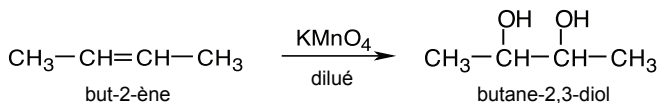
2. Première étape.

• En présence d'acide, la fonction alcool est **protonée** et forme un groupe amovible HO^+H intéressant. L'acide sulfurique est concentré, donc le milieu réactionnel est propice à la déshydratation. Il faut donc prévoir une réaction **d'élimination**. Attention, il faut respecter la règle de **Saytzev**, ce qui donne:



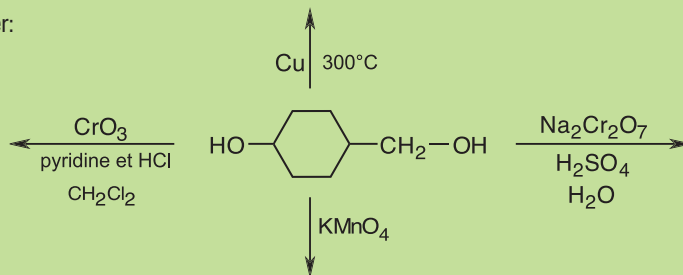
3. Deuxième étape.

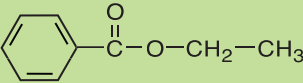
• Le permanganate est un **oxydant**. La solution est **diluée**, donc l'effet oxydant est diminué et la liaison double ne sera pas sectionnée. L'oxydation se limite à l'addition de fonctions alcools pour produire un **diol**.



1. Écrire les réactions impliquées dans l'oxydation de l'éthanol (du vin) en vinaigre ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$).

2. Compléter:

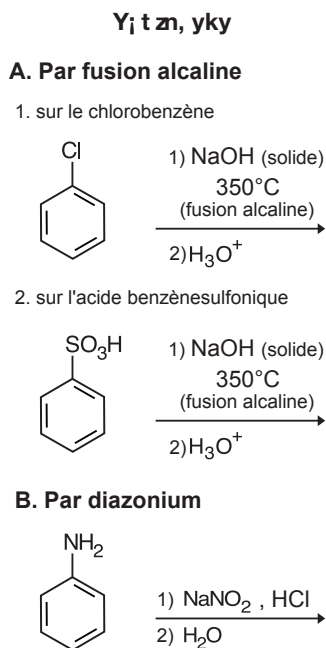
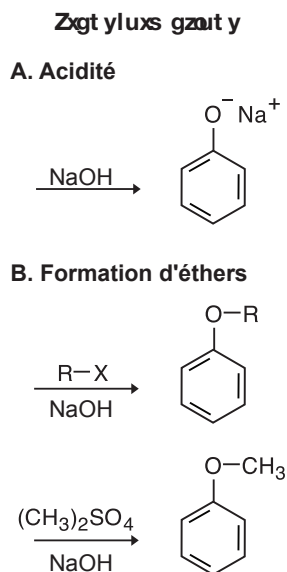


3. Donner une synthèse du benzoate d'éthyle,  à partir du benzène et de l'éthane.

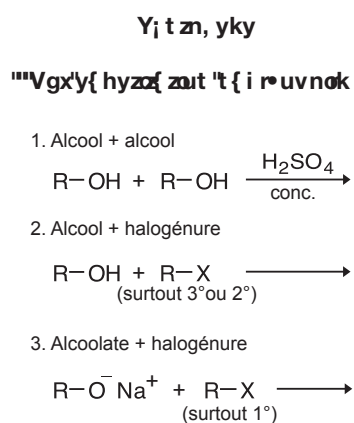
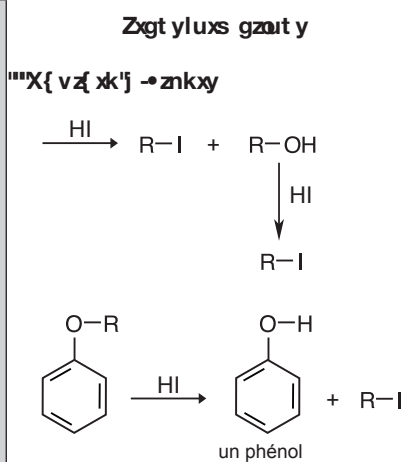
Zghrkgf ">4-"Synthèses et transformations des alcools.

Yi t zn, yky	Zgt yluxs gzwt y
<p>G4Vgx'y{ hyzaf zwt 't{ i ruvnoh</p> <p>1. sur $R-X \xrightarrow[\text{ou } HO^-]{H_2O}$</p> <p>2. sur $R-\overset{O}{\parallel}C-OR \xrightarrow[H^+]{H_2O} \text{acide} + \dots$</p> <p style="margin-left: 150px;">$\xrightarrow[NaOH]{H_2O} \text{sel} + \dots$</p>	<p>G4X{ vzf x'Uî N</p> <p>1. \xrightarrow{NaOH} pas de réaction (sauf avec le phénol)</p> <p>2. $\xrightarrow{Na} RO^-Na^+ + H_2$</p> <p>3. $\xrightarrow{R-MgX} R-H$</p> <p>4. $\xrightleftharpoons[H^+]{RCO_2H} RCO_2R + H_2O$</p>
<p>H4Vgx'gj j zwt</p> <p>1. sur $\begin{array}{c} \diagup \\ C=C \\ \diagdown \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \xrightarrow[H^+]{H_2O} \\ \\ \xrightarrow[2) 3 H_2O_2, HO^-]{1) 3 BH_3} \end{array} \right.$</p> <p>2. sur $\begin{array}{c} \diagup \\ C=O \\ \diagdown \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{a) } \xrightarrow[\text{ou } NaBH_4]{LiAlH_4} \\ \text{b) } \xrightarrow[Ni]{H_2} \\ \text{c) } \xrightarrow{R-MgX} \end{array} \right.$</p>	<p>H4X{ vzf x'î U</p> <p>1. <i>Substitution nucléophile</i></p> <p>a) $\xrightarrow[\text{ou } PX_3 \text{ ou } SOX_2]{HX} R-X$</p> <p>b) $\xrightarrow[R-OH]{H^+} R-O-R + H_2O$</p> <p style="margin-left: 100px;">$\downarrow 2 HI$</p> <p style="margin-left: 100px;">$2 RI + H_2O$</p> <p>2. <i>Élimination</i></p> <p>$\xrightarrow[\text{anhydre}]{H^+} \begin{array}{c} \diagup \\ C=C \\ \diagdown \end{array} + H_2O$</p>
	<p>I 4U~j j gzwt</p> <p>alcool primaire \longrightarrow acide ou aldéhyde</p> <p>alcool secondaire \longrightarrow cétone</p> <p>alcool tertiaire $\left\{ \begin{array}{l} \longrightarrow \text{aucune} \\ \text{réaction} \\ \text{à froid} \\ \xrightarrow{\Delta} \text{dégradation} \end{array} \right.$</p>
	<p>J4J •ynj j xum t gzwt</p> <p>$\begin{array}{c} R \\ \\ CH-OH \\ \\ R \end{array} \xrightarrow[\Delta]{Cu} \begin{array}{c} R \\ \\ C=O \\ \\ R \end{array}$</p> <p>$R-CH_2OH \xrightarrow[\Delta]{Cu} R-CHO$</p>

Zghrkǵf "➤"Synthèses et transformations des phénols.

V
N
" T
U
R
Y

Zghrkǵf "➤"Synthèses et transformations des éthers.

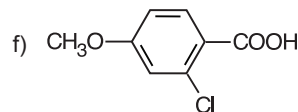
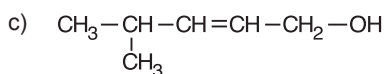
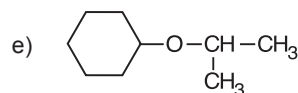
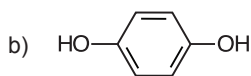
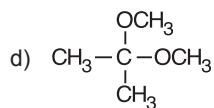
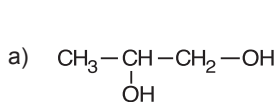
" Z
N
K
X
Y

EXERCICES 8

8.1 Généralités

1. Écrire la structure de Lewis de la molécule d'eau en tenant compte de l'angle de liaison H—O—H.
 - a) Réécrire ensuite la structure en remplaçant d'abord un puis deux atomes d'hydrogène par le groupe éthyle.
 - b) Comment s'appellent les deux classes de composés auxquelles se rattachent ces deux nouvelles molécules?
 - c) Nommer ces deux composés.
 - d) Lequel est le plus soluble dans l'eau? Pourquoi?
2. Quel autre nom donne-t-on au
 - a) éthane-1,2-diol? À quoi sert ce liquide?
 - b) propane-1,2,3-triol? Y a-t-il un lien entre cette molécule et le liquide visqueux qu'on appelle glycérine?
3. Sous quel état physique se retrouverait l'éthoxyéthane si on portait sa température à la même température que celle que l'on mesure à l'intérieur d'un corps humain qui ne fait pas de fièvre? Que peut-on conclure quant à la force des liaisons intermoléculaires qui existent entre les molécules de cet éther?
4. Comparer les températures d'ébullition du méthane et du méthanol.
 - a) Comment expliquer cette énorme différence de température en termes de liaisons intermoléculaires?
 - b) Que dire de l'écart entre les températures d'ébullition de l'éthane et de l'éthanol?
 - c) Entre l'eau et le méthanol?
 - d) Entre l'éthanol et le méthanol?
5. Les éthers peuvent-ils former des liaisons hydrogène avec l'eau?
6. Expliquer la faible solubilité de l'éthoxyéthane dans l'eau (7,5 g/100 ml).
7. Représenter à l'aide de formules de Lewis la solvatation dans l'eau :
 - a) d'une molécule de méthanol;
 - b) d'une molécule d'éthoxyéthane.

8. Nommer les composés suivants (de deux façons différentes, si possible).



Synthèse des alcools et des éthers

8.2 Par réaction de substitution nucléophile

1. Trouver le substrat qui participe à chacune des substitutions nucléophiles suivantes :

- substrat + méthanolate de sodium \longrightarrow méthoxyméthane + NaCl
- substrat + eau \longrightarrow 2-méthylbutan-2-ol + HCl
- substrat + méthanol \longrightarrow 2-méthoxy-2-méthylpentane + HCl
- substrat + NaOH \longrightarrow hexan-1-ol + NaCl

2. La synthèse de Williamson implique une réaction entre un alcoolate et un halogénure d'alkyle. Proposer l'application de cette méthode à la préparation de l'oxyde d'éthyle et d'isopropyle à partir de l'halogénure et de l'alcoolate correspondants.

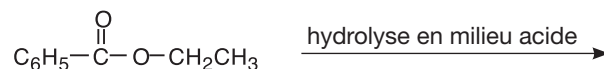
3. Lorsqu'on fait réagir un alcoolate de sodium sur un halogénure, par exemple le 1-chloropropane, on obtient surtout le produit de substitution nucléophile. Quel est ce produit?

4. Compléter les réactions suivantes :

- chlorure de benzyle + KOH \longrightarrow
- 2-bromo-2-méthylpropane + eau \longrightarrow
- 1-chloropentane + NaOH \longrightarrow

5. Quels sont les produits de

- l'hydrolyse en milieu acide du benzoate d'éthyle?



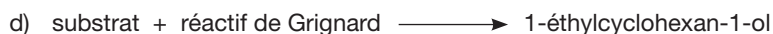
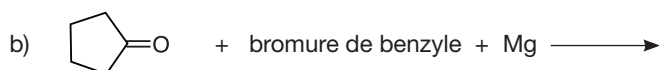
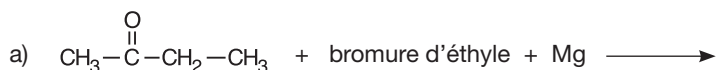
- la saponification de l'acétate de benzyle?



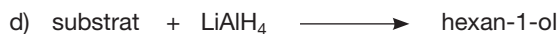
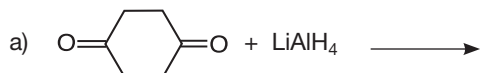
6. Si on acidifiait jusqu'à pH 4 le milieu réactionnel de la question 5 b), quels produits retrouverait-on?

8.3 Par réaction d'addition

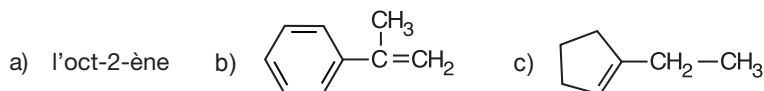
- Dresser un tableau (substrat-réactif-produit) résumant les réactions d'addition conduisant aux alcools.
- Transformer les alcènes suivants en alcools au moyen des réactifs appropriés :
 - but-2-ène
 - 2-méthylbut-2-ène
 - 2,3-diméthylbut-2-ène
 - 1-méthylcyclohex-1-ène.
- Proposer la synthèse du 2-méthylpropan-2-ol à partir d'une cétone appropriée et au moyen d'un réactif de Grignard.
- Compléter les réactions suivantes, toutes terminées par une réaction avec l'eau (hydrolyse) :



- Compléter les réactions suivantes, toutes suivies d'une dernière partie en milieu aqueux neutre ou acide :



- Quel serait le résultat d'une hydroboration suivie d'un traitement au peroxyde d'hydrogène en milieu basique sur les alcènes suivants :



8.4 Synthèse des phénols

- En industrie, quel produit organique est utilisé pour la synthèse du phénol?
- Proposer une méthode pour la transformation de :
l'acide s-aminobenzoïque en acide 3-hydroxybenzoïque.

3. Suggérer un enchaînement de réactions pour réaliser les transformations suivantes :
- toluène \longrightarrow acide 4-hydroxybenzoïque
 - acide benzènesulfonique \longrightarrow 2,4,6-trinitrophénol
 - v*-dichlorobenzène \longrightarrow *v*-dihydroxybenzène (*v*-hydroquinone)

8.5 Synthèse d'autres composés oxygénés importants

- Lors de la synthèse de l'éthoxyéthane, il se forme de l'éthylène. Pourquoi? Suggérer un mécanisme pour la formation de ce produit secondaire.
- Nommer des utilisations, dans la vie courante a) du méthanol, b) de l'éthanol.

Réactivité des alcools et des éthers

8.6 Rupture de la liaison Ú—Q

- Compléter les réactions suivantes :
 - éthanol + NaOH \longrightarrow
 - éthanol + Na(s) \longrightarrow
 - alcool benzylique + NaOH \longrightarrow
 - phénol + Na(s) \longrightarrow
- Comparer l'acidité du phénol par rapport à celle
 - du méthanol?
 - de l'acide acétique, dont le $pK_a = 4,8$?
- Expliquer pourquoi l'ion phénolate se forme plus facilement que l'ion éthanolate en milieu fortement basique.
- Lequel des ions alcoolates suivants est le plus facile à former? Le plus difficile à former? Expliquer pourquoi il en est ainsi.
 - z**xz*⁻-butanolate de lithium
 - z**xz*⁻-butanolate de potassium
 - z**xz*-butanolate de sodium.
- Compléter les réactions suivantes :
 - phénol + bromure d'éthylmagnésium \longrightarrow
 - CH₃-CH₂-COOH + éthanol + acide sulfurique conc. \longrightarrow
 - propane-1,2-diol + Na(s) \longrightarrow A $\xrightarrow{2\text{CH}_3\text{Br}}$

8.7 Rupture de la liaison Ö—Ú

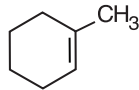
- Compléter les réactions suivantes :
 - 1-isopropoxypropane + HBr \longrightarrow
 - isopropoxybenzène + HI \longrightarrow
 - 2-méthylpropan-2-ol + HCl \longrightarrow

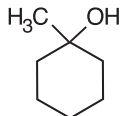
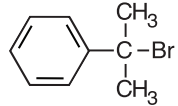
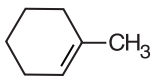
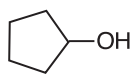
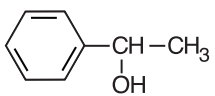
- Que donne la réaction entre le 1-méthylcyclohexanol et les réactifs suivants :
 - H_2SO_4 concentré
 - HCl en milieu aqueux?
- Effectuer la réaction entre l'éthoxyéthane et l'acide iodhydrique. Indiquer tous les produits possibles.
- Trois échantillons d'alcools différents (1°, 2° et 3°) sont placés dans trois éprouvettes. Les alcools possibles sont l'éthanol, le propan-2-ol et le 2-méthylbutan-2-ol. On effectue un test de Lucas de la manière suivante : on ajoute à chaque éprouvette quelques gouttes du réactif de Lucas ($\text{HCl} + \text{ZnCl}_2$), on agite et on laisse reposer. On note ensuite les observations suivantes : a) dans l'éprouvette 1 : une seule phase b) dans l'éprouvette 2 : devient laiteux très rapidement c) dans l'éprouvette 3 : devient laiteux, mais seulement après plusieurs minutes. Interpréter ces observations et déduire quel alcool se trouve dans chaque éprouvette.
- Compléter les réactions suivantes :
 - oxyde d'éthylène + HCl (aq) \longrightarrow
 - oxyde d'éthylène + éthanol en milieu acide aqueux \longrightarrow

8.8 Réactions d'oxydation des alcools

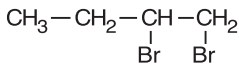
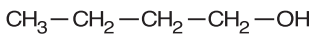
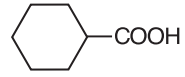
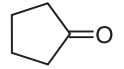
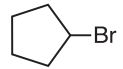
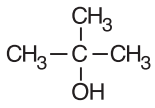
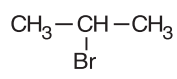
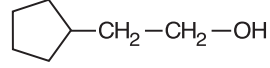

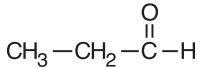
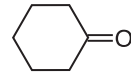
- Compléter les réactions suivantes :
 - éthanol + permanganate de potassium \longrightarrow
 - propan-2-ol + dichromate de potassium \longrightarrow
 - cyclopentanol + acide chromique \longrightarrow
 - cyclohexanol + Cu (métal) à 300°C \longrightarrow
- Proposer une série de réactions permettant d'obtenir de l'acétone à partir du 2-isopropoxypropane.
- Effectuer une réaction de déshydrogénation (oxydation) en présence de cuivre métallique à 300°C sur : a) l'éthanol b) le butan-2-ol.

Exercices complémentaires

- Compléter les réactions suivantes. Décrire le mécanisme de celles marquées d'un astérisque (*).
 - acide benzoïque + propan-2-ol $\xrightarrow{\text{H}^+}$
 - butan-1-ol + NaOH \longrightarrow
 - benzaldéhyde + $\text{LiAlH}_4 \xrightarrow[2) \text{H}_3\text{O}^+]{}$
 - *  + H_2SO_4 dilué \longrightarrow
 - propan-1-ol $\xrightarrow[300^\circ\text{C}]{\text{Cu}}$

- * f)  + H₂SO₄ conc. →
- g) alcool isopropylique + KMnO₄ →
- h) méthanol + Na →
- * i)  + H₂O →
- j) phénol $\xrightarrow[\text{Pt}]{\text{H}_2}$ A $\xrightarrow{\text{KMnO}_4}$
- k) alcool benzylique + CH₃-CH₂-COOH $\xrightarrow{\text{H}^+}$
- l)  $\xrightarrow[2) \text{ 3 H}_2\text{O}_2, \text{ OH}^-]{1) \text{ 3 BH}_3}$
- m)  + PBr₃ →
- n) octan-1-ol $\xrightarrow[\text{ZnCl}_2]{\text{HCl}}$
- o)  + SOCl₂ →

2. Décrire les étapes des synthèses chimiques suivantes :

- a)  à partir de 
- b)  à partir du cyclohexanol
- c)  à partir de 
- d)  à partir de 
- e)  à partir de 
- f)  à partir du 1-bromopropane
- g) cyclohexène à partir du benzène via le phénol
- h)  à partir du cyclohexène
- i) chlorocyclohexane à partir du benzène
- j) acide benzoïque à partir du benzène

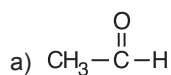
3. Avec les réactifs suivants, que donnerait :

a) le 2-méthylbutan-2-ol?

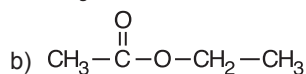
b) le phénol?

- | | |
|--|--|
| 1. H ₂ SO ₄ conc. | 6. CH ₃ CO ₂ H, H ⁺ |
| 2. NaOH | 7. H ₂ , Pt |
| 3. HBr | 8. K |
| 4. CH ₃ MgBr | 9. SOCl ₂ |
| 5. K ₂ Cr ₂ O ₇ | 10. CH ₃ Cl et AlCl ₃ |

4. En n'utilisant que l'éthanol comme substance organique, suggérer une suite de réactions pour obtenir les produits suivants :



f) bromoéthane

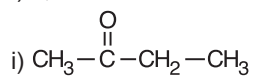


g) butan-2-ol

c) butane

h) 1,2-dibromoéthane

d) 1,1-dichloroéthane

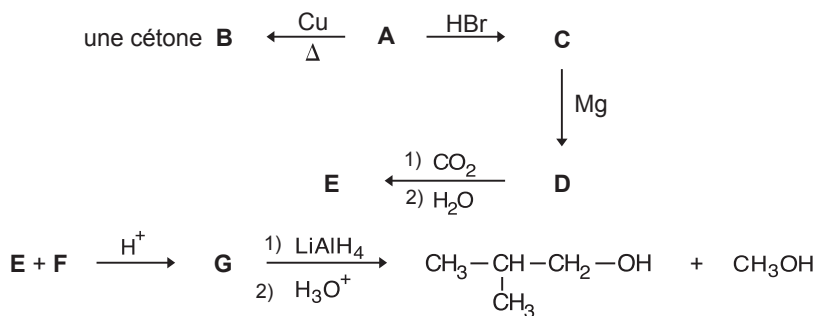


e) acétylène

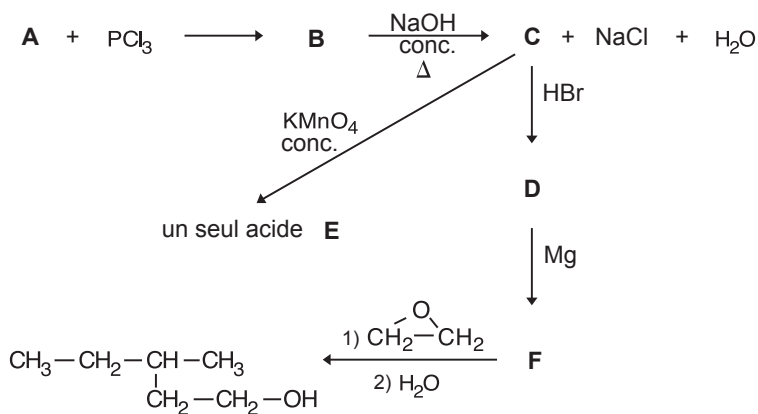
j) but-2-yne

5. En n'utilisant que l'éthanol et l'alcool butylique tertiaire comme substances organiques, décrire deux procédés pour obtenir le 2-éthoxy-2-méthylpropane.

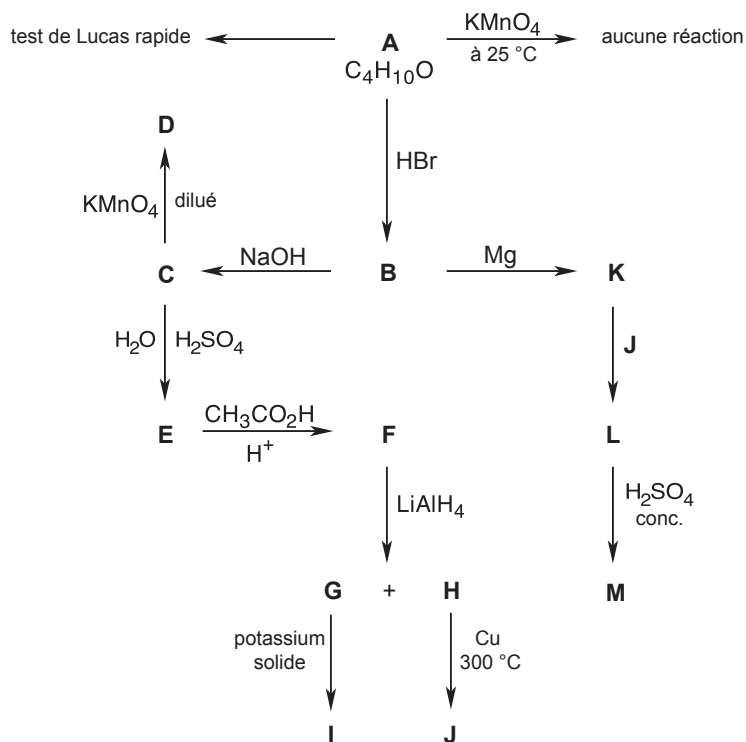
6. Identifier les inconnues :



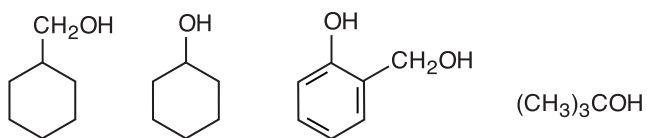
7. Identifier les inconnues :



8. Identifier les inconnus.



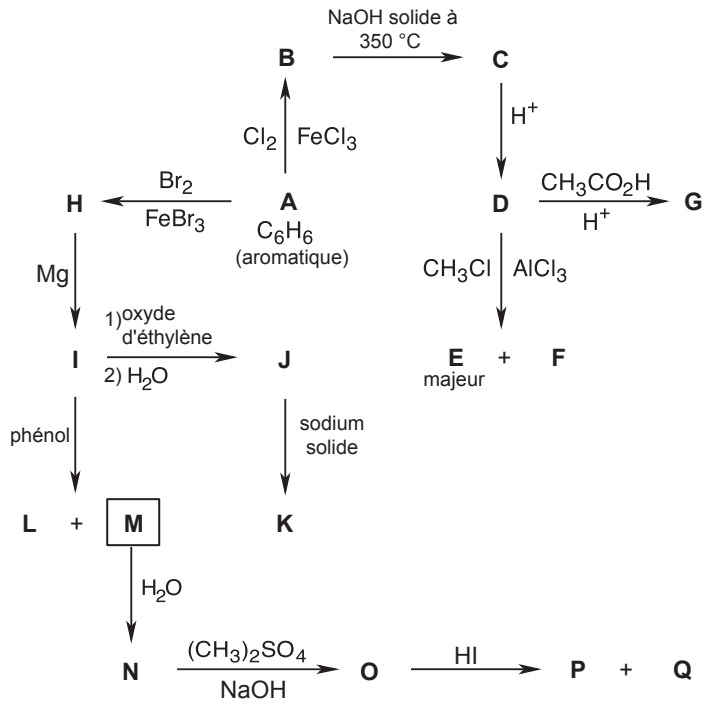
9. Soit les 4 alcools suivants :



Que donnerait chacun avec les réactifs suivants :

- NaOH ?
- Na ?
- HCl, ZnCl₂ ?

10. Identifier les inconnues.



LES COMPOSÉS OXYGÉNÉS INSATURÉS

ALDÉHYDES ET CÉTONES — ACIDES CARBOXYLIQUES ET DÉRIVÉS

PRÉAMBULE

L'étude spécifique du groupe carbonyle (C=O) présent sur des molécules à faible nombre d'atomes de carbone à ce point-ci du cours (voir tableau 9.2), prépare adéquatement le lecteur à aborder avec plus d'assurance les chapitres sur les glucides (chapitre 12), les aminoacides (chapitres 14) et les lipides (chapitre 15). En effet, le groupe C=O se retrouve sur les fonctions aldéhyde, cétone et acide carboxylique de ces molécules biologiquement importantes.

SOMMAIRE

- 9.1 Présentation
 - 9.2 Le carbonyle
 - 9.3 État naturel
 - 9.3.1 Les aldéhydes et les cétones
 - 9.3.2 Les acides carboxyliques et leurs dérivés
 - 9.4 Nomenclature des composés carbonylés
 - 9.4.1 Les règles de l'UICPA
 - 9.4.2 Les esters
 - 9.4.3 Les halogénures d'acides (acyles)
 - 9.4.4 Les anhydrides (d'acides)
 - 9.4.5 Les amides
 - 9.4.6 Les nitriles
- Exercices

MOTS / CONCEPTS CLÉS

- carbonyle, carboxyle
- acide dicarboxylique
- addition nucléophile
- substitution nucléophile
- saponification
- acyle
- cyanure d'alkyle
- cyano, oxo
- lipide
- nylon

ÉLÉMENTS DE COMPÉTENCE

- Appliquer les règles de nomenclature aux fonctions carbonylées.
- Comparer la réactivité des composés carbonylés.

HABILETÉS

Vous devez être capable de :

- écrire et reconnaître les fonctions suivantes :
 - aldéhyde;
 - cétone;
 - acide carboxylique;
 - sel d'acide carboxylique;
 - ester;
 - halogénure d'acide (acyle);
 - amide;
 - anhydride;
 - nitrile;
- nommer des composés contenant une ou plusieurs de ces fonctions selon les règles de l'UICPA;
- connaître les rudiments de la nomenclature complémentaire et les appliquer à quelques fonctions;
- expliquer la structure et la réactivité du groupe carbonyle;
- décrire le mécanisme général d'une réaction d'addition et de substitution nucléophile;
- donner quelques exemples de composés carbonylés naturels;
- définir et expliquer les mots / concepts clés.

9.1 - Présentation

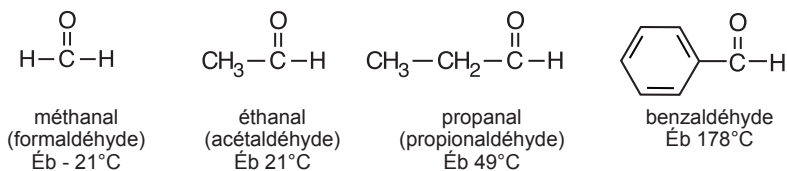
Les composés oxygénés insaturés sont ceux dans lesquels au moins un atome d'oxygène est lié au carbone par liaison double.

Deux séries de composés organiques respectent cette condition :

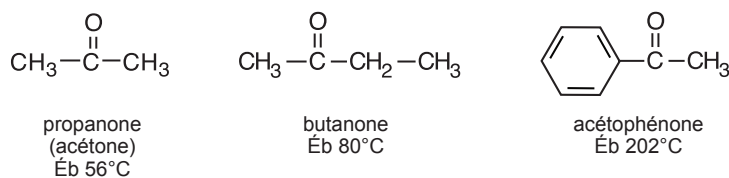
- les aldéhydes et les cétones,;
- les acides carboxyliques et leurs dérivés.

Ces substances constituent un point de départ pour la fabrication d'un grand nombre de composés organiques existant à l'état naturel ou de synthèse. Dans la première série, les **aldéhydes** correspondent

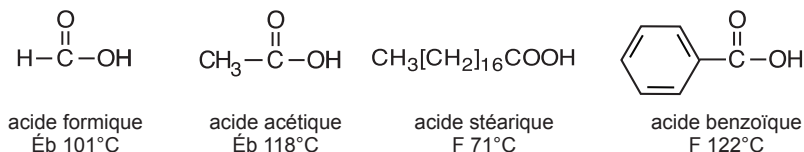
à la formule $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$.



Les **cétones**, quant à elles, ont pour formule générale $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$.



On retrouve, dans la deuxième série, une plus grande variété de composés. Les **acides carboxyliques** constituent aussi un groupe important, ils répondent à la formule générale $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$.



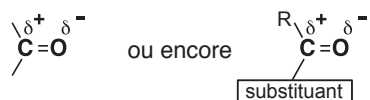
Quant aux **dérivés des acides carboxyliques**, le tableau 9.1 présente les plus importants.

Zghrkj "74" Principaux dérivés des acides carboxyliques.

Nom de la fonction	Formule générale	Exemple
sel d'acide carboxylique	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^- \text{métal}^+$	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^- \text{Na}^+$ acétate de sodium
ester	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}'$	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_3$ acétate de méthyle
halogénure d'acide (d'acyle)	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{X}$	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$ chlorure d'acétyle
amide	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$ éthanamide (acétamide)
anhydride d'acide	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ anhydride acétique

9.2 - Le carbonyle

La présence du groupe $\text{C}=\text{O}$ dans tous les composés précédents, constitue un lieu d'attaque potentiel pour de nombreux réactifs. En effet, la polarité de ce groupe, représenté par

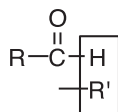


oriente toute approche d'un réactif à caractère négatif (nucléophile) sur le carbone.

Le genre de réaction amorcé sur le carbonyle dépend de la nature des substituants. Les aldéhydes et les cétones participent à des réactions **d'addition** nucléophile, tandis que les acides et leurs dérivés prennent part à des réactions de **substitution** nucléophile. C'est le substituant sur le carbonyle (excluant le $\text{R}-$ en place) qui dirige la réaction en substitution ou en addition.

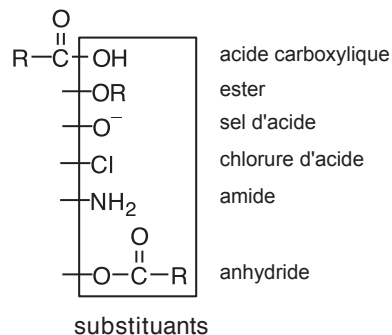
Pour expliquer ce comportement, il faut examiner l'environnement du carbonyle, $\text{C}=\text{O}$:

- aldéhydes et cétones :



Les substituants H et R' des aldéhydes et des cétones ne créent pas ou peu de polarité sur le carbonyle. Cela nuit à leur départ éventuel comme groupe amovible. Ils favorisent donc plutôt une réaction **d'addition**.

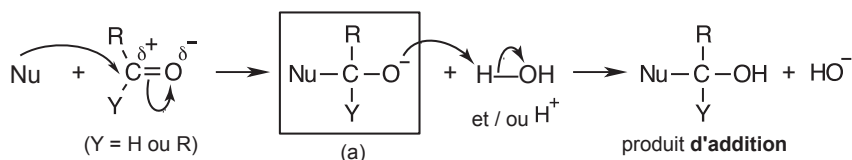
- acides carboxyliques et dérivés :



Par contre, les substituants des acides et dérivés (page précédente, encadrés) sont tous rattachés au carbonyle par un élément **plus électronégatif que le carbone**. La liaison de cet élément avec le carbonyle est donc fortement polaire et favorise le départ du substituant par **substitution** nucléophile, réaction peu probable avec les aldéhydes et les cétones.

• Dans le cas des **aldéhydes** et des **cétones**, la présence du carbonyle conduit exclusivement à des réactions **d'addition nucléophile**.

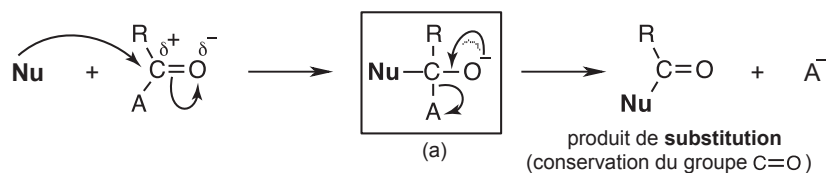
Addition* nucléophile sur un carbonyle



L'addition nucléophile transforme donc le groupe C=O en C—OH.

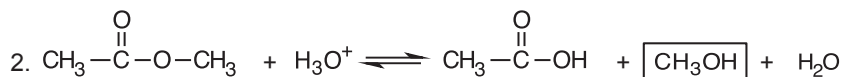
• Dans le cas des **acides** et de leurs **dérivés**, la présence, sur le carbone du carbonyle, d'un élément plus électronégatif que le carbone, favorise les réactions de **substitution nucléophile**. Le groupe carbonyle est conservé et le substituant remplacé.

Substitution** nucléophile sur un carbonyle



Le groupe d'atomes **G** du substrat doit être rattaché au C du C=O par l'entremise d'un atome plus électronégatif que le carbone. Le groupe d'atomes **G** se comporte alors comme n'importe quel groupe amovible: il part en permettant de régénérer le groupe carbonyle.

Pour compléter l'information au sujet du comportement des acides carboxyliques et de leurs dérivés, il est opportun de signaler le caractère basique faible (donc de bons groupes amovibles) des espèces libérées lors des réactions de substitution nucléophile, comme dans les deux exemples suivants :

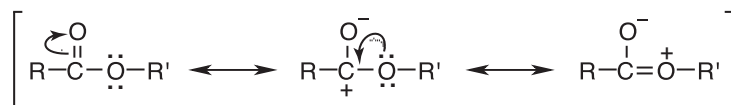


L'ion chlorure dans l'exemple 1 et le méthanol libérés dans l'exemple 2 proviennent tous les deux d'un excellent groupe amovible, puisque les bases formées (encadrées) sont très faibles, c'est-à-dire qu'elles ont peu tendance à rétroagir sur l'acide carboxylique généré. C'est en grande partie ce facteur qui nous informe de la plus ou moins grande efficacité de substitution nucléophile sur le substrat.

* Cette réaction est détaillée à la section 10.4.

** Cette réaction est détaillée à la section 11.9.

En général, les aldéhydes et les cétones sont plus réactifs face à un nucléophile que les dérivés des acides. Ces derniers présentent de la résonance avec le groupe fortement électronégatif relié au carbonyle. La résonance chez les esters peut être représentée comme suit :

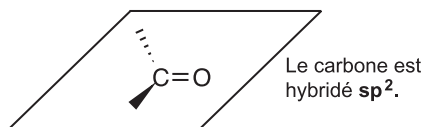


La résonance a pour effet de répartir les charges sur plusieurs atomes et ainsi de diminuer le caractère positif du carbone du carbonyle. Cette propriété résulte de la différence d'électronégativité entre le carbone et ses éléments voisins.

En résumé, on peut tirer les conclusions suivantes :

a. le comportement chimique des aldéhydes, des cétones, des acides et de leurs dérivés se ressemble au niveau de l'étape initiale. Dans tous les cas, on assiste à une attaque nucléophile sur le $\text{C}^{\delta+}$ du groupe carbonyle. On peut l'expliquer par deux caractéristiques du groupe $\text{C}=\text{O}$:

1. le groupe $\text{C}=\text{O}$ est plan, donc assez facile d'approche;



2. la capacité de l'oxygène (étant plus électronégatif) d'accepter un doublet d'électrons provenant de la liaison π lorsqu'elle est rompue; (transformation en doublet p non liant)

b. leur comportement chimique diffère cependant pour le reste, à partir de l'intermédiaire (a) (encadré à la page 331) :

- dans le cas des aldéhydes et des cétones, l'intermédiaire (a) accepte un ion H^+ et conduit au produit d'addition.
- dans le cas des acides et dérivés, l'intermédiaire (a) libère un groupe amovible et conduit à la régénération du $\text{C}=\text{O}$ du produit de substitution.

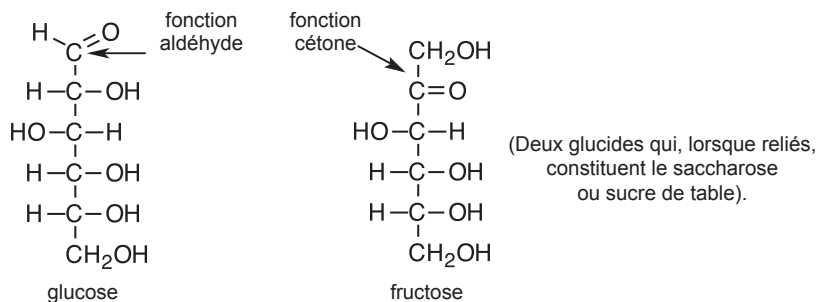
9.3 - État naturel

9.3.1 Les aldéhydes et les cétones

Où, dans la nature, retrouve-t-on des aldéhydes et des cétones?

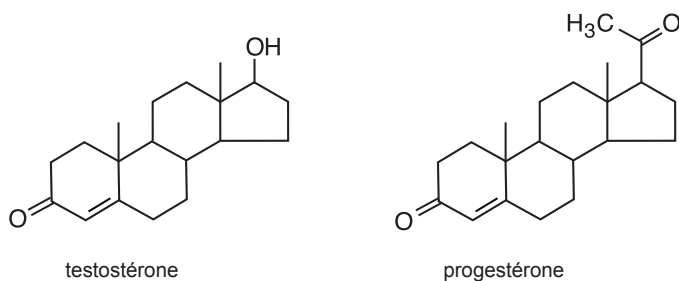
Les produits alimentaires à saveur prononcée et les plantes fortement aromatiques sont des sources intéressantes d'aldéhydes et de cétones. Ces fonctions sont souvent jumelées à d'autres fonctions : alcool, alcène et acide carboxylique. Les glucides, par exemple, contiennent soit une fonction aldéhyde, soit une fonction cétone, combinée à plusieurs fonctions alcool.

Le glucose et le fructose sont des glucides.

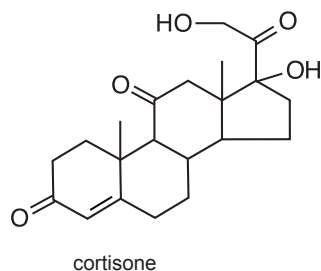


Les carbonyles de ces deux glucides sont très réactifs face aux fonctions alcools de la chaîne. Le chapitre 12 détaille cette réactivité.

La fonction cétone est aussi présente dans la structure des hormones sexuelles mâles (testostérone) et femelles (progestérone). Ces composés appartiennent à la grande famille des stéroïdes.

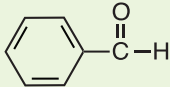
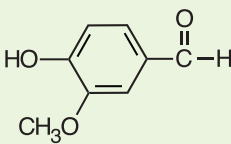
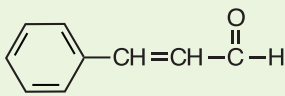
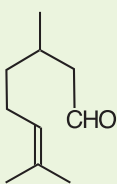
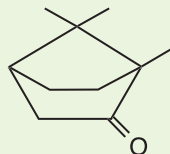
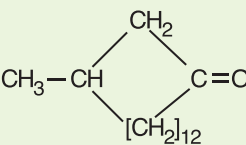
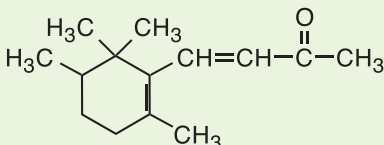


La cortisone est un autre exemple de cétone naturelle. Cette hormone est sécrétée par la glande corticosurrénale. La cortisone est utilisée comme anti-inflammatoire.



Le tableau 9.2 présente d'autres aldéhydes et cétones naturels.

Zghrkqf "98" Quelques aldéhydes et cétones naturels.

Nom	Formule	Origine
benzaldéhyde		noyaux de cerises
vanilline		fruit du vanillier
cinnamaldéhyde		isolé de bois pourri
citronellal		citrons et mélisse
camphre		camphrier, laurier de l'Asie orientale et de l'Océanie
muscone		glande odorante de certains cervidés
β -irone		rhisomes de l'iris, odeur de violette



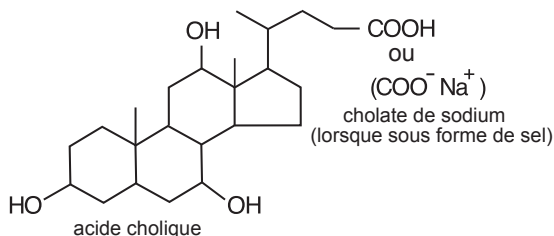
Le camphre

Il n'y a pas si longtemps, le camphre avait la réputation de protéger les individus de certaines maladies, comme la grippe, pendant la période hivernale. Il est cependant démontré aujourd'hui qu'il n'en est rien et que, sauf son odeur très spéciale qui éloigne peut-être les gens qui ont le rhume, le camphre ne fait pas partie de l'arsenal médicinal.

Substance d'aspect blanchâtre translucide, le camphre fond à 179,5°C et sublime à la température de la pièce. Il est aussi très peu soluble dans l'eau. Il est extrait de camphriers (*cinnamomum camphora*), âgés d'au moins 50 ans, par un procédé d'entraînement à la vapeur d'eau. Le camphrier pousse très bien dans les pays asiatiques comme le Japon, la Chine et l'île de Java en Indonésie, de même qu'au Brésil, en Amérique du Sud. Aux États-Unis, 75% du camphre est fabriqué à partir du pinène, un alcène isolé de la térébenthine. L'industrie du plastique l'utilise comme plastifiant efficace des esters et des éthers de la cellulose. Le camphre sert aussi à la fabrication des laques, des vernis, des explosifs et de plusieurs substances utiles dans les domaines pharmaceutique et cosmétique.

9.3.2 Les acides carboxyliques et leurs dérivés

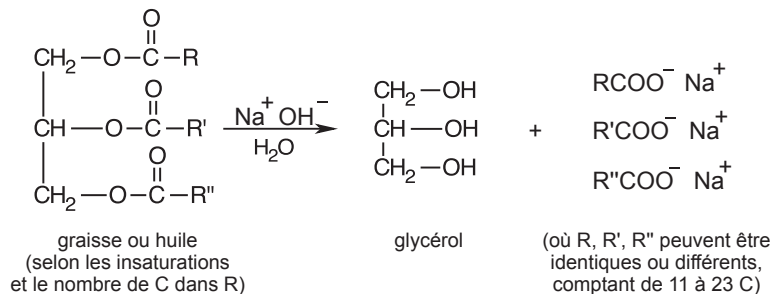
L'**acide carboxylique** le plus simple, l'acide formique, HCO_2H , a été isolé du corps des fourmis. L'acide acétique, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, constituant du vinaigre commercial (solution aqueuse à 5% (v/v)), se forme lors de l'oxydation de l'éthanol du vin. Il peut donc être le produit final de la fermentation du jus de raisin. Cet acide constitue également un maillon important dans le métabolisme des glucides; il est transformé par les organismes vivants pour la fabrication d'autres composés naturels plus complexes tels les acides gras* à longue chaîne carbonée, le caoutchouc naturel et les hormones de type stéroïde. L'acide butanoïque, $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$, d'une odeur insupportable, se forme lors du rancissement du beurre. Les plus importants constituants de la bile humaine sont des acides sous forme de sels, $\text{RCO}_2^- \text{Na}^+$. Ce sont les acides biliaires. Produite dans le foie, stockée dans la vésicule biliaire puis sécrétée dans l'intestin, la bile sert d'émulsifiant pour favoriser la digestion intestinale des graisses. L'acide cholique en est le principal représentant :



On ne retrouve pas, dans la nature, de **chlorures d'acides**, RCOCl , ni **d'anhydrides d'acides**, $\text{RCO}-\text{O}-\text{COR}$. Ce sont des composés de synthèse très réactifs servant uniquement de réactifs spécifiques. Ils s'hydrolysent (réaction rapide avec l'eau) trop facilement pour exister à l'état naturel.

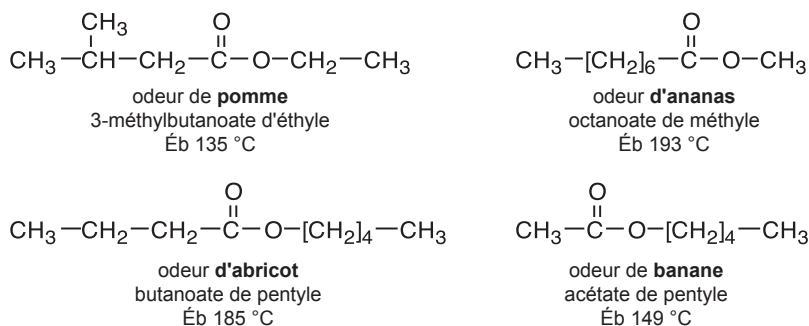
* Les acides gras peuvent contenir de 12 à 24 atomes de carbone et leur chaîne carbonée peut être saturée ou insaturée (section 11.11 et chapitre 15).

Par contre, les **esters** sont très répandus dans la nature. On en trouve dans les graisses et les huiles (**lipides** dérivés d'acides gras et d'un trialcool, le glycérol, du moins pour les lipides simples). Voici la formule générale d'un ester de ce type et d'une réaction possible, la **saponification** :

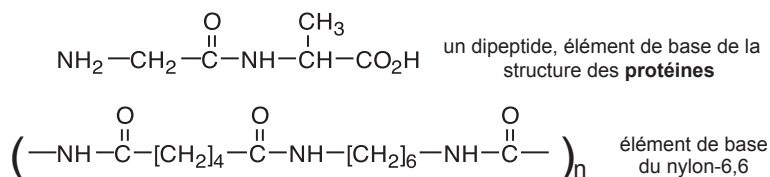


Les sels d'acides obtenus dans la réaction précédente sont les savons naturels que l'on retrouve sur le marché.

Il existe également dans la nature beaucoup d'autres esters de masse molaire plus faible, donc plus volatils. Ces esters, sous la forme de mélanges complexes, sont souvent responsables de l'arôme des fruits et des fleurs.

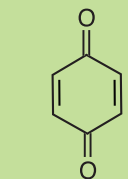


On retrouve principalement la fonction **amide** dans les protéines, très répandues dans le monde végétal et animal. L'urée, important soluté de l'urine, en est l'exemple le plus simple, alors que l'hémoglobine et l'insuline sont des amides complexes. Depuis la découverte de la composition des protéines, l'homme a fabriqué de toutes pièces des molécules nouvelles appelées polyamides, comme le nylon-6,6, par exemple.

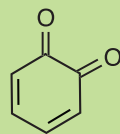


Les quinones, des substances multicolores.

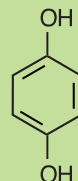
Les quinones sont des dicétones benzéniques ou aromatiques de la famille du benzène. La plus simple est la benzoquinone, *para* ou *ortho*.



p-benzoquinone
F 115°C
jaune



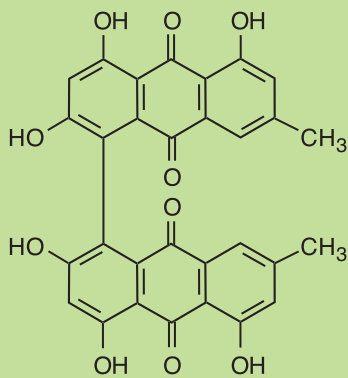
o-benzoquinone
F 60-70°C déc.
rouge



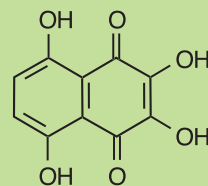
p-hydroquinone
F 170-171°C
blanc

La benzoquinone est un produit de synthèse utilisé comme agent oxydant en photographie lors du tirage sur papier en milieu humide et sert également à la préparation de certaines teintures. L'hydroquinone, un diol, est un solide blanc, mais elle s'oxyde facilement pour redonner la *p*-benzoquinone, de couleur jaune, lorsqu'elle sert de réducteur dans le processus de développement des photographies.

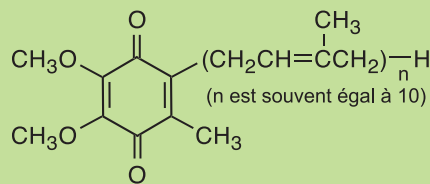
Toutes les quinones sont fortement colorées dans des tons allant du jaune au pourpre foncé. C'est l'ensemble des liaisons doubles à l'intérieur et à l'extérieur du cycle qui est responsable de cette coloration; on parle de l'arrangement quinoïde des liaisons doubles. Plusieurs pigments de produits naturels colorés sont des quinones. Mentionnons par exemple, pour les mycologues, que plusieurs champignons aux coloris intenses contiennent des quinones. C'est le cas de cette masse rouge orangé que présentent certaines espèces de lactaires et de russules parasités par *l'hypomyces lactifluorum* que l'on retrouve dans les forêts de conifères de l'Amérique du Nord. La quinone présente dans ces champignons se nomme la skyrine. Les épines qui recouvrent les oursins contiennent aussi un pigment de couleur pourpre de la famille des quinones appelées spinochromes.



skyrine
F 160-300°C déc.
orangé



spinazarine
(structure de base des spinochromes)
F 279°C
orangé



coenzymes Q (ubiquinones)

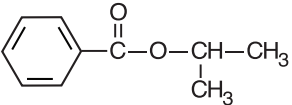
Les coenzymes Q appartiennent aussi à la grande famille des quinones. Ces coenzymes participent au transfert d'électrons dans les mitochondries et jouent un rôle important dans la chaîne respiratoire.

9.4 - Nomenclature des composés carbonylés

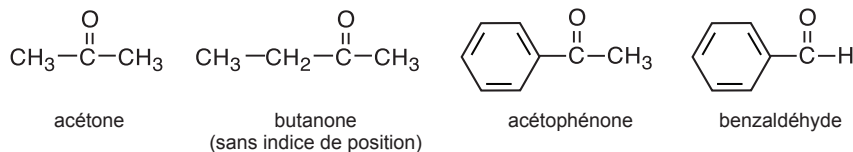
9.4.1 Les règles de l'UICPA

Les composés carbonylés ont, dans le passé, été nommés de mille et une façons. Heureusement, avec la venue des règles de nomenclature française de 1989, l'ordre s'est établi. Toutefois, il est d'usage de conserver certains noms pour des composés d'utilisation courante; l'acide acétique en est un bon exemple.

Pour nommer les composés carbonylés selon les règles de l'UICPA, il faut tout d'abord se référer aux règles présentées au chapitre 2 (sections 2.9, etc.). À partir de là, un nom de base (accompagné d'une terminaison identifiant la fonction) et une priorité de fonction (au sens de la nomenclature) sont établis. Voici quelques exemples :

1.
$$\begin{array}{ccccccc} & & & & \text{O} & & \\ & & & & || & & \\ & & & & \text{C} & - & \text{H} \\ & & & & | & & \\ & & & & 1 & & \\ \text{4} & & \text{3} & & \text{2} & & \\ \text{CH}_3 & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 & - & \text{C} & - & \text{H} \\ & & | & & & & & & \\ & & \text{CH}_3 & & & & & & \end{array}$$
 3-méthylbutanal
2.
$$\begin{array}{ccccccc} & & \text{O} & & \text{OH} & & \\ & & || & & | & & \\ & & \text{C} & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & \text{CH}_3 \\ & & | & & | & & | & & \\ & & 1 & & 2 & & 3 & & 4 & & 5 \end{array}$$
 4-hydroxypentan-2-one
(priorité à la cétone)
3.  benzoate d'isopropyle
4.
$$\begin{array}{ccccccc} & & & & \text{O} & & \\ & & & & || & & \\ & & & & \text{C} & - & \text{H} \\ & & & & | & & \\ & & & & 1 & & \\ \text{4} & & \text{3} & & \text{2} & & \\ \text{CH}_2 & = & \text{CH} & - & \text{CH}_2 & - & \text{C} & - & \text{H} \end{array}$$
 but-3-éнал
5.
$$\begin{array}{ccccccc} & & & & \text{O} & & \\ & & & & || & & \\ & & & & \text{C} & - & \text{OH} \\ & & & & | & & \\ & & & & 1 & & \\ \text{5} & & \text{4} & & \text{3} & & \text{2} & & \\ \text{CH}_3 & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 & - & \text{C} & - & \text{OH} \\ & & & & | & & & & & & \\ & & & & \text{Cl} & & & & & & \end{array}$$
 acide 3-chloropentanoïque

Les noms suivants sont aussi très utilisés et acceptés :



Il est très important de localiser la fonction prioritaire et de lui attribuer l'indice de position le plus petit possible. Le tableau 9.3 rappelle les terminaisons et les priorités de fonction.

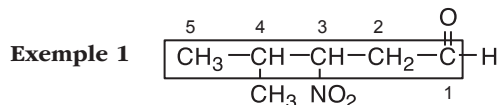
Zghrkgf "94"Terminaisons et priorités* (décroissantes) des fonctions.

Nom de la fonction	Terminaison
acide carboxylique	oïque
halogénure d'acide (d'acyle)	oyle
ester	oate
amide	amide
nitrile	nitrile
aldéhyde	al
cétone	one
alcool	ol
amine	amine
alcène**	ène
alcyne**	yne

* Les alcanes, les halogénures, les éthers et les nitros sont de priorité égale et au plus bas niveau.

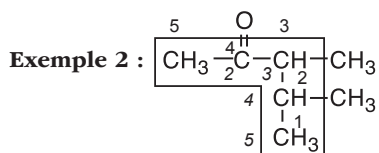
** Insaturation plutôt que fonction.

Les quelques exemples suivants illustrent l'application des règles de base aux composés carbonylés.



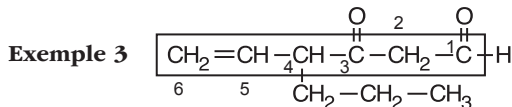
Procédure :

- fonctions : aldéhyde et nitro
- priorité : aldéhyde
- chaîne carbonée la plus longue portant la fonction aldéhyde : 5 carbones (encadrés)
- nom de base : pentanal
- le plus petit indice à la fonction prioritaire : **l'aldéhyde** est en position **1**
- substituant et fonction secondaire : CH₃ et NO₂
- et H. ne s'appliquent pas
- identification des substituants : méthyle et nitro
- nom global : **4-méthyl-3-nitropentanal**



Procédure :

- fonction : cétone
- priorité : cétone
- chaîne carbonée la plus longue portant la fonction cétone : 5 carbones (encadrés)
- nom de base : pentanone
- le plus petit indice à la fonction prioritaire : **le carbonyle de la cétone** est en position **2**
- substituants : deux CH_3
- et H. ne s'appliquent pas
- identification des substituants : deux méthyles
- nom global : **3,4-diméthylpentan-2-one**



Procédure :

- fonctions et insaturation : cétone, aldéhyde et alcène
- priorité : aldéhyde
- chaîne carbonée la plus longue portant la fonction aldéhyde et le maximum d'insaturations : 6 carbones (encadrés)
- nom de base : hexéнал
- le plus petit indice à la fonction prioritaire : **l'aldéhyde** est en position **1**
- substituant et fonction secondaire : $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ et $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}- \end{array}$
- et H. ne s'appliquent pas
- identification du substituant et de la fonction secondaire : propyle et oxo
- nom global : **3-oxo-4-propylhex-5-éнал**

Remarquer : a) l'usage de **oxo** comme préfixe pour identifier la cétone;
 b) le choix de la chaîne carbonée la plus longue contenant le maximum d'insaturations.

Les noms systématiques des **acides carboxyliques** peuvent être remplacés par d'autres noms ayant des origines diverses : latine, grecque, etc. Le tableau 9.4 en présente quelques-uns.

Zghrkqf '94 Exemples de noms courants et de noms systématiques d'acides carboxyliques.

Formule	Nom systématique	Nom courant
$\text{H}-\text{CO}_2\text{H}$	méthanoïque	formique
$\text{CH}_3-\text{CO}_2\text{H}$	éthanoïque	acétique
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$	propanoïque	propionique**
$\text{CH}_3-[\text{CH}_2]_2-\text{CO}_2\text{H}$	butanoïque	butyrique**
$\text{CH}_3-[\text{CH}_2]_3-\text{CO}_2\text{H}$	pentanoïque	valérique***
$\text{CH}_3-[\text{CH}_2]_4-\text{CO}_2\text{H}$	hexanoïque	caproïque***
$\text{CH}_3-[\text{CH}_2]_6-\text{CO}_2\text{H}$	octanoïque	caprylique***
$\text{CH}_3-[\text{CH}_2]_8-\text{CO}_2\text{H}$	décanoïque	caprique***
$\text{CH}_3-[\text{CH}_2]_{10}-\text{CO}_2\text{H}$	dodécanoïque	laurique***
$\text{CH}_3-[\text{CH}_2]_{12}-\text{CO}_2\text{H}$	tétradécanoïque	myristique***
$\text{CH}_3-[\text{CH}_2]_{14}-\text{CO}_2\text{H}$	hexadécanoïque	palmitique**
$\text{CH}_3-[\text{CH}_2]_{16}-\text{CO}_2\text{H}$	octadécanoïque	stéarique**
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$	propénoïque	acrylique
$\text{HO}_2\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$	éthanedioïque	oxalique
$\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$	propanedioïque*	malonique
$\text{HO}_2\text{C}-[\text{CH}_2]_2-\text{CO}_2\text{H}$	butanedioïque*	succinique
$\text{HO}_2\text{C}-[\text{CH}_2]_3-\text{CO}_2\text{H}$	pentanedioïque	glutarique**
$\text{HO}_2\text{C}-[\text{CH}_2]_4-\text{CO}_2\text{H}$	hexanedioïque	adipique**
$\text{HO}_2\text{C}-[\text{CH}_2]_5-\text{CO}_2\text{H}$	heptanedioïque	pimélique***

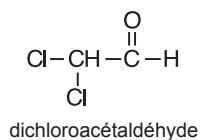
* Peu utilisé.

** N'utiliser que s'il n'est pas substitué.

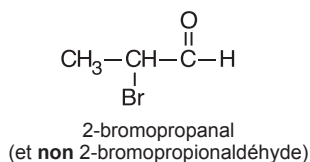
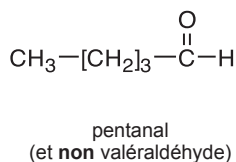
*** Ancien nom, encore parfois utilisé.

Parmi la liste des acides du tableau 9.4, seul le nom courant des acides acétique, acrylique, malonique et succinique peut être utilisé avec un substituant. Par exemple, on peut dire **acide chloroacétique**, mais on ne peut pas dire **acide 2-chlorobutyrique**. Il faut nommer ce dernier acide selon la nomenclature systématique : **acide 2-chlorobutanoïque**.

Le nom courant d'un acide carboxylique permet de nommer quelques aldéhydes communs en changeant simplement le suffixe «ique» par «aldéhyde». Ainsi l'usage permet de retenir les noms **formaldéhyde**, **acétaldéhyde**, **propionaldéhyde** et **butyraldéhyde**. Seul acétaldéhyde peut être utilisé s'il y a substitution. Pour les aldéhydes de cinq carbones ou plus, le nom systématique est de rigueur.

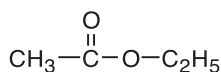
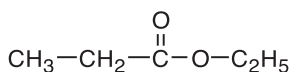
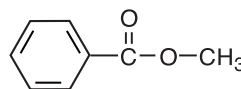
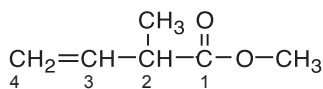


dichloroacétaldéhyde

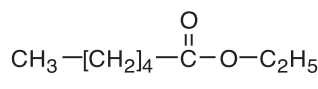
2-bromopropanal
(et **non** 2-bromopropionaldéhyde)pentanal
(et **non** valéraldéhyde)

9.4.2 Les esters

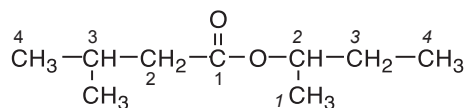
Le nom systématique d'un ester simple, RCOOR', est formé du nom de l'acide carboxylique correspondant en remplaçant la terminaison **oïque** par **oate** ou le suffixe **ique** par **ate** et en ajoutant le nom du groupe alkyle R' approprié. Le point d'attache du groupe alkyle à l'oxygène est précisé par le plus petit indice de position possible. Voici quelques exemples d'application de ces règles :

éthanoate d'éthyle
ou acétate d'éthylepropanoate d'éthyle
ou propionate d'éthylebenzoate
de méthyle

2-méthylbut-3-énoate de méthyle

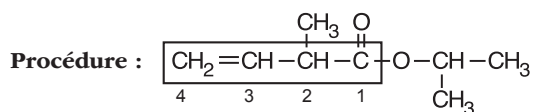


hexanoate d'éthyle



3-méthylbutanoate de 2-butyle

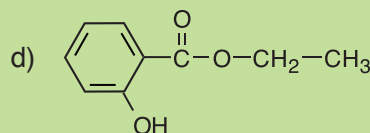
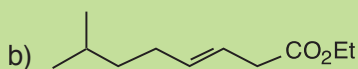
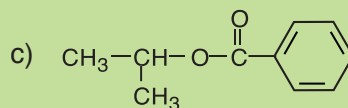
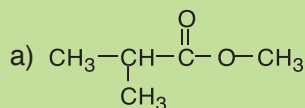
Exemple détaillé



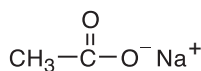
- fonction et insaturation : ester et alcène
- priorité : ester
- chaîne carbonée la plus longue contenant l'ester et le maximum d'insaturations : 4 carbones (encadrés)
- nom de base : buténoate
- le plus petit indice à la fonction prioritaire : l'**ester** est en position **1**
- substituant et alkyle sur l'ester : CH_3 et $\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
- et H. ne s'appliquent pas
- identification du substituant et de l'alkyle : méthyle et isopropyle
- nom global : **2-méthylbut-3-énoate d'isopropyle**

2

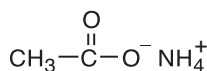
Nommer les composés suivants selon les règles de nomenclature systématique.



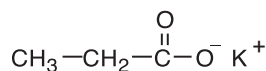
Les **sels** d'acides carboxyliques se nomment comme les esters (terminaisons **oate** ou **ate**) mais en remplaçant le nom de l'alkyle de l'ester par le nom du cation.



éthanoate de sodium
ou acétate de sodium



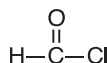
éthanoate d'ammonium
ou acétate d'ammonium



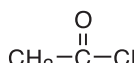
propanoate de potassium
ou propionate de potassium

9.4.3 Les halogénures d'acides (d'acyles)

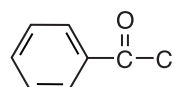
Les halogénures dérivés de la substitution du OH de la fonction acide, COOH, sont appelés halogénures d'acyles. Lorsque l'halogène est un chlore, on parle d'un chlorure d'acyle. La discussion est limitée ici aux chlorures d'acides (d'acyles). Le nom est formé en utilisant le nom du groupe acyle précédé de celui de l'halogène. Le nom du groupe acyle est obtenu en changeant la terminaison **oïque** de l'acide correspondant en **oyle**. Il existe cependant quelques exceptions où l'on change **ique** en **yle**; c'est le cas des acides dont le nom courant est conservé.



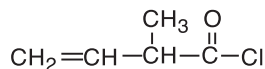
chlorure de méthanoyle
ou chlorure de formyle



chlorure d'éthanoyle
ou chlorure d'acétyle



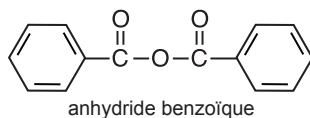
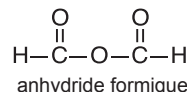
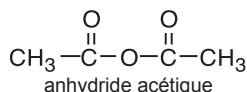
chlorure de benzoyle



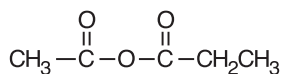
chlorure de 2-méthylbut-3-énoyle

9.4.4 Les anhydrides (d'acides)

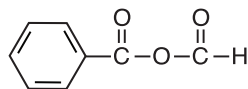
On nomme les anhydrides simples en remplaçant le mot acide par anhydride dans le nom d'un acide carboxylique.



Il existe également des anhydrides mixtes (non symétriques).



anhydride **acétique** et **propionique**
(ordre alphabétique)

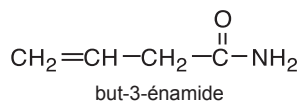
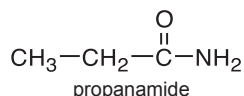
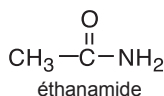
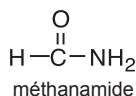


anhydride **benzoïque** et **formique**
(ordre alphabétique)

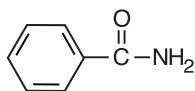
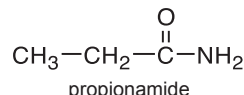
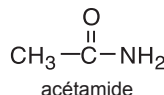
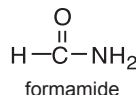
9.4.5 Les amides

Le nom d'un amide ressemble à celui de l'acide carboxylique dont il découle. Il existe plusieurs façons de nommer les amides, en voici deux :

a) on utilise le suffixe **amide** accolé au nom de l'hydrocarbure de base en éliminant la lettre **e** finale de ce dernier.

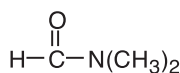


b) dans les noms d'usage courant des acides carboxyliques, on change la terminaison **ique** en **amide**.

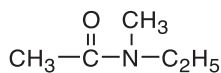


benzamide

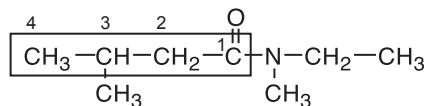
Il existe aussi des amides substitués sur l'atome d'azote; le symbole **N** indique la position du groupe alkyle.



N,N-diméthylméthanamide
ou *N,N*-diméthylformamide

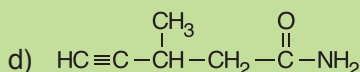
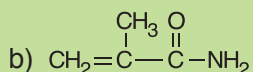
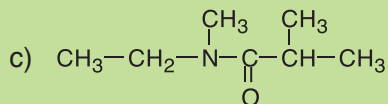
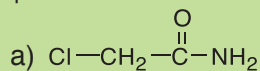


N-éthyl-*N*-méthyléthanamide
ou *N*-éthyl-*N*-méthylacétamide



N-éthyl-*N*-méthyl-3-méthylbutanamide

Nommer les composés suivants :



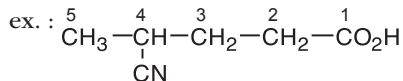
9.4.6 Les nitriles

Les nitriles peuvent se nommer de quatre façons différentes : a) et b) ci-après suivent les règles de l'UICPA alors que c) et d) concernent un nom courant :

a) en ajoutant la terminaison **nitrile** à l'hydrocarbure correspondant;

ex. : $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CN}$ 4 carbones, donc butanenitrile

b) le préfixe **ciano** est utilisé lorsque le nitrile n'est pas la fonction prioritaire;



acide 4-cyanopentanoïque (priorité à l'acide carboxylique)

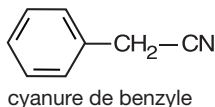
c) en remplaçant la terminaison **ique** des acides correspondants par **onitrile**;

ex. : $\text{CH}_3\text{—CN}$
acétonitrile

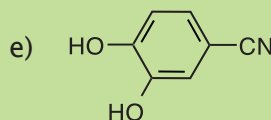
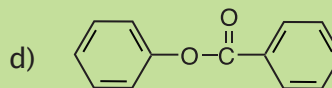
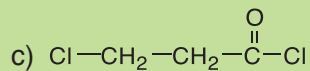
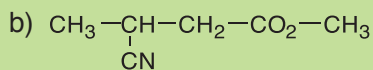
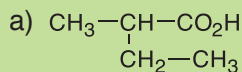
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CN}$
butyronitrile

d) pour les nitriles simples, l'expression **cyanure d'alkyle** peut être utilisée.

ex. : $\text{CH}_3\text{—CN}$
cyanure de méthyle



Nommer les composés suivants :



4

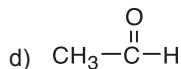
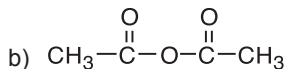
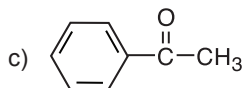
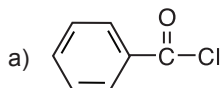
EXERCICES 9

9.1 Présentation

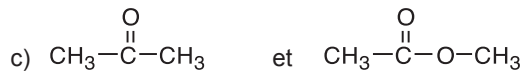
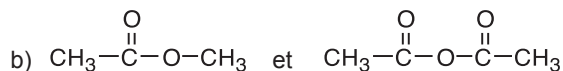
- Nommer trois dérivés d'un acide carboxylique.
- Donner un exemple :
 - d'aldéhyde aromatique,
 - d'ester acyclique,
 - d'anhydride symétrique.

9.2 Le groupe carbonyle

- Indiquer le comportement des substances suivantes face à une addition ou à une substitution nucléophile.



- Dans chacune des paires de composés suivantes, quel composé subirait une substitution nucléophile le plus facilement? (Justifier).

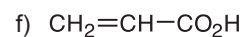
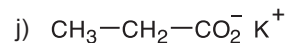
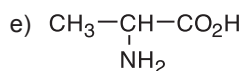
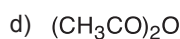
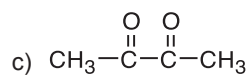
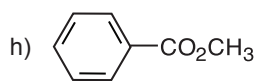
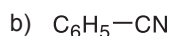
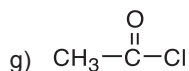
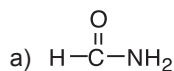


9.3 État naturel

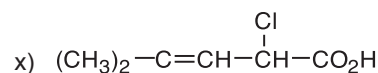
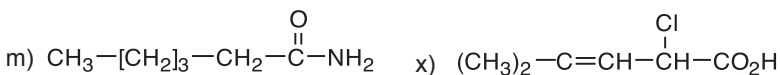
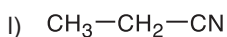
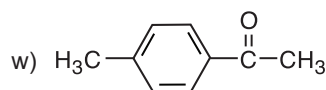
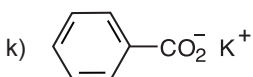
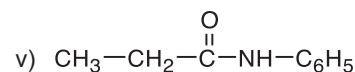
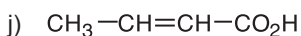
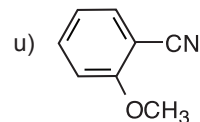
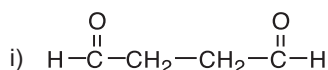
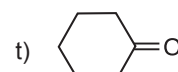
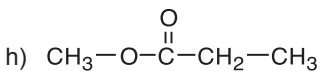
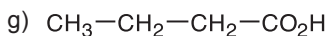
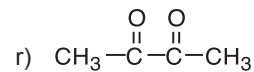
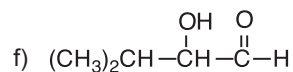
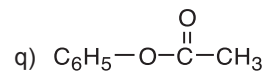
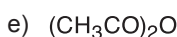
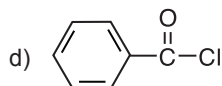
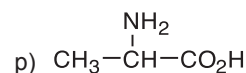
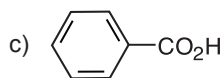
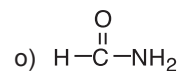
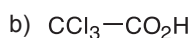
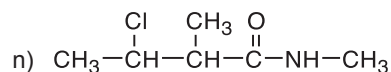
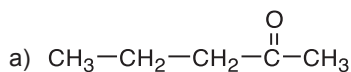
- Quel acide carboxylique y a-t-il dans le vinaigre?
- Nommer deux fonctions oxygénées présentes dans la structure de la testostérone?
- Quelle est la fonction oxygénée insaturée du fructose?
- Pourquoi les chlorures d'acides et les anhydrides ne sont-ils pas présents dans la nature?
- Quel est le groupement fonctionnel présent dans les huiles végétales?

9.4 Nomenclature des composés carbonylés

1. Indiquer à quelle classe fonctionnelle appartient les composés suivants :



2. Nommer les composés suivants (donner deux noms pour g, l et o) :



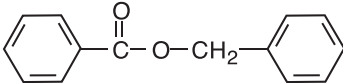
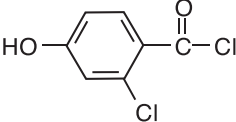
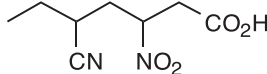
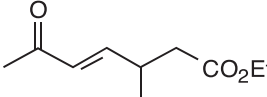
2. (suite)



3. Écrire la formule semi-développée des composés suivants :

- | | |
|------------------------------------|---|
| a) 2-bromopropanal | n) <i>T</i> -phényl-3-méthylpentanamide |
| b) butyraldéhyde | o) 3-oxopentanal |
| c) cyanure d'isopropyle | p) acide 3-amino-2-méthylbutanoïque |
| d) acide but-3-énoïque | q) acide 4-méthoxybut-2-énoïque |
| e) 2-méthylpropanoate de sodium | r) chlorure de benzoyle |
| f) 2,3-diméthylheptanal | s) benzamide |
| g) 3-méthylcyclohex-3-én-1-one | t) acétophénone |
| h) <i>T,T</i> -diméthylpropanamide | u) benzoate d'isopropyle |
| i) 4,6-dichlorononanenitrile | v) acétate de sodium |
| j) acide butyrique | w) formamide |
| k) acide succinique | x) cyclohexane-1,4-dione |
| l) chlorure de butanoyle | y) acétone |
| m) anhydride cyclohexylacétique | z) acide chloroacétique |

4. Compléter le tableau suivant :

Formule	Nom
a)	a) acide palmitique
b) 	b)
c) 	c)
d) 	d)
e) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{H}$	e)
f) 	f)
g)	g) succinate de sodium
h)	h) acide 2-oxopropanoïque (acide pyruvique)

LES ALDÉHYDES ET LES CÉTONES

PRÉAMBULE

Les aldéhydes et les cétones sont des fonctions relativement simples. La présence d'un élément très électronégatif, l'oxygène, associé au carbone par une liaison double, leur confère cependant une réactivité remarquable. Ils constituent, avec les acides et leurs dérivés, un maillon fondamental de la biochimie et de l'industrie chimique en général. Plusieurs exemples sont mentionnés tout au long de ce chapitre.

SOMMAIRE

- **Synthèse des aldéhydes et des cétones**

- 10.1 À partir de fonctions simples
 - 10.1.1 À partir d'un alcool
 - 10.1.2 À partir d'un alcène
 - 10.1.3 À partir d'un alcyne
 - 10.1.4 À partir d'un nitrile
- 10.2 À partir d'un acide carboxylique
 - 10.2.1 Par addition d'un organolithien
 - 10.2.2 Par pyrolyse
- 10.3 À partir d'un chlorure d'acide
 - 10.3.1 Par substitution électrophile
 - 10.3.2 Par hydrogénation catalytique

- **Réactivité des aldéhydes et des cétones**

- 10.4 Addition nucléophile
 - 10.4.1 Addition d'un réactif de Grignard
 - 10.4.2 Addition de cyanure d'hydrogène
 - 10.4.3 Addition d'acétylure
 - 10.4.4 Addition d'eau
 - 10.4.5 Addition d'alcool
 - 10.4.6 Addition d'hydrogène (réduction)
 - 10.4.7 Réaction de Cannizzaro

- 10.5 Disponibilité de l'hydrogène α
 - 10.5.1 Condensations aldolique et cétoïque
 - 10.5.2 Halogénéation en α
 - 10.5.3 Alkylation en α
- 10.6 Oxydation des aldéhydes et des cétones
- 10.7 Analyse qualitative des aldéhydes et des cétones
 - 10.7.1 Par oxydation
 - 10.7.2 Par halogénéation en α
 - 10.7.3 Par addition nucléophile d'un réactif azoté

- Spectroscopie infrarouge

- Exercices

MOTS / CONCEPTS CLÉS

- aldéhyde, cétone
- oxydation, réduction
- carbonyle
- décarboxylation
- cétone symétrique
- acylation, alkylation
- carbone α
- addition nucléophile
- cyanhydrine
- acétylure
- diol géminé
- hémiacétal
- protection d'un carbonyle
- dismutation
- disponibilité d'un H situé en position α
- cétoïl, aldol
- condensation aldolique, cétoïque
- carbonyles α , β -insaturés
- liqueur de Fehling
- réactif de Tollens
- test iodoforme
- dérivés des aldéhydes, des cétones
- oxime, phénylhydrazone, semicarbazone
- spectre infrarouge
- vibrations d'élongation, de déformation
- pic d'absorption de lumière IR

ÉLÉMENTS DE COMPÉTENCE

- Déterminer la synthèse et la réactivité des aldéhydes et des cétones.
- Décrire et appliquer le mécanisme d'addition nucléophile.

HABILETÉS

Vous devez être capable de :

- décrire les méthodes de synthèse des aldéhydes et des cétones;
- décrire les méthodes de synthèses spécifiques aux aldéhydes, aux cétones;
- décrire les réactions des aldéhydes et des cétones;
- décrire les réactions spécifiques des aldéhydes, des cétones;
- écrire les produits d'oxydation des aldéhydes et des cétones;
- connaître l'utilité des réactifs de Fehling, de Tollens et du test iodoforme;
- savoir exploiter la formation de dérivés azotés des aldéhydes et des cétones;
- décrire l'utilisation de la lumière infrarouge comme moyen d'identification non destructif des aldéhydes et des cétones;
- connaître les principaux pics d'absorption en IR des aldéhydes et des cétones;
- relier, par des réactions chimiques, les aldéhydes et les cétones aux autres fonctions déjà étudiées;
- décrire le mécanisme général d'une réaction d'addition et de substitution nucléophile;
- donner quelques exemples de composés carbonylés naturels;
- définir et expliquer les mots / concepts clés.

Synthèse des aldéhydes et des cétones

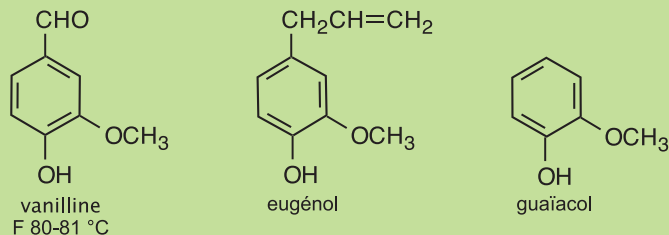
Ces composés oxygénés insaturés peuvent être obtenus aussi bien à partir d'autres substances oxygénées comme les alcools, les acides carboxyliques ou les chlorures d'acides, qu'à partir d'autres fonctions insaturées comme les alcènes, les alcynes et les nitriles. Ils sont souvent obtenus au moyen de réactions d'oxydation; c'est le cas, par exemple, des alcools.

Des méthodes de synthèses sont spécifiques aux aldéhydes et d'autres aux cétones; certaines s'appliquent aux deux fonctions.



La vanilline, un exemple d'aldéhyde familier...

La vanilline, à l'état pur, est un solide blanc que l'on peut isoler des gousses ou fruits du vanillier. Le vanillier est une liane d'Amérique et d'Afrique. Cette substance odorante bien connue est utilisée en parfumerie et en confiserie. L'essence de vanille couramment utilisée est une solution aqueuse de vanilline contenant de l'éthanol. Autrefois extraite de la gousse du vanillier (la première fois par le chimiste Vée), la vanilline est aujourd'hui synthétisée à partir de l'eugénol, du guaïacol ou à partir de lignosulfonates (résidus dans le procédé au sulfite de la fabrication du papier) issus de la lignine du bois.

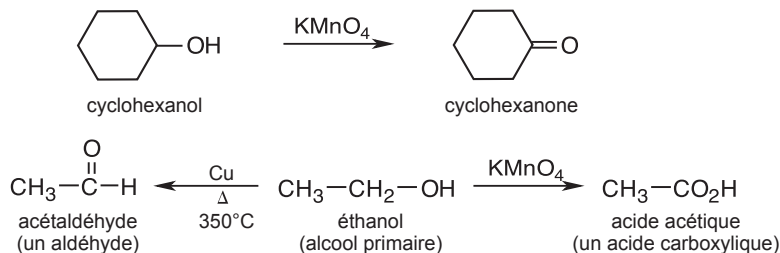


10.1 - À partir de fonctions simples

Les quatre synthèses qui suivent ont déjà été présentées dans les chapitres 5, 7 et 8.

10.1.1 À partir d'un alcool

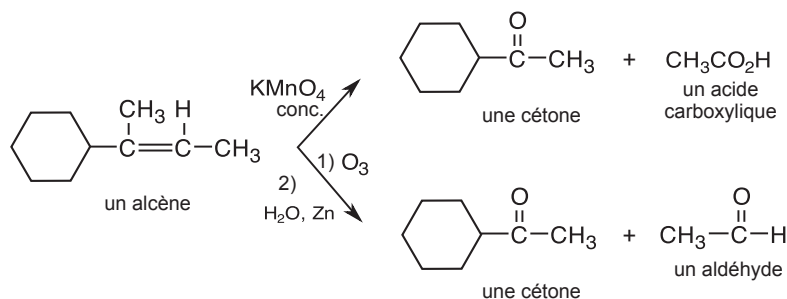
L'oxydation d'un alcool primaire ou secondaire est un excellent moyen d'obtenir un carbonyle (section 8.8). L'alcool secondaire fournit toujours une cétone alors que l'alcool primaire peut donner un aldéhyde ou un acide carboxylique, selon le réactif utilisé. En voici quelques exemples :



L'oxydation des alcools primaires, avec les réactifs habituels comme KMnO_4 ou $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, produit des acides carboxyliques. Pour obtenir l'aldéhyde, il faut un réactif moins puissant comme le cuivre chauffé à haute température.

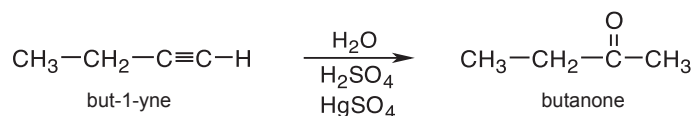
10.1.2 À partir d'un alcène

La rupture d'un alcène au niveau de la liaison double peut former des aldéhydes et/ou des cétones selon la nature de l'alcène, la nature du réactif et selon les conditions expérimentales (section 5.10.2). L'oxydation d'un alcène par ozonolyse peut être utile, autant pour obtenir une cétone qu'un aldéhyde; cependant, un oxydant comme le permanganate de potassium ne peut servir que pour la synthèse d'une cétone. Cet agent oxydant produit un acide, au lieu d'un aldéhyde (c'est le cas dans l'exemple suivant), en même temps qu'une cétone.



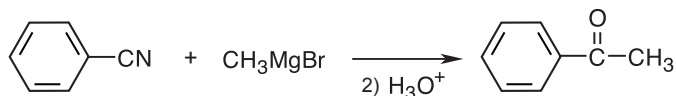
10.1.3 À partir d'un alcyne

L'addition d'eau sur un alcyne le transforme en carbonyle (section 5.11.1). À part l'acétylène, qui produit l'acétaldéhyde, tous les autres alcynes conduisent à la formation d'une cétone.



10.1.4 À partir d'un nitrile

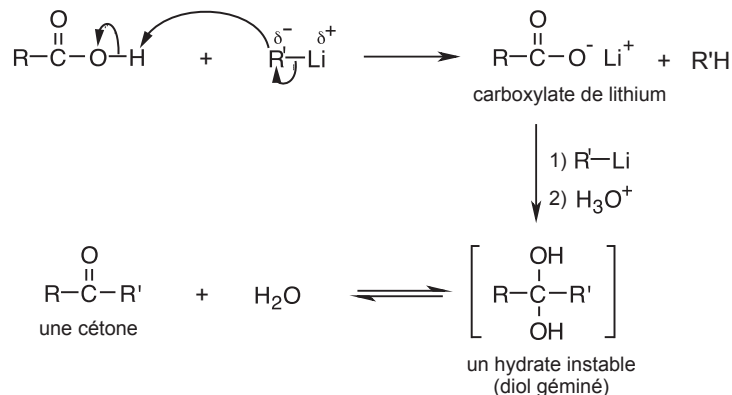
L'addition d'un réactif de Grignard sur un nitrile produit une cétone, après hydrolyse (section 7.8). Cette méthode exclusive aux cétones, ne permet pas d'obtenir un aldéhyde.



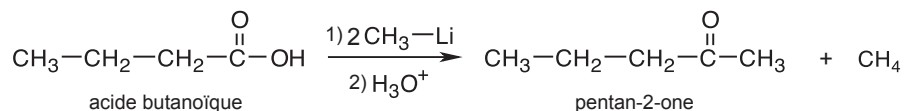
10.2 - À partir d'un acide carboxylique

10.2.1 Par addition d'un organolithien

Le puissant caractère basique et nucléophile des organolithiens permet, dans un premier temps, de produire un anion carboxylate; ce dernier subit, par la suite, l'**addition nucléophile** d'une deuxième molécule d'organométallique :



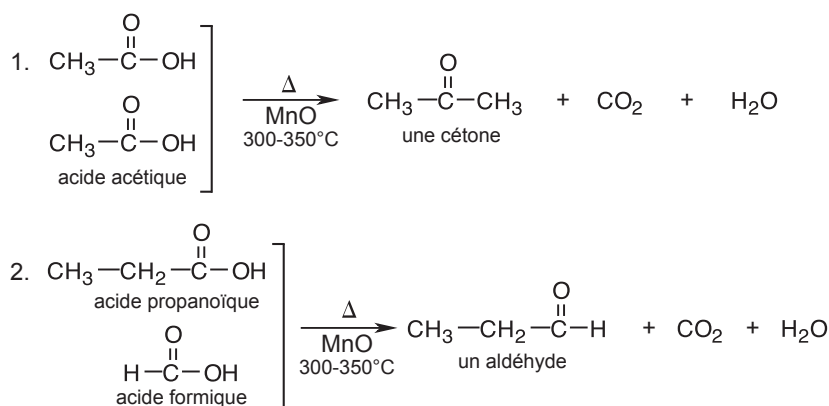
Donc, la synthèse d'une mole de cétone requiert deux moles d'organolithien pour compléter l'addition. Après hydrolyse en milieu acide, l'hydrate formé est en équilibre avec la cétone correspondante (produit majeur de l'équilibre). En voici un cas particulier :



Avec les organolithiens aromatiques, les réactions sont beaucoup plus lentes (24 heures avec le phényllithium).

10.2.2 Par pyrolyse

En présence d'oxyde de manganèse (II), le chauffage (300-350 °C) d'un acide carboxylique permet d'obtenir une cétone; un aldéhyde est obtenu si un acide carboxylique est chauffé en présence d'acide formique. Les conditions expérimentales rigoureuses de cette réaction permettent la **décarboxylation** et la **déshydratation** concurrentes des substances de départ. En voici deux exemples :

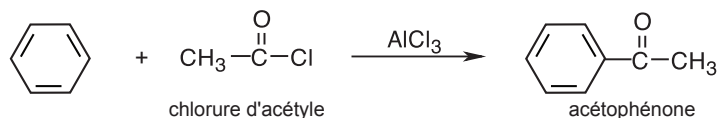


Cette méthode est surtout utile pour obtenir une cétone **symétrique** ou encore pour préparer un aldéhyde, en utilisant l'acide formique.

10.3 - À partir d'un chlorure d'acide

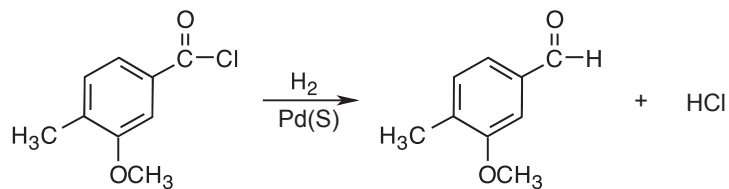
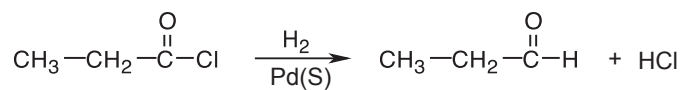
10.3.1 Par substitution électrophile

Les chlorures d'acides peuvent produire des réactions d'acylation sur le cycle benzénique par substitution électrophile (il en a déjà été question à la section 6.2.1). À la manière des réactions d'alkylation (Friedel-Crafts), l'acylation se réalise en présence d'un acide de Lewis tel AlCl_3 . En voici un exemple :

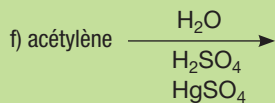
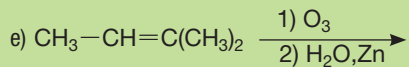
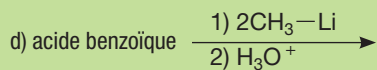
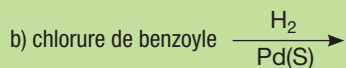
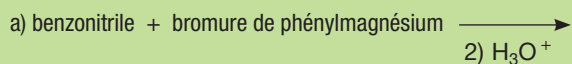


10.3.2 Par hydrogénation catalytique (réaction de Rosenmund)

Les chlorures d'acides sont de bons précurseurs pour les aldéhydes; leur hydrogénation, en présence de palladium, permet la libération de chlorure d'hydrogène gazeux, HCl . On ajoute parfois du soufre pour «empoisonner» le catalyseur; cela empêche la réduction subséquente de l'aldéhyde formé.



1. Compléter les réactions suivantes :



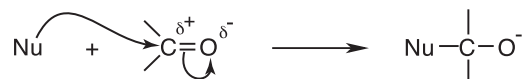
2. Donner une synthèse de la pentan-3-one à partir de l'éthanol (seul composé organique).

Réactivité des aldéhydes et des cétones

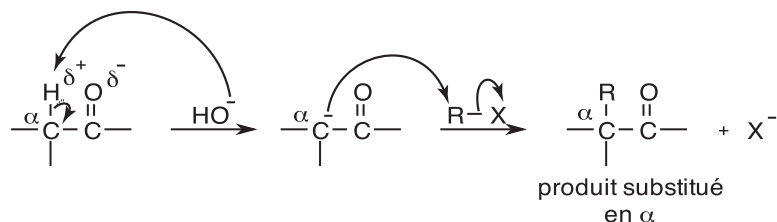
La polarité du carbonyle d'un aldéhyde ou d'une cétone oriente toujours l'attaque de tout réactif (il en a déjà été question à la section 9.2). La forte électronégativité de l'oxygène diminue la densité électronique autour du carbone et le rend apte à l'attaque nucléophile.

Deux réactions sont alors favorisées :

- l'**addition** nucléophile sur le carbonyle :

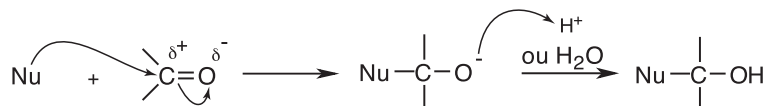


- la **substitution** d'un hydrogène sur le carbone α :



10.4 - Addition nucléophile

Les aldéhydes et les cétones réagissent facilement avec une foule de nucléophiles, pour produire diverses fonctions, surtout des alcools. Le mécanisme de l'addition nucléophile se déroule comme suit :



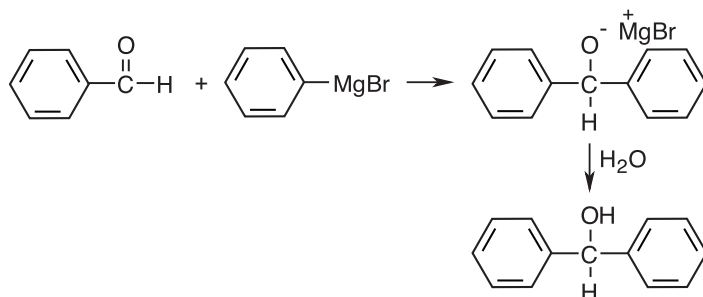
Le tableau 10.1 présente une liste de réactifs nucléophiles qui peuvent être utilisés. Quelques cas intéressants d'additions nucléophiles sont abordés ci-après.

Zghrkqf "764" Exemples d'additions nucléophiles sur un carbonyle et sur un nitrile.

Nucléophile	Substrat	Produit
$\text{H}_2\ddot{\text{O}}$	$\text{C}=\text{O}$	$\text{HO}-\text{C}-\text{OH}$ (diol instable)
ROH	$\text{C}=\text{O}$	$\text{RO}-\text{C}-\text{OH}$ (hémiacétal instable)
$\overset{\delta+}{\text{H}}\text{C}\overset{\delta-}{\text{N}}$	$\text{C}=\text{O}$	$\text{NC}-\text{C}-\text{OH}$ (cyanhydrine)
$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}^-$	$\text{C}=\text{O}$	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{OH}$ (alcool)
$\overset{\delta-}{\text{R}}-\overset{\delta+}{\text{MgX}}$	$\text{C}=\text{O}$	$\text{R}-\text{C}-\text{OH}$ (alcool par réaction de Grignard)
H^- (de LiAlH_4 ou NaBH_4)	$\text{C}=\text{O}$	$\text{H}-\text{C}-\text{OH}$ (alcool; réduction)
H^-	$-\text{C}\equiv\text{N}$	$-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ (amine; réduction)
$\text{H}_2\ddot{\text{O}} (\text{H}^+)$	$-\text{C}\equiv\text{N}$	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ (acide carboxylique)
$\overset{\delta-}{\text{R}}-\overset{\delta+}{\text{MgX}}$	$-\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{R}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\text{NH} \longrightarrow \text{R}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\text{O}$ (imine) (cétone)

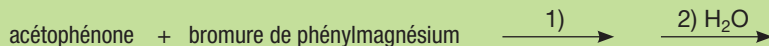
10.4.1 Addition d'un réactif de Grignard

L'addition d'un réactif de Grignard constitue une excellente méthode de préparation d'un alcool. Elle a déjà fait l'objet d'une étude détaillée à la section 7.8. Cette réaction se déroule selon le mécanisme classique de l'addition nucléophile :



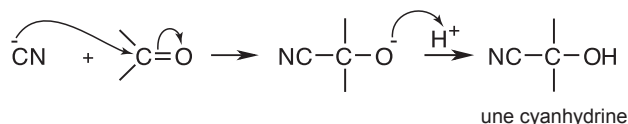
2

Compléter et décrire le mécanisme de la réaction suivante :

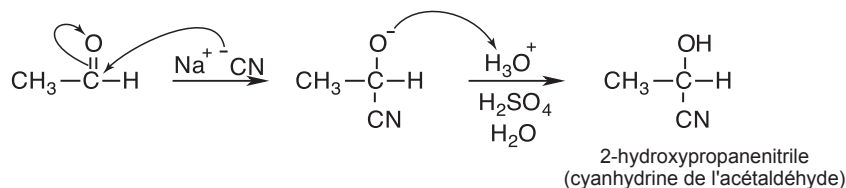


10.4.2 Addition de cyanure d'hydrogène (acide cyanhydrique)

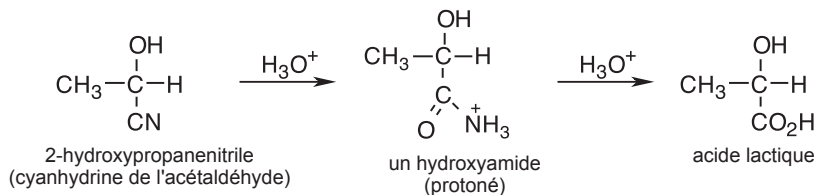
L'anion cyanure, CN^- , provenant du cyanure d'hydrogène ou d'un cyanure alcalin comme NaCN , s'additionne sur le carbonyle d'un aldéhyde ou d'une cétone. Le produit formé s'appelle cyanhydrine (nitrile + alcool). Le mécanisme de cette réaction suit le modèle général décrit précédemment (section 10.4).



De l'acide chlorhydrique ou sulfurique est ensuite ajouté au milieu réactionnel pour obtenir la cyanhydrine. La cyanhydrine de l'acétaldéhyde est obtenue de cette façon.

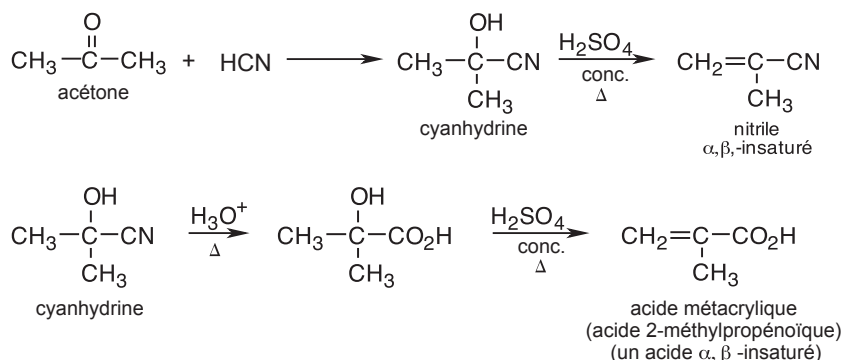


L'hydrolyse subséquente, en milieu acide, du 2-hydroxypropanenitrile conduit à l'acide lactique, l'un des métabolites du glucose dans les muscles et que l'on retrouve aussi dans le lait sur. Le mécanisme de cette réaction, assez complexe, n'est pas abordé ici. Seule la réaction globale est présentée.



Les cyanhydrines sont aussi les précurseurs de plusieurs acides ou nitriles α, β -insaturés qui polymérisent facilement pour produire divers plastiques. Le **plexiglas**, par exemple, provient de la polymérisation du méthacrylate de méthyle, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_3$, ester de l'acide méthacrylique.





L'**orlon**, textile synthétique, est un polymère du propénitrile, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$, fabriqué à partir de la cyanhydrine de l'acétaldéhyde.

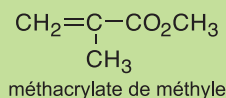
1. Compléter :



2. Proposer une synthèse du propénitrile à partir de l'acétaldéhyde.

3

Le méthacrylate de méthyle



Le méthacrylate de méthyle est un liquide volatil, incolore et à l'odeur fruitée et âcre. Ce composé n'a jamais été trouvé dans la nature et il n'est pas produit au Canada. Les quantités utilisées au Canada sont importées principalement des États-Unis.

Le méthacrylate de méthyle polymérise facilement, particulièrement s'il est chauffé ou s'il est en présence d'acide chlorhydrique. Le polymère obtenu forme des résines et des plastiques transparents, à l'allure de céramiques, connus sous le nom de plexiglas (breveté en 1933) et de *lucite*. Au Canada, le méthacrylate de méthyle est utilisé pour la production de feuilles d'acrylique moulées, d'émulsions d'acrylique et de résines pour le moulage et l'extrusion.

Sa durée de vie dans l'atmosphère est courte, puisque le méthacrylate de méthyle réagit vigoureusement, sous l'action de la lumière, avec les radicaux hydroxyles qui peuvent se former dans la vapeur d'eau contenue dans l'air. Sa demi-vie, estimée dans la troposphère à la latitude de Toronto, varie entre moins de cinq heures l'été et quelques jours l'hiver. Il peut être biodégradable. Sa demi-vie, lorsqu'il est détruit par une décomposition aérobie en phase aqueuse, est de une à quatre semaines et de quatre à seize semaines lorsqu'il est dégradé en milieu anaérobie.

Le monomère de méthacrylate de méthyle peut passer dans les aliments, par migration, hors du papier d'emballage fait de méthacrylate de méthyle homopolymérisé. Toutefois, on n'a pas trouvé de données quantitatives sur la concentration de méthacrylate de méthyle dans les aliments.

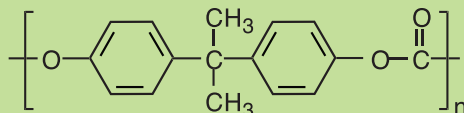
À la lumière des données disponibles, le méthacrylate de méthyle n'est pas jugé toxique au sens des alinéas 11 a) et 11 b) de la Loi canadienne sur la protection de l'environnement*. Aux concentrations prévues dans l'environnement, il ne constitue un danger au Canada ni pour la vie ou la santé humaine, au sens de l'alinéa 11 c) de la même loi.

* Loi canadienne sur la protection de l'environnement : Liste des substances d'intérêt prioritaire. Rapport d'évaluation. Gouvernement du Canada.



Le polycarbonate

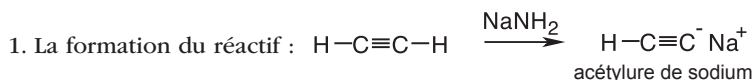
Le polycarbonate, un autre polymère, ressemble au *plexiglas* par sa transparence. Il est rigide et possède une étonnante solidité et peut être considéré comme le plus résistant de tous les thermoplastiques. Il s'agit d'un type particulier de polyester dont voici l'élément constitutif :



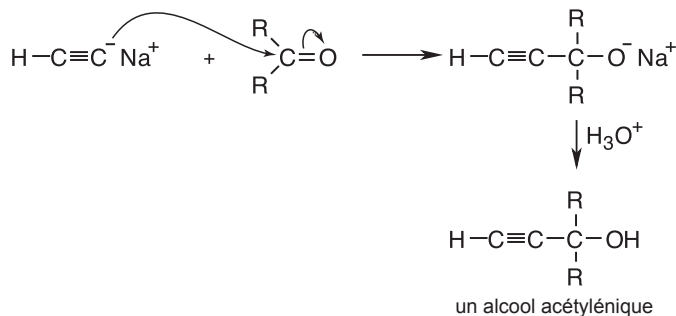
D'une grande résistance à l'impact, le polycarbonate sert dans les fenêtres pare-balles, les lunettes de sécurité, les visières de casques de hockey et les fenêtres entourant les patinoires.

10.4.3 Addition d'acétylure

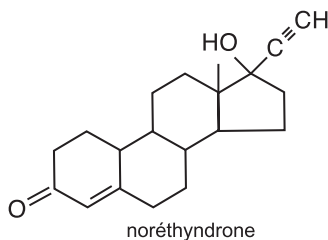
Obtenu à partir de l'acétylène, l'ion acétylure, $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}^-$, est un excellent nucléophile qui se comporte comme le groupe R d'un réactif de Grignard. Il est très efficace dans une addition sur un carbonyle pour produire un alcool acétylénique.



2. L'addition :



Le **norluten**, nom commercial d'un contraceptif, contient le stéroïde noréthynone obtenu en laboratoire au moyen d'une réaction d'addition d'acétylure.



Une réaction analogue, à partir de divers alcynes terminaux, est présentée dans la section 5.11.3.

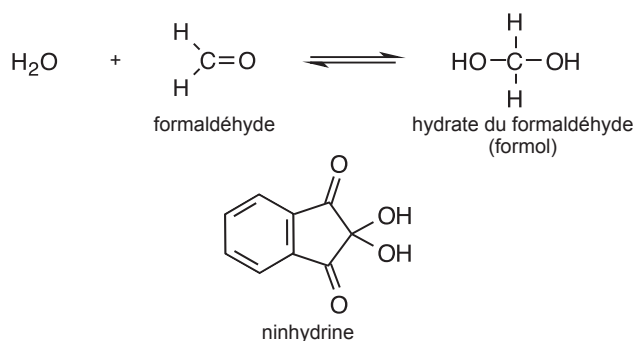
Compléter la réaction suivante :



4

10.4.4 Addition d'eau

Le faible caractère nucléophile de l'eau rend difficile son addition sur un carbonyle. Le diol géminé (appelé hydrate) qui pourrait se former est, en général, instable. Il existe cependant quelques exceptions où l'hydrate est relativement stable. C'est le cas, notamment, du formol, du chloral (voir ci-après) et de la ninhydrine (section 14.10).



Écrire la formule de l'hydrate du trichloroacétaldéhyde.

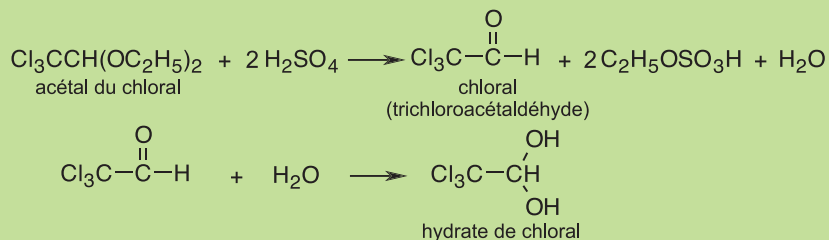
5

Le formol ou formaline...

Le formol ou formaline est une solution aqueuse contenant environ 37% (m/m) de formaldéhyde. La solution comprend également de 10 à 15% de méthanol pour prévenir la polymérisation. Le formol est utilisé comme agent désinfectant, germicide, fongicide et insecticide. Cette solution sert également pour la conservation des tissus et organes biologiques. On l'utilise aussi dans l'embaumement des morts.

Le chloral...et son hydrate...

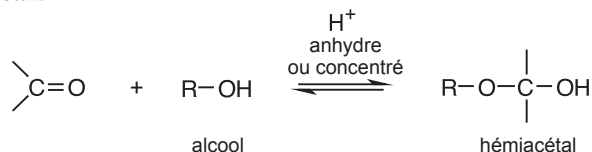
Le chloral est un intermédiaire dans la synthèse du DDT. C'est un liquide qui bout à 98 °C, tandis que son hydrate est un solide (F 52 °C). Cet hydrate peut exister parce qu'il est stabilisé par les atomes électro-négatifs de chlore. L'hydrate de chloral est une substance soporifique* agissant rapidement. Il a été synthétisé pour la première fois par Liebig en 1832 et introduit en médecine en 1869.



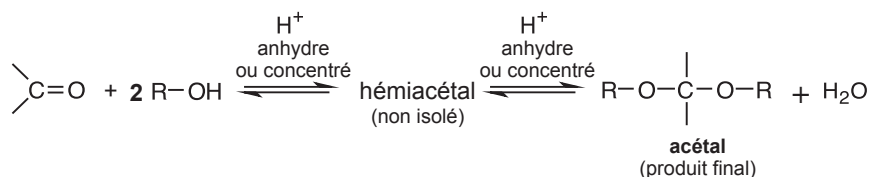
* Se dit d'une substance qui provoque le sommeil.

10.4.5 Addition d'alcool

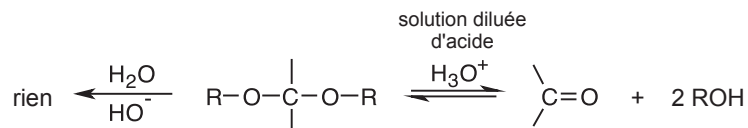
Tout comme l'eau, les alcools ont peu tendance à réagir avec un carbonyle. Toutefois, en présence d'une quantité catalytique d'**acide anhydre ou concentré**, la réaction d'addition est facilitée; il se forme alors un hémiacétal.



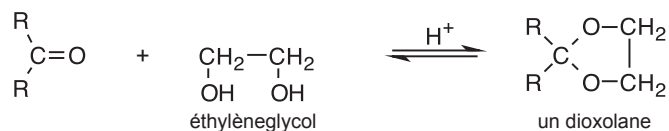
Cette réaction est réversible et la présence d'eau reforme le carbonyle. Par contre, un excès d'alcool prolonge la réaction par la substitution du OH, ce qui conduit à un éther double appelé **acétal** (l'élimination de l'eau formée déplace également l'équilibre vers la formation de l'acétal). Réaction globale :



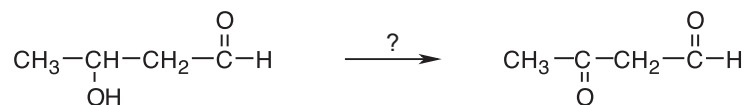
Cette réaction s'effectue aussi bien avec les aldéhydes qu'avec les cétones. Les acétals, éthers instables en milieu aqueux acide (ils se transforment en carbonyles), sont stables en milieu basique.



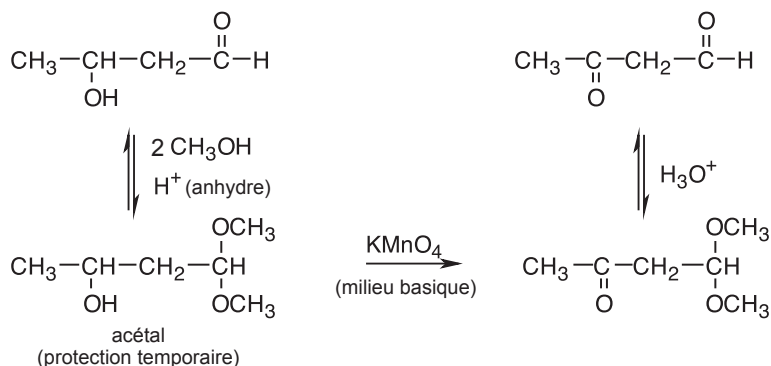
Cette variation de stabilité, selon le pH, les rend très utiles pour la **protection temporaire d'un carbonyle**. L'éthylèneglycol est souvent utilisé comme alcool pouvant former un acétal, appelé dioxolane, dans les réactions de protection d'un carbonyle.



Comment peut-on réaliser l'oxydation suivante?



L'oxydation directe de l'alcool secondaire en cétone aurait bien des chances d'oxyder aussi l'aldéhyde, en raison de la facilité d'oxydation de la fonction aldéhyde. Donc en protégeant l'aldéhyde par la formation d'un acétal, cette synthèse devient réalisable.



Les hémiacétals sont à la base des structures cycliques des glucides (section 12.3). Les acétals sont omniprésents chez les osides et les polysaccharides (sections 12.7 et 12.8).

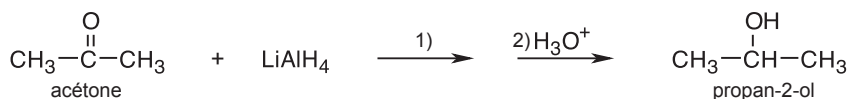
Que donne la cyclohexanone avec le méthanol en milieu acide anhydre? Nommer le produit formé.

6

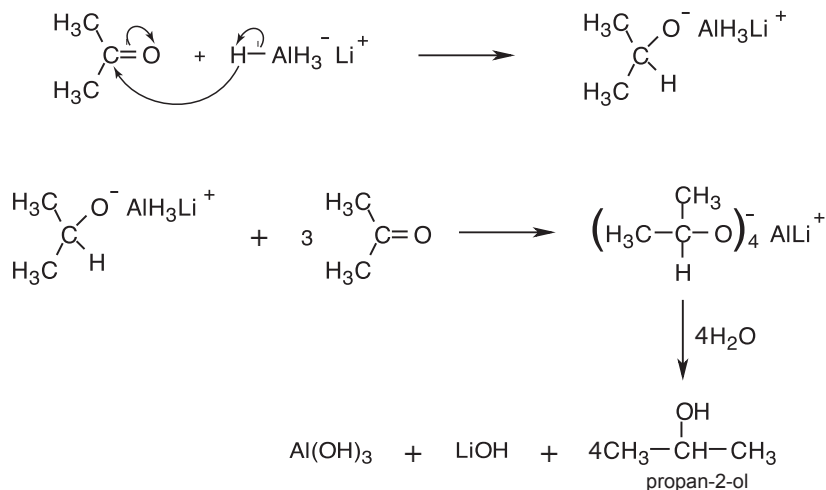
10.4.6 Addition d'hydrogène (réduction)

Hydrogénation au moyen d'hydrures de métaux

La réduction des aldéhydes et des cétones s'effectue efficacement avec des réactifs ioniques comme LiAlH_4 ou NaBH_4 . Ces réactifs conduisent à des **additions nucléophiles** de l'ion hydruure, H^- , qu'ils libèrent (section 8.3.2). Exemple :

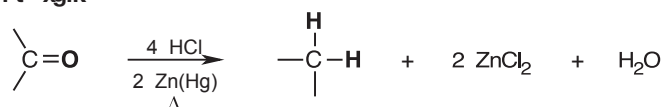
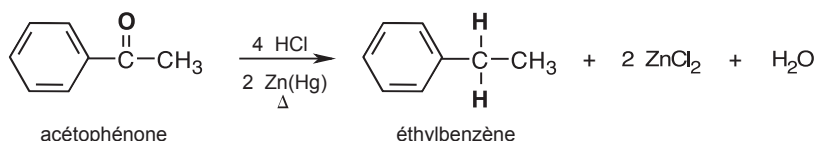


Mécanisme:



Hydrogénation en milieu réducteur (réaction de Clemmensen*)

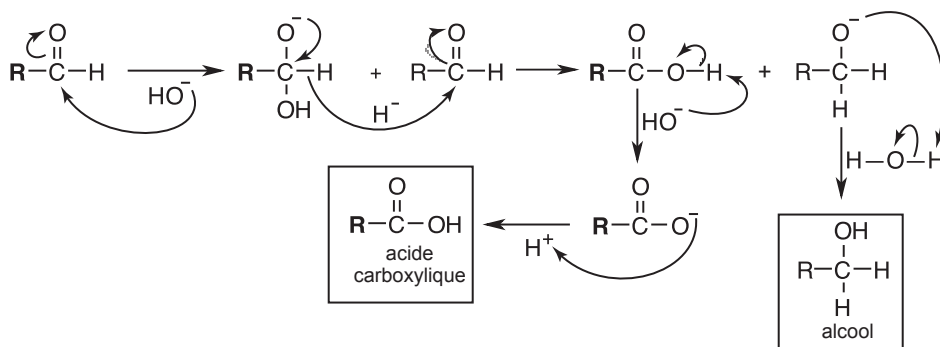
Les aldéhydes et les cétones sont aussi réduits par l'hydrogène obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique sur du zinc amalgamé. Le mécanisme de cette réaction, appelée réaction de Clemmensen, est mal connu et ses applications sont limitées à cause des conditions rigoureuses utilisées.

X•gi zait 'hrt •xgrk**K-ks vrk****Hydrogénation catalytique**

L'hydrogénation catalytique peut aussi réduire les aldéhydes et les cétones, mais ce type de réaction exige un catalyseur puissant comme le nickel de Raney (section 6.3) et des conditions expérimentales rigoureuses (chauffage et pression élevée).

**10.4.7 Réaction de Cannizzaro****

La réaction de Cannizzaro est un type d'oxydoréduction (appelé aussi *dismutation****) qui implique deux molécules d'aldéhydes, semblables ou différentes, pour produire un alcool et un acide carboxylique, après acidification du milieu réactionnel. Cette réaction exige, de la part de l'aldéhyde, l'absence d'hydrogène sur le carbone α du carbonyle et, en plus, l'utilisation d'une base forte comme l'hydroxyde de potassium (explication à la section 10.5). La réaction s'amorce par l'addition nucléophile de la base; l'ion hydrure de l'anion intermédiaire réalise ensuite la réduction de la deuxième molécule d'aldéhyde.

**7**

Décrire le mécanisme de la réaction du benzaldéhyde avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

* E.C. Clemmensen, 1876-1941

** Stanislas Cannizzaro, chimiste italien, 1826-1910.

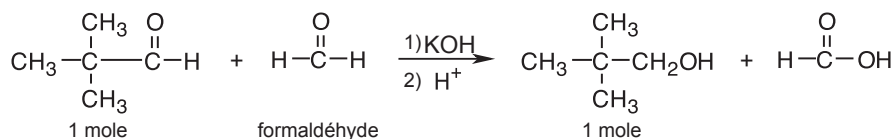
*** Dismutation : réaction entre deux composés organiques dont l'un est oxydé par l'autre (ce dernier étant réduit).

À noter dans le mécanisme de la réaction de Cannizzaro :

1. la première molécule d'aldéhyde, attaquée par la base, est celle qui **devient** l'acide carboxylique;
2. si un seul aldéhyde est utilisé, il doit réagir sur lui-même et, dans ce cas, il y a perte de la moitié du produit de départ.

Puisque cette réaction a surtout pour but de réduire les aldéhydes en alcools, il est préférable de modifier la méthode pour éviter que l'aldéhyde, que l'on veut réduire, réagisse sur lui-même. Pour ce faire, le formaldéhyde est ajouté au mélange réactionnel.

Ce petit aldéhyde devient alors la proie de la base forte puisqu'il est moins encombré; le formaldéhyde se transforme ensuite en acide formique après avoir réduit l'autre aldéhyde en alcool.



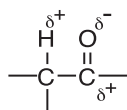
1. Nommer l'aldéhyde de départ dans la réaction précédente.

2. Que donnerait un mélange de benzaldéhyde et de formaldéhyde en présence d'hydroxyde de potassium?

8

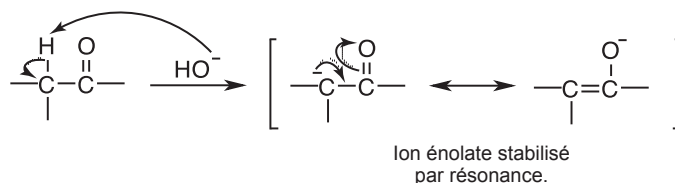
10.5 - Disponibilité de l'hydrogène α

Les aldéhydes et les cétones possédant au moins un atome d'hydrogène sur le carbone α du carbonyle, peuvent perdre cet hydrogène dans un milieu fortement basique. C'est la polarité permanente du carbonyle qui rend l'hydrogène légèrement acide.



(l'oxygène polarise la liaison C—H)

La base forte arrache l'hydrogène et produit un carbanion stabilisé par résonance, l'ion *énolate*.

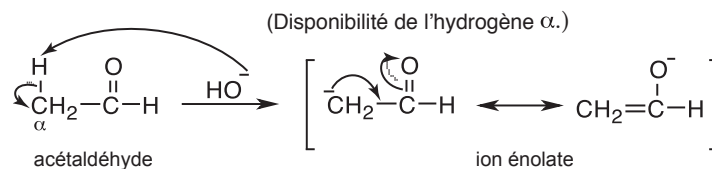


La production de cet ion énolate constitue le point de départ de plusieurs réactions où il joue le rôle de nucléophile. Les trois sections suivantes montrent l'implication de l'ion énolate dans les condensations cétoalcoylique et aldolique, l'halogénéation et l'alkylation.

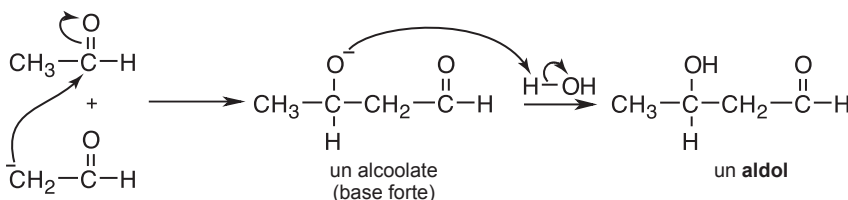
10.5.1 Condensations aldolique et cétoïque

L'ion énolate, obtenu d'un aldéhyde ou d'une cétone possédant un hydrogène en α , amorce la condensation aldolique ou cétoïque. Il s'agit d'une simple addition nucléophile sur un carbonyle. En voici un exemple avec l'acétaldéhyde :

1. Formation de l'ion énolate :



2. Addition nucléophile :



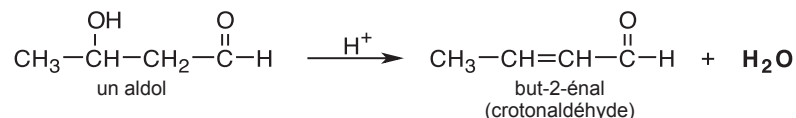
Cette réaction forme un cétoïl si le substrat est une cétone $\text{R}-\underset{\text{R}}{\text{C}}(\text{OH})-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$.
un cétoïl

Mais attention! Les cétones possèdent deux carbones α ; donc, s'ils possèdent tous les deux un hydrogène, il y a possibilité de formation de plusieurs ions énolates (donc, réaction à éviter).

9

1. Nommer l'aldol formé dans la condensation aldolique de l'acétaldéhyde.
2. Décrire le mécanisme de la réaction d'une solution d'hydroxyde de sodium sur l'acétophénone.

Souvent, les aldols ou les cétoïls se déshydratent en milieu acide et produisent des composés carbonylés α , β -insaturés, composés plus stables à cause de leur système conjugué.

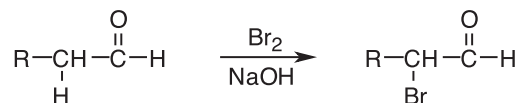


Il arrive même que la déshydratation s'effectue simplement par un léger chauffage de l'aldol, si cela peut conduire à un système conjugué étendu (gain de stabilité supplémentaire).

Des produits comme le crotonaldéhyde sont très utilisés en synthèse organique. Attention! Plusieurs sont lacrymogènes.

10.5.2 Halogénéation en α

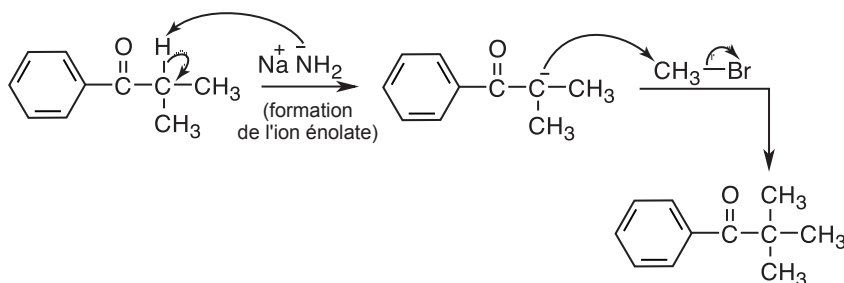
Il est possible de substituer l'hydrogène α d'un aldéhyde ou d'une cétone (en présence de brome en milieu fortement basique) pour obtenir un dérivé bromé.



Le bromoaldéhyde formé peut servir à la synthèse d'acides aminés (oxydation de l'aldéhyde et substitution du brome). L'ion énolate formé à l'aide de la base forte amorce cette réaction.

10.5.3 Alkylation en α

Les cétones (surtout) peuvent être ramifiées par l'action d'une base forte (surtout l'amidure de sodium, NaNH_2), suivie d'une substitution nucléophile sur un halogénure d'alkyle (de préférence primaire pour éviter l'élimination).

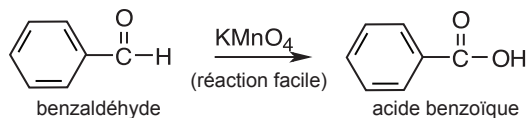


Considérer la cétone obtenue dans l'exemple précédent; peut-elle être préparée à partir de l'acétophénone?

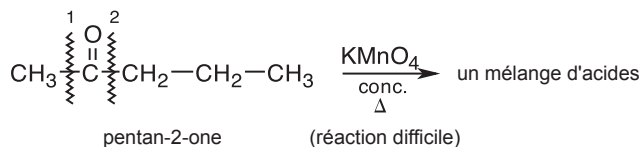
10

10.6 - Oxydation des aldéhydes et des cétones

Les aldéhydes et les cétones réagissent différemment face aux oxydants. Les aldéhydes sont facilement transformés en acides carboxyliques, sans modification du squelette carboné.



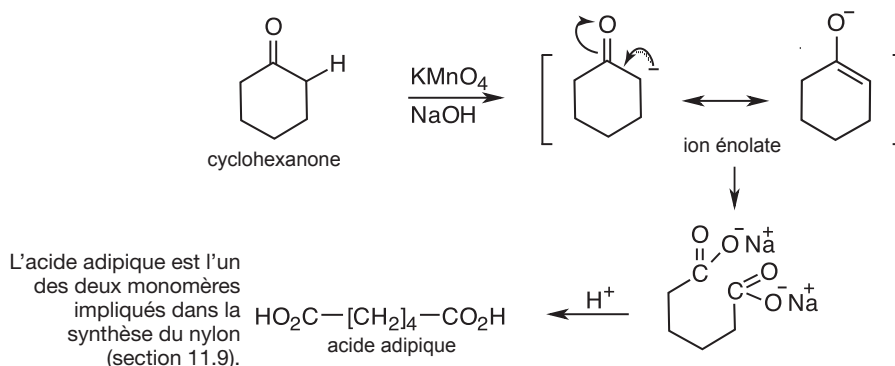
Les cétones demeurent très résistantes aux oxydants habituels, KMnO_4 et $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Toutefois, dans des conditions rigoureuses, les cétones sont dégradées en un mélange d'acides.



La cétone se coupe selon 1 ou 2 (voir page précédente) produisant des acides. La pentan-2-one présente deux possibilités de réaction, selon le lieu de rupture :

- rupture en 1 : $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO}_2\text{H} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- rupture en 2 : $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{—CO}_2\text{H}$

L'oxydation d'une cétone sert surtout à ouvrir un cycle; dans ce cas le seul produit formé est un diacide. De plus, si la cétone cyclique possède un hydrogène α , l'oxydation peut être favorisée par la présence d'une base forte permettant la formation d'un énolate, lequel subit finalement l'oxydation. L'oxydation de la cyclohexanone en est un bel exemple.



10.7 - Analyse qualitative des aldéhydes et des cétones

Les quelques paragraphes suivants montrent comment on peut distinguer, caractériser et identifier les aldéhydes et les cétones.

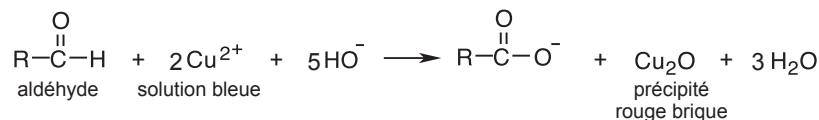
10.7.1 Par oxydation

La facilité d'oxydation des aldéhydes permet de les distinguer des cétones par des tests colorimétriques simples telles la réaction avec la *liqueur de Fehling* et celle avec le *réactif de Tollens*.



a) La réaction avec la liqueur de Fehling

La liqueur de Fehling est une solution bleue contenant un oxydant faible, le cation Cu^{2+} , en milieu alcalin. Avec les aldéhydes, mais non avec les cétones*, l'ion cuivrique est réduit et l'oxyde de cuivre(I), rouge brique, précipite.



b) La réaction avec le réactif de Tollens

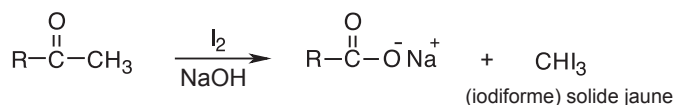
La détection des aldéhydes peut aussi être faite par un oxydant doux, tel l'ion Ag^+ , contenu dans une solution basique de nitrate d'argent ammoniacal (réactif de Tollens). Les aldéhydes réduisent le cation argent, lequel forme un miroir (dépôt d'argent solide sur la surface du récipient).

* Les cétones α -hydroxylées réagissent aussi positivement à ce test. Cette particularité est mise en application avec les glucides (voir « sucre réducteur », section 12.5.4).



10.7.2 Par halogénéation en α

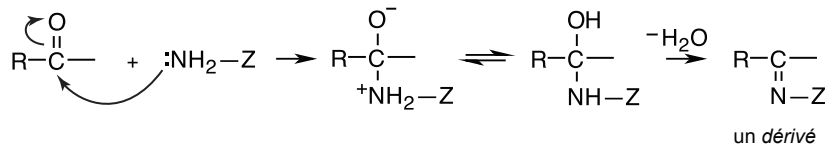
Comme il en a été question à la section 10.5.2, il est possible de remplacer un ou plusieurs hydrogènes du carbone α d'un carbonyle, par halogénéation. Cette réaction peut servir à détecter une méthylcétone, par la formation de l'iodoforme, CHI_3 , (solide jaune), au moyen d'un excès d'iode et en présence d'hydroxyde de sodium.



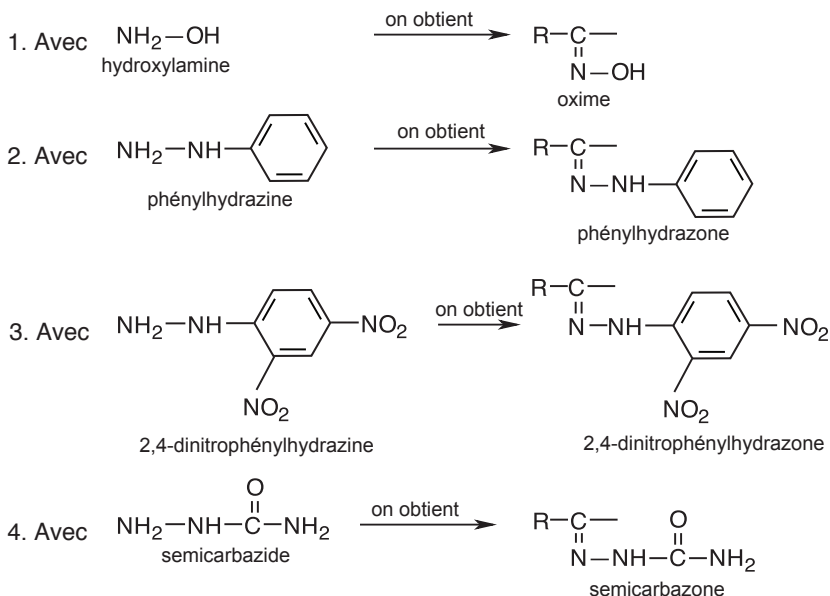
La réaction s'amorce par la formation d'un ion énolate lequel attaque ensuite l'iode. Les trois hydrogènes du groupe méthyle sont substitués tour à tour et la réaction se termine par une substitution nucléophile qui libère l'iodoforme. Cette réaction révèle une méthylcétone, s'il y a lieu.

10.7.3 Par addition nucléophile d'un réactif azoté

Plusieurs réactifs du type $:\text{NH}_2-\text{Z}$ forment des substances solides avec les aldéhydes et les cétones. Ces solides, appelés **dérivés**, sont préparés dans le seul but d'en déterminer le point de fusion, lequel peut aider à identifier la substance carbonylée dont ils dérivent. La réaction générale suivante est impliquée :



Plusieurs dérivés peuvent être obtenus par cette réaction, selon la nature du réactif $:\text{NH}_2-\text{Z}$.

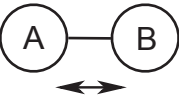
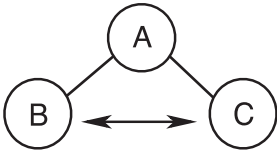


Spectroscopie infrarouge



Les atomes d'une molécule organique vibrent à des fréquences et selon des modes de vibration très précis. L'énergie associée à ces vibrations correspond à l'énergie de la lumière infrarouge. (La région utile du spectre électromagnétique, en spectroscopie IR, se situe entre 700 et 4000 cm^{-1})*

Les atomes vibrent selon deux modes principaux :

<p>• vibrations d'élongation : les atomes oscillent dans l'axe de la liaison.</p> 	<p>• vibrations de déformation : les atomes oscillent en modifiant les angles de liaison.</p> 
--	---


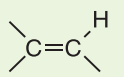
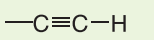




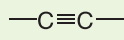
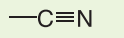
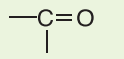
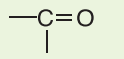
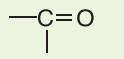
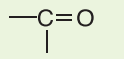
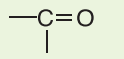
Il existe une région caractéristique de l'infrarouge qui correspond aux vibrations de chaque système de liaisons et d'atomes. Cette région dépend de la nature des atomes liés, du type de liaisons et de l'environnement. Le tableau 10.2, page suivante, rassemble quelques valeurs de ces vibrations.

La détection des vibrations naturelles d'un composé organique s'effectue en faisant passer un faisceau de lumière IR, de longueur d'onde variable, à travers l'échantillon. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre infrarouge. Lorsque la lumière incidente, venant de l'appareil, possède la même longueur d'onde que celle d'une vibration naturelle de la molécule, cette lumière est absorbée par la substance. Un enregistreur trace un graphique de la quantité de lumière absorbée en fonction de la longueur d'onde. La position des différents pics d'absorption maximum permet au chimiste de tirer des informations sur la nature des fonctions présentes (tableau 10.2 : positions des pics pour les principales fonctions). La figure 10.1 montre un exemple de spectre infrarouge, celui de l'acétophénone.

Bien sûr, cette méthode d'analyse doit être jumelée à d'autres, comme la spectroscopie ultraviolette, la résonance magnétique nucléaire, etc., pour pouvoir tirer des conclusions précises et plus sûres sur la nature d'un composé organique.

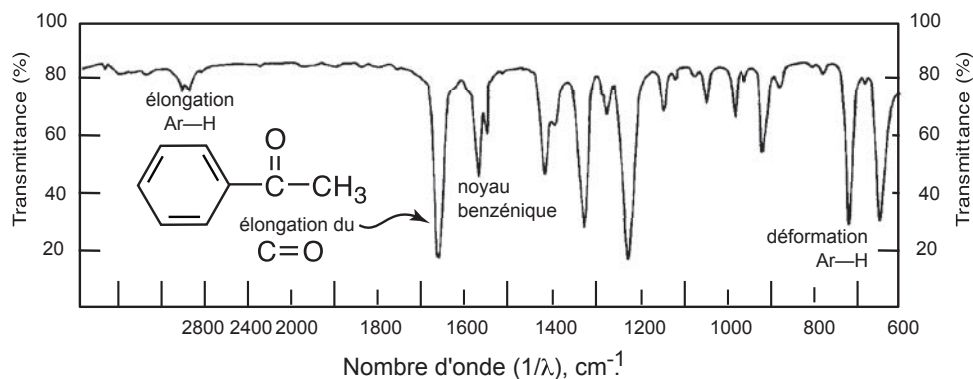
* L'usage veut que la mesure de la lumière IR se fasse dans les unités du nombre d'onde, $1/\lambda$, donc en cm^{-1} .

Zghrkqf "764" Quelques vibrations d'élongation caractéristiques dans l'infrarouge.

Groupe ou fonction		Position du pic* (en cm^{-1})
	alcane	2840—3000
	alcène	3050—3150
	alcyne	3260—3330
	alcool	3500—3650
	acide carboxylique	2500—3000
	amine	3200—3600
	alcène aromatique	1620—1680 1450—1600
	alcyne	2100—2260
	nitrile	2200—2400
	cétone	1705—1725
	aldéhyde	1720—1740
	acide	1700—1725
	ester	1735—1750
	amide	1650—1695

*Pic : **position** d'absorption maximum de la lumière IR sur le graphique.
L'intensité et la forme des pics peuvent aussi être caractéristiques de diverses liaisons. Par exemple, la liaison double C=C est de faible intensité alors que la liaison double C=O est généralement de grande intensité. La variation du moment dipolaire est plus grande dans le deuxième cas à cause de la différence d'électronégativité importante entre C et O. Dans le cas de dérivés benzéniques, la **forme** plus ou moins complexe des pics dans la région 1650-2000 cm^{-1} permet de distinguer, par exemple, le toluène des xylènes **ortho**, **méta** et **para**. Ces différences proviennent aussi de variations dans le moment dipolaire associées aux variations des modes vibratoires du cycle benzénique selon les positions relatives des substituants.

Exercice 10-764 Spectre infrarouge de l'acétophénone.



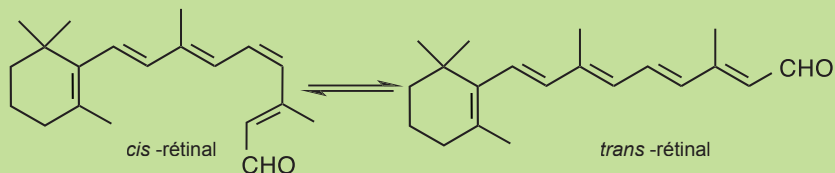
11

Décrire une méthode d'analyse, chimique et/ou spectroscopique, pour distinguer les composés suivants :

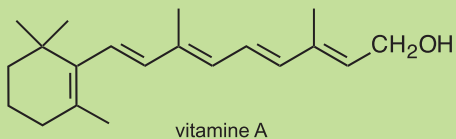
1. acétone
2. acétaldéhyde
3. éthanol
4. benzaldéhyde
5. pentan-3-one.

Le rétinol

Le rétinol est un aldéhyde insaturé, impliqué dans le processus de la vision. Ce composé a été isolé de rétines. On le trouve à la fois dans les cônes et les bâtonnets de la rétine. Il est lié à une opsine (protéine). Cependant, il n'y existe pas à l'état libre. La lumière, parvenant à la rétine, provoque son isomérisation *cis-trans* et cause, en même temps, sa séparation de la protéine. Cette transformation déclenche une série de réactions enzymatiques qui conduisent à l'excitation visuelle.



Il est d'intérêt de signaler que le rétinol provient de la vitamine A qui elle-même peut provenir de la scission du β -carotène (composé impliqué dans la couleur des carottes et des tomates). Une carence en vitamine A provoque d'importants troubles de la vision nocturne.



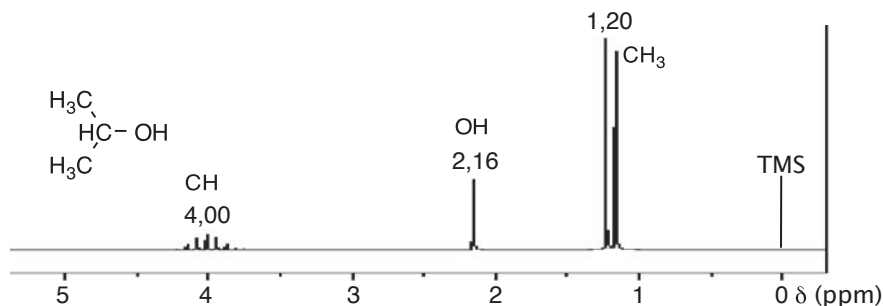
Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

La résonance magnétique nucléaire, **RMN** fait partie des techniques physiques d'analyse des substances organiques : elle permet de détecter la présence et la position des atomes d'hydrogène ^1H sur une structure moléculaire. Cette technique met en jeu des ondes hertziennes dont les fréquences sont de l'ordre de 10^7 à 10^8 hertz. Plusieurs noyaux atomiques sont influencés par ces ondes, mais ce sont surtout ceux de l'hydrogène, ^1H ou proton, et ceux du ^{13}C qui sont d'intérêt en chimie organique. Ces derniers ne sont pas considérés dans le cadre de ce texte d'introduction sommaire.



L'appareil, le spectromètre de RMN, comprend, entre autres, un puissant électroaimant capable d'influencer les noyaux ^1H d'un échantillon d'une substance organique et d'enregistrer sur papier l'absorption d'énergie lors de cette interaction avec la molécule à analyser. Pour chaque type de ^1H présents correspondent des pics sur le spectre à des positions caractéristiques de leur environnement : ce sont les **déplacements chimiques**, symbolisés par δ (sans dimension), exprimés en **ppm** (tableau 10.3). Le tétraméthylsilane, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, sert d'étalon pour fixer le zéro sur le spectre (ce composé du silicium ne dispose que d'un seul type de ^1H absorbant à une fréquence plus faible que les ^1H des composés organiques). Le spectre RMN du propan-2-ol est présenté sur la figure 10.2.

Lorj xk'764B Spectre **XST** du propan-2-ol.



Zghrkgf '7649 Quelques déplacements chimiques caractéristiques en **XST**.

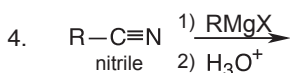
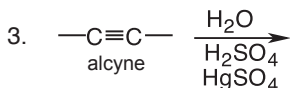
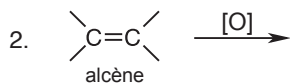
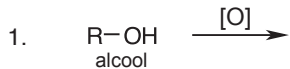
Type d'hydrogène (proton)	δ (ppm)	Type d'hydrogène (proton)	δ (ppm)
$-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}-$	0,5–2,0	aldéhyde	9,0–10,0
alcène	4,5–7,5	acide carboxylique	9,5–14,0
alcyne	2,0–3,5	alcool	0,5–5,0
composés benzéniques	6,5–9,5		

Certains hydrogènes sont semblables comme les 3 H de CH_3 ou les 2 H de CH_2 (tableau 10.3, ci-dessus). Le nombre d'hydrogènes semblables est indiqué sur le spectre par la hauteur relative des pics et confirmé par une courbe dite **d'intégration** tracée par l'appareil. La présence d'hydrogènes différents, selon l'environnement, (exemple : CH_2 voisin de CH_3) provoque la multiplication des pics : c'est le **couplage spin-spin**. Sur le spectre du propan-2-ol de la figure 10.2, on constate ce phénomène au niveau des hydrogènes des méthyles, CH_3 , et de celui du carbone central, CH . Ces couplages peuvent devenir très complexes et fournissent des informations précieuses pour déterminer la structure fine des molécules organiques. On peut ainsi confirmer, avec une certitude accrue et avec l'aide d'autres techniques, dont la spectroscopie IR, l'identité d'un composé organique.

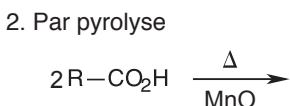
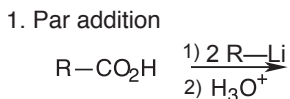
Zghrkgf '764 " Synthèses et transformations des aldéhydes et des cétones.

Yi t zn, yky

G4Ç'vgxoxj k'lut i zait y'ys vrky

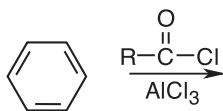


H4Ç'vgxoxj -{ t 'bi q k'i gxhu~i rovk

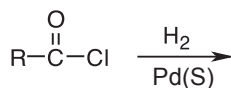


I 4Ç'vgxoxj -{ t 'i nruv xk'j -gi q k

1. Par substitution électrophile



2. Par hydrogénation catalytique

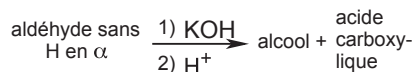


Zgt yluxs gzait y

G4Gj j zait 't { i rouvnoK

- de $R-MgX \longrightarrow$ alcool
- de $H-CN \longrightarrow$ cyanhydrine
- de $R-C\equiv C- \longrightarrow \begin{array}{c} OH \\ | \\ -C-C\equiv C-R \end{array}$
- de $H_2O \longrightarrow$ diol géminé (instable)
- de $R-OH \xrightarrow[anhydre]{H^+}$ acétal
- de $H_2 \xrightarrow[ou NaBH_4]{LiAlH_4}$ alcool

H4X•gi zait 'j k'l gt t oçgou



I 4X•gi zait 'y{ x'k'i gxhut k'α

- condensations aldolique et cétoique
aldéhyde ou cétone avec hydrogène en $\alpha \xrightarrow{NaOH}$ aldol ou céto
- halogénéation en $\alpha \xrightarrow[NaOH]{Br_2}$ $\begin{array}{c} | \\ -C-C(=O)- \\ | \\ Br \end{array}$
- alkylation en $\alpha \xrightarrow[2) R-X]{1) NaNH_2}$ $\begin{array}{c} | \\ -C-C(=O)- \\ | \\ R \end{array}$

J4U~i j gzait

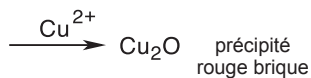
- aldéhyde $\xrightarrow[facile]{[O]}$ acide
- cétone $\xrightarrow[difficile]{[O]}$ des acides

G R J " N - J K Y KZ U[I " Z U T K Y

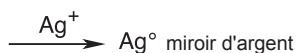
Zghrkgf '764 Analyse qualitative des aldéhydes et des cétones

G
R
J
“
N
-
J
K
Y**G4J • zki zait 'j -{ t 'grj • n; j k**

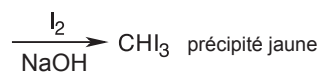
1. Test de Fehling



2. Test de Tollens

**H4J • zki zait 'j -{ t k's • zn; ri • zut k**

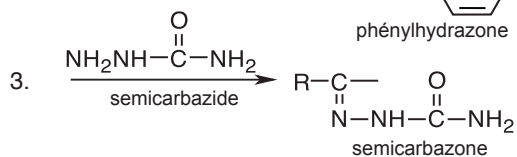
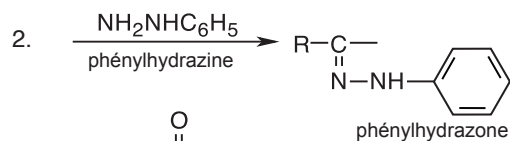
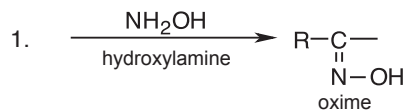
1. Test iodoforme



KZ

I 4Luxs gzait 'j -{ t 'j • xφ •

U[

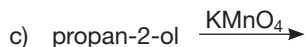
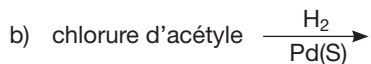
I
“
Z
U
T
K
Y**J 4Yvki zuyi uv d' t l xgu{ nk".zghrkgf '764/**

EXERCICES 10

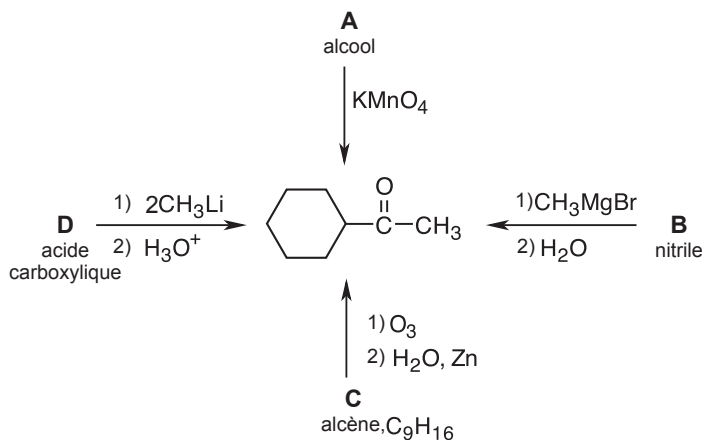
Synthèse des aldéhydes et des cétones

10.1, 10.2 et 10.3 À partir de fonctions simples

1. Compléter les réactions suivantes :



2. Trouver les inconnues du système suivant :



3. a) Pourquoi n'est-il pas avantageux de préparer la butan-2-one par la pyrolyse d'un acide carboxylique?
 b) Quel alcool pourrait servir à préparer la butan-2-one? Comment?
4. Écrire la formule d'un alcène qui pourrait donner une cétone et un aldéhyde lors d'une seule et même réaction d'oxydation. Quels seraient les réactifs?

Réactivité des aldéhydes et des cétones

10.4 Addition nucléophile

1. Que donnerait la cyclohexanone avec les réactifs suivants?

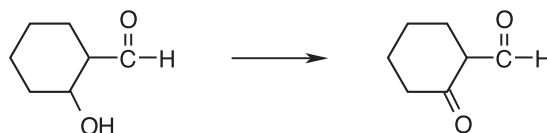
a) Bromure de phénylmagnésium, suivi d'addition d'eau

b) H_2O

c)
$$\begin{array}{c} 1) \text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}^- \text{Na}^+ \\ 2) \text{H}_3\text{O}^+ \end{array} \longrightarrow$$

d)
$$\begin{array}{c} \text{NaCN} \\ \text{(suivi d'une} \\ \text{acidification du} \\ \text{milieu réactionnel)} \end{array} \longrightarrow \text{G} \xrightarrow[\Delta]{\text{H}_3\text{O}^+} \text{H} \xrightarrow[\Delta]{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ conc.}} \text{I}$$

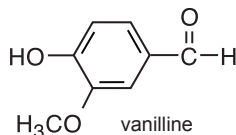
2. Suggérer un cheminement pour réaliser la transformation suivante :



3. Décrire le mécanisme de la réaction d'une solution aqueuse de cyanure de sodium sur la butan-2-one. (De l'acide est ensuite ajouté pour terminer la réaction.)

4. Décrire le mécanisme de la réduction de l'acétophénone par le borohydure de sodium, NaBH_4 .

5. Utiliser une réaction de dismutation pour réduire la fonction aldéhyde de la vanilline avec un bon rendement.

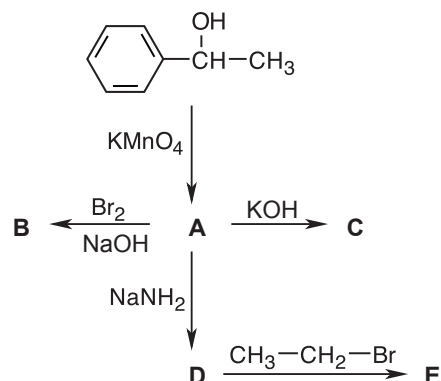


10.5 Disponibilité de l'hydrogène α

1. a) En général, pourquoi la condensation aldolique est-elle plus efficace que la condensation cétoïque?

b) À quelle condition la condensation cétoïque devient-elle intéressante?

2. Trouver les inconnues :



3. Décrire le mécanisme de la réaction du 2-méthylbutanal avec l'hydroxyde de potassium.
4. Donner une synthèse du 3-hydroxy-2-méthylpentanal à partir du propan-1-ol.

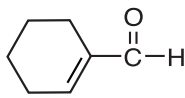
10.6 Oxydation des aldéhydes et des cétones

1. Lorsque le vin (contient de l'éthanol) se détériore, il prend souvent un goût aigre (présence d'acide acétique). Représenter cette transformation par deux équations chimiques.
2. Donner un exemple d'une cétone dont l'oxydation rigoureuse formerait :
- du dioxyde de carbone
 - de l'acide benzoïque
 - un seul acide dicarboxylique.

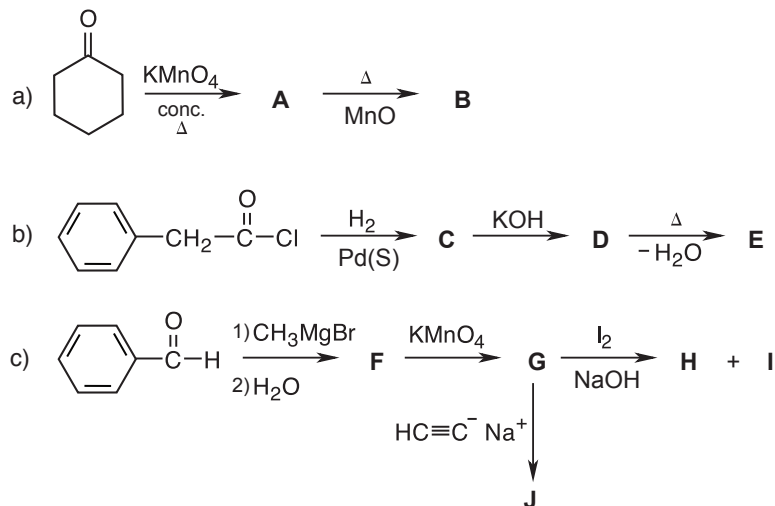
10.7 Analyse qualitative des aldéhydes et des cétones

1. a) Qu'entend-on par dérivé d'un composé organique?
b) Nommer deux dérivés d'une cétone.
2. a) Quel est le réactif principal dans une solution de Fehling? Que devient ce réactif, lors d'une réaction positive?
b) La molécule de fructose contient une fonction cétone et elle réagit très bien avec la solution de Fehling. Pourquoi?
3. Comment peut-on prouver la présence d'un groupe méthyle sur le carbonyle d'une cétone?
4. Suggérer un procédé pour distinguer l'acétone, le benzaldéhyde, la cyclohexanone et la butan-2-one.

Exercices complémentaires

1. Que donnerait l'action des réactifs suivants sur : 
- $\text{CH}_3\text{OH}, \text{H}^+$
 - KOH
 - NaCN (Acide ajouté ensuite au milieu réactionnel.)
 - Br_2
 - KMnO_4 dilué
 - NH_2OH

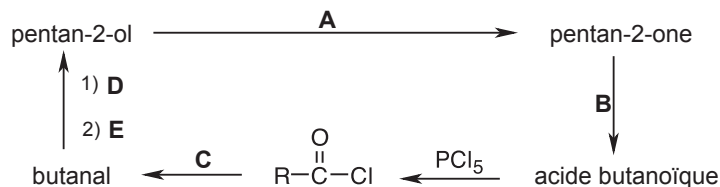
2. Donner la structure des inconnues dans les réactions suivantes :



3. Décrire une méthode d'analyse qualitative pouvant différencier les composés suivants :

- | | |
|---------------|-------------------|
| a) butan-1-ol | b) pentan-2-one |
| butanal | pentan-2-ol |
| butan-2-one | pentan-3-ol |
| | acide pentanoïque |
| | pentan-3-one. |

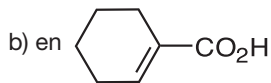
4. Identifier les inconnues de A à E :



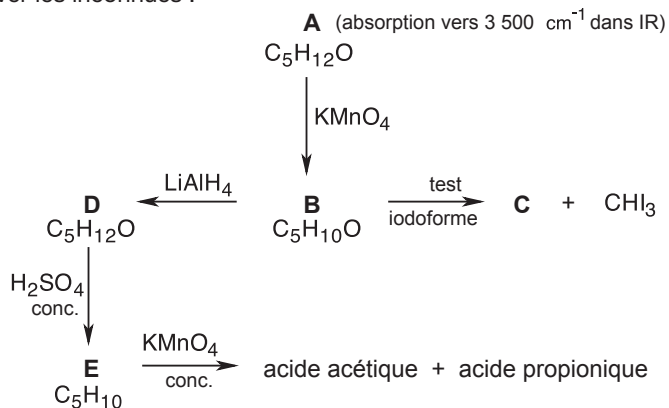
5. Comment peut-on réaliser la transformation de la pentan-3-one en :

- 3-chloropentane
- acide propanoïque
- 3-phénylpentan-3-ol
- acétone.

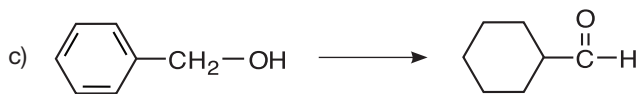
6. Donner une synthèse de la pentan-3-one à partir du propan-1-ol et de l'éthanol.
7. Indiquer une synthèse de l'hexan-3-one à partir :
- du butanal
 - du 3-éthylhex-2-ène
 - de l'hex-3-yne
 - du chlorure de propanoyle.
8. Trouver un enchaînement de réactions pour transformer le cyclohexanol :
- en cyclopentanone



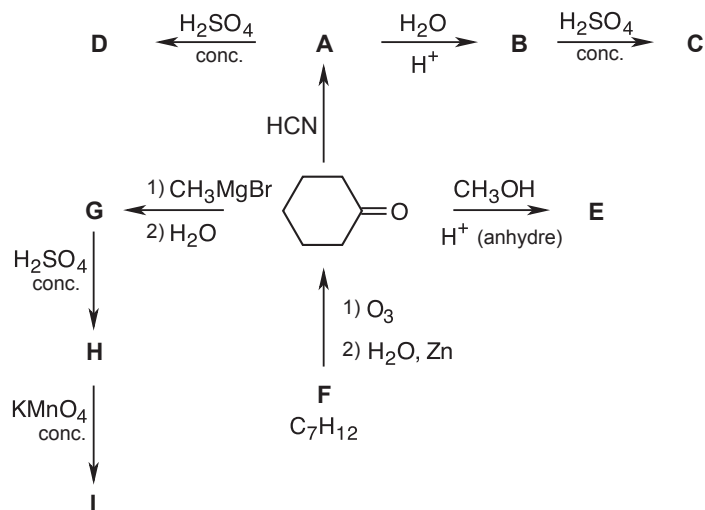
9. Trouver les inconnues :



10. Trouver un enchaînement de réactions pour effectuer les transformations suivantes :



11. Trouver les inconnues :



12. À partir de l'éthanol, seul composé organique disponible, préparer la pentan-3-one.

LES ACIDES CARBOXYLIQUES ET LEURS DÉRIVÉS

PRÉAMBULE

Les acides carboxyliques constituent une classe de composés très versatiles chimiquement et ce, pour deux raisons : d'abord la présence du groupe carbonyle, $C=O$, et, ensuite, leur comportement acide. Ces deux facteurs s'influencent l'un l'autre et ouvrent la voie à de nombreuses réactions conduisant à la formation de divers composés tels les halogénures d'acyle, les esters (lipides), les amides (protéines, nylon), anhydrides d'acide et nitriles qui, à leur tour, servent de points de départ pour fabriquer de multiples composés (voir tableau 11.4). L'aspirine en est un bon exemple (11.13).

SOMMAIRE

- Acides carboxyliques

- État physique

- Synthèse des acides carboxyliques

- 11.1 Par réaction d'oxydation
- 11.2 Par réaction de Grignard
- 11.3 Par formation d'un haloforme
- 11.4 Par réaction d'hydrolyse

- Réactivité des acides carboxyliques

- 11.5 Rupture de la liaison $O-H$ (acidité)
- 11.6 Rupture de la liaison $C-OH$
 - 11.6.1 Formation d'un chlorure d'acide
 - 11.6.2 Estérification
- 11.7 Décarboxylation
- 11.8 Réaction sur le carbone α

- **Dérivés d'acides carboxyliques**

- 11.9 Substitution nucléophile sur un carbonyle

- État physique, synthèse et réactivité**

- 11.10 Les halogénures d'acyles

- 11.11 Les esters

- 11.12 Les amides

- 11.13 Les anhydrides d'acides

- 11.14 Les nitriles

- **Composés dicarboxylés**

- 11.15 Les acides dicarboxyliques

- 11.15.1 Acidité

- 11.15.2 Pyrolyse

- 11.15.3 Alkylation du malonate d'éthyle

- 11.16 Les composés β -dicarboxylés.

- **Exercices**

MOTS / CONCEPTS CLÉS

- | | | |
|--|---------------------------------------|---------------------------|
| • acide mono et dicarboxylique | • substitution nucléophile | • lipide |
| • sel d'acide carboxylique | • saponification | • savon, détergent |
| • anhydride, ester, amide, halogénure d'acide et nitrile | • carboxylate | • lactone |
| • oxydation | • acyle | • pyrolyse |
| • méthylcétone | • estérification | • alkylation |
| • haloforme | • décarboxylation | • synthèse malonique |
| • hydrolyse | • carbone α et carbone β | • condensation de Claisen |

ÉLÉMENTS DE COMPÉTENCE :

- Déterminer la synthèse et la réactivité des acides carboxyliques et de leurs dérivés : esters, chlorures d'acyles, amides, anhydrides et nitriles.
- Décrire le mécanisme de substitution nucléophile sur un carbonyle.

HABILETÉS

Vous devez être capable de :

- décrire l'aspect physique général des acides carboxyliques;
- comparer l'aspect physique des acides carboxyliques et leurs dérivés et justifier leur état;
- préparer les acides carboxyliques à partir de diverses fonctions en utilisant les réactions décrites dans ce texte;
- décrire le mécanisme de l'hydrolyse d'un chlorure d'acyle et d'un anhydride;
- décrire le mécanisme d'une saponification;
- expliquer et appliquer les quatre possibilités de réaction des acides carboxyliques;
- comparer l'acidité des acides carboxyliques;
- appliquer la réaction de substitution nucléophile aux dérivés d'acides carboxyliques;
- écrire et appliquer les principales réactions qui peuvent être réalisées sur les halogénures d'acyles, les esters, les amides, les anhydrides et les nitriles;
- donner la formule et la méthode de préparation d'une lactone;
- comparer l'acidité des acides dicarboxyliques;
- écrire les produits de réaction de pyrolyse des 6 premiers acides dicarboxyliques;
- décrire le mécanisme d'une synthèse malonique;
- décrire le mécanisme d'une condensation de Claisen;
- compléter les diverses réactions applicables aux acides carboxyliques et à leurs dérivés;
- réaliser la synthèse, en une ou plusieurs étapes, des acides carboxyliques et de leurs dérivés, en utilisant des réactions décrites dans ce chapitre ou dans des chapitres précédents;
- définir et expliquer les mots / concepts clés.

Acides carboxyliques

État physique

Les acides carboxyliques sont tous liquides ou solides à la température ambiante. Le plus petit, l'acide formique, est un liquide dont le point d'ébullition est assez élevé (101°C). Le tableau 11.1 permet de déduire l'aspect physique de quelques acides carboxyliques à la température ambiante.

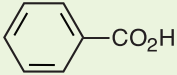
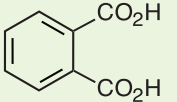
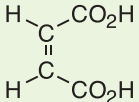
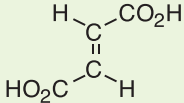
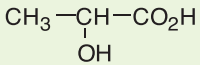
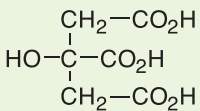
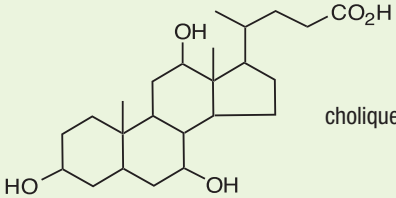
Zghrkq{ "774" Températures de fusion et d'ébullition de quelques acides carboxyliques.

Formule	Nom	F (°C)	Éb (°C)
A. Acides monocarboxyliques			
H—CO ₂ H	formique	8,4	101
CH ₃ —CO ₂ H	acétique	16,6	118
CH ₃ —CH ₂ —CO ₂ H	propionique	-20,8	141
CH ₃ —[CH ₂] ₂ —CO ₂ H	butyrique	-4,6	165
CH ₃ —[CH ₂] ₃ —CO ₂ H	pentanoïque	-33,8	186
CH ₃ —[CH ₂] ₄ —CO ₂ H	hexanoïque	-2	205
CH ₃ —[CH ₂] ₆ —CO ₂ H	octanoïque	16,5	239
CH ₃ —[CH ₂] ₈ —CO ₂ H	décanoïque	31,5	270
CH ₃ —[CH ₂] ₁₀ —CO ₂ H	dodécanoïque	44	—
CH ₃ —[CH ₂] ₁₂ —CO ₂ H	tétradécanoïque	58	—
CH ₃ —[CH ₂] ₁₄ —CO ₂ H	palmitique	63	350
CH ₃ —[CH ₂] ₁₆ —CO ₂ H	stéarique	71,2	360 d*
B. Acides dicarboxyliques			
HO ₂ C—CO ₂ H	oxalique	189,5	157 s**
HO ₂ C—CH ₂ —CO ₂ H	malonique	135,6	140 d
HO ₂ C—[CH ₂] ₂ —CO ₂ H	succinique	183,8	235 d
HO ₂ C—[CH ₂] ₃ —CO ₂ H	glutarique	99	302-4 d
HO ₂ C—[CH ₂] ₄ —CO ₂ H	adipique	153	—
HO ₂ C—[CH ₂] ₅ —CO ₂ H	heptanedioïque	106	—

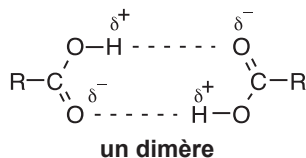
* d = se décompose

**s = se sublime

Tableau 11.1 (suite)

Formule	Nom	F (°C)	Éb (°C)
C. Autres acides carboxyliques			
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$	acrylique	13	141
	benzoïque	122	249
	<i>o</i> -phthalique	210-11 d	—
	maléique	139-40	—
	fumarique	300-2 (tube scellé)	—
	lactique	18	—
	citrique	153	d
	cholique	198	—

Les acides carboxyliques forment entre eux des ponts hydrogène qui les retiennent sous forme de **dimère**, ce qui explique leurs points de fusion et d'ébullition élevés.



Ces attractions intermoléculaires relativement fortes n'existent pas chez les esters, les chlorures d'acides et les anhydrides, ce qui leur confère généralement des points de fusion et d'ébullition plus bas que ceux des acides correspondants (tableau 11.2). Par contre, les amides forment de nombreux ponts hydrogène. À la température ambiante, ces substances sont toutes solides, sauf le formamide qui est liquide.

Tableau 11.2 État physique de quelques composés organiques.

Formule	Fonction	F (°C)	Éb (°C)	État physique*
$\text{CH}_3\text{—CH}_3$	alcane	-183,3	-88,6	gaz
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$	alcool	-117,3	78,5	liquide
$\text{CH}_3\text{—CO}_2\text{H}$	acide carboxylique	16,6	117,9	liquide
$\text{CH}_3\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH}_2$	amide	82,3	221,2	solide
$\text{CH}_3\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—OCH}_3$	ester	-98,1	57	liquide
$\text{CH}_3\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—Cl}$	chlorure d'acide	-112	50,9	liquide
$(\text{CH}_3\text{—CO}_2)_2\text{O}$	anhydride	-73,1	139,5	liquide
$\text{CH}_3\text{—CN}$	nitrile	-45,7	81,6	liquide

* À 25 °C.

Dans le tableau 11.2, remarquer les points d'ébullition élevés de l'acide carboxylique et de l'amide formant tous les deux d'importants ponts hydrogène. Observer aussi que l'ester et le chlorure d'acide sont très faciles à porter à ébullition (aucun pont hydrogène).

Synthèse des acides carboxyliques

11.1 - Par réaction d'oxydation

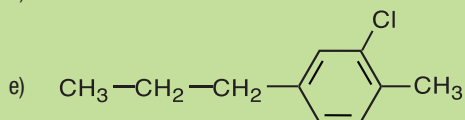
La dégradation naturelle des substances organiques conduit souvent à la formation d'acides carboxyliques par l'action de substances oxydantes. Se rappeler la détérioration d'un bon vin au contact de l'air et/ou de bactéries : l'éthanol est transformé en acide acétique.

Les fonctions alcène, alcyne, alcool, aldéhyde et cétone produisent toutes des acides par oxydation rigoureuse. (sections 5.10.2, 5.11.2, 8.8 et 10.6). Les composés benzéniques substitués (chaînes carbonées greffées sur le cycle benzénique) donnent aussi des acides par oxydation rigoureuse (section 6.4).

En résumé, toute oxydation majeure autour d'un carbone conduit à la formation d'un acide carboxylique.

Que deviendraient les composés suivants par chauffage dans une solution concentrée de permanganate de potassium?

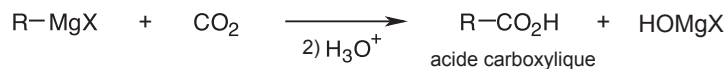
- a) pent-2-ène
- b) propanal
- c) cyclohexanone
- d) butan-1-ol



1

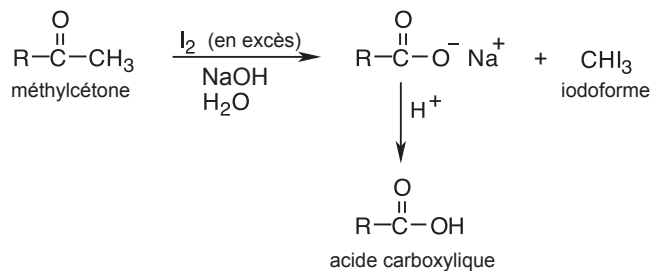
11.2 - Par réaction de Grignard

L'addition d'un réactif de Grignard sur le dioxyde de carbone est une manière élégante d'introduire la fonction acide carboxylique et ainsi d'ajouter **un** carbone à la chaîne carbonée (section 7.8).



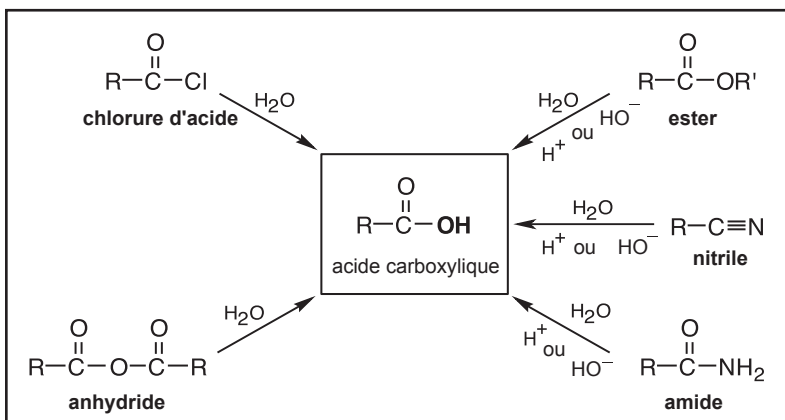
11.3 - Par formation d'un haloforme

Contrairement à la réaction précédente, la réaction haloforme raccourcit la chaîne carbonée d'**un** carbone. Se rappeler que cette réaction s'effectue sur une méthylcétone (terme général) en présence d'un halogène et d'une base forte (section 10.7.2).

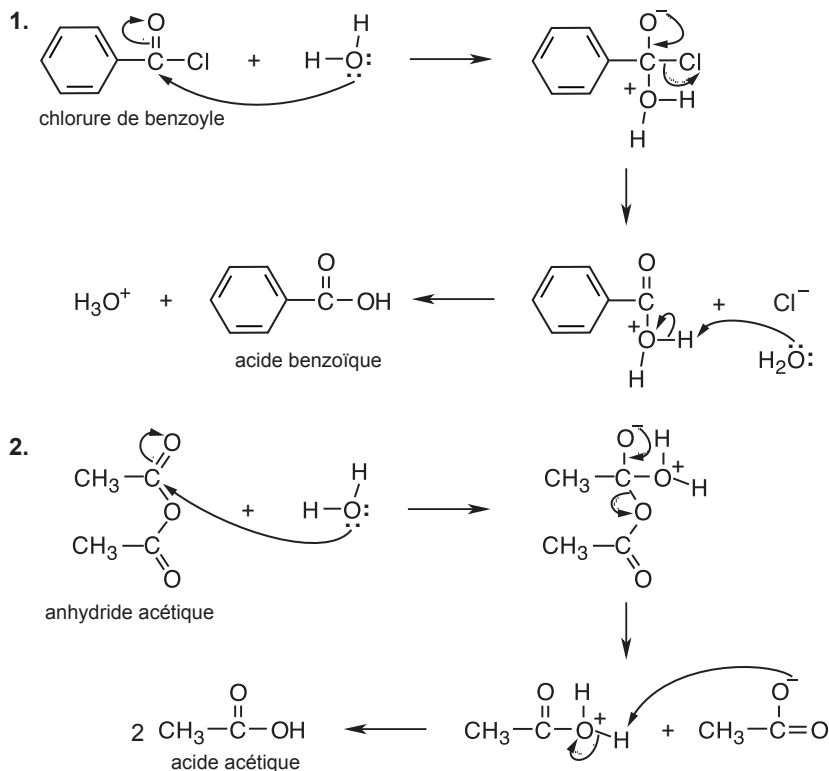


11.4 - Par réaction d'hydrolyse

Tous les dérivés d'acides carboxyliques forment des acides carboxyliques par hydrolyse. Toutefois, la façon de faire varie d'un dérivé à l'autre; les chlorures d'acides et les anhydrides le font spontanément au contact de l'eau, alors que, pour les esters et les amides, le milieu aqueux doit être acide ou basique. Le tableau 11.3 résume la situation.

Tableau 11.3 Synthèse des acides carboxyliques par hydrolyse.

a) Les **chlorures d'acides** et les **anhydrides** s'hydrolysent facilement par **substitution nucléophile**⁸, sans autre réactif que l'eau. En voici deux exemples :



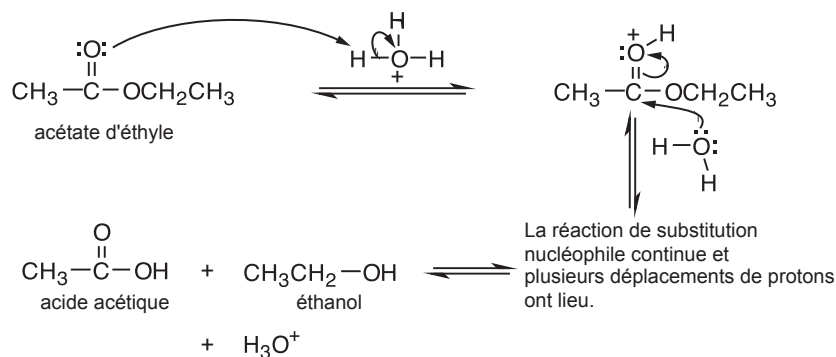
L'hydrolyse des chlorures d'acides et des anhydrides est plutôt nuisible puisque ces fonctions sont elles-mêmes obtenues à partir des acides carboxyliques. Leur hydrolyse correspond à un retour en arrière. Ainsi, pour conserver les chlorures d'acides et les anhydrides, il faut les protéger minutieusement de l'humidité sous un emballage scellé.

b) L'hydrolyse d'un **ester** peut être réalisée en milieu acide ou basique. Cette réaction, impliquant dans les deux cas un processus réversible, est plus efficace en milieu basique puisque, dans ce cas,

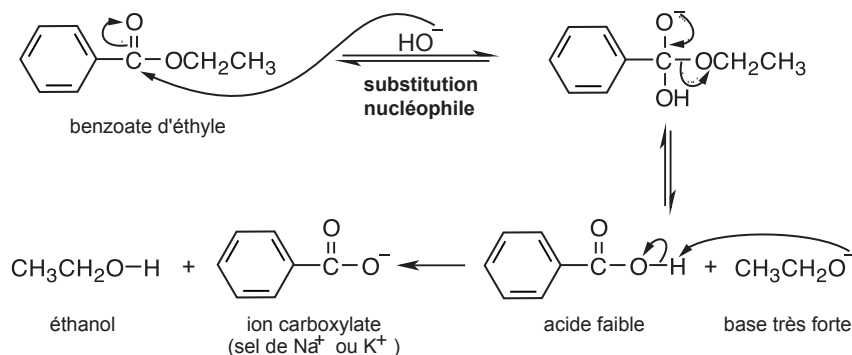
* Pour plus de détails, sections 9.2 et 11.9.

l'acide carboxylique produit se retrouve sous forme de sel. Cette hydrolyse, selon le pH du milieu, s'effectue selon des mécanismes définis.

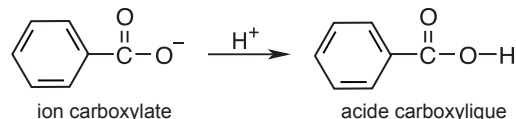
1. En milieu acide, l'hydrolyse d'un ester s'amorce par la protonation du carbonyle, suivie de l'attaque nucléophile de l'eau qui effectue la substitution nucléophile au niveau du carbonyle. La réaction se résume ainsi, l'acétate d'éthyle servant d'exemple :



2. En milieu basique, l'hydrolyse d'un ester s'appelle **saponification**. Cette réaction, bien connue depuis longtemps, est la même que celle impliquée dans la fabrication des savons à partir de gras animal ou d'huiles végétales (voir **chapitre 15**). L'hydroxyde de sodium ou de potassium sert de base dans cette réaction dont le mécanisme consiste en une substitution nucléophile sur un carbonyle. En voici un exemple :



La formation de l'ion carboxylate et de l'alcool améliore l'efficacité* de cette réaction réversible. De l'ion carboxylate, il est facile de retrouver la forme acide carboxylique, par simple acidification du milieu.

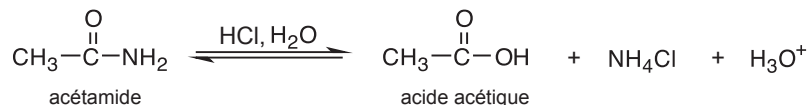


Les esters sont abondants dans la nature : les plantes, les fruits et le monde animal en contiennent de grandes quantités. Donc, la nature peut, après hydrolyse des esters, fournir une foule d'acides carboxyliques.

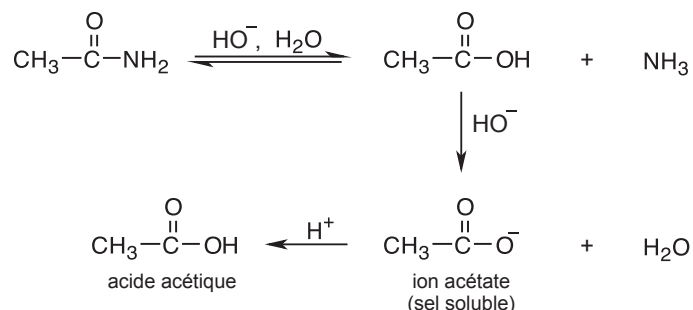
* Un acide très faible est formé, ce qui force le déplacement de l'équilibre vers la droite.

c) Pour un **amide** comme pour un ester, l'hydrolyse peut s'effectuer en milieu acide ou basique. L'hydrolyse est préférable en milieu basique, pour les mêmes raisons que pour l'hydrolyse des esters. En voici un exemple avec l'acétamide :

1. en milieu **acide** :

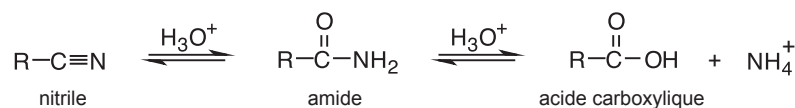


2. en milieu **basique** :

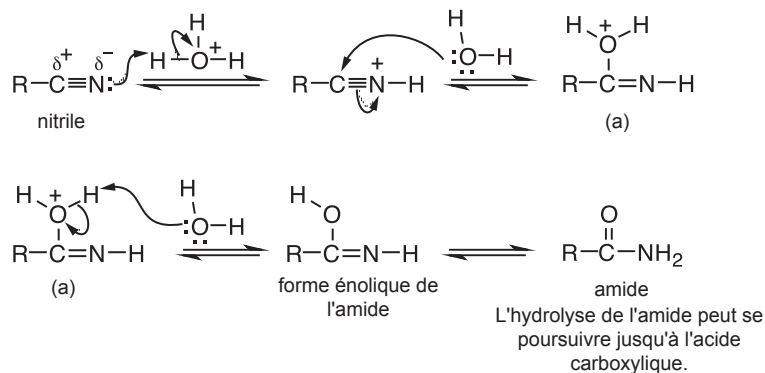


L'hydrolyse des amides prend une importance capitale quand on s'intéresse aux protéines. En effet, les protéines sont des polyamides, principaux constituants des tissus musculaires (viandes) et de plusieurs produits alimentaires. Ces produits sont hydrolysés en aminoacides pendant la digestion (en milieu acide), par un processus semblable à ce qui vient d'être présenté.

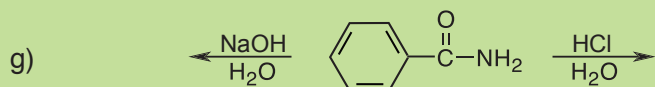
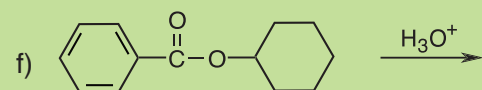
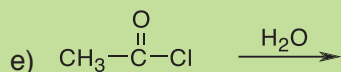
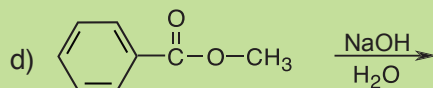
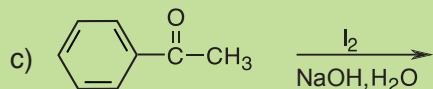
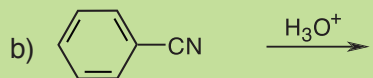
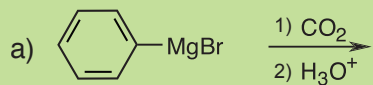
d) Les **nitriles** peuvent être transformés par une réaction **d'addition** d'eau en milieu acide. Cette réaction produit un amide qui, à son tour, peut devenir un acide carboxylique, si on prolonge la durée de la réaction.



Le mécanisme de l'hydrolyse d'un nitrile en amide se déroule comme suit :



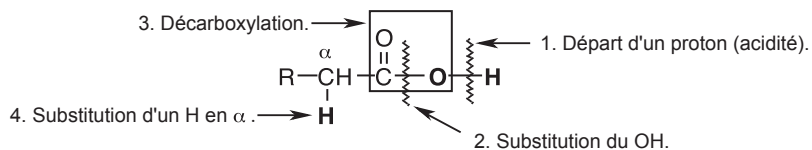
Compléter les réactions suivantes et décrire le mécanisme pour d et e :



2

Réactivité des acides carboxyliques

Quatre possibilités de réaction peuvent être envisagées chez les acides carboxyliques :

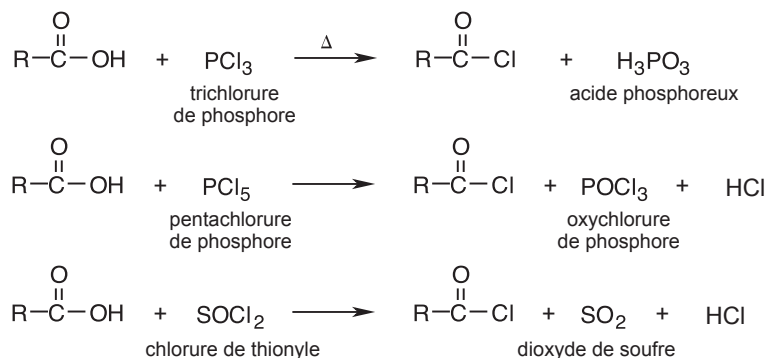


11.5 - Rupture de la liaison O—H (acidité)

L'oxygène hybridé sp^3 d'un acide carboxylique est entouré de deux liaisons σ polaires. Celle qui retient l'hydrogène (différence d'électronégativité de 1,24) est la plus vulnérable à la rupture. Ce bris de liaison, libérant un proton, explique le caractère acide des acides carboxyliques. Acide fort ou faible?

11.6.1 Formation d'un chlorure d'acide (acyle)

Les chlorures de phosphore, PCl_3 et PCl_5 , et le chlorure de thionyle, SOCl_2 , transforment efficacement les acides carboxyliques en chlorures d'acides.



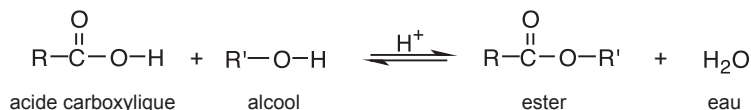
La synthèse des chlorures d'acides avec le chlorure de thionyle est souvent préférée à cause de l'efficacité technique de cette réaction. On laisse s'échapper les deux gaz formés, SO_2 et HCl , puis on élimine le surplus de chlorure de thionyle (Éb. 79°C) par distillation fractionnée.

Généralement, les chlorures d'acides sont préparés peu de temps avant leur utilisation parce qu'ils sont très sensibles à l'humidité.

La synthèse efficace des chlorures d'acides rend facile l'accessibilité aux autres dérivés des acides carboxyliques. En effet, comme il en est question à la section 11.9, le chlore des chlorures d'acides est le groupe amovible par excellence pour subir une substitution nucléophile et ainsi donner accès aux esters, aux anhydrides et aux amides.

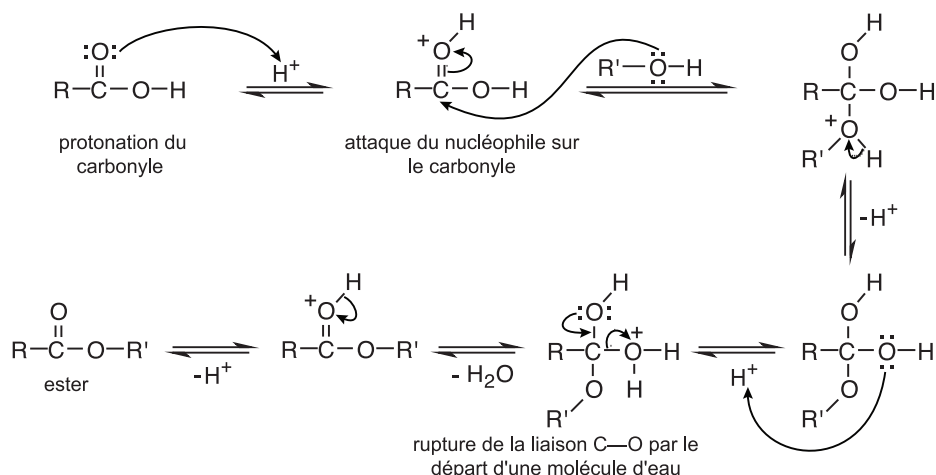
11.6.2 Estérification

Pour enlever le groupe OH d'un acide carboxylique, il faut utiliser un catalyseur acide qui permet la protonation sur l'oxygène du carbonyle. De cette façon, en présence d'alcool, l'acide carboxylique protoné peut subir l'attaque nucléophile de l'alcool, perdre une molécule d'eau et produire un ester. Cette réaction, appelée **estérification**, est catalysée par un acide anhydre comme H_2SO_4 , H_3PO_4 ou $\text{HCl}(\text{g})$. Malheureusement, le rendement de cette réaction est limité, en raison d'un équilibre réactionnel dont la valeur de K_c^* est généralement faible. Pour contourner ce désavantage, on utilise souvent un excès d'un des réactifs (habituellement l'alcool) ou on distille l'ester à mesure qu'il se forme (s'il bout à basse température). En voici la réaction globale :

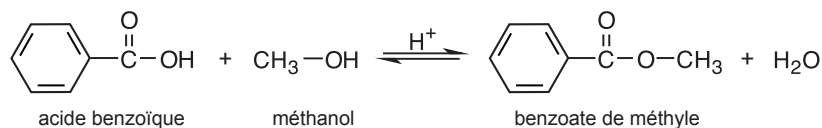


* K_c ou constante d'équilibre en termes de concentration molaire volumique (c).

Le mécanisme d'estérification se déroule comme suit :



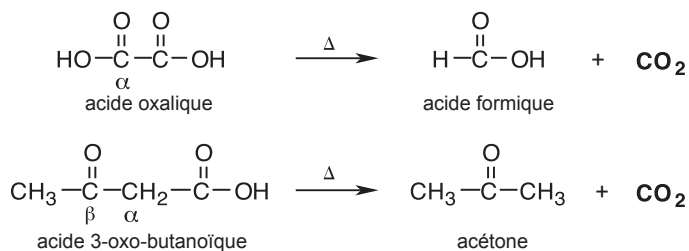
Voici un exemple particulier : l'estérification de l'acide benzoïque par le méthanol.



Avec les chlorures d'acyles et les anhydrides, l'estérification est plus efficace parce qu'elle n'est pas réversible et que le groupe amovible est plus disponible (section 11.9, substitution nucléophile sur un carbonyle).

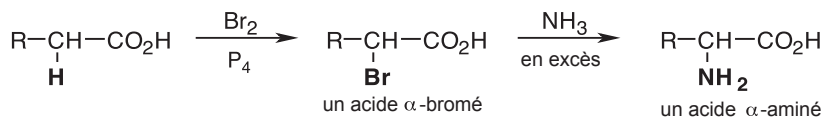
11.7 - Décarboxylation

Les acides carboxyliques simples, $R-CO_2H$, peuvent se décarboxyler, c'est-à-dire perdre une molécule de dioxyde de carbone par chauffage intense en milieu basique. Cette réaction, lente et difficile, conduit à l'alcane correspondant, $R-H$, ou à celui qui est le double du groupe de départ, $R-R$. Le résultat dépend des conditions expérimentales. Ce genre de réaction est beaucoup plus facile et surtout très utile avec les acides qui possèdent un carbonyle en position α ou β . La synthèse malonique (section 11.15.3) et la réaction de plusieurs composés β -dicarboxylés (section 11.16) impliquent souvent la décarboxylation.



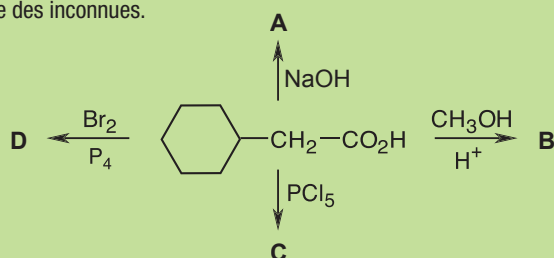
11.8 - Réaction sur le carbone α

Au moyen de chlore ou de brome et en présence d'un peu de phosphore, les acides carboxyliques peuvent subir une réaction d'halogénéation sur le carbone α . Cette réaction, appelée réaction de Hell-Volhard-Zelinsky*, peut être très utile pour la synthèse des aminoacides.

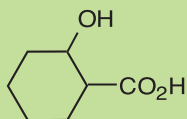


Cette réaction débute par la formation d'un bromure d'acide, continue avec une énolisation, puis une deuxième bromation et se termine par un échange de brome pour former l'acide α -bromé.

1. Trouver la structure des inconnues.



2. Trouver un enchaînement de réactions pour obtenir du cyclohexane à partir de :



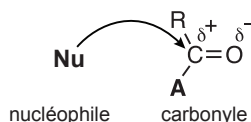
3

Dérivés d'acides carboxyliques

L'étude de quatre dérivés d'acides carboxyliques (chlorures d'acides, anhydrides, esters et amides) peut être abordée de plusieurs façons. On a choisi ici une méthode générale qui permet de présenter à la fois la **synthèse** et la **réactivité** au moyen d'une seule réaction : la **substitution nucléophile**. Les sections 11.10 à 11.14 complètent ce qui ne peut être couvert par la substitution nucléophile.

11.9 - Substitution nucléophile sur un carbonyle

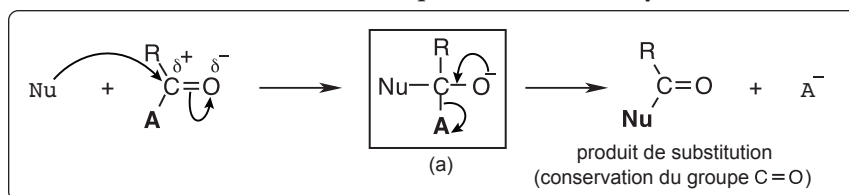
La polarité d'un carbonyle favorise l'attaque d'un nucléophile.



* Carl M. Hell (1849-1926), Université de Stuttgart, Allemagne; Jacob Volhard (1834-1910), Université de Halle, Allemagne; Nicolai D. Zelinsky (1861-1953), Université de Moscou.

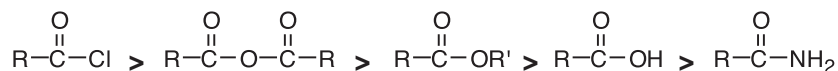
Un groupe **A** attracteur d'électrons (lorsque l'élément directement lié au carbonyle est plus électro-négatif que le carbone) constitue un excellent groupe amovible pour une réaction de **substitution nucléophile**. C'est le cas des acides carboxyliques et de leurs dérivés. Le mécanisme se déroule en deux étapes.

Substitution nucléophile sur un carbonyle



Les nucléophiles habituels peuvent être utilisés, tout en tenant compte de la facilité de départ du groupe amovible. À propos de **A**, notons qu'il contient souvent un halogène, un oxygène ou un atome d'azote directement lié au carbonyle. La réactivité des dérivés d'acides carboxyliques lors d'une substitution nucléophile varie, en partie, selon leur stabilisation par résonance. Les chlorures d'acides sont des substrats très efficaces pour subir la substitution nucléophile, étant les moins stabilisés par résonance.

Réactivité relative observée



Le tableau 11.4 (voir page suivante) résume les principaux cas de substitution nucléophile selon la réaction générale suivante :



Ce tableau laisse clairement voir que toutes les fonctions dérivées des acides carboxyliques sont étroitement reliées entre elles par l'action d'un nucléophile. Ces réactions ne se réalisent pas toutes avec la même facilité : certaines étant faciles et rapides (avec les chlorures d'acides, en particulier), d'autres nécessitant l'aide d'un catalyseur (avec les esters et les amides) et celles avec les acides carboxyliques, requérant des conditions spéciales.

Zghrkqf '774 " Substitution nucléophile sur un carbonyle.

Groupe amovible (A)	Nucléophile (Nu)	Produit formé
$\begin{array}{c} \text{—Cl} \\ \text{à} \end{array}$	H_2O HO^- R—OH RO^- R—CO_2^- NH_3 ou R—NH_2 NH_2^-	acide carboxylique sel d'acide ester ester anhydride amide amide
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—O—C—R} \\ \text{à} \end{array}$	H_2O HO^- R—OH^* RO^- NH_3 ou R—NH_2 NH_2^-	acide carboxylique sel d'acide ester ester amide amide
$\begin{array}{c} \text{—OR}' \\ \text{à} \end{array}$	H_2O^* HO^- R—OH^* RO^- NH_3 ou R—NH_2 NH_2^-	acide carboxylique et alcool sel d'acide et alcool un nouvel ester un nouvel ester un amide un amide
$\begin{array}{c} \text{—NH}_2 \text{ ou } \text{—NH—R} \\ \text{à} \end{array}$	H_2O^* HO^-	acide carboxylique sel d'acide
$\begin{array}{c} \text{—OH} \\ \text{à} \end{array}$	R—OH^* NH_3 ou R—NH_2 (difficile) $\text{PCl}_3, \text{PCl}_5, \text{ou } \text{SOCl}_2$	ester amide chlorure d'acide

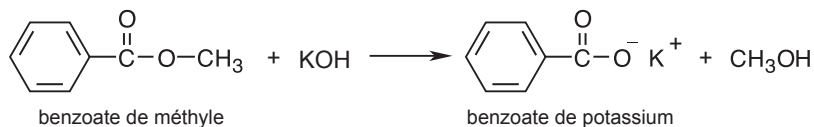
* Réaction favorisée par une catalyse acide.

Voici quelques exemples de substitutions nucléophiles très efficaces :

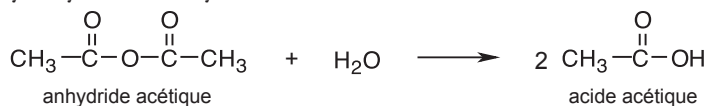
1. estérification d'un chlorure d'acide :



2. saponification d'un ester :



3. hydrolyse d'un anhydride :



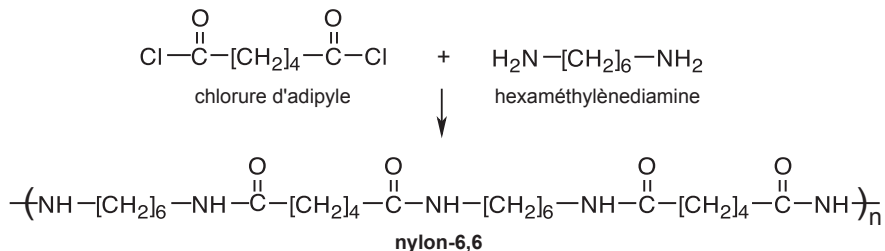
4. formation d'un amide à partir d'un chlorure d'acide :



Les réactions d'hydrolyse d'un chlorure d'acide et d'un anhydride présentées à la section 11.4 sont aussi de bons exemples de substitution nucléophile.



Le **nylon** (un polyamide) est préparé industriellement par substitution nucléophile :



Si l'acide est utilisé à la place de son chlorure, il faut chauffer à 200-300°C, selon l'acide choisi.

Exercice résolu 1

Question : Que donnerait l'acétate de méthyle chauffé dans une solution concentrée de KOH? Que deviendraient les produits de cette réaction à pH 1?

Réponse raisonnée :

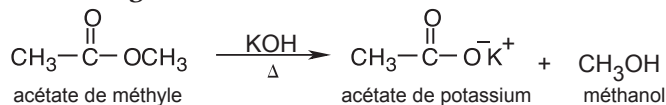
1. Énoncé du problème :



2. Première étape.

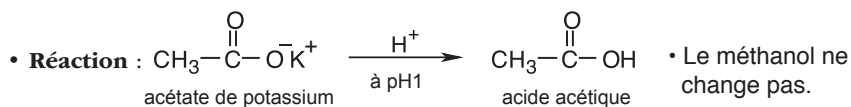
- Identification du substrat : un ester.
- Identification du réactif : une base forte.
- Se référer au tableau 11.4 pour S_N sur un ester (une **saponification**).
- Conclusion : formation d'un sel d'acide et d'un alcool.

3. Réaction globale :

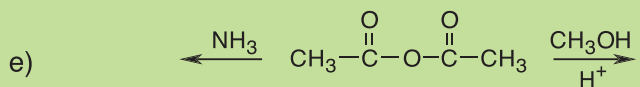
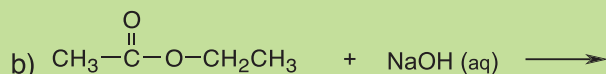
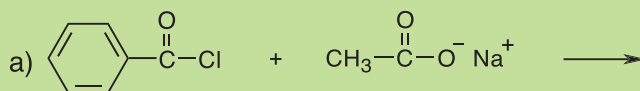


4. Deuxième étape : acidification.

- Le sel, l'acétate de potassium, se transforme en acide carboxylique.



Compléter les réactions suivantes et décrire le mécanisme pour a, b et d :



4

État physique, synthèse et réactivité

11.10 - Les halogénures d'acyles

Les chlorures, souvent liquides à la température ambiante, sont les plus faciles d'accès parmi les halogénures d'acyles. Ils sont obtenus directement à partir des acides carboxyliques (section 11.6.1). C'est leur très grande réactivité face à un nucléophile qui les rend si utiles pour la synthèse des autres dérivés d'acides (tableau 11.4). Mais attention! Ils s'hydrolysent si facilement qu'il faut travailler dans des conditions parfaitement anhydres pour obtenir de bons résultats avec ces réactifs.

11.11 - Les esters

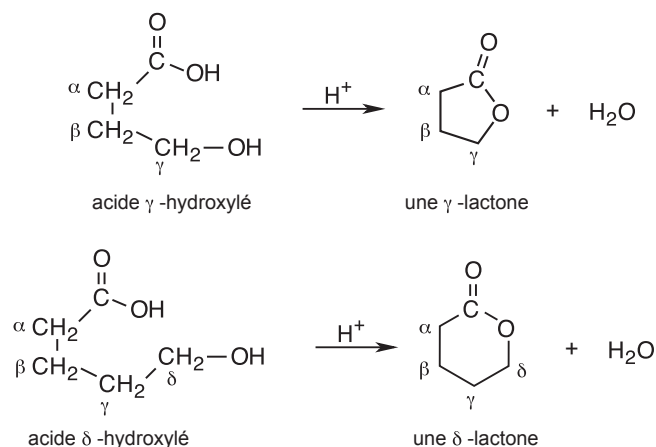
Plusieurs esters sont liquides à température ambiante et leur température d'ébullition est généralement inférieure à celle de l'acide carboxylique correspondant, les esters ne formant pas de ponts hydrogène.

La présence des esters dans la nature est remarquable. Ils sont en partie responsables de l'arôme des fruits (section 9.3.2). D'autres sont devenus célèbres avec les années, comme l'aspirine (anal-gésique bien connu), et le salicylate de méthyle (arôme de thé des bois).

Les végétaux et les animaux contiennent d'importantes quantités d'esters d'acides gras*, appelés lipides, sous la forme d'huiles, de cires ou de graisses.

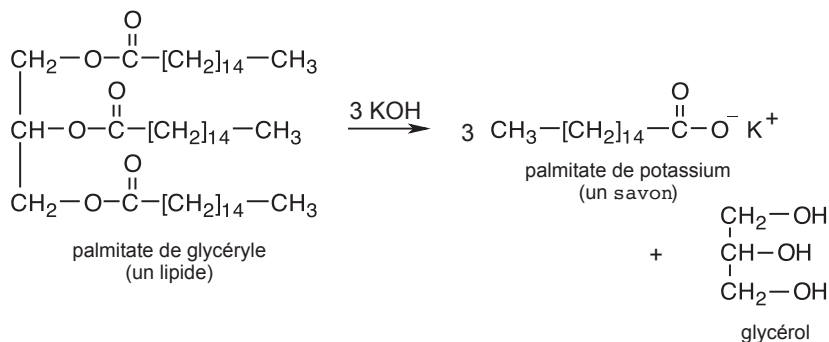
En industrie comme en laboratoire, les esters sont souvent obtenus à partir des acides carboxyliques, soit par estérification directe de l'acide carboxylique avec un alcool (section 11.6.2), soit par estérification d'un anhydride ou d'un chlorure d'acide (section 11.9). Cette dernière méthode est souvent préférée à cause de son excellent rendement.

Il existe aussi des esters cycliques appelés lactones. Ces esters spéciaux peuvent former des cycles de 5 ou 6 atomes; on les obtient par acidification d'un acide γ ou δ -hydroxylé.



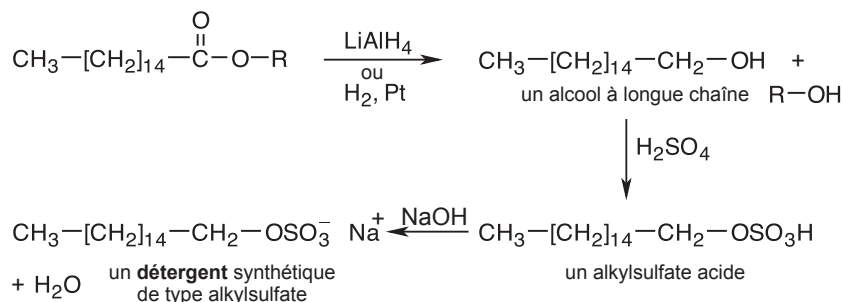
Par saponification, les esters forment des sels d'acides carboxyliques (section 11.4); leur réduction conduit à la formation d'alcools. L'application de ces deux réactions aux lipides permet la fabrication des savons et des détergents.

a) La saponification donne un **savon** :

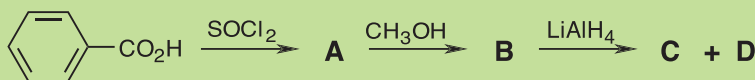


* Les acides gras sont à la base des lipides. Les plus nombreux possèdent 16 à 18 atomes de carbone (chapitre 15).

b) La réduction d'un lipide produit des alcools à longue chaîne, précurseurs de certains **détergents** :



1. Donner un exemple d'une δ-lactone.
2. Trouver la structure des inconnues **G, H, I** et **J**.



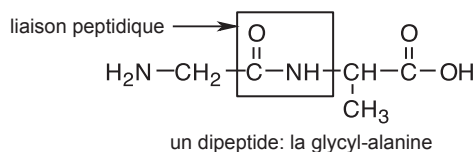
5

11.12 - Les amides

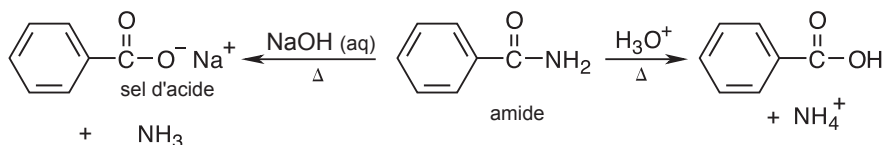
La présence d'azote dans les amides leur permet de former de nombreux ponts hydrogène. Il en résulte que les amides sont solides à la température ambiante sauf le formamide, liquide (il fond à 2,5°C). Les amides sont obtenus facilement à partir des chlorures d'acyles, des anhydrides ou des esters.

Parmi les composés d'origine naturelle, les polyamides sont d'une importance capitale. Bien sûr, il y a les nylons (section 11.9), mais les polyamides obtenus à partir d'acides aminés sont de loin les plus importants puisqu'ils constituent la famille des protéines, principaux constituants des êtres vivants.

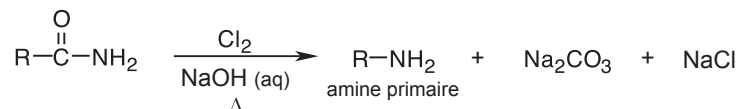
Dans une protéine, la fonction amide porte le nom de **liaison peptidique** :



Les amides résistent assez bien à l'hydrolyse (addition d'eau seulement). En milieu acide ou basique, ils se transforment en acides carboxyliques ou en leurs sels.



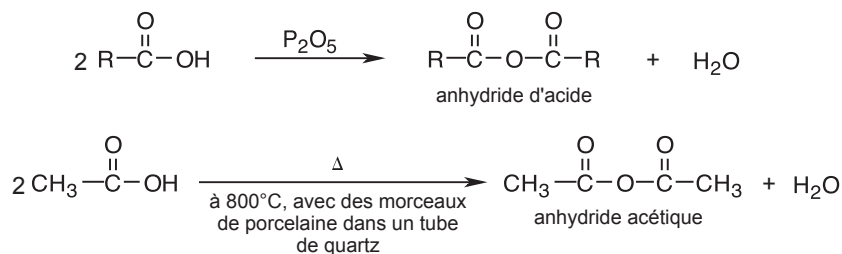
Ajoutons enfin que les amides non substitués peuvent être transformés en amines primaires par une réaction de dégradation. Cette réaction s'appelle **dégradation de Hofmann**. Elle est provoquée par un halogène, comme le chlore ou le brome, en milieu basique fort :



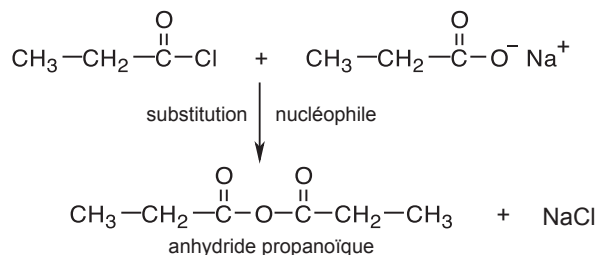
Cette méthode de synthèse des amines primaires est utilisée pour les amines difficiles à obtenir par d'autres méthodes.

11.13 - Les anhydrides d'acides

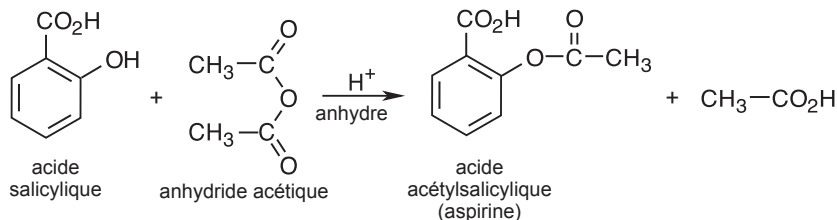
Souvent symétriques, les anhydrides d'acides sont facilement obtenus par déshydratation des acides carboxyliques correspondants. Une chaleur intense ou l'action d'un catalyseur comme le pentoxyde de phosphore, P_2O_5 , déshydrate les acides :



Dans des conditions moins rigoureuses, les chlorures d'acyles produisent également des anhydrides d'acides par substitution nucléophile.



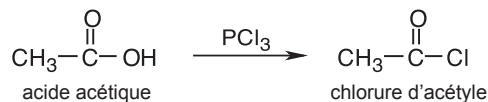
L'hydrolyse des anhydrides est facile; ces composés doivent donc être constamment protégés de l'humidité. Ils sont de bons substrats pour la substitution nucléophile. Cette propriété est souvent mise à profit pour la préparation d'esters. Ainsi, l'aspirine est préparée à l'aide de l'anhydride acétique :



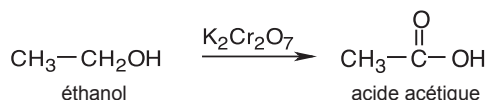
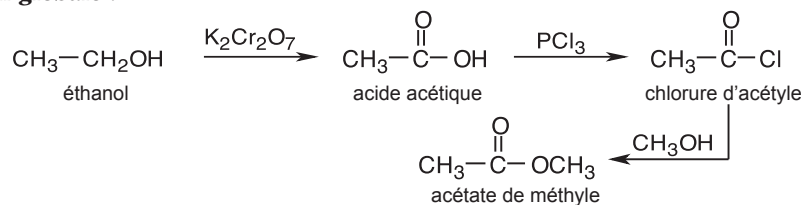
L'action d'un catalyseur (acide concentré anhydre comme H_2SO_4 ou H_3PO_4), favorise cette réaction.

5. Comment obtenir un **chlorure d'acide**?

- À partir d'un acide carboxylique (section 11.6.1).
- Ici, à partir de l'acide acétique :

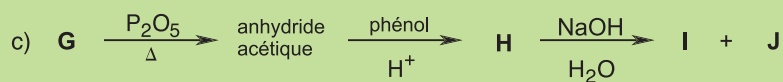
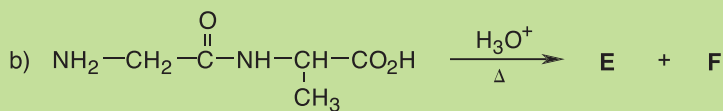
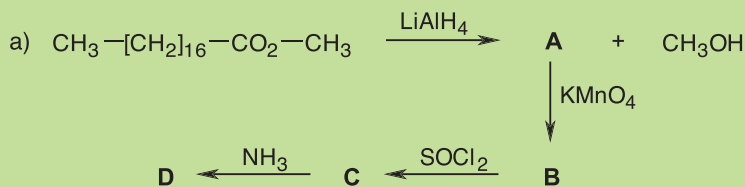
6. Comment obtenir l'**acide acétique**?

- Plusieurs méthodes sont possibles, mais ici, le précurseur doit être l'**éthanol**; donc il faut procéder par oxydation forte (section 11.1).

7. **Réaction globale** :

1. Suggérer une méthode de transformation du propan-1-ol en acide butanoïque.

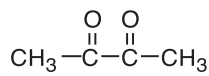
2. Trouver les inconnues des réactions suivantes.



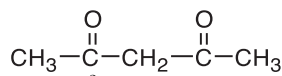
3. Préparer le benzoate d'éthyle, avec un rendement maximum, à partir de l'alcool benzylique et l'éthanol.

Composés dicarboxylés

Les composés dicarboxylés regroupent un vaste ensemble de substances qui pourraient faire l'objet d'une étude très spécialisée. Cependant, dans le cadre de ce texte, seulement quelques exemples d'acides dicarboxyliques et certains composés α et β -dicarboxylés sont abordés.



un α -dicarboxylé



un β -dicarboxylé

11.15 - Les acides dicarboxyliques

11.15.1 Acidité

On peut se demander si les diacides sont plus acides que leurs vis-à-vis monocarboxyliques. La réponse varie selon la longueur de la chaîne carbonée. Pour les plus petits, à 2, 3 ou 4 carbones, la réponse est positive à cause de l'effet attractif de la deuxième fonction acide carboxylique. Toutefois, selon leur éloignement l'une de l'autre, l'effet inductif se perd à travers les liaisons σ jusqu'à ne plus avoir d'influence sur l'autre extrémité. Dans ce cas, les acides mono et dicarboxyliques de même longueur ont sensiblement la même acidité (tableau 11.5).

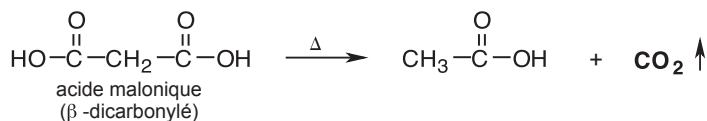
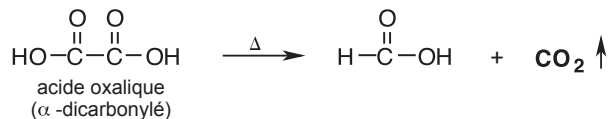
Zghrkgf "774 " Acidité de quelques acides dicarboxyliques.

Nom	Formule	K_{a1}	K_{a2}
oxalique	$\text{HO}_2\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$	$5,90 \times 10^{-2}$	$6,40 \times 10^{-5}$
malonique	$\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$	$1,49 \times 10^{-2}$	$2,03 \times 10^{-6}$
succinique	$\text{HO}_2\text{C}-[\text{CH}_2]_2-\text{CO}_2\text{H}$	$6,89 \times 10^{-5}$	$2,47 \times 10^{-6}$
glutarique	$\text{HO}_2\text{C}-[\text{CH}_2]_3-\text{CO}_2\text{H}$	$4,58 \times 10^{-5}$	$3,89 \times 10^{-6}$
adipique	$\text{HO}_2\text{C}-[\text{CH}_2]_4-\text{CO}_2\text{H}$	$3,71 \times 10^{-5}$	$3,87 \times 10^{-6}$
heptanedioïque	$\text{HO}_2\text{C}-[\text{CH}_2]_5-\text{CO}_2\text{H}$	$3,09 \times 10^{-5}$	—
acétique*	$\text{CH}_2-\text{CO}_3\text{H}$	$1,76 \times 10^{-5}$	—

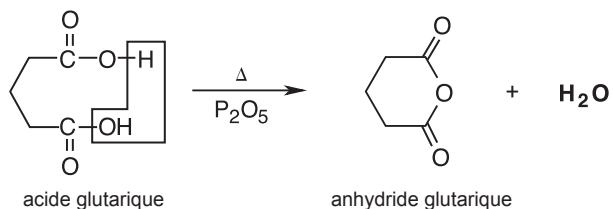
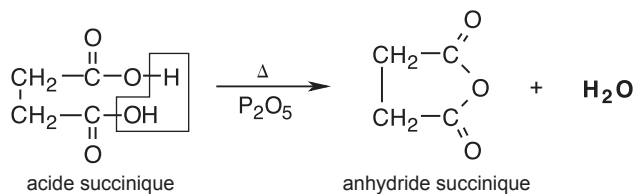
* Monoacide pris comme référence.

11.15.2 Pyrolyse

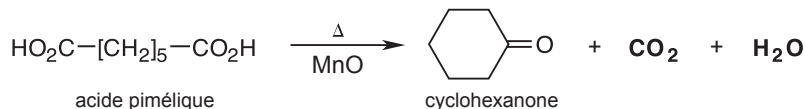
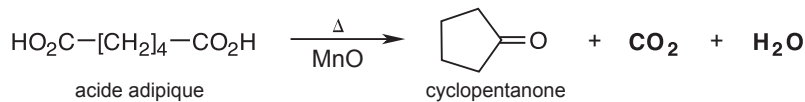
Les acides dicarboxyliques sont sensibles à la chaleur et réagissent différemment selon la longueur de leur chaîne carbonée. Les deux plus petits, par exemple, se décarboxylent facilement parce que leurs carboxyles sont en position α ou β , l'un par rapport à l'autre :



Les deux acides suivants se transforment facilement en anhydrides cycliques par chauffage en présence d'un agent déshydratant, comme le pentoxyde de phosphore.

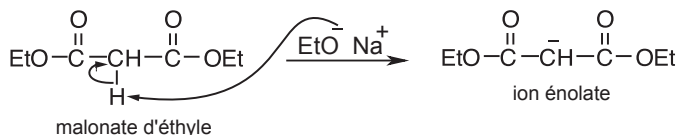


Quant aux diacides à 6 et à 7 carbones, ils forment des cétones cycliques par chauffage intense en présence d'oxyde de manganèse (II) :

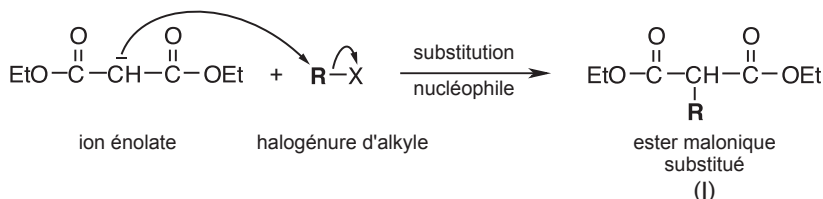


11.15.3 Alkylation du malonate d'éthyle

L'ester éthylique de l'acide malonique possède un groupe méthylène, CH₂, fortement activé par la présence des deux carbonyles voisins. Cette situation lui permet de perdre facilement un proton en présence d'une base forte comme l'anion éthanolate (anion utilisé pour éviter la saponification de l'ester).



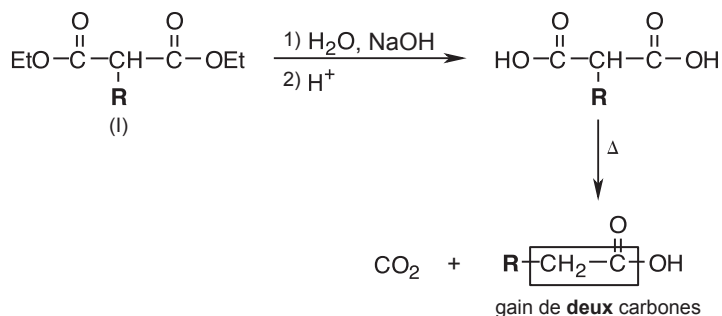
L'ion énolate, stabilisé par résonance avec les carbonyles voisins, est très utile pour produire une substitution nucléophile sur un halogénure d'alkyle (de préférence primaire) :



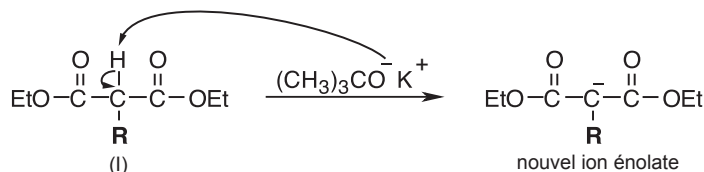
L'ester malonique substitué (I) peut maintenant servir à :

1. produire un acide carboxylique possédant deux carbones de plus que l'halogénure d'alkyle de départ;
2. subir une deuxième substitution.

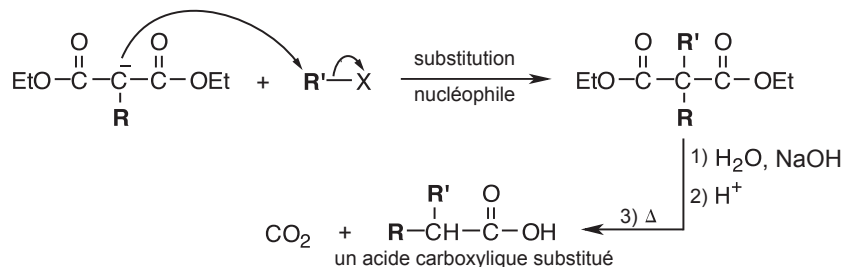
Dans le premier cas, il faut hydrolyser l'ester en milieu acide ou basique (dans ce cas, on acidifie à la fin de la réaction), puis chauffer le diacide obtenu pour produire une décarboxylation :



Pour permettre une **deuxième** substitution, il faut utiliser une base plus forte comme le *tert*-butanolate de potassium pour extraire le dernier proton à caractère faiblement acide.



Le nouvel ion énolate peut ensuite effectuer une autre substitution nucléophile sur un deuxième halogénure d'alkyle.



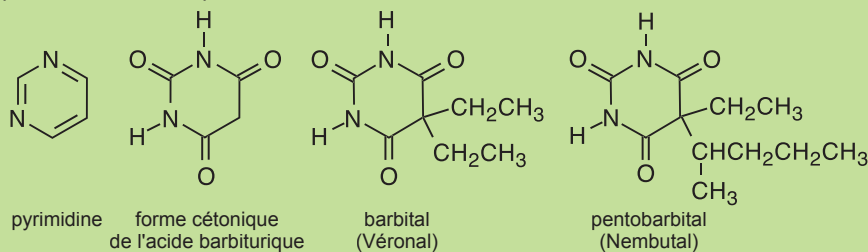
La réaction d'alkylation à l'aide du malonate d'éthyle est connue sous le nom de **synthèse malonique**.

7

À partir du malonate d'éthyle et du bromoéthane, donner une synthèse de l'acide butanoïque.

Quelques somnifères

Les esters maloniques substitués servent à la synthèse de plusieurs dérivés de l'acide barbiturique. Ces composés, contenant un cycle de pyrimidine, sont obtenus par condensation d'un ester malonique avec l'urée. Les barbituriques sont des somnifères à durée plus ou moins longue; en voici deux exemples, le barbital et le pentobarbital :

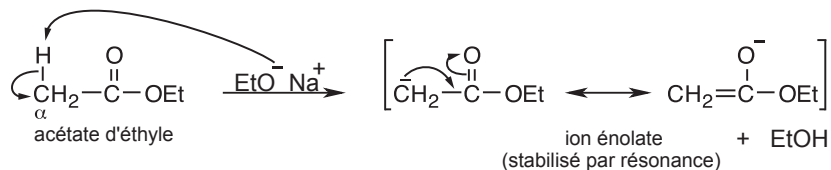


D'autres acides dicarboxyliques sont d'usage courant. L'acide adipique, par exemple, sert à la synthèse du nylon; à partir de l'acide succinique, on prépare des teintures; l'acide oxalique présent dans l'oseille et la rhubarbe, est un constituant de certaines peintures et vernis et sert aussi d'antirouille et d'agent de blanchiment.

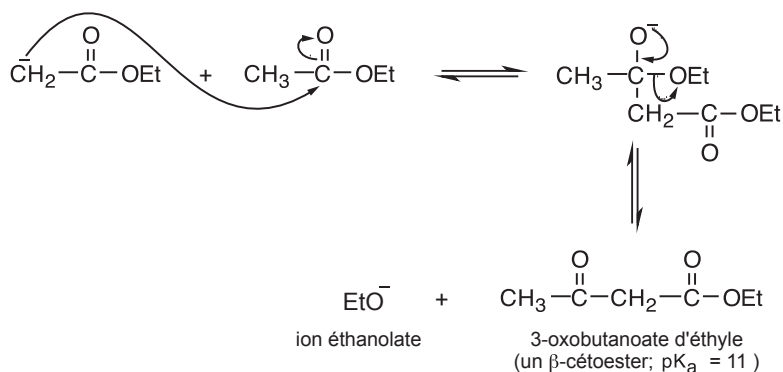
11.16 - Les composés β -dicarboxylés

Les esters β -carbonylés et les β -dicétones peuvent élégamment être préparés par une réaction qui implique l'ion énolate obtenu d'une cétone, d'un aldéhyde ou d'un ester possédant un hydrogène légèrement acide sur le carbone α . La réaction de l'ion énolate venant d'un ester avec un autre ester est appelée condensation de Claisen. Il existe plusieurs variantes de cette réaction. Une telle condensation à partir de l'acétate d'éthyle se déroule en trois étapes.

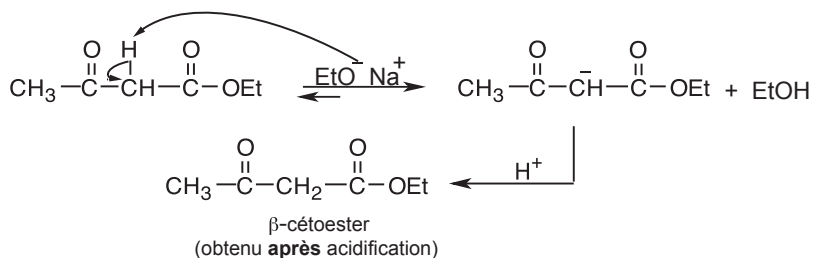
Première étape : formation de l'ion énolate au moyen d'une base forte (la base utilisée est l'alcoolate de même nature que le groupe alkyle de l'ester afin d'éviter sa saponification).



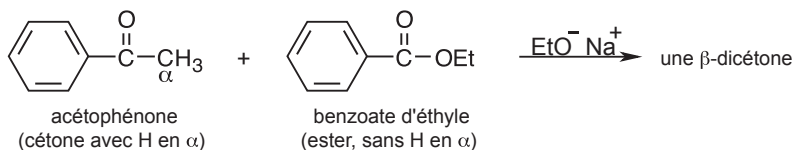
Deuxième étape : substitution nucléophile sur une autre molécule d'ester (l'ion énolate sert de nucléophile).



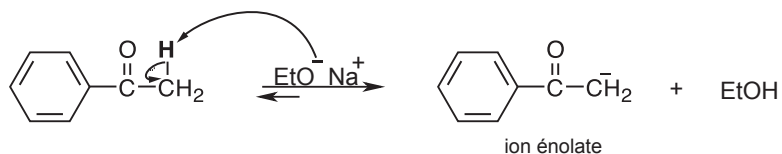
Troisième étape : le β -cétoester formé possède un méthylène, CH_2 , plus acide ($\text{p}K_a = 11$) que celui de l'éthanol ($\text{p}K_a = 15,9$); donc, l'ion éthanolate continue de réagir avec l'ester pour former un nouvel ion énolate; les réactions acido-basiques tendent à former l'acide le plus faible, ici c'est l'éthanol. Pour isoler le β -cétoester, il s'agit d'acidifier le milieu réactionnel à la toute fin.



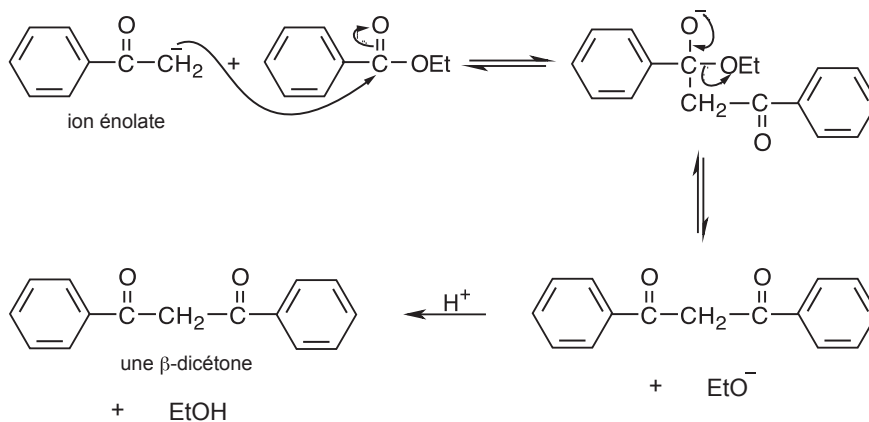
À partir d'une cétone possédant un hydrogène sur le carbone α et un ester (de préférence sans hydrogène α), il est possible de préparer des β -dicétones par une réaction semblable à la condensation de Claisen.



- **Première étape** : formation de l'ion énolate.

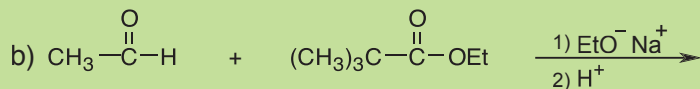
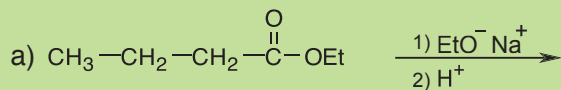


- **Deuxième et troisième étapes** : substitution nucléophile suivie d'une acidification.



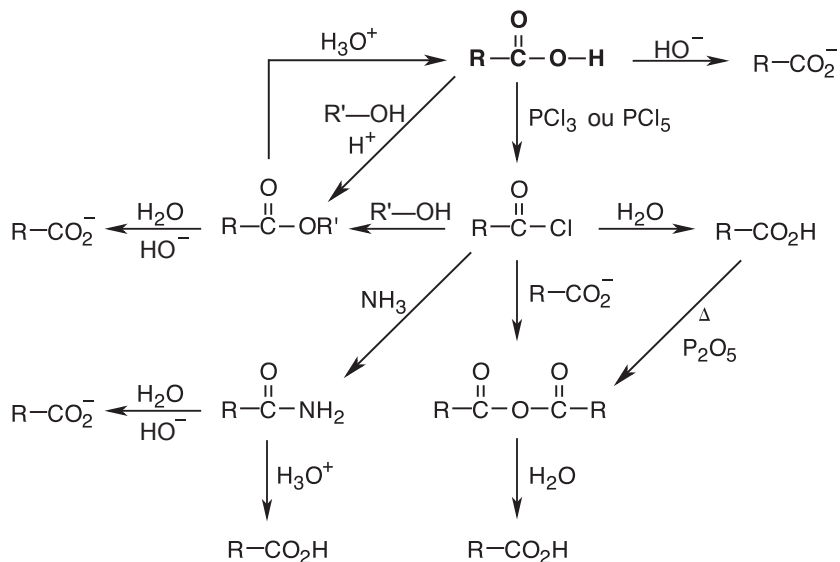
Compléter et décrire le mécanisme des deux réactions suivantes :

8



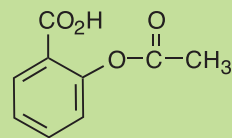
Le tableau 11.7 résume bien l'ensemble des principales réactions que peuvent produire les acides carboxyliques et leurs dérivés. Bref, un genre d'aide-mémoire.

Zghrkqf '774- Relations entre les acides carboxyliques et leurs dérivés.



L'Aspirine ou acide acétylsalicylique...

Bien connu comme analgésique, anti-inflammatoire et antipyrétique (fait tomber la fièvre en abaissant la température), l'aspirine est un solide blanc légèrement soluble dans l'eau (1g dans 300 mL). Le terme **Aspirine** est une marque de commerce de l'acide acétylsalicylique préparé par la compagnie allemande Bayer; cette appellation date de 1899.



aspirine
F 135°C

Zghrkgf "774" Synthèses et transformations des acides carboxyliques.

Yi t zn, yky

G4Vgx'u~j gzüt

- $$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{alcène} \end{array} \xrightarrow{[\text{O}]}$$
- $$\text{—C}\equiv\text{C—} \xrightarrow{[\text{O}]}$$

alcyne
- $$\text{R—OH} \xrightarrow{[\text{O}]}$$

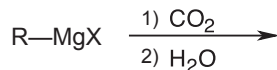
alcool primaire
- $$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{R—C—H} \\ \text{aldéhyde} \end{array} \xrightarrow{[\text{O}]}$$

(facile)
- $$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{R—C—R} \\ \text{cétone} \end{array} \xrightarrow{[\text{O}]}$$

(difficile)

$$\begin{array}{l} \xrightarrow{1) \text{I}_2, \text{NaOH}} \\ \xrightarrow{2) \text{H}^+} \end{array}$$

H4Vgx'x° gi züt 'j k'Mxort gxj



I 4Vgx'hj j xur yk

- $$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{R—C—OR} \\ \text{ester} \end{array} \xrightarrow[2) \text{H}^+ \text{ (saponification)}]{1) \text{HO}^-}$$

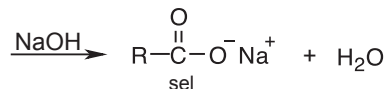
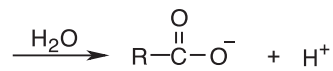
$$\xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+}$$
- $$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{R—C—NH}_2 \\ \text{amide} \end{array} \xrightarrow[2) \text{H}^+]{1) \text{HO}^-}$$

$$\xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+}$$
- $$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{R—C—Cl} \\ \text{chlorure d'acide} \end{array} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$$
- $$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ || \quad || \\ \text{R—C—O—C—R} \\ \text{anhydride} \end{array} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$$
- $$\text{R—C}\equiv\text{N} \xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+}$$

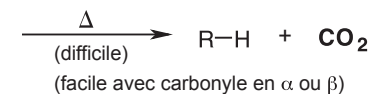
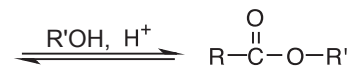
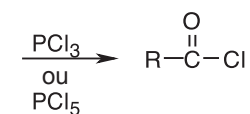
nitrile

Zxgt yluxs gzüt y"

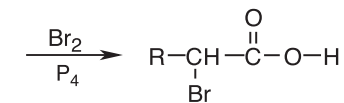
G4X{ vž x'j' k'UÍ N



H4X{ vž x'j' k'I Î UN



I 4Y{ hyzž züt 'y{ x'k'i gxhut k



G
I
O
J
K
Y


I
G
X
H
U
^

R
O
W
[
K
Y

EXERCICES 11

État physique et synthèse des acides carboxyliques

11.1 à 11.4 État physique et synthèse par...

- Le point d'ébullition de l'acide benzoïque est de 249 °C tandis que celui du chlorure de benzoyle est de 197 °C. Expliquer cette différence.
- Comparer la solubilité dans l'eau de l'acide benzoïque et celle du benzoate d'éthyle.
- Décrire deux méthodes de transformation du bromoéthane en acide propionique.
- Décrire le mécanisme de la saponification du butanoate d'isopropyle par l'hydroxyde de potassium.
- Décrire une méthode d'obtention de l'acide propionique à partir :
 - de l'hexan-3-ol
 - de la butanone
 - du propionitrile
 - de l'éthylène
 - du propionate de méthyle
 - du propionamide.
- Trouver la formule des inconnues suivantes :
 - A** $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$ $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO}_2\text{H} + \text{HCl}$
 - B** $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$ $2 \text{CH}_3\text{—CO}_2\text{H}$
 - C** $\xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+}$ $\text{HCO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$
 - D** $\xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{NaOH}}$  $\text{CO}_2^- \text{Na}^+ + \text{NH}_3$
- Décrire le mécanisme de l'hydrolyse du chlorure d'acétyle.

Réactivité des acides carboxyliques

11.5 à 11.8 Transformation des acides carboxyliques

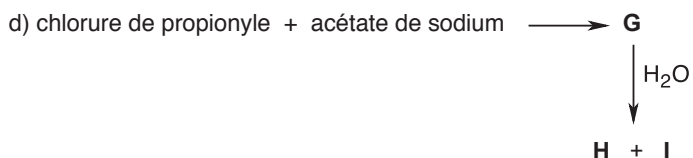
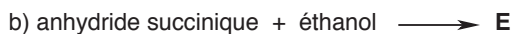
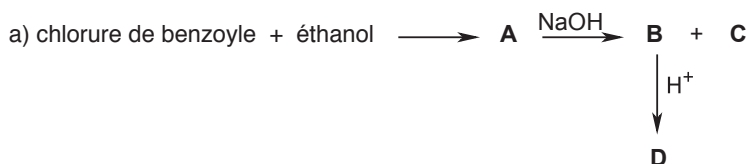
- Que devient l'acide benzoïque
 - lorsqu'il est chauffé dans l'éthanol en milieu acide?
 - lorsqu'il est chauffé en présence de MnO_2 ?
 - en présence de chlorure de thionyle?
 - dans une solution aqueuse de NaOH ?
 - dans une solution aqueuse de HCl ?
- Comparer l'acidité des composés suivants :
 - $\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$
 - $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$
 - $\text{CH}_3-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{CO}_2\text{H}$
 - $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$
- L'acide benzoïque est légèrement soluble dans l'eau; quelle transformation chimique peut-on lui faire subir pour le faire passer complètement dans l'eau?
 - Comment pourrait-on, par la suite, le faire précipiter? Illustrer ces transformations par des équations chimiques.
- Pourquoi l'estérification d'un acide carboxylique en milieu acide n'est-elle pas une bonne méthode de synthèse d'un ester?
- Trouver la structure des inconnues :
 - $\text{A} \xrightarrow{\Delta} \text{HCO}_2\text{H} + \text{CO}_2$
 - $\text{B} + \text{C} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{D} \xrightarrow[\text{P}_4]{\text{Br}_2} \text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{Br}}{\text{CH}}-\text{CO}_2\text{H}$

Dérivés d'acides carboxyliques

11.9 Substitution nucléophile sur un carbonyle

- Décrire le mécanisme de la réaction de l'ammoniac sur le chlorure de benzoyle.

2. Identifier les inconnues :



3. Décrire le mécanisme de la réaction du méthanolate de sodium sur l'anhydride acétique.

11.10 à 11.14 État physique, synthèse et réactivité

1. Quelle précaution faut-il prendre lorsqu'on travaille avec un chlorure d'acide?

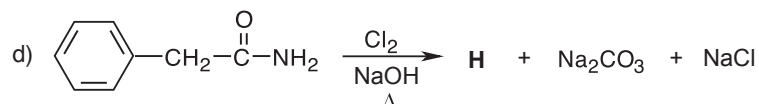
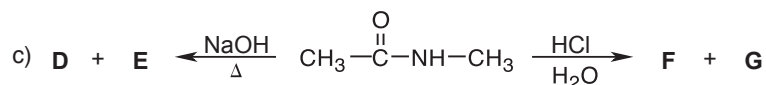
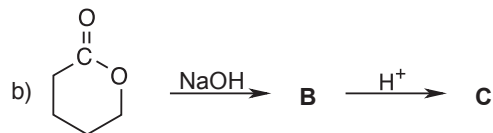
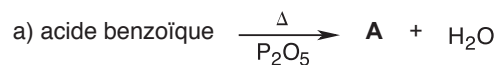
2. Nommer trois catégories de produits naturels qui contiennent des esters.

3. Qu'est-ce qu'un acide gras? Donner un exemple.

4. Qu'est-ce qu'un savon?

5. L'acétate de sodium peut-il être classé comme savon? Pourquoi?

6. Identifier les inconnues :



7. À partir de l'éthanol comme seul composé organique, préparer les substances suivantes :

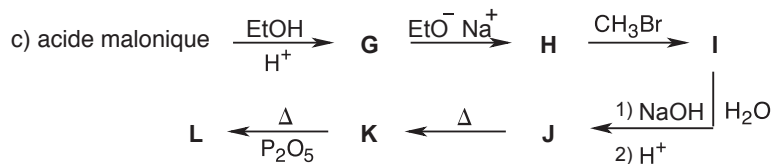
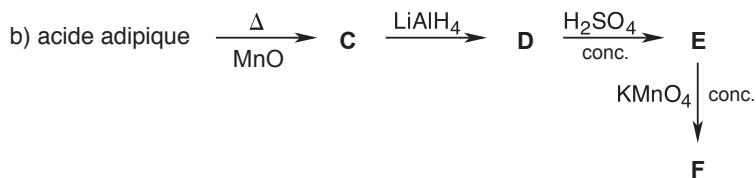
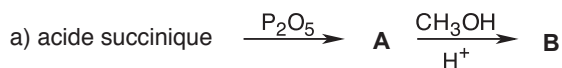
a) le propionate d'éthyle b) l'anhydride acétique c) l'acétamide.

8. Donner une synthèse de l'aspirine à partir du 2-méthylphénol (*o*-crésol) et de l'éthanol.

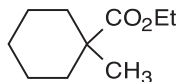
Composés dicarboxylés

11.15 et 11.16 Les acides dicarboxyliques et les β -dicarboxylés

1. Comparer l'acidité de l'acide propionique avec celle de l'acide malonique.
2. Identifier les inconnues :



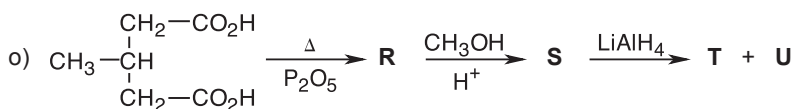
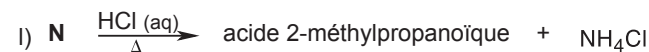
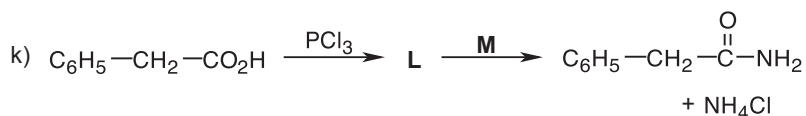
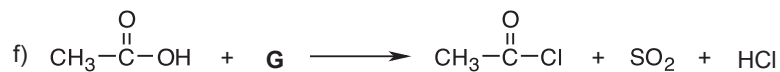
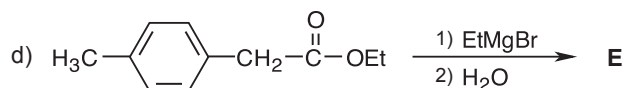
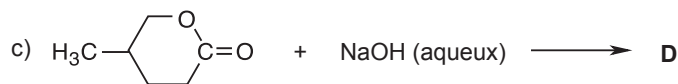
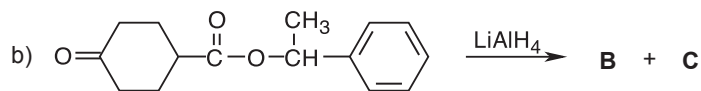
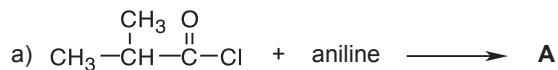
3. Décrire le mécanisme de la réaction de l'éthanolate de sodium sur l'acétophénone en présence d'une même quantité de



Terminer par une acidification du milieu.

Exercices complémentaires

1. Identifier les inconnues :



2. Trouver un enchaînement de réactions pour effectuer les transformations suivantes :

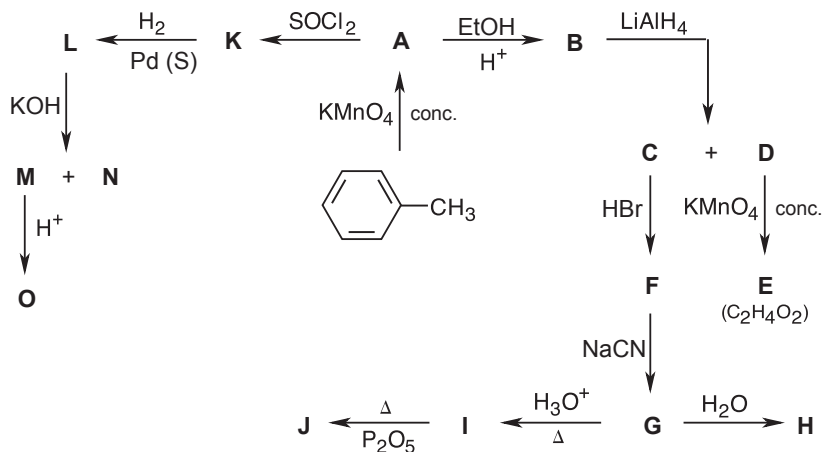
- a) éthylène \longrightarrow acide succinique
 b) butan-1-ol \longrightarrow acide 2-méthylbutanoïque
 c) propan-1-ol \longrightarrow butan-2-ol
 d) acide malonique
 éthanol
 1-bromobutane \longrightarrow acide hexanoïque
 e) benzène \longrightarrow acide benzoïque.

3. Donner la formule de l'alcène qui a produit les composés suivants par oxydation forte au permanganate :

- a) l'acide acétique et l'acide butyrique
 b) l'acide acétique seulement
 c) l'acide hexanoïque et le pentan-3-one.

4. Suggérer un procédé expérimental pour séparer un mélange de naphthalène et d'acide benzoïque. Vous avez à votre disposition de l'eau, de l'éther, de l'hydroxyde de sodium et de l'acide chlorhydrique.

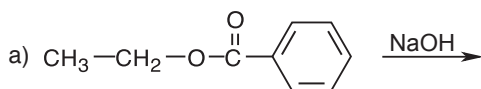
5. Identifier les inconnues :



6. En n'utilisant que l'éthanol comme composé organique de départ, trouver une méthode pour obtenir :

- a) le propionate d'éthyle
 b) le 3-éthylpentan-3-ol
 c) le propan-2-ol
 d) l'hexan-3-one
 e) le 2-méthylpropanoate d'isopropyle
 f) le 3-hydroxybutanal
 g) le but-2-ène
 h) le 3-oxobutanoate d'éthyle.

7. Décrire le mécanisme des deux réactions suivantes :



LES GLUCIDES

PRÉAMBULE

L'importance biologique du taux de glucose dans notre sang est bien connue. Nous ne pourrions vivre sans un apport régulier de ce glucide simple, ou ose, lui-même issu généralement de glucides plus complexes, comme les disaccharides et les polysaccharides. En général chimiquement peu réactifs en apparence, ces composés, solubles dans l'eau à divers degrés à cause de leurs nombreuses fonctions alcool, $-OH$, peuvent participer à toute une série de réactions très diverses, grâce au groupe $C=O$, servant à les transformer en d'autres composés utiles, comme les édulcorants, les dérivés de la cellulose et ceux de l'amidon. L'étude des glucides ne peut se faire sans être abordée sous l'angle de la stéréochimie, car les propriétés biologiques des glucides dépendent totalement de leur spécificité structurelle tridimensionnelle (ex., amidon vs cellulose).

SOMMAIRE

12.1 Généralités

• Classification et structure

12.2 Classification des glucides

12.3 Structure des oses

12.4 Structure des osides

• Les oses (monosaccharides)

12.5 Réactivité du carbonyle

12.5.1 Addition de cyanure (synthèse de Kiliani)

12.5.2 Addition de l'hydroxylamine (dégradation de Wöhl)

12.5.3 Addition de la phénylhydrazine

12.5.4 Oxydation des oses

12.5.5 Réduction des oses

12.6 Réactivité des fonctions alcool (OH)

12.6.1 Acétylation (formation d'esters)

12.6.2 Éthérisation et acétalisation

• Les osides

12.7 Les hétérosides

12.8 Les holosides

12.8.1 Les disaccharides

12.8.2 Les polysaccharides

• Exercices

MOTS / CONCEPTS CLÉS

- sucre, glucide, hydrate de carbone
- polyol
- aldotriose, aldotérose, aldopentose, aldohexose
- cétohexose
- saccharose, glucose, fructose, lactose
- amidon, cellulose, glycogène
- oses, osides, hétérosides, holosides
- acétal
- glycéraldéhyde
- projection de Fischer
- configuration D, L
- série D, série L
- mutarotation
- formes ouvertes, formes cycliques
- hémiacétal
- épimère
- carbone anomère
- mutarotation
- formules de Haworth
- hétérocycle
- furanose, pyranose
- aglycone
- monosaccharides
- cyanhydrine
- lactone
- hydroxylamine
- phénylhydrazine
- osazone, phénylhydrazone
- sucres réducteurs, non réducteurs
- acétylation, étherification, acétalation
- liaison glycosidique α et β
- liaison glycosidique 1-4, 1-6
- monosaccharide, disaccharide, polysaccharide
- maltose, cellobiose, lactose, saccharose
- sucre inverti

ÉLÉMENTS DE COMPÉTENCE

Décrire la structure et la réactivité des glucides.

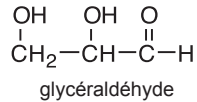
HABILETÉS

Vous devez être capable de :

- nommer les grandes classes de glucides;
- représenter un glucide en projection de Fischer;
- représenter un glucide en projection de Haworth;
- représenter un glucide sous la forme cyclique chaise;
- attribuer les lettres D ou L aux structures moléculaires appropriées;
- dessiner la structure du D-glucose;
- décrire la formation d'acétal, d'hémiacétal lors d'une cyclisation;
- expliquer la mutarotation;
- décrire la réaction d'addition de cyanure (synthèse de Kiliani);
- décrire la réaction d'addition de l'hydroxylamine (dégradation de Wöhl);
- expliquer l'intérêt de fabriquer des dérivés des glucides;
- décrire l'oxydation et la réduction des oses;
- décrire la réaction d'addition de la phénylhydrazine;
- décrire les réactions d'acétylation, d'étherification, d'acétalation;
- nommer les caractéristiques d'un oside;
- décrire la réaction d'hydrolyse d'un oside;
- nommer la structure de base de l'amidon, de la cellulose, du glycogène;
- écrire la structure du saccharose;
- décrire la liaison glycosidique α ou β , (1-4) ou (1-6);
- relier, par des réactions chimiques, les glucides aux autres fonctions déjà étudiées;
- définir et expliquer les mots / concepts clés.

12.1 Généralités

Glucides, sucres, hydrates de carbone ou saccharides, voilà plusieurs noms attribués à cette catégorie de composés organiques dont la formule générale peut prendre la forme $C_x(H_2O)_y$, d'où l'expression hydrate de carbone. Bien sûr, cette formulation ne signifie pas que les glucides contiennent de l'eau; les glucides sont en fait des polyols jumelés à une fonction aldéhyde ou cétone. Le glycéraldéhyde, le plus simple de tous les glucides, est un aldotriose (la terminaison ose caractérise un glucide) comptant trois carbones et une fonction aldéhyde.



Plusieurs glucides font partie de notre vie quotidienne et du fonctionnement de la vie en général.

• Végétation :

- la cellulose (polymère du glucose) est le constituant principal des plantes; les fibres végétales, comme le bois et les feuilles des arbres et des plantes, contiennent la cellulose obtenue par photosynthèse, à partir du dioxyde de carbone et de l'eau.

• Corps humain :

- le glucose est constamment présent dans le sang comme source d'énergie vitale;
- le D-ribose et le 2-désoxyribose sont des composants respectifs de l'ARN et de l'ADN.

• Alimentation :

- le sucre de table, ou saccharose, extrait de la betterave ou de la canne à sucre;
- le miel et le sirop d'érable contiennent un mélange de glucides;
- les fruits, dont les plus sucrés ont une teneur élevée en fructose;
- les pommes de terre sont remplies d'amidon, d'amylose et d'amylopectine (tous des polymères du glucose); il en est de même pour le riz, le maïs et les pâtes alimentaires.

• Industrie :

- l'industrie papetière est la principale utilisatrice et transformatrice de la cellulose en papiers et cartons de toutes sortes;
- la cellophane, la nitrocellulose (explosif), la rayonne viscosse, l'acétate de cellulose (film plastique) et certaines colles sont des substances à base de glucides modifiés.

Les glucides occupent donc une grande place dans notre vie et leurs domaines d'applications dépassent largement les frontières de nos érablières.

Le sucre dans les pâtisseries

Le sucre (saccharose) est un ingrédient dont la présence est capitale dans les pâtisseries. Il est très difficile de le remplacer, par exemple, dans la fabrication d'aliments diététiques. Lorsqu'on remplace le sucre dans un gâteau, par des édulcorants synthétiques, la masse solide est réduite de 25 % (en raison des plus faibles quantités de substituts nécessaires pour obtenir le même goût sucré); l'apparence, le volume et la texture du gâteau laisse à désirer. Ce n'est plus le même gâteau. Il est plus dur, plus petit, sa couleur est douteuse et il est peu attrayant pour l'œil (on mange d'abord avec les yeux!). Il faut alors compenser ces pertes en ajoutant divers ingrédients.

Voici les fonctions que joue le sucre dans les pâtisseries :

1. La caramélisation donne une couleur dorée.
2. Le sucre fait partie du système qui supporte la protéine de la farine en formant une structure (ou réseau) et est à la base de ce qu'on appelle la texture. Dans les pâtes lourdes, la pâte à biscuits, par exemple, la formation de la structure est moins importante.
3. Une concentration élevée en sucre et faible en protéines, dans un gâteau, donne une croute tendre. Trop de protéines donne des gâteaux et des biscuits durs.
4. Le sucre est aussi important lors du développement de l'émulsion qui retient le gaz formé par le levage de la pâte.
5. Le sucre, la graisse et les agents de levage contribuent à attendrir la pâte. La farine, les solides du lait, les solides des oeufs tendent à durcir la pâte.

Dans une pâtisserie diététique, les ingrédients remplaçant le sucre doivent avoir, soit une valeur énergétique moindre, soit être fonctionnels à de faibles concentrations. Plusieurs composés comme la carboxyméthylcellulose, le mannitol, le sorbitol et les dextrines ont été essayés, mais n'ont pas donné de résultats satisfaisants. Les meilleurs résultats ont été obtenus dans les biscuits.

Composition type d'un gâteau au chocolat diététique

chocolat non sucré	9,0 %
beurre	6,8
farine	19,4
solides non gras du lait	10,9
oeufs	17,2
poudre à lever	1,0
pyrophosphate d'Al et de Na	0,5
sorbitol	15,8
cyclamate/saccharine (12 :1)*	0,2
extrait de vanille	0,9
sel	0,2
eau	18,1

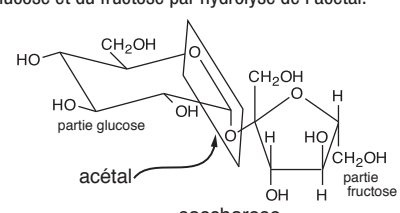
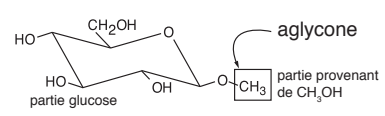
* Remplacés actuellement par l'aspartame, sauf dans les produits destinés aux diabétiques.

Classification et structure

12.2 - Classification des glucides

Les glucides peuvent être classés en deux grandes catégories : les oses et les osides.

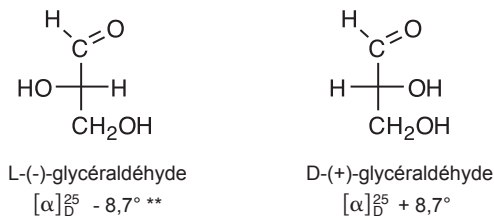
Loq x'784 Classification des glucides.

74Rky'uyky" (ou monosaccharides)	84Rky'uyq ky
<p>Les oses sont des glucides à leur plus simple expression. Ils représentent la limite d'hydrolyse* de tous les glucides. Leur structure chimique est non hydrolysable. C'est le cas du glucose :</p> $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ <p style="text-align: center;">glucose (un aldohexose)</p> <p>Les oses sont parfois regroupés selon le nombre de carbones qu'ils contiennent :</p> <p style="margin-left: 40px;">3C : triose 4C : tétrorse 5C : pentose 6C : hexose</p> <p>La fonction aldéhyde ou cétone peut également servir à identifier un ose : aldose ou cétose (aldopentose, cétohexose, etc).</p> <p>Plusieurs oses portent des noms triviaux : glucose, allose, mannose. Ce sont tous des aldohexoses. (Voir tableau 12.1)</p> <p>* Hydrolyse : coupure, au moyen d'un réactif en solution aqueuse, d'une chaîne d'oses reliés les uns aux autres par une fonction acétal (cellulose, amidon).</p>	<p>Contrairement aux oses, les osides contiennent au moins une fonction acétal; ces composés sont donc hydrolysables. Le saccharose, par exemple, donne du glucose et du fructose par hydrolyse de l'acétal.</p>  <p style="text-align: center;">saccharose</p> <p>Il existe des di, tri, ..., polysaccharides, selon le nombre d'unités oses reliées. Le saccharose et le lactose sont des disaccharides, alors que la cellulose et l'amidon sont des polysaccharides. Ces osides sont appelés holosides. Certains osides ne proviennent pas de la combinaison de plusieurs oses; leur acétal est relié à un groupe hydrocarboné (CH₃, par exemple).</p> <p>Ce sont les hétérosides.</p> <p>Exemple, le méthylglucoside :</p>  <p style="text-align: center;">partie glucose aglycone partie provenant de CH₃OH</p>

12.3 - Structure des oses



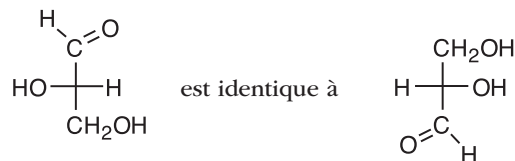
Les oses contiennent tous au moins un carbone asymétrique (le glucose en possède 4). Le nombre élevé de **stéréoisomères**, résultant de la présence de ces carbones asymétriques, a amené les chimistes à utiliser un mode d'écriture simple pour les représenter : la projection de Fischer*. Cette convention est décrite à la section 3.3.5. Le glycéraldéhyde, le plus petit glucide, sert de modèle de base. Voici la représentation de ses deux stéréoisomères en projection de Fischer :



Comptant un seul carbone asymétrique, le glycéraldéhyde ne possède que deux **stéréoisomères** ou isomères optiques : l'un, appelé isomère D, est celui dont le OH du carbone asymétrique est placé à droite sur la projection de Fischer; l'autre isomère est identifié par la lettre L.

Rappelons ici deux règles fondamentales à propos des projections de Fischer :

1. une rotation de la projection de Fischer de 180° hors du plan, autour de l'axe vertical, conduit à l'autre isomère optique (on passe ainsi de L à D); le même résultat est obtenu en projetant tout simplement dans un miroir l'image de l'un des énantiomères.
2. une rotation de la projection de Fischer de 180° dans le plan, ne change rien; ainsi,



Les chimistes, à partir de la structure du glycéraldéhyde, ont adopté une convention pour classifier l'ensemble des oses à plusieurs carbones asymétriques. Voici cette convention :

À partir de leur projection de Fischer, tous les oses qui possèdent un OH à droite sur l'avant-dernier carbone de la chaîne*** appartiennent à la série D; si ce OH est à gauche, ils appartiennent à la série L.

Le tableau 12.1 illustre cette convention. Il est très important de noter que l'identification des oses par D ou L n'a aucun lien avec la valeur (+) ou (-) du pouvoir rotatoire des glucides, bien que ce soit le cas pour le glycéraldéhyde, l'ose le plus simple. Un sucre peut être dextrogyre et appartenir à la série L : L-(+)-gulose : $+ 20^\circ$. Le pouvoir rotatoire dépend de l'ensemble des configurations autour des carbones asymétriques d'une molécule; la valeur positive ou négative du pouvoir rotatoire est déterminée **expérimentalement**.

* Emil Fischer, chimiste allemand, né à Euskirchen (1852-1919), reçut le deuxième prix Nobel en 1902 (le premier fut décerné à van't Hoff en 1901) pour ses travaux sur les sucres.

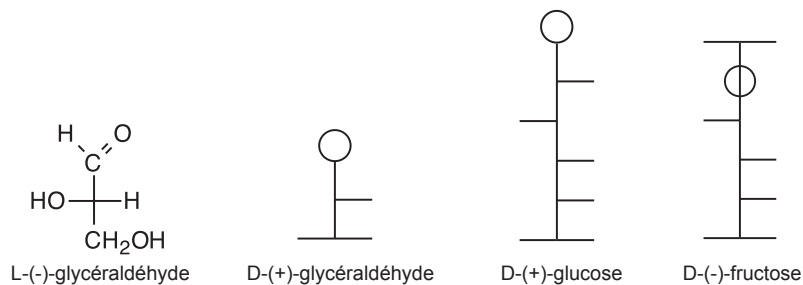
** Pouvoir rotatoire (définition page 99).

*** Selon la numérotation à partir de sa fonction prioritaire (aldéhyde ou cétone).

La projection de Fischer peut être **simplifiée**

- en omettant les hydrogènes des carbones asymétriques,
- en remplaçant le CH_2OH par un trait horizontal,
- en remplaçant le carbonyle de la fonction aldéhyde ou cétone par un cercle.

Les exemples suivants illustrent cette écriture simplifiée :



Représenter, en projection de Fischer simplifiée, tous les stéréoisomères des aldotétrose et des aldopentose.*

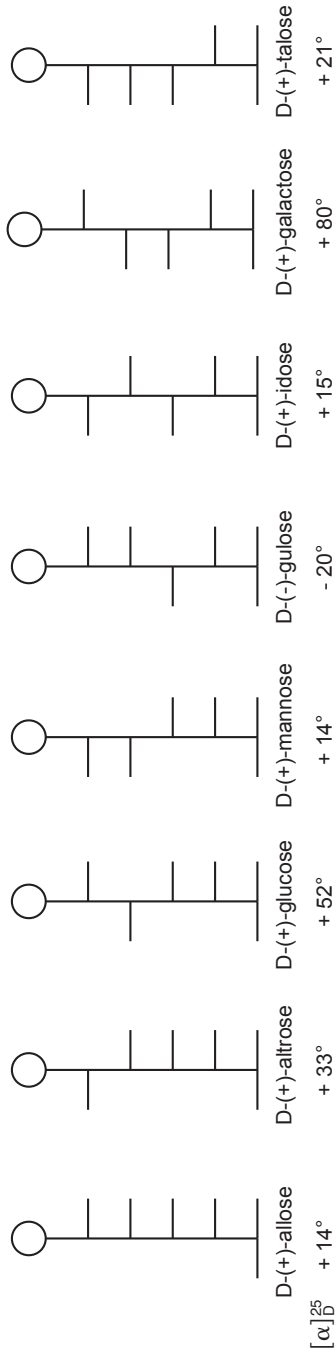
1

Ces représentations en formes linéaires (appelées aussi formes ouvertes) des monosaccharides permettent d'expliquer leur réactivité en tant qu'aldéhyde, cétone et alcool; mais plusieurs réactions et particularités physiques ne s'expliquent que par l'existence d'une forme cyclique.

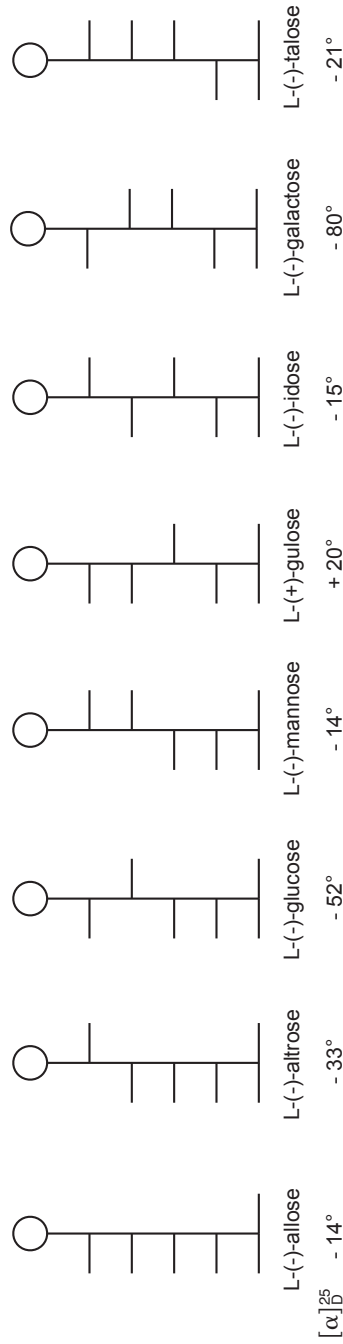
* Réponse au tableau de la page 452.

Zghkgt 1784* Représentation des 16 stéréoisomères des aldohexoses* en projection de Fischer simplifiée.

Série D



Série L



* À l'état naturel, il n'existe que trois aldohexoses : le D-(+)-glucose, le D-(+)-mannose et le D-(+)-galactose.

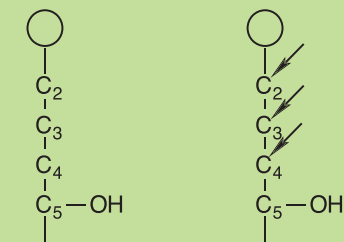
Emil Fischer, un grand savant

Emil Fischer et ses collaborateurs ont effectué un travail monumental dans les domaines des glucides, des aminoacides/protéines et des purines. Il a également contribué au progrès des connaissances dans plusieurs autres domaines tels les enzymes, la stéréochimie, les teintures de type triphénylméthane, les hydrazines et les indoles.

C'est lui qui, en se servant de la théorie du carbone asymétrique tétraédrique de van't Hoff (publiée en 1874), démontra de façon irréfutable la stéréochimie du D-(+)-glucose, dont la structure aldohexose avait été établie en 1870.

La théorie de van't Hoff suggérait que le D-(+)-glucose et d'autres aldohexoses puissent être des stéréoisomères. Fischer établit lequel des 16 stéréoisomères possibles était le D-(+)-glucose. Les premiers éléments de ses résultats parurent en 1891. Sa preuve constitue un des plus brillants raisonnements dans l'histoire de la chimie.

À cette époque, E. Fischer ne disposait d'aucun moyen pour établir quel énantiomère correspondait au D-(+)-glucose (bien qu'il réussit à déterminer de quel diastéréoisomère il s'agissait). Il choisit arbitrairement de situer le OH à droite sur le C5 de la projection de Fischer de la molécule.



Voir l'encadré à la fin de la section 12.8 pour plus de détails sur la preuve de la stéréochimie du D-glucose par Emil Fischer.

Il est maintenant démontré qu'il avait fait le bon choix (il avait une chance sur deux de se tromper). Fait remarquable, il réussit à attribuer la bonne configuration relative au D-(+)-glucose en n'utilisant que des réactions chimiques et des mesures d'activité optique.

Un trait intéressant de la personnalité de Fischer était de reconnaître aisément le mérite des autres chercheurs et d'utiliser leurs découvertes pour faire avancer ses propres recherches (exemples : la théorie sur le C* de van't Hoff et la synthèse de Kiliani).

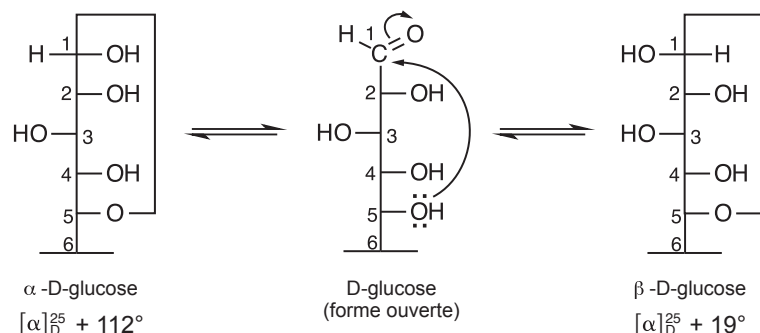
Emil Fischer a aussi établi, en 1891, la stéréochimie exacte du D-mannose, du D-fructose, du D-arabinose concurremment avec celle du D-glucose, grâce à une série élégante de déductions logiques.

La configuration absolue du D-(+)-glucose ne fut établie définitivement qu'en 1954 par Bijvoet au moyen de la cristallographie aux rayons X.

Forme cyclique des glucides

Voici deux données intrigantes de l'énigme que Fischer eût à résoudre : a) le glucose réagit avec **une seule** mole de méthanol pour former un acétal en milieu acide, alors qu'un aldéhyde utilise normalement **deux** moles d'alcool pour se transformer en acétal; b) en plus du pouvoir rotatoire de $+52^\circ$ (tableau 12.1), le glucose possède deux autres valeurs du pouvoir rotatoire : $+19^\circ$ et $+112^\circ$. Pourquoi en est-il ainsi ?

Pour résoudre cette énigme, il faut supposer l'existence d'une forme cyclique, en équilibre avec la forme ouverte. Voici ce qui se passe avec le D-glucose, tel qu'on l'a compris peu à peu :



Pour cycliser, la fonction alcool en C5 attaque le carbonyle en C1 ce qui forme un hémiacétal. La cyclisation crée un nouveau carbone asymétrique, ce qui conduit à deux isomères, par rapport à la configuration en C1 : les formes α et β , appelées anomères*. En projection de Fischer, le OH en C1 est à droite, pour l'anomère α et à gauche, pour l'anomère β .

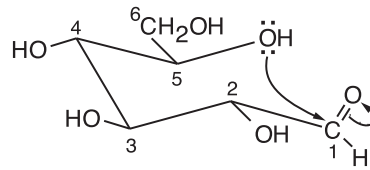
En solution aqueuse, un équilibre s'établit entre l'isomère α , l'isomère β et la forme ouverte du D-glucose. La présence d'un hémiacétal en C1 explique pourquoi une seule mole de méthanol est requise pour produire un acétal tandis que la présence des formes α et β explique les deux pouvoirs rotatoires $+112^\circ$ et $+19^\circ$. Pourquoi alors, dans le tableau 12.1, donne-t-on $+52^\circ$ comme valeur du pouvoir rotatoire du D-glucose? Cette valeur de $+52^\circ$ est le pouvoir rotatoire global des trois formes du D-glucose en équilibre, en solution aqueuse.

Noter que le pouvoir rotatoire du D-glucose varie dans le temps. Par exemple, on peut mesurer $+19^\circ$ pour une solution aqueuse fraîchement préparée de la forme β pure et, graduellement, cette valeur tend vers la valeur d'équilibre de $+52^\circ$. Cette propriété, propre à plusieurs glucides, s'appelle **mutarotation**. La même valeur de $+52^\circ$ est obtenue à partir d'une solution de la forme α pure.

Quelles sont les proportions de chaque forme à l'équilibre en solution aqueuse neutre? On observe environ 37 % de la forme α , 63 % de la forme β et à peine 0,003 % de la forme ouverte. Pourquoi les deux formes cycliques n'existent-elles pas dans les mêmes proportions? Pour répondre à cette question, il faut examiner la structure réelle (en forme chaise) du D-glucose.

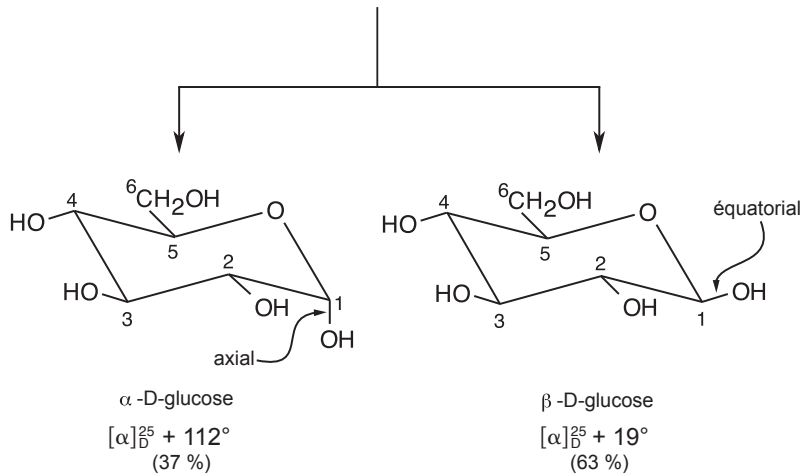
* Le carbone porteur de l'hémiacétal s'appelle carbone **anomère**. Les glucides qui ne diffèrent que par la configuration sur leur carbone anomère sont des anomères (sorte particulière d'épimères). **Épimères** : paire de stéréoisomères qui ne diffèrent que par la configuration d'un centre chiral.

Loi 784 Représentation cyclique exacte du D-glucose.



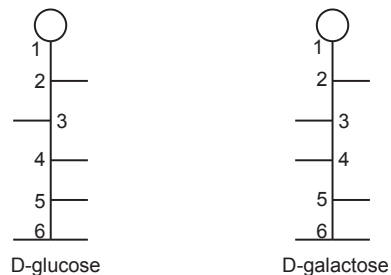
D-glucose
(forme acyclique)

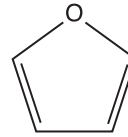
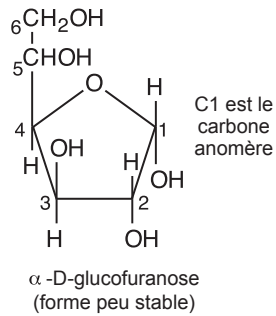
La cyclisation du OH en C5 avec le carbonyle en C1 conduit aux formes cycliques α et β en équilibre avec la forme acyclique.



La prédominance de la forme β s'explique par la position du OH sur le carbone anomère C1. Ce OH est en position **équatoriale**, donc dans une situation favorable à un encombrement stérique minimum. Pour l'isomère α , le OH en C1 est **axial**.

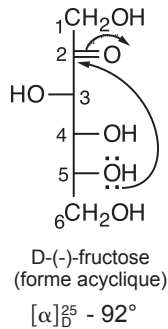
Les structures cycliques décrites pour le D-glucose sont aussi valables pour les autres aldohexoses isomères en tenant compte, bien sûr, de leurs configurations autour de chaque carbone asymétrique. Pour représenter la forme cyclique du D-galactose, par exemple, on peut simplement comparer sa projection de Fischer à celle du D-glucose, rechercher les différences de configuration, puis transposer ces différences sur la forme chaise :



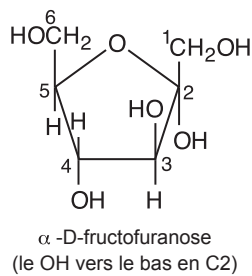


furane

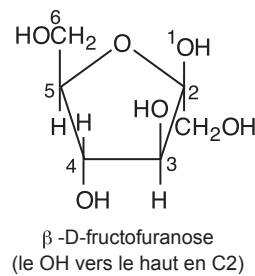
Quant au **D-fructose**, un cétohexose, il produit des formes furanoses beaucoup plus stables que celles formées par le D-glucose.



Le D-fructose forme un hémiacétal par addition du OH en C5 sur le carbonyle en C2. Dans le saccharose (sucre de table), un disaccharide, le fructose est sous la forme de fructofuranose (section 12.8.1).

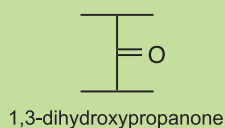
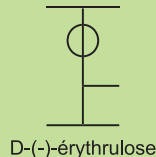
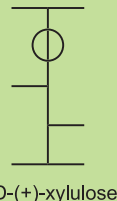
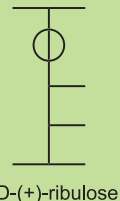
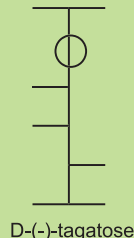
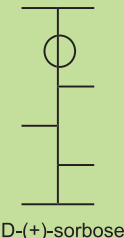
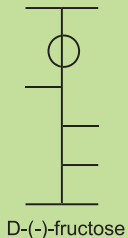
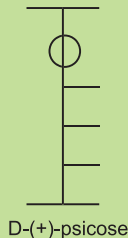


C2 est le carbone anomère.



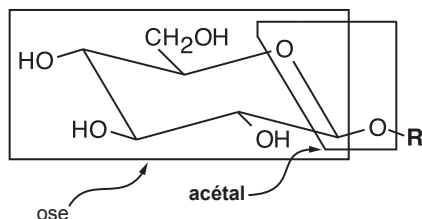
Le D-fructose, abondant dans le miel et les fruits, est souvent appelé **lévulose** à cause de son pouvoir rotatoire fortement lévogyre (-92°). Par opposition à cette dénomination, le D-glucose est identifié comme **dextrose**, puisqu'il est dextrogyre.



Les D-cétooses**A. Cétotriose****B. D-cétotérose****C. D-cétopentoses****D. D-cétohexoses**

12.4 - Structure des osides

La présence d'une ou de plusieurs fonctions acétal caractérise les osides : ils sont donc hydrolysables. Nécessairement cycliques, on peut les représenter par la formule générale suivante :



- Si R est un groupe quelconque (méthyle, éthyle, etc.), il s'agit d'un **hétéroside**.
- Si R est un autre ose, il s'agit d'un disaccharide, un **holoside**.

De façon générale, **X** constitue la partie **aglycone** d'un oside. Plusieurs exemples d'osides sont présentés plus loin.

Les oses (monosaccharides)

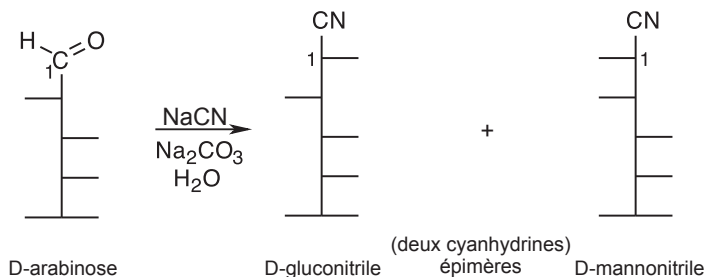
Ces substances constituent la catégorie la plus importante des glucides. Leur réactivité dépend des fonctions présentes : aldéhyde, cétone, alcool, hémiacétal. C'est donc sous l'angle polyfonctionnel que leur réactivité est présentée ici.

12.5 - Réactivité du carbonyle

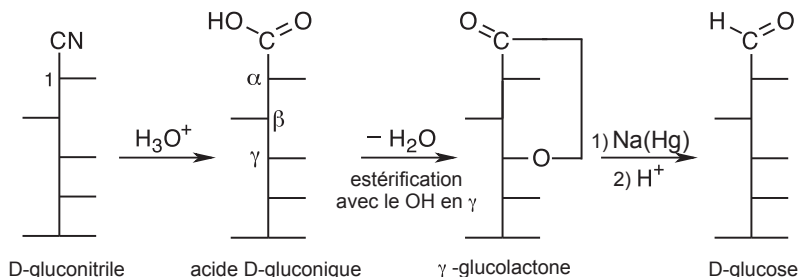
Les oses réagissent à titre d'aldéhyde ou de cétone et peuvent participer à la majorité des réactions décrites à cet effet au chapitre 10. Bien sûr, il faut tenir compte de la présence des fonctions alcool sur les autres carbones face aux réactifs utilisés pour les carbonyles; cela ajoute quelques nuances aux réactions déjà étudiées impliquant des carbonyles.

12.5.1 Addition de cyanure (synthèse de Kiliani)

L'ion cyanure s'additionne facilement sur le carbonyle d'un ose pour former une cyanhydrine (section 10.4.2). Cette réaction provoque la formation d'un nouveau carbone asymétrique en C1; deux produits (épimères*) en résultent. En voici un exemple avec le D-arabinose :



L'intérêt d'une telle réaction n'est pas tant de former des cyanhydrines que de les transformer aussitôt en un nouvel ose par hydrolyse de la fonction nitrile, suivie d'une réduction de lactone. Cet ose possède un carbone de plus que l'ose de départ. Cet enchaînement de réactions est connu sous le nom de **synthèse de Kiliani****. Voici les étapes qui terminent cette synthèse (pour simplifier l'écriture, une seule des deux cyanhydrines est utilisée) :



Cette synthèse n'est pas stéréospécifique puisqu'elle produit deux stéréoisomères : le D-glucose et le D-mannose.

Donner une synthèse du D-altrose à partir du D-ribose.

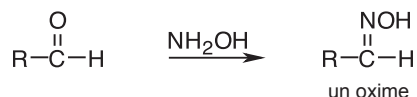
3

* Des substances sont dites **épimères** si elles possèdent plusieurs carbones asymétriques mais ne diffèrent que par leur configuration sur un seul et même carbone asymétrique.

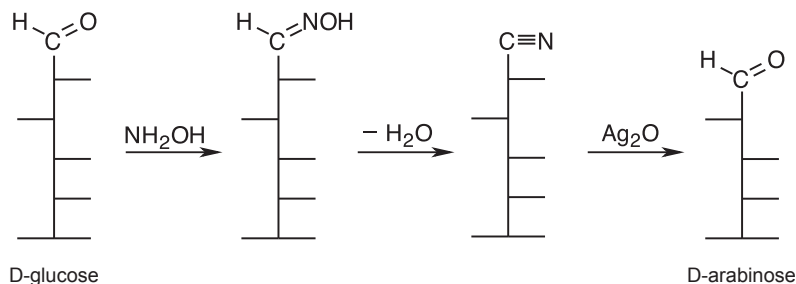
** Heinrich Kiliani, chimiste allemand, né à Würzburg (1855-1945). En 1886, au Technische Hochschule de Munich, il est le premier chimiste à réaliser la synthèse d'un aldose possédant un carbone de plus que l'aldose de départ. Cette découverte de l'addition de HCN aux oses réducteurs fut capitale dans l'avancement des travaux sur les glucides. Emil Fischer précise la méthode en 1890 et l'utilise dans sa célèbre preuve de la configuration du D-(+)-glucose. (Voir Preuve... page 454).

12.5.2. Addition de l'hydroxylamine (dégradation de Wöhl)

L'hydroxylamine produit un oxime sur un aldéhyde ou sur une cétone.

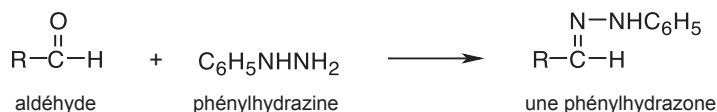


Lorsque cette réaction est réalisée sur un ose, elle ouvre la voie à une suite de réactions qui permet de dégrader un ose, d'un carbone à la fois, pour produire l'homologue inférieur. C'est la **dégradation de Wöhl***. Elle s'effectue comme suit :

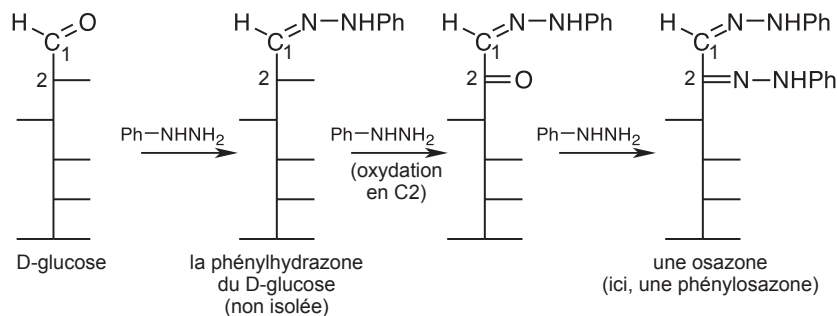


12.5.3 Addition de la phénylhydrazine

La phénylhydrazine permet la préparation d'un dérivé d'aldéhyde ou de cétone (section 10.7.3).

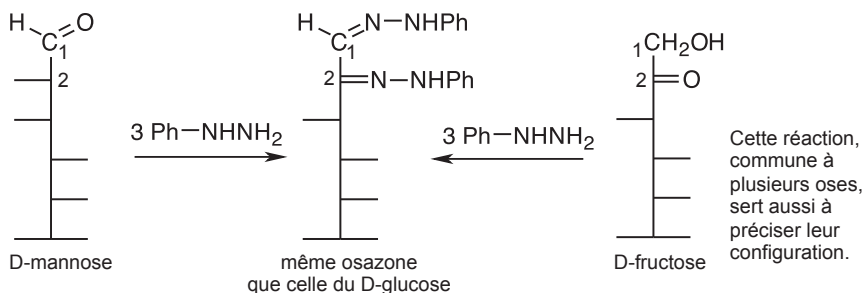


Avec un ose, s'amorce une série de réactions qui nécessitent trois moles de phénylhydrazine pour une seule mole de sucre. Dans un premier temps, la réaction normale du réactif sur le carbonyle a lieu; par la suite, une oxydoréduction transforme le C2 en carbonyle, lequel réagit à son tour pour fixer une autre molécule de phénylhydrazine :



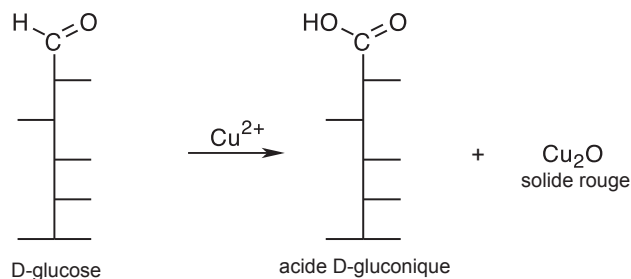
L'**osazone** formée est généralement solide. L'examen physique des cristaux de ce dérivé sous microscope, la détermination de son point de fusion, ainsi que la mesure de son temps de formation dans des conditions expérimentales précises, peuvent servir à l'identification de l'ose dont il provient. Il est intéressant de noter que plusieurs oses peuvent donner la même osazone, puisque le réactif se limite à l'attaque des deux premiers carbones de la chaîne seulement; ainsi, le D-glucose, le D-mannose et le D-fructose donnent tous la même osazone.

* Alfred Wöhl, chimiste allemand né à Graudentz en 1863, appliqua en 1917 sa méthode de dégradation des sucres pour confirmer la détermination de la configuration du D-glucose établie par Fischer en 1891.



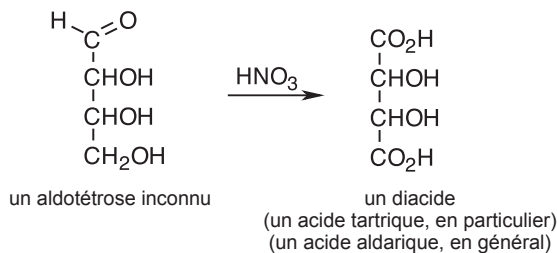
12.5.4 Oxydation des oses

Les oses s'oxydent facilement en présence de divers oxydants. Avec la solution de Fehling (section 10.7.1), par exemple, tous les oses réagissent positivement pour donner un acide monocarboxylique et un précipité rouge de Cu_2O .



Cette réaction permet de classer les glucides en sucres **réducteurs** (ceux qui réagissent avec la solution de Fehling) et en sucres **non réducteurs**. Ces derniers ne possèdent aucune fonction aldéhyde, cétone, ou hémiacétal en équilibre avec un carbonyle. Une solution aqueuse de brome, Br_2 , oxyde aussi les oses en acides monocarboxyliques.

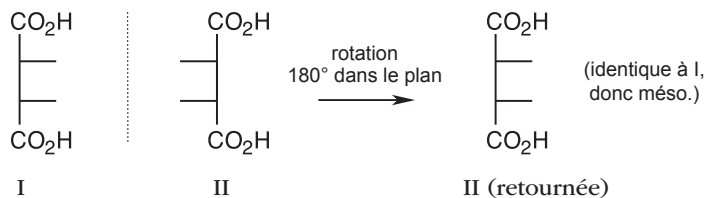
La réaction d'oxydation est mise à profit pour l'identification des sucres : elle permet la détermination de leur configuration. L'acide nitrique sert d'oxydant, en produisant un acide dicarboxylique, appelé acide **aldarique** de façon générale, peu importe le nombre de carbones que contient l'ose. Imaginons cette oxydation sur un aldot trose inconnu :



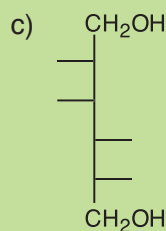
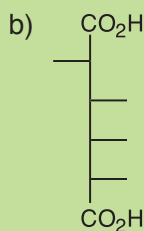
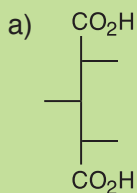
L'acide tartrique formé peut être l'isomère méso ou un des isomères thréo; la détermination de son pouvoir rotatoire permet de le préciser. Si le pouvoir rotatoire de l'acide est nul, nous sommes en présence du méso et l'aldose de départ était l'érythrose. Si l'acide est optiquement actif, l'aldose était le thréose. L'incertitude, quant à l'isomérie D ou L, peut être levée au moyen d'une dégradation de W hl, en comparant le produit de dégradation à l'aldéhyde glycérique.

Voici un petit truc pour détecter une structure méso, sans mesurer son pouvoir rotatoire. Cette procédure s'applique aux diacides et aux polyols formés à partir des oses.

1. Écrire la formule en projection de Fischer (voir I ci-dessous);
2. projeter son image dans un miroir (on obtient son énantiomère II);
3. faire subir ensuite à II une rotation de 180° dans le plan (cette rotation ne change rien à la molécule, selon la convention de Fischer);
4. comparer la structure II retournée avec celle de départ : si elles sont identiques, la première était méso.

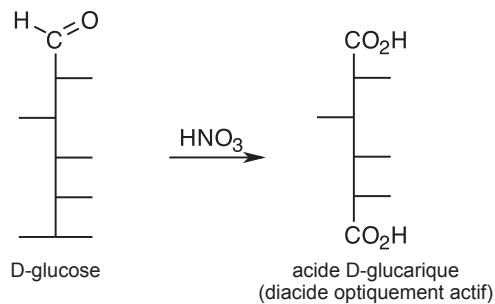


Les composés suivants sont-ils méso?



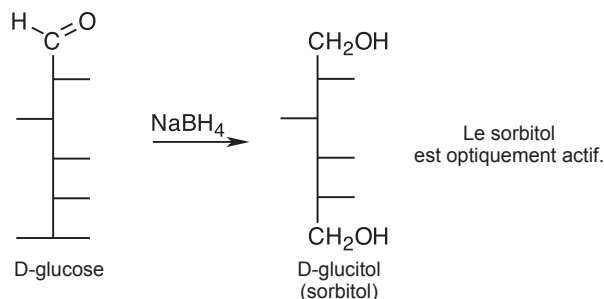
4

Le D-glucose donne l'acide D-glucarique par oxydation au moyen de l'acide nitrique en solution aqueuse.



12.5.5. Réduction des oses

Les réducteurs habituels peuvent réduire le carbonyle des oses; le plus utilisé est le borohydrure de sodium, NaBH_4 . La réduction d'un ose forme un polyol pouvant être optiquement actif. Ce résultat peut servir, comme pour les diacides, à identifier complètement un ose.

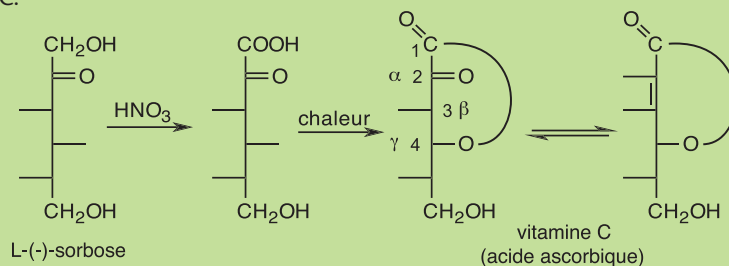


Un aldose A donne le D-glycéraldéhyde, après trois dégradations de Wöhler. Après une seule dégradation, A donne un aldose B qui forme la même osazone que l'arabinose. Par réduction avec NaBH_4 , B donne un polyol optiquement inactif. L'oxydation de A par l'acide nitrique forme un diacide optiquement actif. Identifier les inconnues A et B.

5

Le D-sorbitol...

Le D-sorbitol est un polyol que l'on retrouve dans les petits fruits (baies, *berries*, en anglais) comme les bleuets et les fraises, ainsi que dans les cerises, les prunes, les poires, les pommes et les algues. Ce produit est utilisé dans l'industrie alimentaire pour le raffinement de la texture des desserts. Il sert aussi d'agent édulcorant dans les produits destinés aux diabétiques. Il peut être transformé en L-(-)-sorbitol, par des bactéries spécifiques. Le L-(-)-sorbitol ne se trouve pas dans la nature; il constitue, avec le fructose, le seul autre cétohexose facilement accessible pour l'industrie alimentaire ou pharmaceutique. Le L-(-)-sorbitol est un intermédiaire important dans la production de vitamine C synthétique. Il est alors oxydé, par l'acide nitrique, en un monoacide qui, sous l'action de la chaleur, effectue une estérification interne, i.e. formation d'une lactone-1,4, ou γ -lactone, typique de la vitamine C.



Il est possible que la vitamine C existe sous la forme énédriol, à cause de ses propriétés acides et de son oxydation facile.

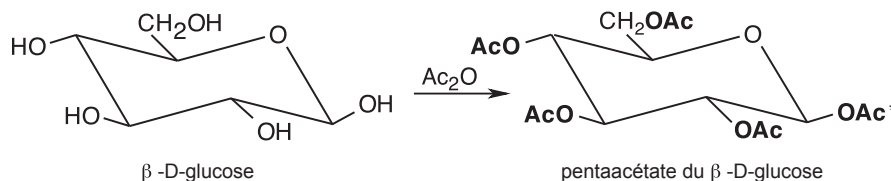
12.6 - Réactivité des fonctions alcool

Les fonctions alcool des glucides sont de deux types : celle portée par le carbone anomère (le OH de l'hémiacétal) et les autres.

On peut donc supposer que les fonctions alcool ne réagissent pas toutes de la même façon. C'est ce que montrent les paragraphes suivants. Noter que les réactions examinées ci-après impliquent obligatoirement que les oses soient sous forme cyclique

12.6.1 Acétylation (formation d'esters)

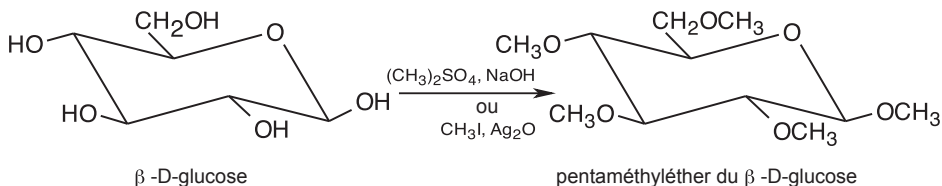
Avec l'anhydride acétique, il est facile de transformer un glucide en polyacétate. **Tous** les OH d'un glucide sont estérifiés.



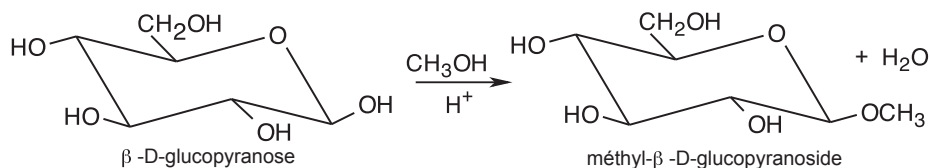
Les polyacétates des glucides sont souvent préparés pour faciliter la purification et la séparation des glucides. Les acétates cristallisent bien et se manipulent mieux que les glucides eux-mêmes. Une simple hydrolyse en milieu acide permet de récupérer le glucide à partir de son acétate purifié ou séparé d'un autre ose.

12.6.2 Éthérification et acétalation

Comme tout alcool peut être transformé en éther, cette réaction est également possible avec les glucides.



Avec des agents de méthylation comme le sulfate de diméthyle, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, en milieu basique fort ou avec le duo iodométhane/oxyde d'argent, la méthylation est totale. Cependant, si le réactif est le méthanol en milieu acide, c'est uniquement le OH de l'hémiacétal en C1 qui se transforme en éther; il y a formation d'un acétal qu'on appelle **oside**.



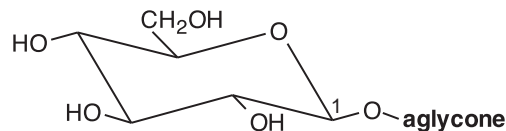
Avec tout alcool autre que le méthanol, on peut produire une grande variété d'osides par acétalation.

* Ac = acétyle = $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-$

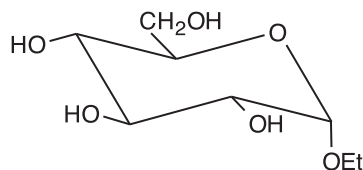
En introduisant une fonction acétal sur le carbone anomère, l'équilibre entre la forme cyclique d'un glucide et sa forme ouverte disparaît; il ne reste que la forme cyclique. Par conséquent, l'oside formé ne peut pas produire les réactions caractéristiques des carbonyles. Ce genre de composé est dit **non réducteur** parce qu'il ne peut pas réagir avec la solution oxydante de Fehling, un test colorimétrique très utile pour détecter les aldéhydes ou les cétones α -hydroxylées comme les oses.

Les osides

La présence d'un acétal caractérise un oside, l'aglycone pouvant être un autre ose ou un groupe quelconque.

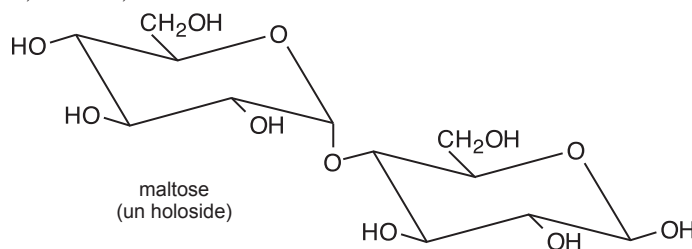


On appelle **glycoside**, ce type de molécule et **liaison glycosidique**, la liaison entre C1 et O-aglycone. Lorsque l'aglycone est un groupe quelconque, le glycoside devient un **hétéroside**. Pour le nommer, on utilise le suffixe **ide** à la place du **e** et on nomme l'aglycone au tout début, devant les indices de stéréochimie.



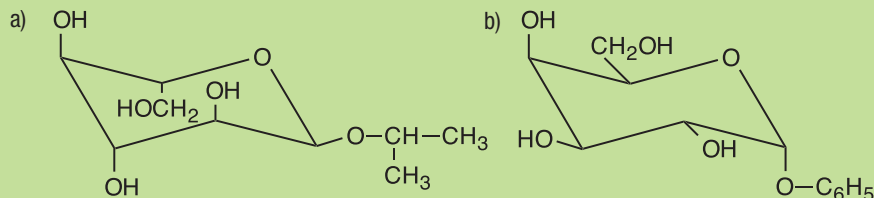
éthyl- α -D-glucopyranoside
(un hétéroside)

Les holosides, c'est-à-dire les glycosides dont l'aglycone est un ose, ont souvent un nom courant comme saccharose, maltose, etc.



maltose
(un holoside)

1. Nommer les composés suivants :

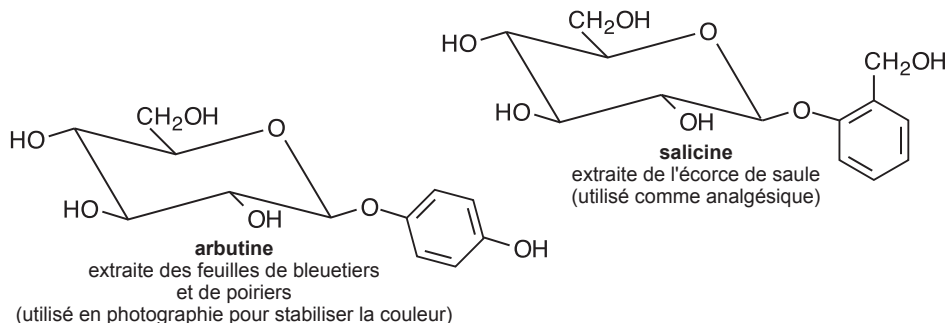


2. Représenter la formule détaillée des composés suivants :

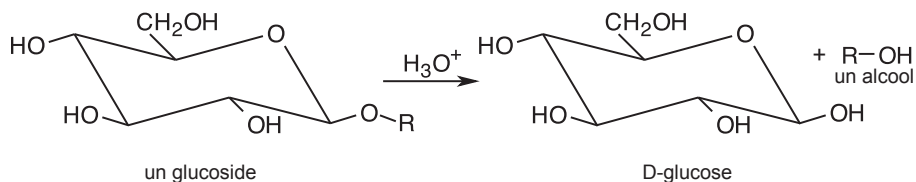
- éthyl- β -L-mannopyranoside;
- méthyl- α -D-idopyranoside.

12.7 - Les hétérosides

On trouve une grande variété d'hétérosides dans les fruits, les plantes et plusieurs sont produits en laboratoire. Voici deux exemples de produits naturels :



Étant des acétals, les osides peuvent être hydrolysés facilement en milieu acide pour former un ose et l'alcool correspondant à l'aglycone.



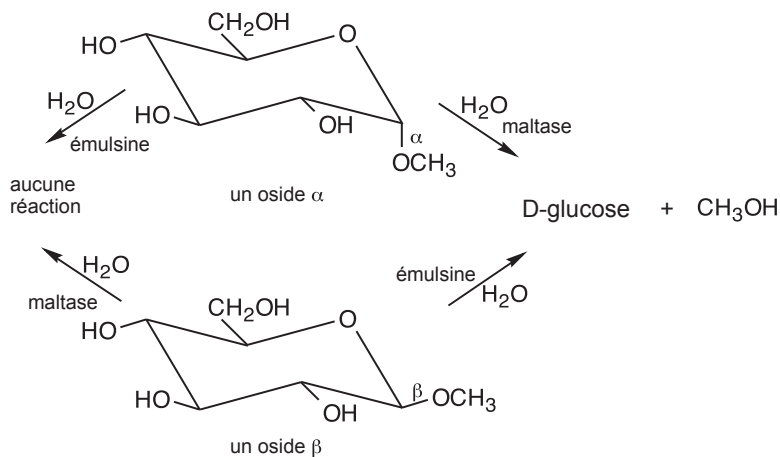
7

Que donnerait l'hydrolyse de l'arbutine et de la salicine?

On peut aussi réaliser l'hydrolyse d'un oside par un moyen biologique ou enzymatique. L'intérêt d'une telle méthode réside dans la sélectivité du catalyseur. En effet, l'hydrolyse avec la maltase, ne réussit qu'avec les osides α ; avec l'émulsine, seules les liaisons glycosidiques β sont hydrolysées (figure 12.3).

Cette sélectivité de l'hydrolyse enzymatique peut servir à déterminer la structure des disaccharides.

Loi 784 Hydrolyse enzymatique d'un oside.



12.8 - Les holosides

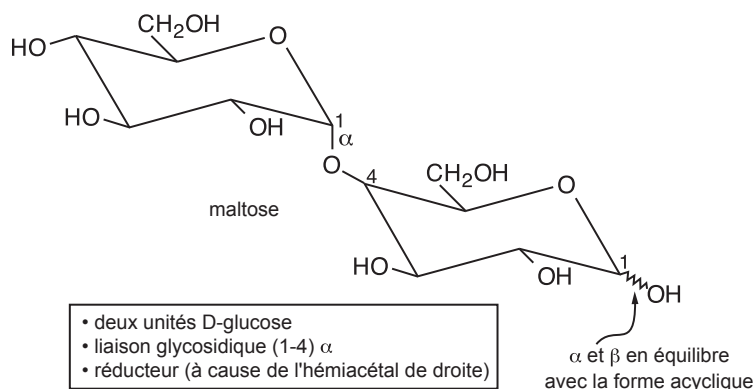
Plusieurs glucides possèdent une structure où deux ou plusieurs oses sont reliés par une liaison glycosidique. Un disaccharide contient deux oses; un polysaccharide en contient plusieurs et peut même contenir des milliers d'oses.

12.8.1 Les disaccharides

De façon générale, un disaccharide est un oside, mais d'un autre point de vue, c'est aussi un monosaccharide dont l'aglycone est un autre monosaccharide. Les deux oses sont réunis par une liaison glycosidique, entre le carbone anomère de l'un et un hydroxyle de l'autre. Quatre exemples sont décrits dans ce texte : le maltose, la cellobiose, le lactose et le saccharose.

1. Le maltose

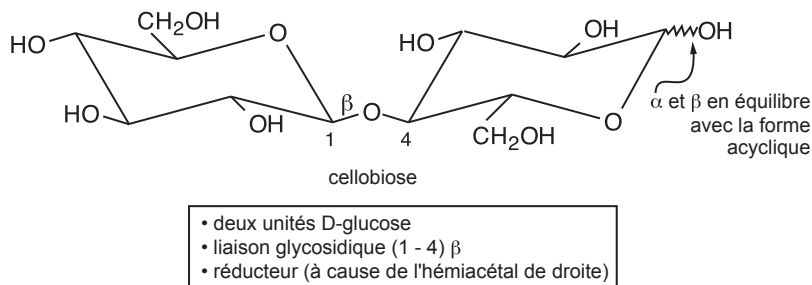
Le maltose provient de l'hydrolyse partielle de l'amidon et donne lieu à la formation de deux molécules de D-glucose par hydrolyse enzymatique avec la maltase. Cela indique que, dans le maltose, la liaison glycosidique est en position α . Le maltose est réducteur, c'est-à-dire qu'il réagit positivement à la solution de Fehling; donc, un des glucoses contient un hémiacétal. Voici la structure du maltose :



Le maltose monohydraté est obtenu, avec un rendement de 80%, par dégradation enzymatique (diastase) de l'amidon. Son goût sucré n'est que le tiers de celui du saccharose.

2. La cellobiose

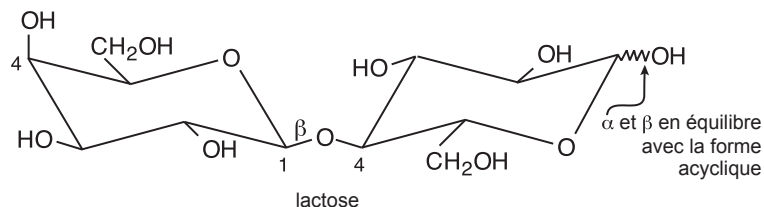
La cellobiose, un disaccharide, provient de l'hydrolyse partielle de la cellulose. Elle n'existe pas à l'état libre dans la nature. Son hydrolyse par l'émulsine donne du D-glucose; sa structure ressemble à celle du maltose, mais sa liaison glycosidique est β au lieu d'être α . La cellobiose est réductrice; cela permet de déduire sa structure :



Remarque : la conformation chaise du glucose de droite est différente de celle du maltose. La chaise est retournée (noter l'oxygène en avant-plan) pour respecter la conformation de la cellulose. Vérifier avec un modèle que, s'il en était autrement, la cellulose ne formerait pas une chaîne droite de glucoses.

3. Le lactose

Contrairement aux deux disaccharides précédents, le lactose ne tire pas son origine d'un polysaccharide. Il existe naturellement en tant que disaccharide. Le lactose est réducteur et son hydrolyse par l'émulsine (donc lien β) produit le D-galactose et le D-glucose. Voici sa structure :



- D-galactose à gauche et D-glucose à droite
- liaison glycosidique (1 - 4) β
- réducteur (à cause de l'hémiacétal de droite)



Le OH axial, en position 4 du galactose, empêche le lactose de former un polysaccharide, comme le fait la cellulose. Le lactose est un des constituants du lait animal (4-5%) et humain (5-8%). Le lactose a un goût très légèrement sucré.

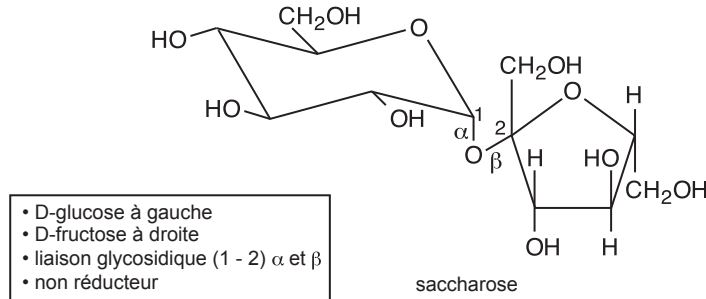


Intolérance au lactose

Plusieurs populations ne tolèrent pas le lactose, principal sucre du lait. Le lactose alimentaire est hydrolysé par une lactase, pour produire du galactose et du glucose. C'est le galactose qui, chez les intolérants, est la cause de crampes d'estomac et de diarrhée. Normalement, les jeunes enfants possèdent une enzyme, la galactotransférase, qui participe à l'élimination du galactose en le transformant en glucose. Graduellement, à la puberté, cette galactotransférase est remplacée par une galactokinase. Les adultes qui possèdent cette dernière enzyme peuvent utiliser le galactose. La kinase est présente chez les nord-européens (et leurs descendants nord-américains), chez les peuples d'origine sédentaire d'Afrique et d'Asie. Chez les amérindiens, les arabes, les indonésiens, certaines populations méditerranéennes et la majorité des asiatiques, l'enzyme n'existe pas. Dans ces populations, le lait ne fait pas partie du régime alimentaire de l'adulte : il est habituellement remplacé par le lait de soja (asiatiques), par le pastis (marseillais), par le vin, l'eau, etc.

4. Le saccharose

Voici un glucide qui mérite bien le nom de sucre, celui que l'on retrouve sur nos tables et qui rehausse le goût des desserts. Qu'il soit extrait de la betterave ou de la canne à sucre, qui en contiennent respectivement 16-20% et 12-15%, le saccharose n'a qu'une seule structure :



L'hydrolyse du saccharose se réalise aussi bien par l'émulsine que par la maltase, pour produire du D-glucose et du D-fructose. Puisque ce sucre est non réducteur, les deux monosaccharides doivent être, par conséquent, liés par l'oxygène de deux carbones anomères.

Le pouvoir rotatoire du saccharose est $+66^\circ$, mais une fois hydrolysé en D-glucose et en D-fructose, il passe subitement à une valeur négative à cause du caractère fortement lévogyre du D-fructose. Pour cette raison, ce mélange de monosaccharides est souvent appelé **sucre inversé**, il est plus sucré que le saccharose lui-même, à cause du D-fructose qui est presque deux fois plus sucré que le saccharose. Le miel contient une bonne quantité de D-fructose, d'où son goût plus sucré que le sucre de table.

Le miel

Le miel est ce liquide visqueux au goût sucré, produit par les abeilles, à partir du nectar qu'elles puisent dans la corolle des fleurs. Le miel possède des caractéristiques différentes selon les variétés de fleurs butinées : miel de saule, de cerisier, de pommier, de trèfle, de framboisier, de pissenlit, de verge d'or, etc. La plupart du temps, le miel provient d'un mélange de plusieurs variétés de fleurs. Chacun possède sa couleur et sa saveur particulières. Il existe même du miel de sapin.

Le miel contient environ 80 % de saccharose hydrolysé (glucose et fructose), le reste de la masse étant principalement constitué d'eau. Le miel a un goût plus sucré que le sucre de canne (saccharose), à cause de la présence du fructose, plus sucré.

Composition typique d'un miel (%)

Glucides :	Eau :	Protéines :	Minéraux :	Vitamines :
82,3	17,0	0,3	Ca 0,005 P 0,006 K 0,051 (Mg, S, Fe en traces)	B2 (Riboflavine) 0,00004 B3 (Niacine) 0,0003 traces de vitamine C.

Le sirop d'érable

La sève telle qu'elle coule de l'arbre est un liquide limpide, stérile et d'un goût sucré. La couleur et la saveur typiques du sirop d'érable ne se trouvent pas initialement dans la sève. Ces caractéristiques apparaissent au cours du traitement de la sève : fermentation dans les conduits de cueillette, dans les réservoirs, lors de l'évaporation par chauffage. Ceci peut être démontré en cueillant de la sève dans des conditions aseptiques, en la congelant rapidement puis en la lyophilisant (en retirant toute l'eau sous vide et à froid). Le solide obtenu est blanc ou jaune clair et n'a que le goût sucré.

La couleur et la saveur typiques du sirop d'érable sont dues à des réactions chimiques que subissent certains composés présents dans la sève, lors de son ébullition. Puisque la sève brunit au moment de l'évaporation, on peut dire qu'au moins l'un des produits est de couleur brune. Il est difficile de dire quel est ce composé. Il y a de bonnes raisons de supposer qu'un ou plusieurs des glucides présents dans la sève ou leurs produits de dégradation et un ou plusieurs des douze acides organiques, également présents dans la sève, sont impliqués dans le brunissement du liquide lors de l'évaporation de l'eau par chauffage.

Composition typique d'une sève (% (m/m))

Glucides :	2,00
Eau :	97,94
Protéines :	0,008
Acides organiques :	0,030
Cendres (minéraux) :	0,014
Autres :	0,009

Glucides dans une sève (% (m/m))		Acides organiques dans une sève (% (m/m))	
Hexoses :	0	Acide malique :	0,021
Saccharose :	1,04	Acide citrique :	0,002
Raffinose*		Acide succinique :	0,003
et saccharose glycosidique :	0,00021	Acide fumarique :	0,003
Oligosaccharides :		Acide glycolique	
I	(0,030),	ou dihydroxybutyrique :	0,000
II	(0,014)	Acides non identifiés (I, II, III,	
III	(0,009)	IV, V, VI, VII) :	0,009
Eau :	98,00	Eau :	99,07

La sève contient plusieurs acides organiques mais en faible pourcentage. Un ou plusieurs de ces acides jouent possiblement un rôle important dans l'élaboration de la saveur** du sirop d'érable. Des composés solubles de type lignine*** sont également impliqués. Il a été démontré expérimentalement que l'apparition de la couleur et la saveur du sirop d'érable sont reliées à la formation de trioses. La première réaction est l'hydrolyse bactérienne ou enzymatique du saccharose, ce qui libère du glucose et du fructose. La deuxième réaction est la dégradation alcaline (pH 8-9) de ces deux hexoses en trioses. Ces trioses sont très actifs chimiquement. Ils peuvent se combiner entre eux pour donner des composés colorés et peuvent réagir avec d'autres composés présents dans la sève (comme les acides organiques) pour générer les composés responsables de la saveur érable.

* Le raffinose est un glucide non réducteur. Une mole de ce glucide est hydrolysable en une mole de glucose, une mole de fructose et une mole de galactose. Le raffinose n'étant pas réducteur, tous les carbones anomères doivent être impliqués dans des liaisons glycosidiques

** Ensemble des sensations (odeur, goût, etc.) ressenties lors de la dégustation d'un aliment.

*** Lignine : substance organique qui imprègne la paroi des vaisseaux du bois et de diverses cellules végétales.

12.8.2 Les polysaccharides

Les disaccharides, en particulier le maltose et la cellobiose, servent d'éléments de base pour l'étude des polysaccharides. Le maltose mène à la famille des polysaccharides de l'amidon et la cellobiose conduit à celle de la cellulose et à ses dérivés.

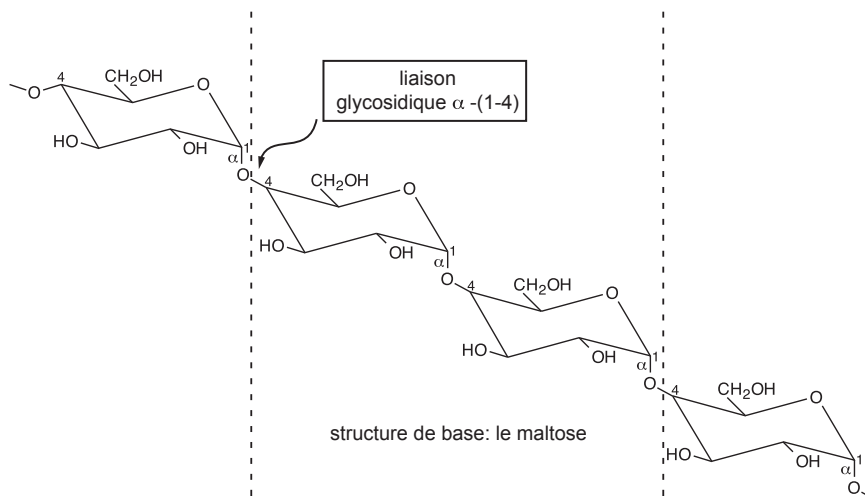
1. L'amidon et ses semblables

L'amidon constitue une source d'énergie stockée par les plantes. On en trouve de grandes quantités dans les pommes de terre, le maïs, le riz et les céréales. L'homme en consomme régulièrement et y puise une grande part de l'énergie qu'il utilise dans l'immédiat ou qu'il emmagasine sous forme de glycogène.

Les amidons sont des polymères de longueurs variées du D-glucose et de masse molaire élevée. L'amidon est en réalité un mélange de deux polysaccharides : l'amylose (20%) et l'amylopectine (80%).

L'amylose, de masse molaire 150 000 à 600 000 g/mol (833 à 3333 unités de glucose), est la partie de l'amidon la plus soluble dans l'eau. Sa structure se limite à un enchaînement linéaire de D-glucopyranose par liaison glycosidique α -(1-4) (figure 12.4).

Lors n°784 "Structure générale de l'amylose.



L'industrie de l'amidon

Pendant le jour, les plantes synthétisent des glucides à partir du dioxyde de carbone et de l'eau atmosphériques, grâce à la chlorophylle capable de capter les rayons solaires. Au cours de la nuit, les sucres sont transportés dans les diverses parties de la plante où ils sont stockés sous forme d'amidon, dans ses racines, ses graines, ses tubercules ou ses bulbes.

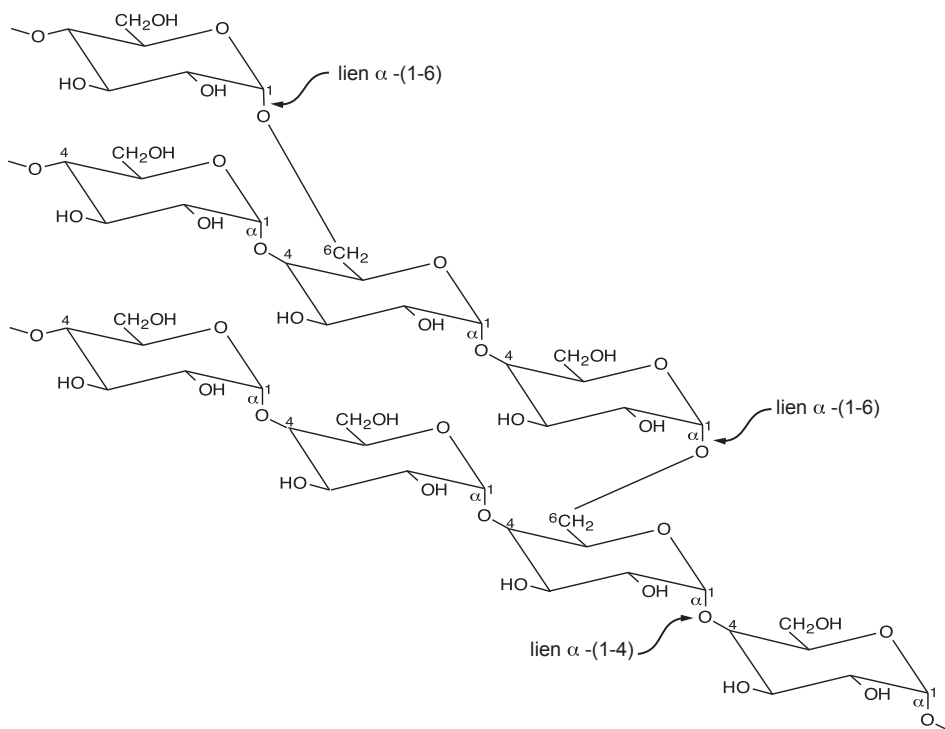
Les graines peuvent contenir jusqu'à 70 % d'amidon, les tubercules jusqu'à 30 %. Les principaux végétaux fournisseurs d'amidon sont, avec leur pourcentage en amidon : la patate (16-30 %), le maïs (55-60 %) et le blé (65-70 %). Le riz, le tapioca et le sago en sont également de bonnes sources.

L'amidon commercial, tiré de ces sources concentrées d'amidon, constitue la matière première d'une industrie très diversifiée. À part l'amidon de la farine, peu d'amidon non transformé est utilisé commercialement. Voici un aperçu des produits provenant de la transformation chimique de l'amidon : amidons pré-gélatinisés, dérivés oxydés (introduction de fonctions aldéhyde ou acide carboxylique sur les molécules), amidons modifiés à l'acide, amidons cationiques, amidons ramifiés, amidons étherifiés, amidons estérifiés, dextrines, sirops de glucose, dextrose, etc. Les industries connexes de l'alimentation, de la confiserie et l'industrie brassicole utilisent plusieurs dérivés de l'amidon pour épaissir, lier ou stabiliser les divers produits dans lesquels ces amidons ou dérivés sont ajoutés. Par exemple, dans le seul domaine de l'alimentation, on en retrouve dans les soupes en boîtes et en sachets, les desserts instantanés, les flans, les garnitures à tartes, les saucisses et viandes transformées, la crème glacée, les sauces et bouillons, les pâtisseries, les aliments pour bébés, la poudre à pâte, les fruits en boîtes, les breuvages, etc.

L'amylase est une enzyme très efficace pour catalyser l'hydrolyse des liens α -(1-4) de l'amylose.

L'**amylopectine**, de son côté, peut être considérée comme une agglomération de chaînes d'amyloses, réunies entre elles par l'oxygène du C1 du glucose situé en bout de chaîne (hémiacétal du cycle le plus à droite) et le C6 d'un glucose d'une chaîne voisine (figure 12.5).

Lors xk'784 "Structure générale de l'amylopectine.



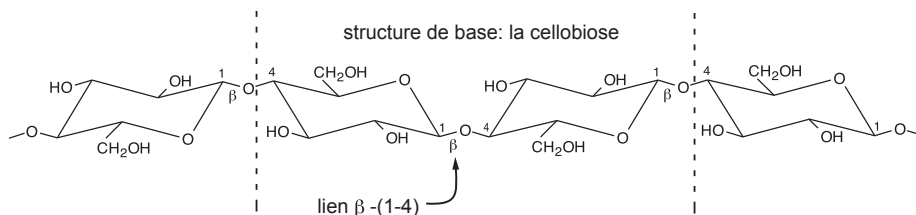
L'amylopectine est, en quelque sorte, de l'amylose ramifiée, comme un arbre dont chaque branche serait l'amylose, qui est déjà de masse molaire élevée. Cette impressionnante structure de l'amylopectine explique son insolubilité dans l'eau. L'hydrolyse partielle de l'amidon produit des fragments de masse molaire plus faible, appelés **dextrines**. Plus digestibles que l'amidon, les dextrines sont utilisées dans les aliments pour enfants. Le lait malté est un mélange de dextrines, de maltose et de lait séché. Mouillées, les dextrines sont collantes; elles servent de colle sur les timbres et les enveloppes.

Quant au **glycogène**, également haut polymère du D-glucose, il peut être synthétisé ou dégradé par l'organisme vivant. Il constitue une réserve abondante d'énergie dans le foie et les tissus musculaires. Sa structure est apparentée à celle de l'amylopectine, avec deux fois plus de liens α -(1-6), de masse molaire pouvant atteindre plusieurs millions. Aux repas, notre corps transforme le D-glucose inutilisé en glycogène et, entre les repas, le glycogène est hydrolysé en D-glucose selon le besoin des efforts réalisés, ce qui est nécessaire au maintien de la glycémie (4-5 mmol de glucose par litre de sang).

2. La cellulose

La cellobiose est la structure de base de la cellulose qui se distingue de l'amidon par des liens β au lieu de liens α . Également un polymère du D-glucose, il ne forme cependant pas de liaisons latérales (ou branchements) comme dans l'amylopectine.

Loi 784 Structure générale de la cellulose.



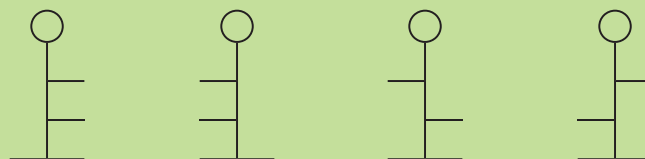
Les liens β empêchent la digestion de la cellulose chez l'homme. En effet, l'homme ne possède pas l'enzyme nécessaire à l'hydrolyse de la cellulose. Seuls certains unicellulaires, quelques moisissures et certains champignons possèdent une cellulase. Les ruminants et les termites qui hébergent ces unicellulaires dans leurs cavités stomacales peuvent digérer la cellulose. La cellulose constitue la structure de base des cellules des plantes et des arbres. Le bois, les feuilles, le coton, le lin, le chanvre et bien d'autres, sont constitués de fibres de cellulose. Le coton contient 98% de cellulose dont la masse molaire varie de $4,0 \times 10^5$ à $1,5 \times 10^6$ g/mol.

La cellulose constitue une source de matériel de base intéressant à transformer pour l'industrie chimique. Une variété toujours grandissante de produits dérivés de la cellulose apparaissent sur le marché, à chaque année. En voici quelques exemples :

- **nitrate de cellulose** (ou nitrocellulose) : produit explosif obtenu en traitant de la cellulose avec de l'acide nitrique. Le produit fortement nitré s'appelle *fulmicoton*.
- **acétate de cellulose** : à cause de ses nombreuses fonctions alcool, la cellulose peut former des esters (acétates) grâce à l'anhydride acétique. Les divers degrés d'estérification fournissent une variété de produits. Les acétates sont utilisés dans les vernis, comme plastiques (films photo) et fibres textiles (rayonne).
- **cellophane et rayonne viscosé** : traitée en milieu basique par le disulfure de carbone, CS_2 , la cellulose peut devenir un film transparent, appelé cellophane ou une fibre textile, connue sous le nom de rayonne viscosé.

Aldotétraoses et aldopentoses en projection de Fischer simplifiée

Aldotétraoses



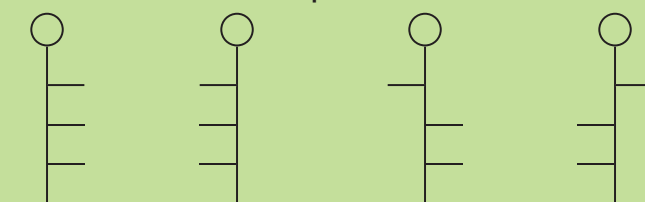
D-(-)-érythrose

L-(+)-érythrose

D-(-)-thréose

L-(+)-thréose

Aldopentoses

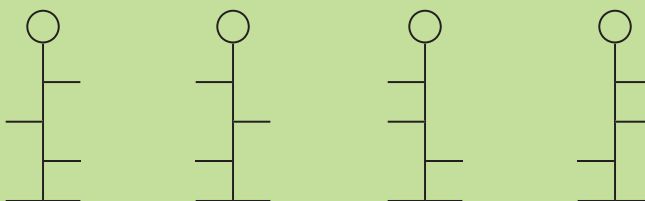


D-(-)-ribose

L-(+)-ribose

D-(-)-arabinose

L-(+)-arabinose



D-(+)-xylose

L-(-)-xylose

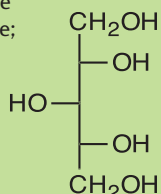
D-(-)-lyxose

L-(+)-lyxose

Dérivés des glucides très utilisés

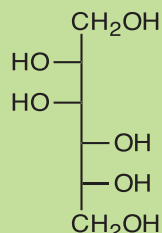
Xylitol

- goût sucré semblable à celui du saccharose;
- utilisé comme nutriment oral ou intraveineux;
- ajouté aux préparations anticaries.



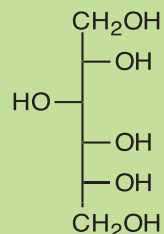
Mannitol

- sert dans la fabrication de résines artificielles et de plastifiants;
- comme agent favorisant l'écoulement de poudres;
- utilisé comme lubrifiant, stabilisant, épaississant et édulcorant dans certains aliments diététiques.



Sorbitol

- sert dans la fabrication de la vitamine C, du propylèneglycol, de plastifiants synthétiques et de résines;
- utilisé comme humectant sur les rouleaux de presses à imprimer, pour le cuir, le tabac, la noix de coco râpée, le beurre d'arachide;
- dans les bonbons pour retarder la cristallisation du sucre;
- comme agent séquestrant* dans les boissons gazeuses et les vins;
- utilisé dans les encres pour stylos afin d'assurer un écoulement aisé et prévenir le durcissement à leur pointe.

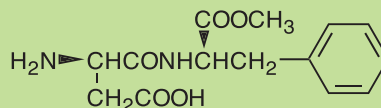


* Séquestrant : se dit d'une substance qui forme un complexe stable avec certains ions ou molécules.

Édulcorants synthétiques

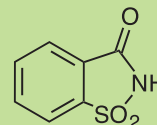
Aspartame (Equal, NutraSweet)

- ester dipeptidique;
- environ 160 fois plus sucré que le saccharose en solution aqueuse;
- édulcorant faiblement énergétique.



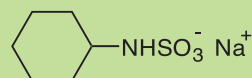
Saccharine (Sucaryl)

- environ 500 fois plus sucré que le saccharose en solution aqueuse;
- son goût sucré est encore détectable même à une dilution de 1 :100 000;
- arrière-goût amer, métallique;
- le produit commercial Sucaryl est sous forme de sel de sodium dihydraté : 300 à 500 fois plus sucré que le saccharose.



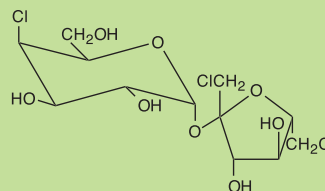
Cyclamate de sodium

- environ 30 fois plus sucré que le saccharose.



Sucralose

- sucre chloré non nutritif pouvant servir à rehausser le goût sucré d'une gomme à mâcher.



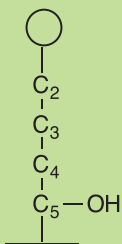
Gomme sucrée! Sans sucre!

Voici, telle qu'écrite sur un paquet de gomme pour régimes réduits en glucides, la composition par bâtonnet d'une gomme à mâcher de marque connue :

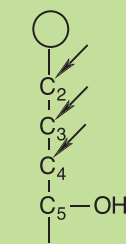
<u>Ingrédients</u>	<u>par bâtonnet</u>
glucides	1,1 g
sucre	0 g
protéines	0 g
matières grasses	0,10 g
énergie	21,4 kJ
sorbitol	0,65 g
base de gomme	(non spécifié)
xylitol	0,27 g
glycérine	(non spécifié)
huile végétale hydrogénée	(non spécifié)
huile de coco modifiée	(non spécifié)
acide fumarique	(non spécifié)
carbonate de calcium	(non spécifié)
acide citrique	(non spécifié)
acide malique	(non spécifié)
huile végétale	(non spécifié)
mannitol	0,004 g
sucralose	2,6 mg
lécithine	(non spécifié)
monoglycérides	(non spécifié)
diméthylpolysiloxane	(non spécifié)
arômes naturels et artificiels	(non spécifié)
colorant	(non spécifié)

Preuve de la stéréochimie du D-(+)-glucose par Emil Fischer

1. Fischer choisit arbitrairement de placer le OH à droite sur C5. Il a 50 % de chances que ce soit la bonne configuration.



Il a déterminé, par la suite, la configuration des OH sur C₄, C₃ et C₂ par rapport à celle en C₅.

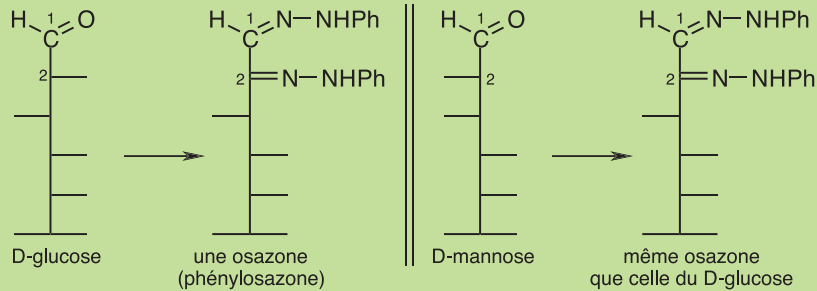


En 1954, Bijvoet a prouvé de façon absolue, par la méthode de cristallographie aux rayons X, que le choix de Fischer était le bon.

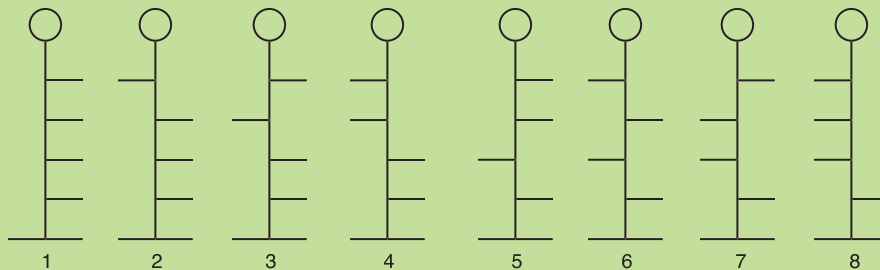
2. Fischer savait que le glucose et le mannose étaient des oses à chaîne carbonée normale (non ramifiée).

Preuve de la stéréochimie du D-(+)-glucose par Emil Fischer (suite)

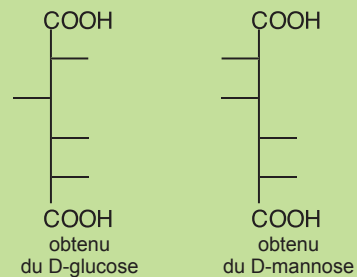
3. Il savait que le glucose et le mannose donnaient la même osazone. Donc ces deux oses possédaient la même configuration sur C3, C4 et C5.



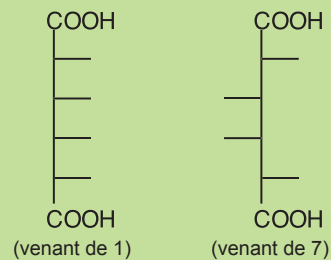
Les deux composés devaient être: 1 et 2, 3 et 4, 5 et 6 ou 7 et 8.



Le glucose et le mannose donnaient des diacides optiquement actifs, sous l'action de l'acide nitrique. Ce résultat éliminait les paires 1,2 et 7,8 puisque, dans l'oxydation de ces paires, l'un des diacides serait optiquement inactif.



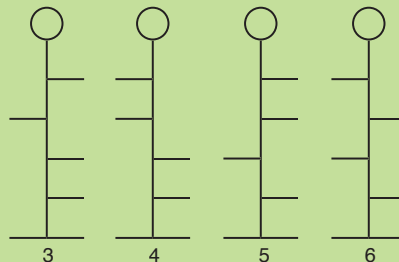
En effet, les structures 1 et 7 conduiraient à des diacides *méso* (optiquement inactifs).



Preuve de la stéréochimie du D-(+)-glucose par Emil Fischer (suite)

Donc, le glucose et le mannose devaient être soit 3 et 4, soit 5 et 6.

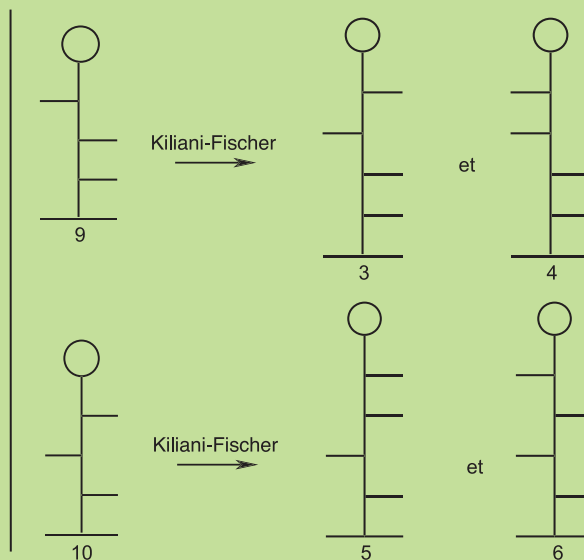
Mais Fischer ne pouvait toujours pas dire lequel était le D-glucose parmi ces quatre possibilités.



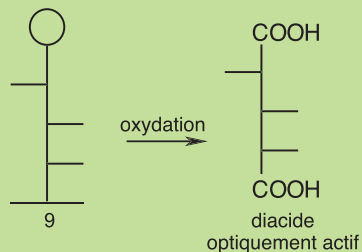
5. L'allongement, par la réaction Kiliani-Fischer, de la chaîne carbonée du D-arabinose (aldopentose) donnait à la fois du D-glucose et du D-mannose.

Le D-arabinose possédait donc la même configuration sur **ses** C2, C3 et C4 que sur les carbonés C3, C4 et C5 du D-glucose **et** du D-mannose. Ces derniers étaient donc épimères au niveau de C2.

Le D-arabinose pouvait donc avoir la structure 9 ou la structure 10 :

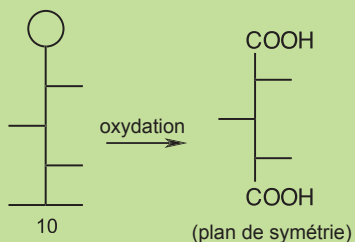


Cependant, l'oxydation du D-arabinose donnait un diacide *optiquement actif* !



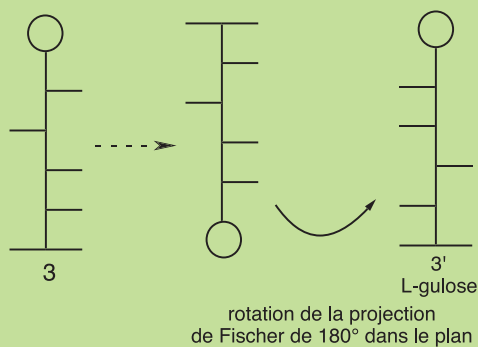
Preuve de la stéréochimie du D-(+)-glucose par Emil Fischer (suite)

Donc le composé 10 était un aldopentose **différent** puisqu'il donnait un diacide *optiquement* inactif !

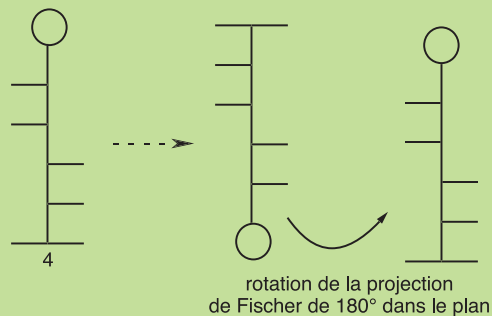


Le diacide dérivé de 10 étant *méso* (plan de symétrie), le D-arabinose devait donc correspondre à la structure 9, ce qui établissait définitivement la configuration sur C3, C4 et C5 du D-glucose et du D-mannose, sans toutefois permettre de les distinguer.

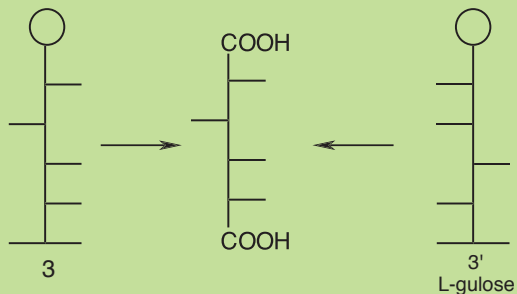
6. Par ailleurs, Fischer développa une méthode chimique lui permettant d'interchanger les deux extrémités d'un aldose. Voici ce que cela donnait lorsqu'elle était appliquée aux aldohexoses 3 et 4 : quand C1 et C6 étaient interchangés, 3 donnait un aldohexose différent du composé de départ qu'il appela L-gulose.



La même opération effectuée sur 4, redonnait 4 !

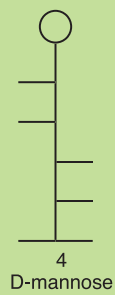
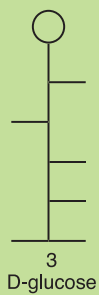


Un dernier résultat permit à Fischer de choisir la structure 3 pour le D-glucose : l'oxydation de 3 et l'oxydation du L-gulose donnaient le même diacide optiquement actif. Cela lui permit d'établir la configuration sur C2.



Preuve de la stéréochimie du D-(+)-glucose par Emil Fischer (suite)

La preuve était complétée : le D-glucose devait avoir la structure 3, le D-mannose devait avoir la structure 4 !



EXERCICES 12

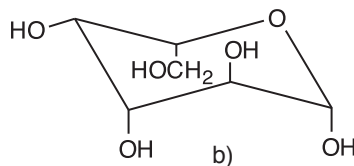
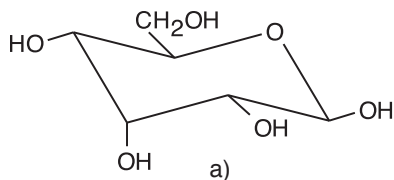
12.1 Généralités

- Lesquels, parmi les composés suivants, sont des glucides?
 - $C_{12}H_{22}O_{11}$
 - $C_5H_8O_5$
 - $C_{10}H_{20}O_7$
 - $C_6H_{12}O_6$
- Écrire la formule semi-développée du glycéraldéhyde.
- Nommer quatre glucides naturels.

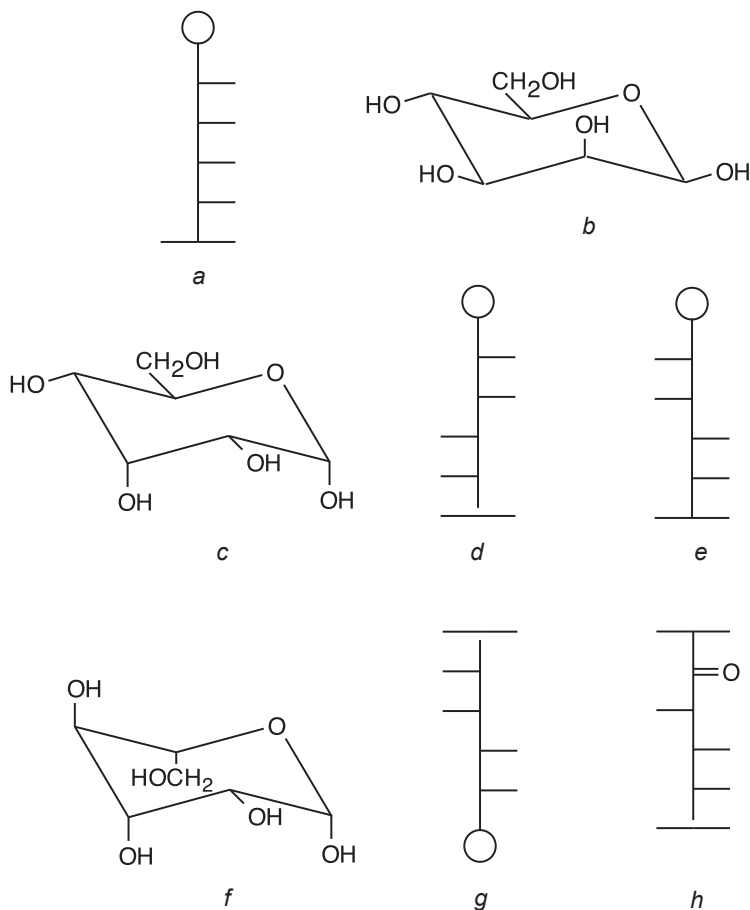
Classification et structure

12.2 à 12.4 Classification et structure

- Donner un exemple :
 - d'un cétohexose;
 - d'un oside dont l'aglycone est un groupe méthyle;
 - d'un hexose qui contient un hémiacétal;
 - d'un β -pyranose;
 - d'un disaccharide.
- Qu'est-ce que la mutarotation?
- Pourquoi la forme β du glucose est-elle plus abondante que la forme α ?
- Qu'est-ce qu'un carbone anomère? Donner un exemple.
- Représenter le plus précisément possible les composés suivants (forme chaise) :
 - α -L-allopyranose;
 - β -D-altropyranose;
 - α -D-galactopyranose.
- Nommer précisément les composés suivants :



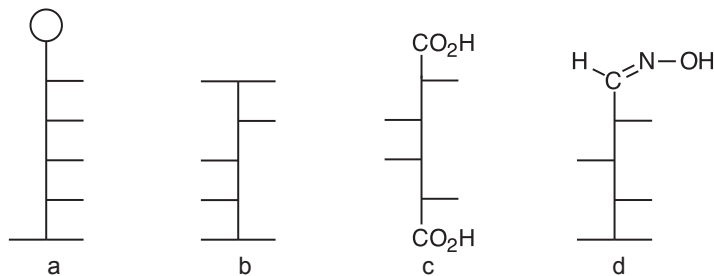
7. Répondre par vrai ou faux :
- le fructose est un cétose;
 - le fructose ne donne pas de mutarotation;
 - un furanose n'a pas de carbone anomère;
 - un oside est hydrolysable;
 - un disaccharide est un holoside;
 - le glucose peut prendre la forme d'un furanose.
8. Parmi les structures suivantes, jumeler celles qui représentent le même composé et le nommer.



Les oses (monosaccharides)

12.5 Réactivité du carbonyle

- Indiquer le produit majeur formé avec les réactifs suivants sur A (le benzaldéhyde), B (le D-galactose). (Pour B, utiliser des projections de Fischer).
 - NaCN , Na_2CO_3 , H_2O
 - NH_2OH
 - la phénylhydrazine
 - HNO_3
 - NaBH_4
 - CuSO_4
- Donner une synthèse du D-xylose à partir du D-thréose.
 - Dans cette synthèse, quel autre aldopentose pourrait-on obtenir?
 - Peut-on préparer le D-ribose à partir du D-thréose? Pourquoi?
- Donner une synthèse du L-xylose à partir du L-gulose.
- Quel hexose pourrait servir à préparer le D-ribose?
- Nommer un ose qui donne la même phénylosazone que le D-talose.
- Qu'est-ce qu'un sucre réducteur?
- Représenter l'acide s •yu"-tartrique en projection de Fischer.
 - Quel ose donnerait l'acide s •yu"-tartrique par réaction avec l'acide nitrique?
- Les composés suivants sont-ils s •yu"?

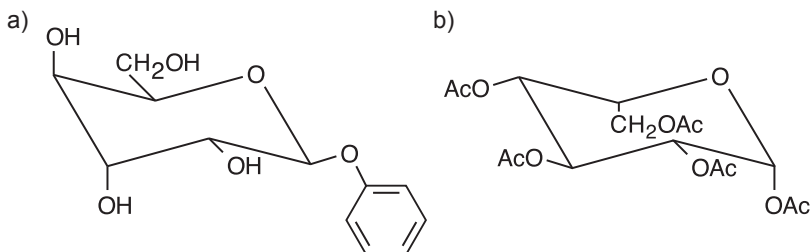


- Compléter les réactions suivantes (utiliser les projections de Fischer) :
 - D-mannose $\xrightarrow{\text{NaBH}_4}$
 - D-fructose + phénylhydrazine \longrightarrow
 - D-glucose $\xrightarrow{\text{HNO}_3}$

12.6 Réactivité des fonctions alcool

- Que donnerait le β -D-galactopyranose avec les réactifs suivants :
 - éthanol en milieu acide;
 - iodométhane et oxyde d'argent;
 - anhydride acétique.

- Nommer les composés suivants :



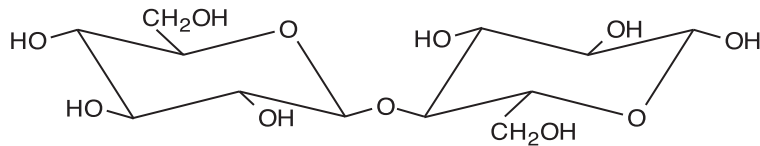
- À propos des deux composés présentés à la question 2,
 - localiser leur carbone anomère;
 - sont-ils réducteurs?

Les osides

12.7 et 12.8 Les hétérosides et les holosides

- Représenter l'équation chimique de l'hydrolyse, en milieu acide, de l'isopropyl- α -L-altropyranoside.
 - Quel enzyme peut remplacer l'acide dans cette réaction?
- Qu'est-ce qu'un holoside?
- Quelle particularité doit avoir un disaccharide pour ne pas être réducteur?
- En comparant les structures de l'amylose et de la cellulose,
 - qu'est-ce qu'elles ont en commun?
 - qu'est-ce qui les différencie?
 - laquelle peut-être hydrolysée par l'émulsine?
- Nommer les deux oses qui forment le saccharose.

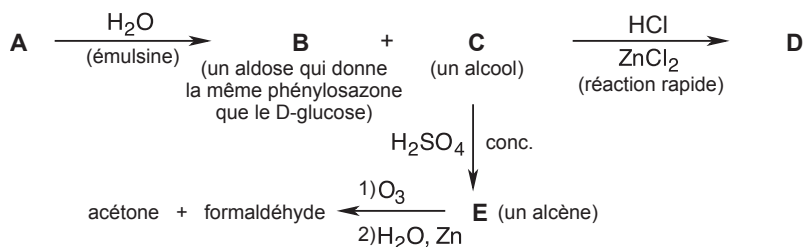
6. Considérer la molécule suivante :



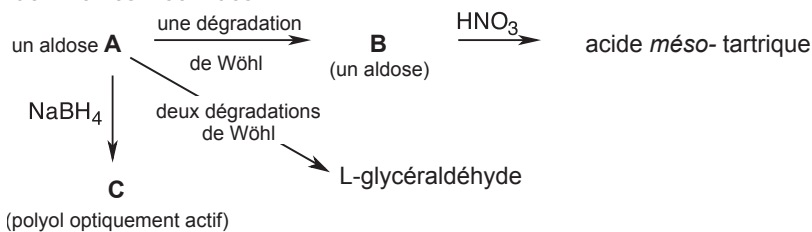
- Localiser l'acétal, l'hémiacétal et les carbones anomères.
 - Quel enzyme pourrait l'hydrolyser?
 - Que donnerait-elle avec du méthanol en milieu acide anhydre?
- Décrire (en numérotant les carbones) les liaisons qui unissent les unités de glucose dans l'amylopectine.
 - Nommer quatre dérivés synthétiques de la cellulose.
 - Qu'est-ce que du sucre inverti?
 - Quelle est la propriété particulière de ce sucre?
 - Le sucre inverti réagit-il avec une solution de Fehling?
 - Pourquoi le lactose ne peut-il pas provenir d'un polysaccharide comme dans le cas de la cellobiose?

Exercices complémentaires

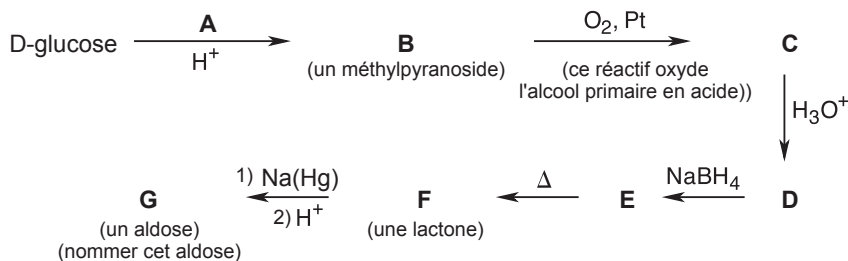
- Que donnerait le D-allose avec les réactifs suivants?
 - NaBH_4 ;
 - le phénol en milieu acide anhydre;
 - l'hydroxylamine;
 - la phénylhydrazine;
 - $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ et NaOH .
- Pour les produits obtenus en 1, indiquer ceux qui sont optiquement actifs et le nombre de stéréoisomères correspondant.
- Un aldopentose peut donner un polyol optiquement inactif par réduction et la même phénylosazone que le D-arabinose. Quelle est la structure de cet aldopentose?
- Nommer tous les D-aldohexoses qui donneraient un diacide optiquement actif par oxydation au moyen de l'acide nitrique.
- Identifier les inconnues :



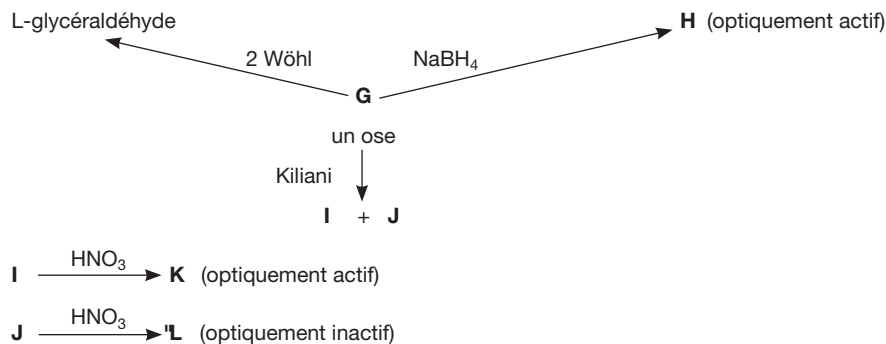
6. Identifier les inconnues



7. Identifier les inconnues :



8. a) Décrire la synthèse complète du L-idose à partir du L-xylose (voir encadré « Aldotétraoses et aldopentoses », section 12.8.2, page 452).
- b) Le L-xylose est optiquement inactif, vrai ou faux ?
- c) Donner la structure (en projections de Fischer simplifiées) d'un aldose qui donne la même phénylosazone que le L-idose.
- d) Représenter la forme α du L-idose en conformation chaise.
9. Que donnerait le D-talose avec les réactifs suivants ? Utiliser des structures stéréochimiques (chaises) pour a) et b), et des projections de Fischer pour c), d) et e).
- Anhydride acétique
 - Éthanol en milieu acide
 - NH_2OH
 - HNO_3
 - $3 \text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$ et pourquoi utiliser trois équivalents du réactif?

10. Dans le système suivant, identifier les inconnues **G2H2I 2J 2K'kzL** (utiliser des projections de Fischer simplifiées).

LES AMINES

PRÉAMBULE

Les amines requièrent une attention particulière. En effet, la fonction amine est extrêmement impliquée dans la chimie du vivant : aminoacides, protéines, acides nucléiques. Sa basicité constitue la clé expliquant l'existence de composés biologiquement importants, mais aussi qui permet la création de nombreux composés n'existant pas dans la nature : colorants, médicaments, etc.

SOMMAIRE

- 13.1 Généralités
 - 13.1.1 Nomenclature des amines
 - 13.1.2 Structure et état physique des amines
 - 13.1.3 Basicité des amines
- **Synthèse des amines**
 - 13.2 À partir d'un halogénure d'alkyle (par substitution nucléophile)
 - 13.3 À partir d'un composé azoté
 - 13.3.1 Par réduction
 - 13.3.2 Par dégradation d'un amide (dégradation de Hofmann)
 - 13.4 À partir d'un aldéhyde ou d'une cétone
- **Réactivité des amines**
 - 13.5 Substitution nucléophile
 - 13.5.1 Sur un halogénure d'alkyle, R-X
 - 13.5.2 Sur un dérivé d'acide carboxylique
 - 13.6 Élimination de Hofmann
 - 13.7 Formation et réactivité d'un sel de diazonium
 - 13.8 Analyse qualitative des amines (test de Hinsberg)
- **Exercices**

MOTS / CONCEPTS CLÉS

- amine, ammonium
- sel d'ammonium quaternaire
- basicité
- substitution nucléophile
- méthode de Gabriel
- dégradation de Hofmann
- amination réductive
- élimination de Hofmann
- sel de diazonium, diazotation
- réaction de Sandmeyer
- composé azoïque
- test de Hinsberg

ÉLÉMENT DE COMPÉTENCE

Décrire la fonction amine.

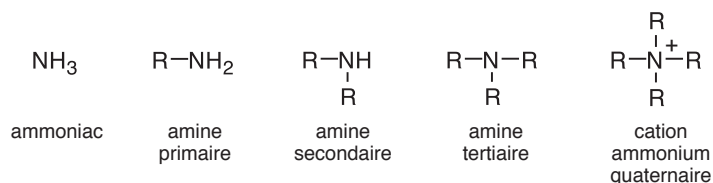
HABILETÉS

Vous devez être capable de :

- reconnaître les différents types d'amines;
- nommer et donner la formule des amines et des sels d'ammonium selon la nomenclature de l'UICPA et selon les autres méthodes utilisées dans ce texte;
- comparer la structure des amines avec celle de l'ammoniac;
- comparer l'état physique des amines entre elles;
- commenter et comparer la basicité des amines;
- préparer des amines selon les méthodes mentionnées dans ce texte;
- transformer les amines par les réactions mentionnées dans le texte;
- transformer un sel de diazonium en d'autres fonctions;
- utiliser le test de Hinsberg pour préciser la catégorie d'amine;
- relier la synthèse des amines aux fonctions déjà étudiées;
- définir et expliquer les mots / concepts clés.

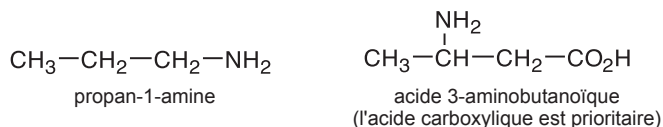
13.1 - Généralités

Les amines, composés organiques azotés saturés, sont des dérivés de l'ammoniac. La substitution de 1, 2 ou 3 hydrogènes de l'ammoniac par des groupes alkyles conduit à la formation d'amines respectivement primaires, secondaires et tertiaires. L'amine tertiaire peut finalement conduire au cation ammonium quaternaire, analogue de l'ion ammonium, NH_4^+ .

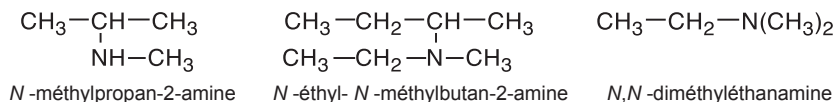


13.1.1 Nomenclature des amines

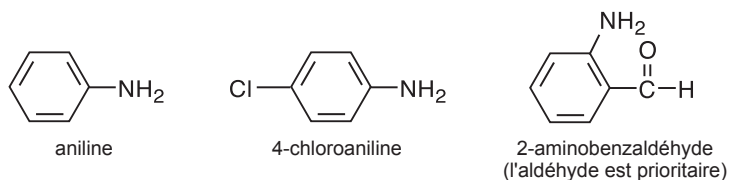
La nomenclature des amines est peut-être celle pour laquelle il y a le plus de versions. La méthode systématique, celle de l'UICPA, mentionnée aux tableaux 2.6 et 2.7, identifie les amines par le suffixe *amine* lorsqu'il n'y a pas d'autre fonction prioritaire, ou par le préfixe *amino* s'il y a présence d'une fonction prioritaire à l'amine :



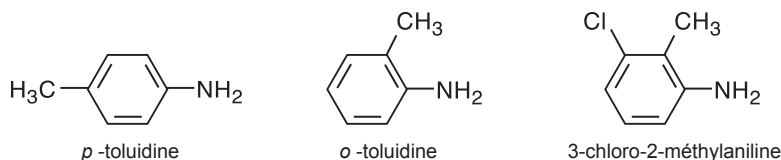
Pour les amines **secondaires** et **tertiaires**, les groupes substituants sur l'azote sont nommés comme préfixes précédés du symbole *N* ; en voici quelques exemples :



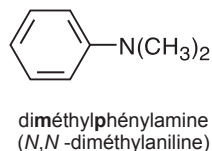
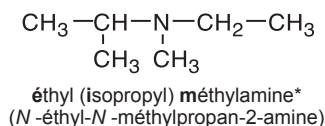
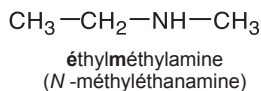
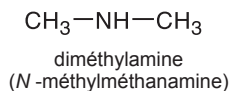
Chez les amines **aromatiques**, le nom *aniline* fait partie des noms acceptés par la nomenclature systématique.



Le nom *toluidine* (amine et méthyle sur le cycle benzénique) est aussi utilisé, mais seulement s'il n'est pas substitué.

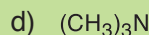
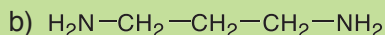
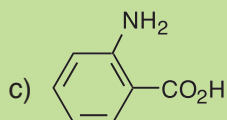
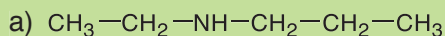


Si la structure de l'amine est relativement simple, la méthode **alkylamine** est souvent utilisée. Elle consiste à placer les groupes **alkyles** en ordre alphabétique et à terminer par le mot **amine**.

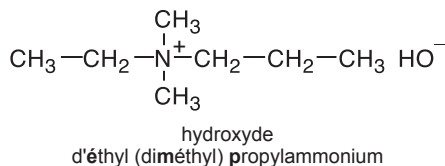
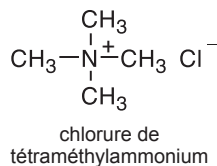
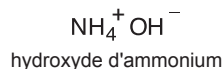
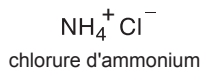


Nommer les substances suivantes :

1



Les sels et les hydroxydes d'ammonium peuvent aussi être nommés par la méthode des *alkyles* en considérant leur similitude avec le cation ammonium, NH_4^+ . En voici quelques exemples :



2

1. Nommer les composés **g** et **j** du problème 1 selon la méthode alkylamine.

2. Donner la formule semi-développée des composés suivants :

a) triphénylamine

b) cyclohexylamine

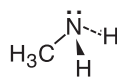
c) chlorure d'éthyltriméthylammonium.

13.1.2 Structure et état physique des amines

Les amines ont une structure pyramidale imposée par l'hybridation sp^3 de l'azote, porteur d'un doublet libre, comme dans l'ammoniac.



ammoniac

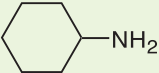
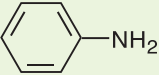

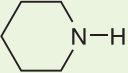
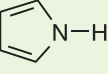
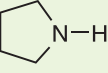


méthanamine
(méthylamine)

* S'il y a trois groupes alkyles différents sur l'azote, on place le nom du groupe du milieu entre parenthèses.

L'importante électronégativité de l'azote (3,04), le doublet libre et la présence d'un ou de deux hydrogènes sur l'azote permettent aux amines primaires et secondaires de former des ponts hydrogène. Ces ponts hydrogène demeurent cependant plus faibles que ceux des alcools, car l'azote est un peu moins électronégatif que l'oxygène. L'éthanol, par exemple bout à 78,5°C, alors que l'éthylamine devient gazeuse à 16,6°C. L'influence des ponts hydrogène demeure cependant très grande, si l'on compare avec l'éthane (Éb -88,6°C); cet hydrocarbure ne forme pas de ponts hydrogène. L'état physique des amines est donc influencé par les ponts hydrogène et leurs points d'ébullition sont assez élevés (tableau 13.1).

Zghrkqf "794" Quelques propriétés des amines.

Nom	Formule	F (°C)	Éb (°C)	Sol.*	K _b (25°C)
ammoniac	NH ₃	-77,7	-33,3	89,9	1,8 x 10 ⁻⁵
méthylamine	CH ₃ -NH ₂	-93,5	-6,3	s	4,4 x 10 ⁻⁴
éthylamine	CH ₃ -CH ₂ -NH ₂	-81	16,6	s	5,6 x 10 ⁻⁴
propylamine	CH ₃ -[CH ₂] ₂ -NH ₂	-83	47,8	s	4,7 x 10 ⁻⁴
diméthylamine	(CH ₃) ₂ NH	-93	7,4	s	5,2 x 10 ⁻⁴
triméthylamine	(CH ₃) ₃ N	-117,2	2,9	14	6,0 x 10 ⁻⁵
diéthylamine	(CH ₃ CH ₂) ₂ NH	-50	55,5	s	9,6 x 10 ⁻⁴
triéthylamine	(CH ₃ CH ₂) ₃ N	-114,7	89,3	14	5,7 x 10 ⁻⁴
cyclohexylamine		-17,7	134,5	s	4,4 x 10 ⁻⁴
aniline		-6,3	184	3,5	3,8 x 10 ⁻¹⁰
pyridine		-42	115,5	s	1,7 x 10 ⁻⁹
pipéridine		-9	106	s	1,6 x 10 ⁻³
pyrrole		—	130	ms	4,0 x 10 ⁻¹⁹
pyrrolidine		—	88	s	1,3 x 10 ⁻³

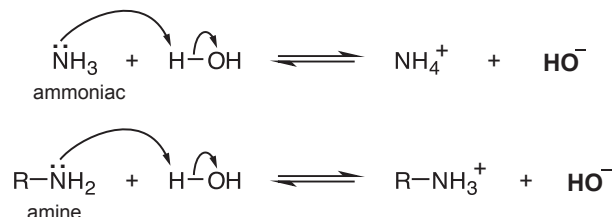
*Solubilité dans l'eau en grammes par 100 mL à 25°C; s = soluble; ms = modérément soluble.

Seulement quatre amines du tableau 13.1 sont des gaz à la température ambiante, les autres sont liquides. En général, les amines primaires et secondaires sont les moins volatiles (elles forment des ponts hydrogène) et leur température d'ébullition augmente avec leur masse molaire.

Plusieurs amines sont très solubles dans l'eau, mais la faible polarité du groupe fixé sur l'azote contribue à diminuer cette solubilité. La basicité des amines est souvent le reflet de leur solubilité dans l'eau : l'aniline est peu basique parce que le doublet libre sur l'azote participe à la résonance dans le cycle et, de ce fait, est peu soluble dans l'eau, alors que la cyclohexylamine est une base plus forte, très soluble dans l'eau.

13.1.3 Basicité des amines

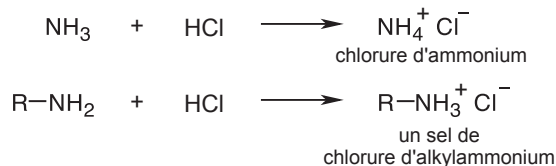
Les amines, dérivant de l'ammoniac, sont des **bases** au sens de Lewis.



Dans l'eau, les amines forment des cations ammonium et font augmenter la concentration des ions HO^- de l'eau. La valeur de la constante d'équilibre, K_b , de ces réactions nous informe sur le caractère plus ou moins basique des amines.

Le tableau 13.1 montre que la basicité de plusieurs amines est supérieure à celle de l'ammoniac. L'effet inductif répulsif des chaînes carbonées est responsable de cette augmentation de la disponibilité des électrons libres de l'azote. Remarquez toutefois que, pour l'aniline et le pyrrole, la situation est bien différente. Ce sont des amines aromatiques, où le doublet de l'azote est intégré à la résonance dans le cycle.

Le caractère basique des amines leur permet de former facilement des sels en milieu acide, tout comme l'ammoniac.



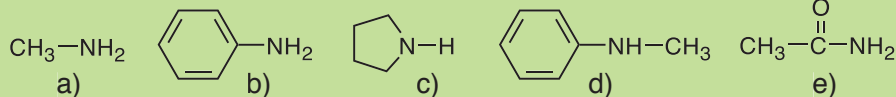
Ces sels sont plus solubles dans l'eau que les amines correspondantes, et il est possible, voire facile, de récupérer l'amine libre par l'addition d'une base forte :



L'ensemble de ces deux dernières réactions, formation d'un sel puis action d'une base, est souvent utilisé pour isoler une amine d'un mélange par extraction liquide-liquide.

Commentez la basicité des composés suivants :

3

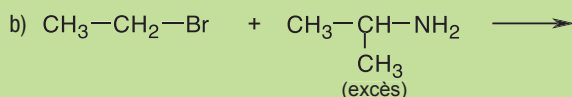
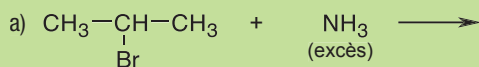


Synthèse des amines

Les amines peuvent être obtenues à partir de substances déjà azotées comme un dérivé nitro, un amide, etc., ou à partir d'un halogénure d'alkyle. Toutes les méthodes ont leur utilité et chacune possède ses avantages et ses inconvénients.

4

1. Compléter et décrire le mécanisme des réactions suivantes :



2. Trouver un cheminement pour obtenir :

a) la N-méthylaniline à partir de l'aniline et du méthanol;

b) sélectivement l'éthylamine à partir de l'éthylène.

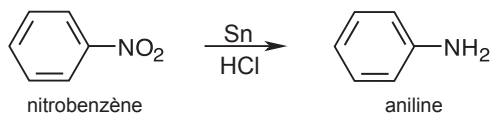
13.3 - À partir d'un composé azoté

Il est naturel de chercher le précurseur d'une amine dans une substance déjà azotée. La réduction de plusieurs fonctions azotées et la dégradation des amides sont donc les principales sources d'amines; les deux sections suivantes illustrent ces synthèses d'amines.

13.3.1 Par réduction

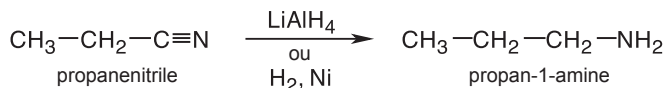
La réduction d'une fonction azotée tel que nitro, nitrile, oxime ou amide, est une méthode efficace et très élégante d'obtenir une amine primaire. Les réducteurs utilisés sont nombreux et varient selon la nature du substrat; le LiAlH_4 , les mélanges $\text{Fe} + \text{HCl}$, $\text{Sn} + \text{HCl}$ et $\text{Zn} + \text{HCl}$ sont les plus efficaces.

• Réduction d'un nitro

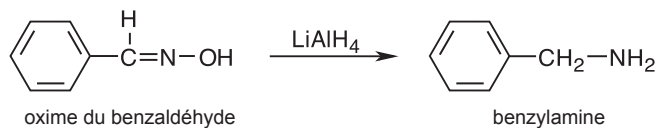


Les amines aromatiques sont souvent préparées de cette manière.

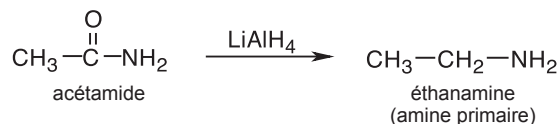
• Réduction d'un nitrile



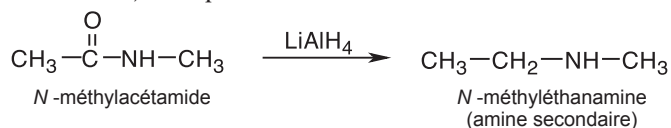
• Réduction d'un oxime



• Réduction d'un amide



Avec les amides substitués, il est possible d'obtenir des amines secondaires et tertiaires.



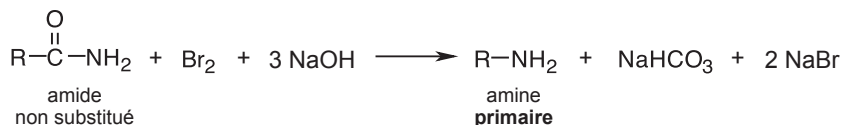
Trouver un cheminement pour effectuer les transformations suivantes :

- | | | | | | |
|----------------------|---|-------------|-------------------|---|----------------|
| a) benzène | → | aniline | c) acide acétique | → | éthylamine |
| b) alcool benzylique | → | benzylamine | d) acétone | → | isopropylamine |

5

13.3.2 Par dégradation d'un amide (dégradation de Hofmann*)

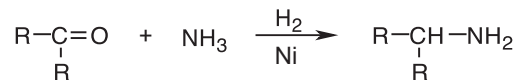
Par une réaction relativement complexe, les amides non substitués sont dégradés (perte d'un carbone) en présence de brome, dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium. Voici un résumé de cette réaction complexe :



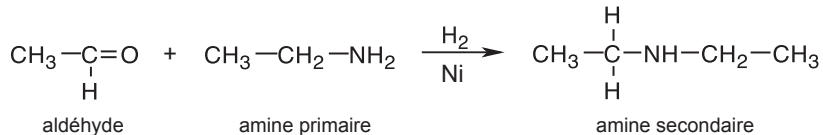
Cette réaction ne produit que des amines primaires possédant **un carbone de moins** que l'amide de départ.

13.4 - À partir d'un aldéhyde ou d'une cétone

Les **aldéhydes** et les **cétones** peuvent devenir des sources d'amines en réagissant avec l'ammoniac et l'hydrogène en présence d'un catalyseur comme le nickel. La réaction débute par l'attaque nucléophile de l'azote sur le carbonyle pour générer une imine**, laquelle est ensuite réduite par l'hydrogène. Il s'agit d'une **amination réductive**.



Si l'ammoniac est remplacé par une amine primaire ou une amine secondaire, on verra alors respectivement se former une amine secondaire ou une amine tertiaire.



Cette méthode de synthèse est efficace lorsqu'elle est réalisée en phase gazeuse.

* Présentée à la section 11.12.

** Une imine : $\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{N}-\text{H} \\ | \\ \text{R} \end{array}$

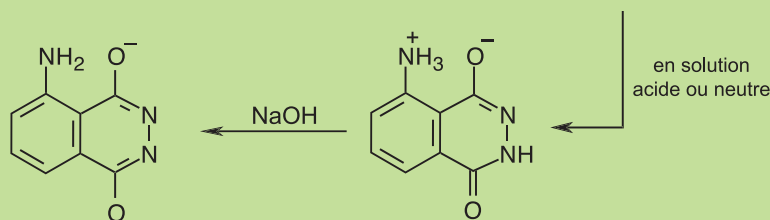
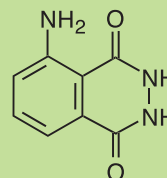
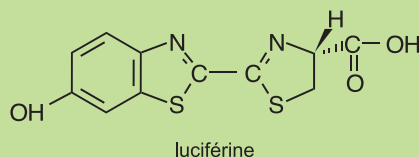
6

Compléter les réactions suivantes :



Des molécules lumineuses

Certains coléoptères comme la luciole et le lampyre (ver luisant) dégagent une certaine lumière appelée bioluminescence. Les responsables de cette émission de lumière sont des molécules aux structures variées comme la luciférine de la luciole ou le luminol, un produit facile à synthétiser en laboratoire. Le luminol émet aussi de la lumière bleutée fluorescente (chimiluminescence) lorsqu'il est oxydé en milieu basique par un mélange de peroxyde d'hydrogène et de ferricyanure de potassium.



Ce double ion énolate produit de la **chimiluminescence** lorsqu'il est oxydé par H_2O_2 et $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$.

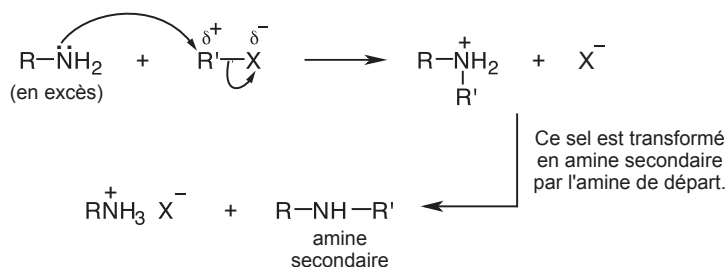
Réactivité des amines

Les amines, étant des bases, forment des sels d'ammonium et produisent des substitutions nucléophiles. La disponibilité du doublet d'électrons sur l'azote varie cependant avec chaque composé en fonction des effets inductifs et mésomères présents. La basicité a été examinée à la section 13.1.3. La substitution nucléophile et quelques autres réactions sont présentées ci-après.

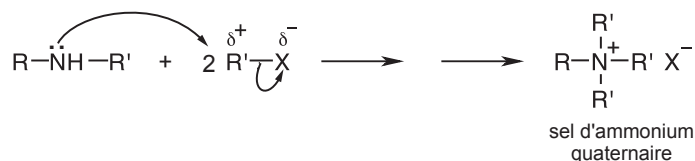
13.5 - Substitution nucléophile

13.5.1 Sur un halogénure d'alkyle, R—X

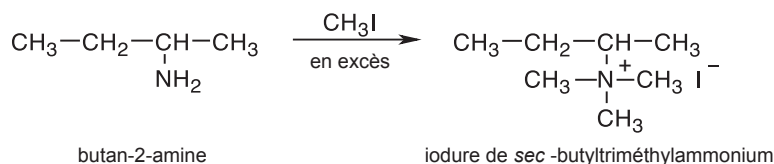
Comme le fait l'ammoniac pour la synthèse des amines (méthode de Hofmann, section 13.2), les amines s'attaquent aussi aux halogénures d'alkyles pour produire des amines substituées.



L'amine secondaire, ainsi obtenue, peut subir d'autres alkylations par de nouvelles substitutions sur R'-X. Le résultat final peut aller jusqu'à l'obtention d'un sel d'ammonium quaternaire. Ainsi,

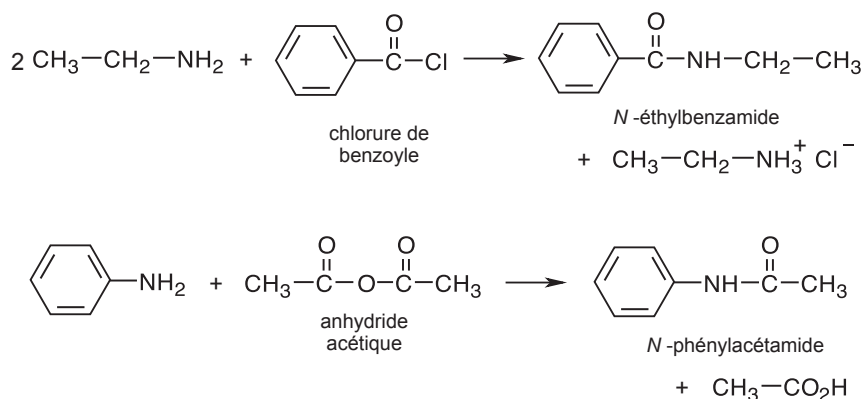


L'utilisation d'un grand excès de l'amine de départ limite la réaction à une seule substitution, alors que l'utilisation d'un petit halogénure comme l'iodométhane, CH₃I, en excès, permet une **méthylation exhaustive** de l'amine primaire. Le sel d'ammonium triméthylé obtenu est très utile pour produire des alcènes par élimination (section 13.6).



13.5.2 Sur un dérivé d'acide carboxylique

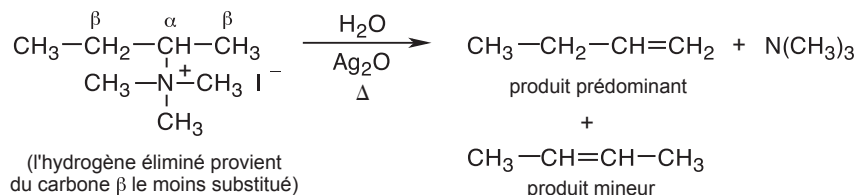
Les amines sont d'excellents précurseurs dans la synthèse d'amides. La substitution nucléophile, surtout sur les chlorures d'acyles et les anhydrides, permet d'obtenir efficacement des amides :



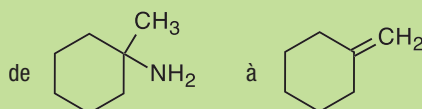
Le mécanisme de substitution nucléophile s'applique à ces réactions (section 11.9).

13.6 - Élimination de Hofmann

Certains alcènes, qui ne peuvent être préparés par une élimination habituelle sur un halogénure ou un alcool, sont obtenus à partir de sels d'ammonium quaternaires. Cette réaction, présentée à la section 5.6.3, a comme particularité de fournir des alcènes qui ne respectent pas la règle de Saytzev. En voici un exemple :

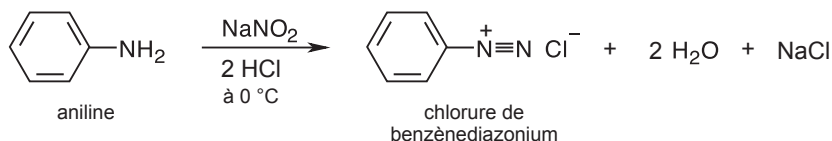


7 Trouver un enchaînement de réactions pour passer



13.7 - Formation et réactivité d'un sel de diazonium

Les amines **primaires** réagissent avec l'acide nitreux*, HNO_2 , pour former des sels diazoniums; cette réaction est appelée **diazotation**. L'acide nitreux est formé à partir d'un mélange de nitrite de sodium, NaNO_2 , et d'une solution d'acide chlorhydrique; l'amine de départ doit être préférentiellement de type aromatique. La réaction s'effectue à basse température, 0°C , parce que le diazonium formé est plutôt instable.



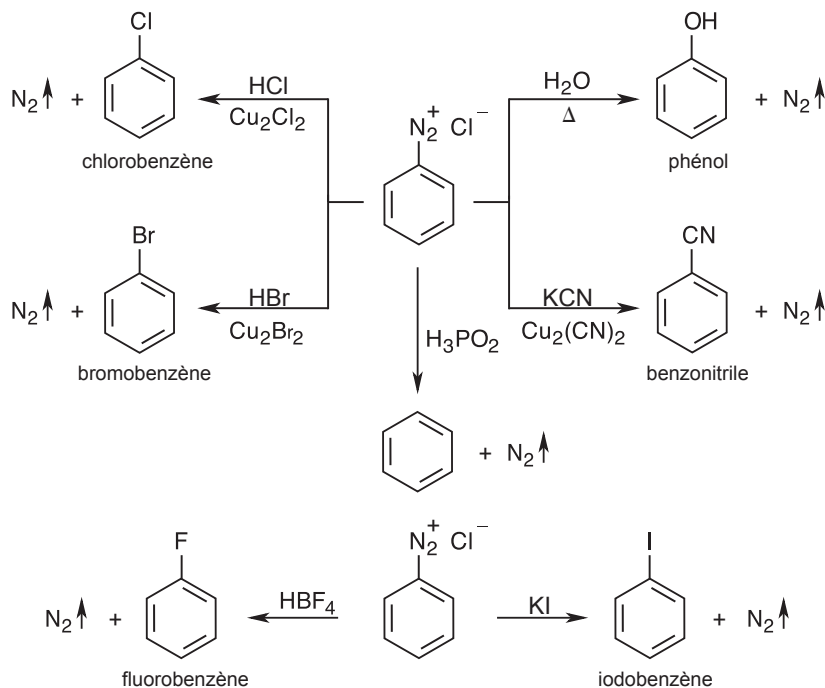
Avec les alkylamines, le diazonium est très instable même à 0°C ; il se transforme rapidement en alcool.



L'intérêt d'un diazonium réside dans sa réactivité face à une grande variété de nucléophiles comme les ions halogénures, l'ion cyanure et l'eau. Certaines de ces réactions sont catalysées par des sels de cuivre (I); ce sont les réactions dites de **Sandmeyer****. En voici quelques exemples :

* Avec une amine secondaire, l'acide nitreux donne une nitrosamine, $\text{R}-\text{N}(\text{R}')-\text{N}=\text{O}$ composé cancérigène, mais il ne réagit pas avec une amine tertiaire.

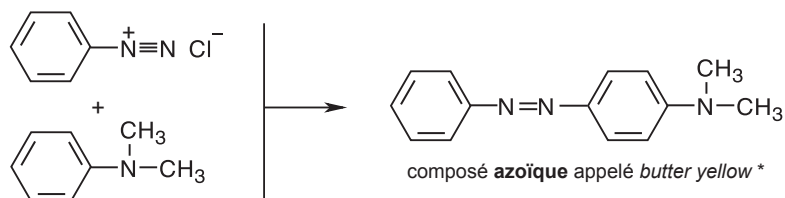
** Traugott Sandmeyer (1854-1922). Le docteur Sandmeyer a travaillé pour la compagnie Geigy à Bâle en Suisse.



Toutes ces réactions libèrent de l'azote gazeux.

Le diazonium est un excellent précurseur du phénol. Il permet de transformer l'aniline en phénol, via un halogénure (section 8.4).

Notons finalement que le caractère électrophile d'un diazonium lui permet de réaliser des réactions de **substitution électrophile** sur les composés aromatiques et ainsi former des composés **azoïques**. Ces substances, fortement colorées, servent de colorants ou de teintures pour les fibres textiles. La **substitution électrophile** est plus efficace sur des composés aromatiques porteurs de substituants donneurs d'électrons qui activent le cycle et orientent la substitution en ortho et en para.

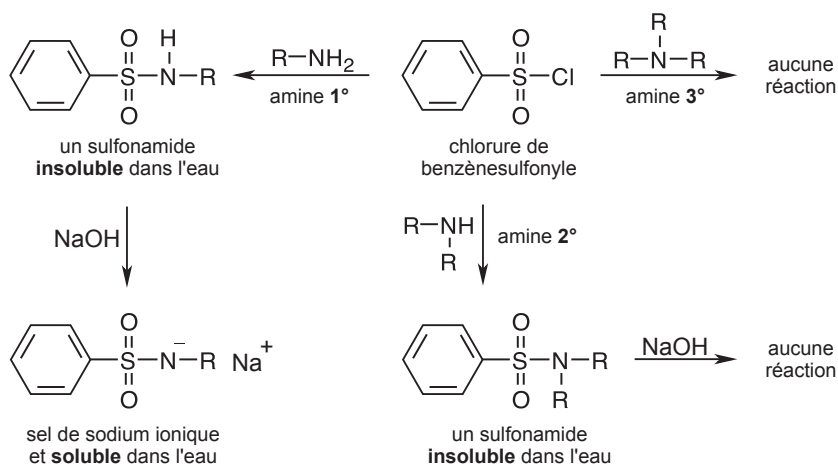


* Le *butter yellow* était utilisé pour colorer la margarine jusqu'au jour où on lui a découvert des propriétés cancérogènes. Ce colorant azoïque est remplacé aujourd'hui par le β -carotène, produit naturel, un précurseur de la vitamine A (voir encadré, section 5.6.6).

13.8 - Analyse qualitative des amines (test de Hinsberg)

Il est possible, par un simple test, de préciser si une amine inconnue est primaire, secondaire ou tertiaire. Le chlorure de benzènesulfonyle permet cette distinction. En effet, le caractère basique de l'amine, associé à la possibilité de libérer un hydrogène sur l'azote, pour les amines primaires et secondaires, permettent une substitution nucléophile du chlore sur le chlorure de benzènesulfonyle (figure 13.1). Le sulfonamide formé est insoluble dans le milieu réactionnel. Dans le cas d'une amine primaire, le caractère acide du sulfonamide formé permet de le solubiliser par addition d'une base forte. Cette réaction précise la nature de l'amine primaire originale. L'amine tertiaire, pour sa part, ne forme pas de sulfonamide puisqu'il ne possède pas d'hydrogène sur l'azote.

Loq xk'7947 Résumé des réactions impliquées dans le test de Hinsberg.



En résumé, le chlorure de benzènesulfonyle donne :

- un précipité avec une amine **primaire**; ce précipité se solubilise au contact d'une base forte;
- un précipité avec une amine **secondaire**; ce précipité persiste même au contact d'une base forte;
- aucune réaction avec une amine **tertiaire**.

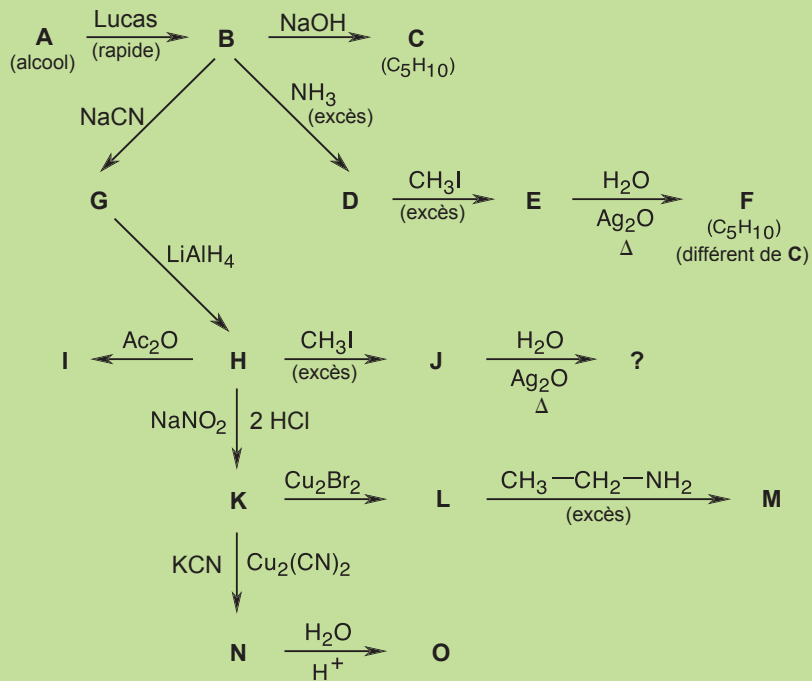
1. Compléter les réactions suivantes :

- a) phénol + chlorure de benzènediazonium \longrightarrow
 b) triméthylamine + nitrite de sodium et HCl \longrightarrow
 c) diméthylamine + chlorure de benzènesulfonyle \longrightarrow

2. Trouver un enchaînement de réactions pour effectuer les transformations suivantes :

- a) nitrobenzène \longrightarrow acide benzoïque
 b) aniline et éthanol \longrightarrow acétate de phényle
 c) ν -nitrotoluène \longrightarrow toluène
 d) nitrobenzène \longrightarrow iodobenzène

3. Identifier les inconnues.



Zghrkqf "7948" Synthèses et transformations des amines.

Yj t zn, yky

G4C'vgyzoxfj -{ t 'hgrum t { xk'j -grqj rk

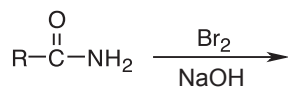
- $R-X \xrightarrow[\text{en excès}]{NH_3 \text{ ou } R-NH_2}$
- $R-X \xrightarrow[2) KOH]{1) \text{ phthalimide}}$

H4C'vgyzoxfj -{ t 'i us vuy • 'gcuz •

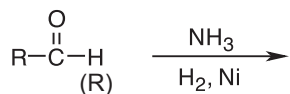
a) Par réduction

- $R-NO_2 \xrightarrow[HCl]{Sn}$
- $R-C \equiv N \xrightarrow{LiAlH_4}$
- $R-\overset{H}{\underset{|}{C}}=N-OH \xrightarrow{LiAlH_4}$
- $R-\overset{O}{\parallel}{C}-NH_2 \xrightarrow{LiAlH_4}$

b) Par dégradation



I 4C'vgyzoxfj -{ t 'grj • ni j k'uf ' " j -{ t k'i • zut k



Zgt yluxs gzut y

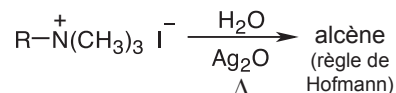
G4Hgyó œ



H4Y{ hyzoxf zut 't { i r • uvnok

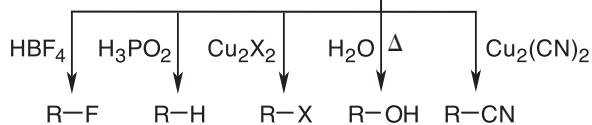
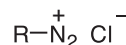
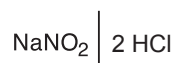
- $\xrightarrow{R-X}$ amine 2°, 3° ou sel quaternaire
- $\xrightarrow{CH_3I}$ sel d'ammonium quaternaire
- $\xrightarrow{R-\overset{O}{\parallel}{C}-Cl}$ amide
- $\xrightarrow{R-\overset{O}{\parallel}{C}-O-\overset{O}{\parallel}{C}-R}$ amide

I 4" rs d gzut



J4Ykry'j k'j œcut œ s

amine 1°



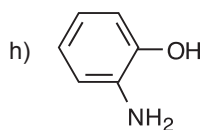
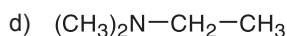
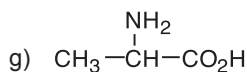
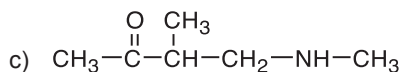
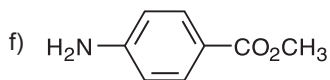
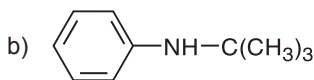
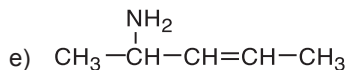
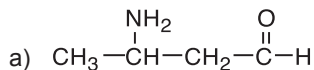
G
S
O
T
K
Y

G
S
O
T
K
Y

EXERCICES 13

13.1 Généralités

1. Nommer les composés suivants (de deux façons différentes, si possible) :



2. Donner la formule semi-développée des composés suivants :

- T*-méthylbutan-1-amine
- v*"-toluidine
- 2-aminoéthanol
- chlorure de triméthylphénylammonium.

3. Quel est le composé le plus volatil, le cyclohexanol ou la cyclohexylamine? Justifier.

4. Comparer la basicité des amines suivantes :

- aniline
- cyclohexylamine
- T*-méthylaniline
- cyclohexylméthylamine.

5. Trouver les inconnues :

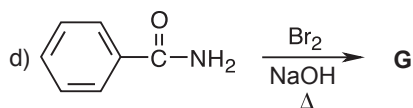
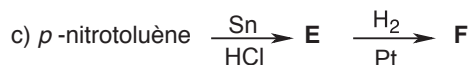


6. Considérant que l'aniline est peu soluble dans l'eau, quelle transformation chimique pourrait la faire passer dans l'eau? Représenter cette manipulation par une équation chimique.

Synthèse des amines

13.2 à 13.4 Synthèse à partir de ...

1. Trouver les inconnues :



2. Trouver une synthèse de la propan-1-amine à partir :

- du 1-bromopropane
- du propanal
- de l'éthylène
- de l'acide propanoïque.

3. Donner les équations chimiques d'une synthèse de l'isopropylamine à partir du 2-chloropropane par la méthode de Gabriel.

4. Donner deux caractéristiques de la synthèse d'amines par dégradation de Hofmann.

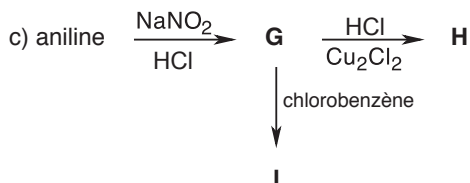
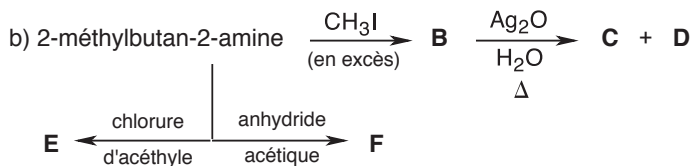
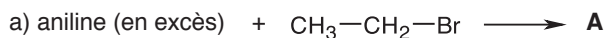
Réactivité des amines

13.5 à 13.8 Substitution, élimination, sels de diazonium et analyse qualitative

1. Suggérer une méthode de transformation de l'aniline en :

- phénol
- acide benzoïque
- bromobenzène
- benzamide
- styrène ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$)
- fluorobenzène

2. Trouver les inconnues :



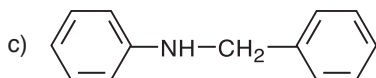
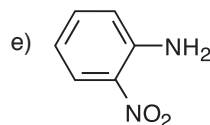
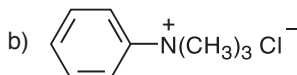
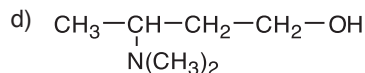
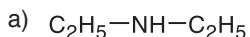
3. a) Donner la formule et le nom du réactif qui permet de distinguer les amines primaires, secondaires et tertiaires.
- b) À l'aide de ce réactif, illustrer, par une équation chimique, comment mettre en évidence le fait que l'éthylméthylamine est secondaire.

Exercices complémentaires

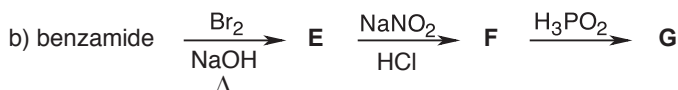
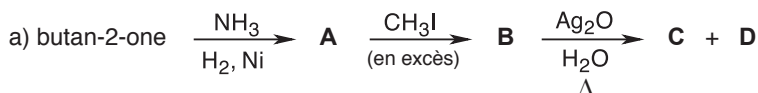
1. Trouver un enchaînement pour effectuer les transformations suivantes :

- a) éthanol \longrightarrow éthylamine
- b) acide benzoïque \longrightarrow aniline
- c) acide benzoïque \longrightarrow benzylamine
- d) benzène \longrightarrow aniline.

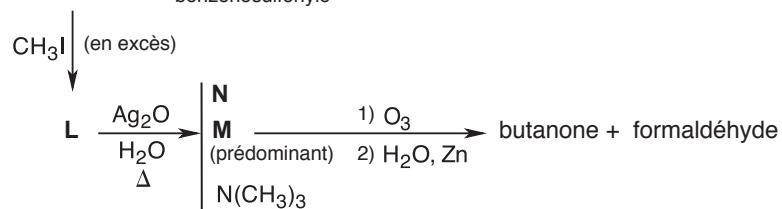
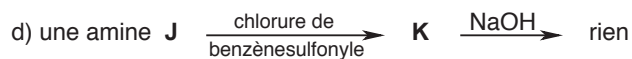
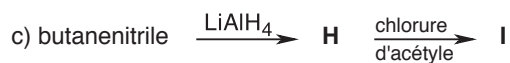
2. Nommer les composés suivants (de deux façons différentes, si possible) :



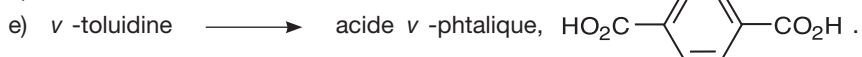
3. Identifier les inconnues :



3. (suite)



4. Trouver un enchaînement de réactions pour effectuer les transformations suivantes :



LES AMINOACIDES ET LES PROTÉINES

PRÉAMBULE

Les protéines, polymères d'acides aminés, sont un des piliers de notre fonctionnement physiologique en combinaison, entre autres, avec les glucides et les lipides. La connaissance de la chimie des acides aminés et des protéines est capitale pour le développement de techniques d'analyse et de nouveaux traitements médicaux. La présence simultanée et la proximité des fonctions amine et acide carboxylique (au moins une de chaque) sur tous les acides aminés ont constitué un atout important pour que la vie amorçe son développement sur Terre il y a environ 3,5 milliards d'années. L'un des facteurs contributifs des plus étonnants est, sans contredit, l'énorme influence qu'a eu et continue d'avoir cette liaison faible appelée pont hydrogène (section 14.7).

SOMMAIRE

- **Les acides aminés**

- 14.1 Présentation et structure

- 14.1.1 Nomenclature et classification

- 14.1.2 Structure des acides aminés

- **Synthèse des acides aminés**

- 14.2 Par substitution nucléophile sur un acide α -halogéné

- 14.3 Par addition sur un aldéhyde (réaction de Strecker)

- **Réactivité des acides aminés**

- 14.4 Caractère acidobasique

- 14.5 Formation d'un ester

- 14.6 Formation d'un amide

- **Les protéines**

- 14.7 Présentation

- 14.8 Synthèse sélective d'un peptide

- 14.9 Analyse qualitative d'un peptide

- 14.10 Les protéines comme tampons acidobasiques

- **Exercices**

MOTS / CONCEPTS CLÉS

- aminoacide, protéine
- aminoacides essentiels
- aminoacides neutres, acides, et basiques
- zwitterion, ion dipolaire
- point isoélectrique
- précipitation sélective
- électrophorèse
- amphotère, tampons
- distillation fractionnée
- amide, peptide
- di-, tri-, tétra-, et polypeptide
- liaison peptidique
- monomère, polymère
- structure primaire, secondaire, et tertiaire
- blocage et déblocage des fonctions amine et acide carboxylique
- activation de la fonction acide
- anhydride phtalique, phtaloyle
- séquence des aminoacides
- chromatographie sur couche mince
- chromatographie par échange d'ions
- aminoacide N-terminal
- aminoacide C-terminal
- 2,4-dinitrofluorobenzène (DNFB)
- hydrazine
- carboxypeptidase
- trypsine, chymotripsine.

ÉLÉMENT DE COMPÉTENCE

- Décrire les aminoacides et les protéines.

HABILETÉS

Vous devez être capable de :

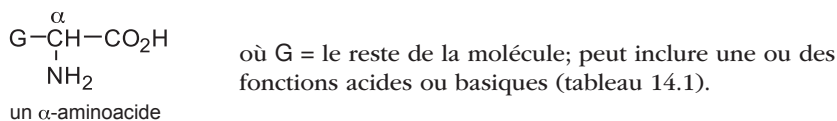
- connaître les abréviations servant à désigner les aminoacides;
- identifier un aminoacide neutre, acide, basique;
- nommer les aminoacides essentiels;
- représenter un aminoacide en projection de Fischer;
- expliquer le point de fusion élevé des aminoacides;
- définir *zwitterion*;
- représenter un aminoacide sous forme anionique, cationique;
- définir point isoélectrique;
- décrire quelques méthodes de séparation des aminoacides;
- connaître les principales réactions de synthèse des aminoacides;
- décrire le comportement tampon des aminoacides et des protéines;
- décrire les principales réactions des aminoacides;
- définir *liaison peptidique*;
- identifier et localiser une liaison peptidique sur une protéine;
- relier la notion de séquence des aminoacides dans les protéines à la diversité biologique;
- définir peptide, di-, tri-, tétra-, et polypeptide;
- caractériser les structures primaire, secondaire et tertiaire des protéines;
- expliquer ce qu'on entend par synthèse sélective;
- expliciter les méthodes d'activation de la fonction acide, de protection et de déblocage de la fonction amine;
- appliquer les méthodes de détermination de la séquence des aminoacides dans une protéine (aminoacide C- et N-terminal);
- relier, par des réactions chimiques, les aminoacides et les protéines aux autres fonctions déjà étudiées;
- définir et expliquer les mots / concepts clés.

Les aminoacides

14.1 - Présentation et structure

Tout aminoacide est caractérisé par la présence simultanée d'une fonction amine et d'une fonction acide carboxylique. Dans le cas des aminoacides impliqués dans les protéines, la fonction amine est toujours en position α de la fonction acide carboxylique.

Ce sont des α -**aminoacides** ayant tous la structure générale suivante :



L'acide aminé est, pour le corps humain, comme la brique d'un mur pour une construction, sauf qu'il y a plusieurs briques différentes et que l'ordre dans lequel elles sont placées produit des résultats différents. Voilà un des principaux champs d'étude de la biochimie. Cette science s'intéresse particulièrement aux propriétés des aminoacides et à la structure tridimensionnelle des protéines dont les éléments de base sont les aminoacides. Dans ce texte, nous nous limitons à caractériser les aminoacides et à entrouvrir la porte sur cet intéressant et vaste domaine de la biochimie.


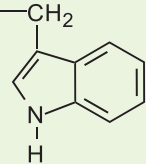
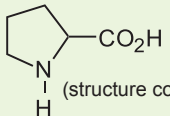
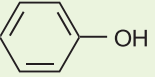
14.1.1 Nomenclature et classification

La nomenclature systématique des composés organiques est habituellement mise de côté pour nommer les aminoacides. Les biochimistes utilisent plutôt un nom courant et une abréviation pour chacun des aminoacides.



L'utilisation d'abréviations simplifie grandement l'écriture de la structure des protéines. Le tableau 14.1 présente la structure des principaux aminoacides obtenus suite à l'hydrolyse de protéines.

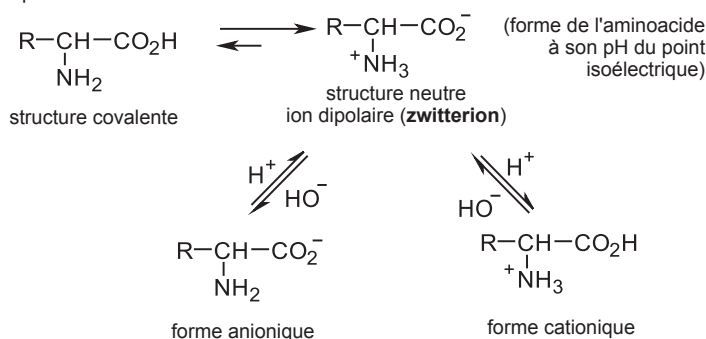
Zghrkqf "7: 4" Classification des principaux aminoacides.

A. Aminoacides neutres $\text{G}-\overset{\alpha}{\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}}-\text{CO}_2\text{H}$					
	G	Nom	Abréviation	F (°C)	pI*
G est non polaire	—H	glycine	Gly	290	5,97
	—CH ₃	alanine	Ala	297	6,00
	—CH(CH ₃) ₂	valine**	Val	292-295	5,96
	—CH ₂ CH(CH ₃) ₂	leucine**	Leu	337	5,98
	— $\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_3$	isoleucine**	Ileu	284	6,02
	—CH ₂ — 	phénylalanine**	Phe	284	5,48
	—CH ₂ — 	tryptophane**	Trp	282	5,89
	 (structure complète)	proline	Pro	222	6,30
G contient un OH	—CH ₂ OH	sérine	Ser	228	5,68
	— $\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{HOH}$	thréonine**	Thr	253	5,60
	—CH ₂ —  —OH	tyrosine	Tyr	344	5,66

* Point isoélectrique : pH auquel les concentrations en anion et en cation d'un aminoacide sont les mêmes. Pour plus de détails sur la détermination de la valeur du pI, consulter le texte du dernier encadré, section 14.10.

** Aminoacides essentiels (9) : ceux dont l'organisme humain ne peut faire la synthèse. Ils doivent provenir de l'alimentation.

Lois de l'équilibre : Équilibres entre les diverses structures des aminoacides.



Les aminoacides ont une structure caméléon : elles varient selon l'environnement. En effet, le pH du milieu ou de la solution influence la structure que prend un aminoacide. Ainsi, pour que la structure ionique neutre du zwitterion domine, le pH de la solution doit être égal au pH correspondant au **point isoélectrique*** de l'acide étudié. Cette valeur de pH varie d'un acide à l'autre, selon la nature du groupe fixé au carbone α (tableau 14.1). Si le pH de la solution est ajusté à une valeur inférieure à la valeur du pI, la forme cationique domine. Si le pH de la solution est ajusté à une valeur supérieure à la valeur du pI, l'acide prend la forme anionique.

Écrire la forme prédominante de : a) la sérine à pH 3,0; b) la lysine à pH 8,0.

2

Au point isoélectrique, les aminoacides sont à leur minimum de solubilité dans l'eau : il existe alors une multitude de charges positives et négatives qui s'attirent. Pour toute autre valeur de pH, les charges électriques sont identiques et les molécules se repoussent. Cette propriété peut être exploitée pour **séparer** un mélange d'acides, par précipitation sélective ou par électrophorèse. Par exemple, pour séparer un mélange de lysine et de glycine à pH 3,0 par la méthode de précipitation sélective, on procède comme suit :

1. on ajoute une solution basique à la solution contenant le mélange d'acides, pour en augmenter le pH jusqu'à la valeur correspondant au pI de la glycine, c'est-à-dire 5,97 : la glycine précipite;
2. on filtre pour récupérer la glycine;
3. on ajoute une solution basique au filtrat pour en augmenter le pH jusqu'à la valeur correspondant au pI de la lysine, c'est-à-dire 9,74 : la lysine précipite;
4. on filtre pour récupérer la lysine.

Supposons un mélange Ala et Asp à pH 7,0.

- a) Quelle est la structure de ces deux acides à cette valeur de pH?
- b) Décrire un procédé pour séparer les deux acides.

3

La variété des structures ioniques est également exploitée dans l'**électrophorèse**, qui est une autre technique de séparation des acides. Elle consiste à provoquer le déplacement d'un acide, sous forme ionique, à l'aide d'un champ électrique. La forme cationique est attirée par la cathode, tandis que la forme anionique se déplace vers l'anode. Le déplacement des acides s'effectue en solution aqueuse sur une bande de papier imprégnée des acides ou dans des gels.

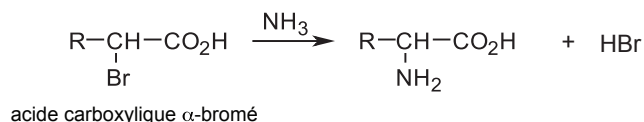
* Détermination de la valeur du pI (voir dernier encadré, section 14.10).

Synthèse des aminoacides

Les principales méthodes d'obtention des aminoacides impliquent l'entrée d'une fonction amine en α d'un carbonyle déjà présent sur la molécule. Il y a plusieurs façons d'y arriver, mais elles impliquent toutes un problème de stéréochimie, car le carbone α d'un aminoacide est ou devient asymétrique au moment de la synthèse.

14.2 - Par substitution nucléophile sur un acide α -halogéné

Comme pour la synthèse d'une amine simple (section 13.2), l'halogénure est un substrat de choix pour subir une substitution nucléophile.



L'acide carboxylique α -bromé de départ peut être obtenu par réaction du brome, en présence de phosphore, sur un acide carboxylique (section 11.8, réaction de Hell-Volhard-Zelinsky). La méthode de Gabriel qui utilise le phtalimide (section 13.2) peut aussi donner de bons résultats.

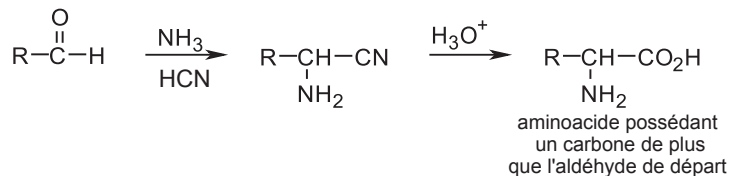
4

Proposer une synthèse de la valine à partir de l'acide 3-méthylbutanoïque.



14.3 - Par addition sur un aldéhyde (Réaction de Strecker*)

Un aldéhyde peut aussi servir de substrat dans la synthèse d'un aminoacide. C'est par addition de l'acide cyanhydrique en présence d'ammoniac qu'un aldéhyde peut devenir le précurseur d'un aminoacide. Il se forme alors un aminonitrile dont la fonction nitrile est ensuite facilement hydrolysée en aminoacide.



5

Suggérer une synthèse de l'alanine à partir de l'acétaldéhyde.

* Adolf Strecker (1822-1871) était professeur à l'Université de Würzburg, Allemagne.

Réactivité des aminoacides

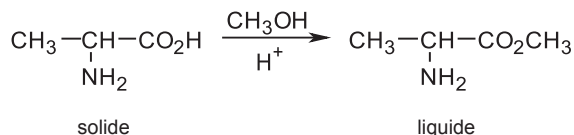
Les aminoacides contiennent à la fois les fonctions amine et acide carboxylique. Toutes les réactions propres à ces fonctions sont accessibles. Cependant, seules les réactions les plus utiles et, en particulier, celles qui conduisent aux protéines sont abordées ici.

14.4 - Caractère acidobasique

Les aminoacides sont amphotères à cause de la présence simultanée d'une base, la fonction amine, et d'un acide, la fonction acide carboxylique. Cette propriété rend les aminoacides très sensibles à des variations de pH, leur permettant de former un sel anionique ou cationique (section 14.1.2). Les aminoacides peuvent donc jouer le rôle de tampons. Les protéines exercent également cette fonction (section 14.10) dans l'organisme vivant pour régulariser le pH sanguin (~pH 7,4) en neutralisant le surplus d'acide ou de base.

14.5 - Formation d'un ester

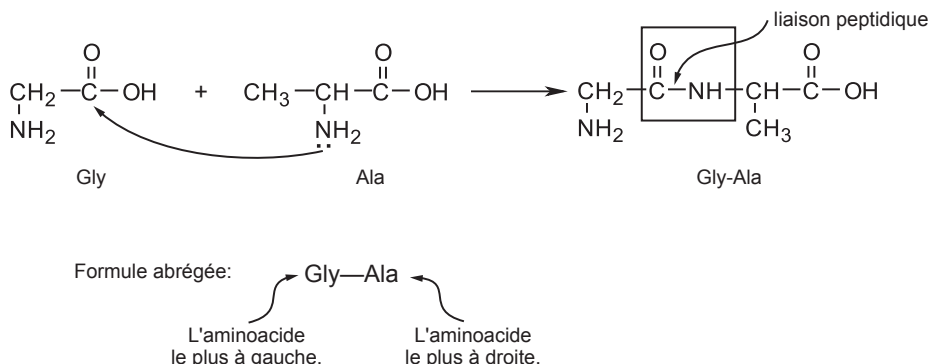
L'estérification en présence d'un alcool est l'une des réactions classiques d'un acide carboxylique. L'intérêt de cette transformation réside souvent dans le fait que l'ester formé est un liquide.



En formant un ester, l'acide perd la possibilité de former un zwitterion et, par conséquent, sa structure devient plutôt covalente. L'état liquide de ces esters présente un intérêt certain, car il permet alors leur fractionnement par distillation ou par chromatographie.

14.6 - Formation d'un amide

Cette réaction donne accès aux protéines. En effet, les protéines sont des polyamides obtenus par la condensation de plusieurs aminoacides. En voici un exemple :



Le produit obtenu, Gly-Ala, est un amide appelé *dipeptide*. Dans un peptide (chaîne de quelques aminoacides) ou une protéine (chaîne de plusieurs aminoacides), la **liaison peptidique, I U-TN**, sert de lien entre les aminoacides : c'est la fonction amide. Attention! Gly-Ala est différent de Ala-Gly. L'**ordre** de liaison des aminoacides est primordial dans la chimie des peptides et des protéines.

En biochimie, cet ordre de liaison est appelé *structure primaire*. Quatre dipeptides peuvent se former au cours de cette réaction : Gly-Ala, Ala-Gly, Gly-Gly et Ala-Ala.

Il existe des méthodes sélectives pour favoriser la formation **précise** d'un dipeptide. L'une de ces méthodes est présentée à la section 14.8.

6

Donner la formule semi-développée des dipeptides Ala-Gly, Gly-Gly et Ala-Ala.

Les protéines

14.7 - Présentation

Chimiquement, les protéines sont des polymères dont les monomères sont des aminoacides. Mais, contrairement aux polymères (ou matières plastiques comme le polyéthylène), les protéines contiennent plusieurs maillons unitaires **différents** (les aminoacides), reliés dans des séquences qui en définissent les propriétés. Il existe une variété incroyable de protéines, comme l'hémoglobine, les enzymes et certaines hormones, qui jouent un rôle fondamental dans l'organisation structurale et métabolique du corps humain.

On retrouve des protéines dans :

- les muscles, les tendons,
- la peau, les ongles, les artères,
- le sang, les anticorps, etc.

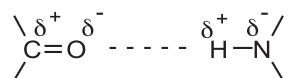
L'hydrolyse de ces protéines conduit à la vingtaine d'acides aminés mentionnés dans le tableau 14.1. On appelle arbitrairement **peptide** ou **polypeptide** le « polymère » d'acides aminés dont la masse molaire est inférieure à 10 000 g/mol et les autres sont appelés **protéines**.

Les protéines forment des structures primaires, secondaires, tertiaires et quaternaires.

- La **structure primaire** d'une protéine est définie par la suite ordonnée d'acides aminés qui la constituent. Chaque acide aminé est relié à son voisin par deux liaisons peptidiques, sauf le premier et le dernier.

Par convention, l'acide aminé qui débute une série d'acides aminés possède sa fonction amine libre. Le dernier possède sa fonction acide libre. Ainsi, dans la série Ala—Gly—Val—Lys, la fonction amine de l'alanine est libre (appelée **N-terminal**); la fonction acide de la lysine est également libre (appelée **C-terminal**) : $\text{H}_2\text{N} \sim \sim \sim \sim \sim \sim \text{CO}_2\text{H}$.

- Une des **structures secondaires** les plus importantes est celle qui présente la formation en spirales. Grâce aux ponts hydrogène qui s'établissent entre les carbonyles et les hydrogènes des amides,



les longues molécules de protéines s'enroulent sur elles-mêmes, pour former souvent ce qu'on appelle une **hélice** α . L' α -kératine, protéine du cheveu, des ongles ou de la corne, est de cette nature.

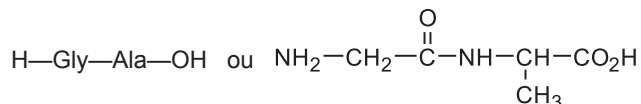
- Les **structures tertiaires** consistent en replis et boudins que les hélices α peuvent faire. Les enzymes requièrent une telle structure tridimensionnelle pour sélectionner un substrat spécifique.
- On observe aussi des **structures quaternaires** chez les protéines globulaires où plusieurs protéines (monomères) peuvent s'associer pour former un ensemble (polymère) dont la cohésion est assurée par des interactions hydrophobes et électrostatiques (ex. : l'hémoglobine).

14.8 - Synthèse sélective d'un peptide

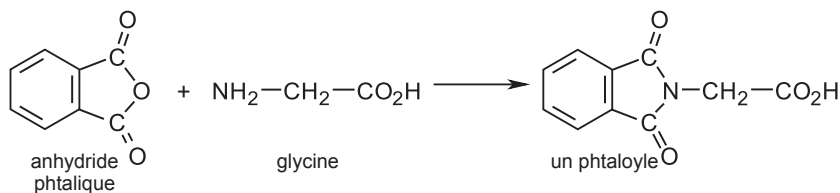
Pour plusieurs raisons, il est important de développer des méthodes pour synthétiser des polypeptides ou des protéines dont la séquence en aminoacides est connue précisément. Par exemple, nous pourrions vérifier la structure d'un peptide en comparant les propriétés du matériel synthétisé avec celles du matériel naturel, ou encore, étudier ce que l'échange d'un aminoacide par un autre aurait comme effet sur les propriétés physiologiques d'un peptide. Nous pourrions modifier les sites actifs des enzymes en altérant leur structure, de façon spécifique. Le fait de relier sélectivement les aminoacides est reconnue depuis longtemps et plusieurs méthodes ont été mises au point. Nous présentons ici l'essentiel de la stratégie.

Les aminoacides, on le sait, sont bifonctionnels. Conséquemment, pour être sélectif dans la formation d'une liaison peptidique, il faut jouer de ruse et protéger temporairement la fonction que nous voulons inactive (c'est souvent la fonction amine). Par la suite, l'efficacité de la formation de l'amide est augmentée par l'activation de la fonction acide carboxylique transformée en chlorure d'acide. Ainsi, le jumelage des aminoacides peut être réalisé efficacement et sélectivement pour se terminer par le déblocage de la fonction protégée, l'amine. La **synthèse sélective** d'un **dipeptide** illustre bien cette méthode.

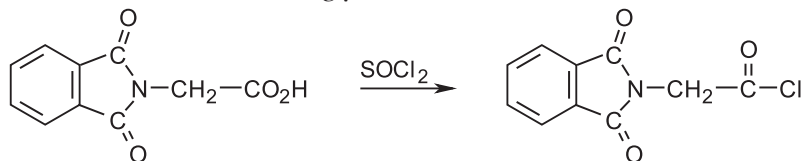
À partir de la glycine et de l'alanine, nous désirons synthétiser **sélectivement** le dipeptide **Mr 3Grg** (et non Ala-Ala, Gly-Gly ou Ala-Gly) :

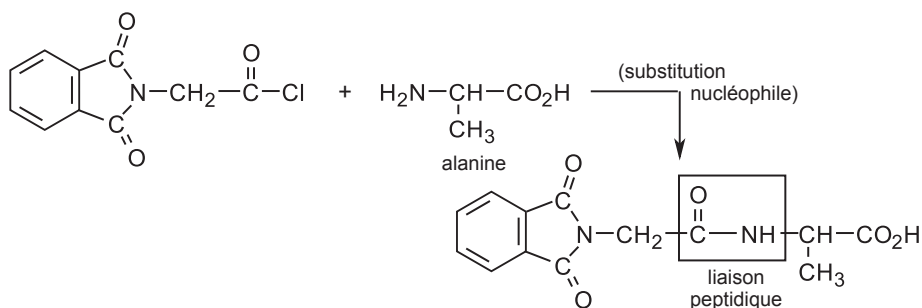
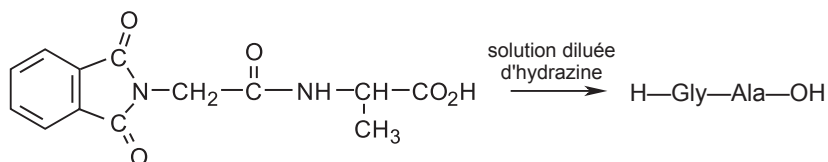


1. **Protection** de la fonction amine de la glycine :



2. **Activation** de la fonction acide de la glycine :



3. **Formation** de la liaison peptidique :4. **Déblocage** de la fonction amine :

7

Décrire une synthèse sélective de Ala—Gly—Val, à partir des trois aminoacides séparés.

14.9 - Analyse qualitative d'un peptide

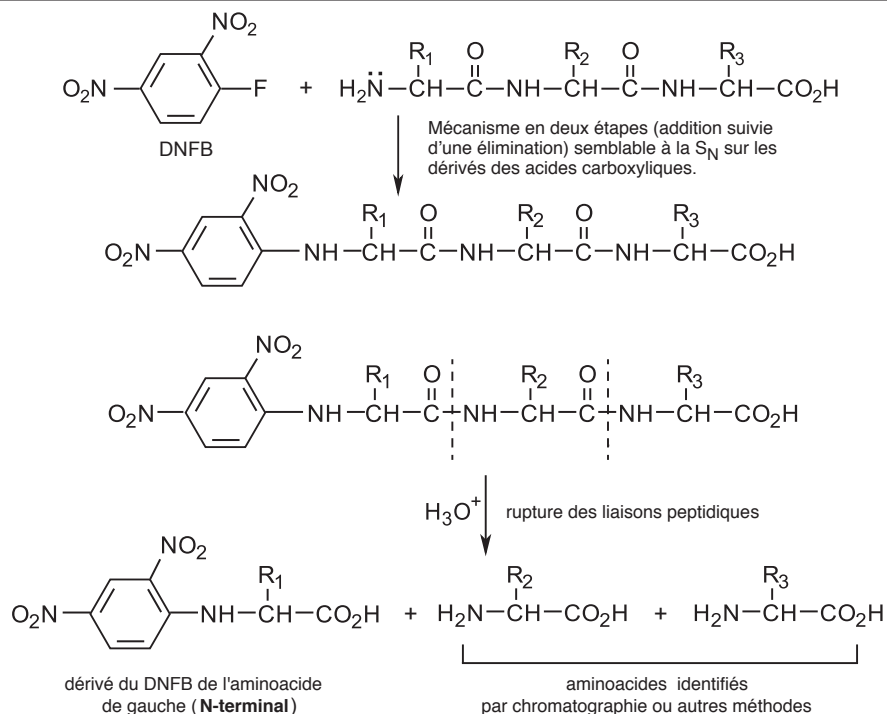


Il existe plusieurs méthodes pour déterminer la nature et la séquence des aminoacides d'un peptide ou d'une protéine. Cependant, toutes ces méthodes ont leurs limites et exigent de la patience et de la persévérance de la part du chercheur. Dans ce texte, nous n'aborderons que le principe général d'analyse, en précisant certaines étapes importantes.

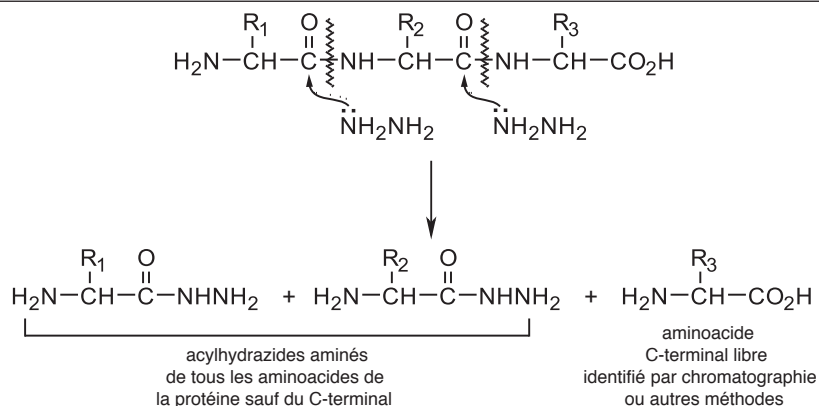
1. L'hydrolyse complète du peptide ou de la protéine, par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, permet d'abord d'identifier chacun des aminoacides présents dans le polymère. Cette première analyse peut utiliser des techniques de séparation comme la chromatographie sur papier, sur couche mince (CCM, en anglais : TLC*), la chromatographie par échange d'ions ou l'électrophorèse dans des gélules.
2. Pour déterminer la séquence des aminoacides, les techniques se compliquent. Une méthode, celle de l'anglais Frederick Sanger**, permet assez facilement de déterminer l'acide amino **N-terminal** (celui situé le plus à gauche dans le peptide). Cette méthode consiste à faire réagir le peptide global ou la protéine avec le 2,4-dinitrofluorobenzène (DNFB). Une substitution nucléophile du fluor sur le cycle permet alors à l'amine N-terminal de se fixer au DNFB. Le complexe obtenu est ensuite hydrolysé en milieu acide et les aminoacides libérés sont identifiés par les méthodes décrites en 1. L'acide amino manquant, en rapport avec cette analyse, est celui qui a réagi avec le DNFB, donc celui situé à gauche, c'est-à-dire l'acide amino N-terminal. La figure 14.2 résume la méthode de détermination de l'acide amino N-terminal.

* TLC : *thin layer chromatography*

** Frederick Sanger de l'Université de Cambridge en Angleterre obtient le prix Nobel en 1958. Il détermine la séquence des 51 aminoacides de l'insuline en 1953. L'insuline, sécrétée par le pancréas joue un rôle important dans le métabolisme des sucres et dans le contrôle de la quantité de glucose dans le sang.

Lois 7: 4^o Identification d'un aminoacide N-terminal.


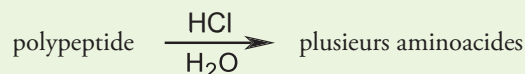
L'acide aminé le plus à droite, **C-terminal**, peut être identifié grâce à la réaction de la protéine avec l'hydrazine, NH_2-NH_2 , gazeux à $100^\circ C$. Ce réactif n'attaque que les carbonyles des liaisons peptidiques et libère l'acide aminé C-terminal. La figure 14.3 résume la réaction avec l'hydrazine.

Lois 7: 4^o Identification d'un aminoacide C-terminal.


Le C-terminal peut aussi être identifié par une enzyme, la carboxypeptidase, qui libère sélectivement l'acide aminé possédant la fonction acide carboxylique libre, placé à droite. Enfin, on connaît plusieurs enzymes ou réactifs chimiques qui coupent spécifiquement certaines liaisons peptidiques; la trypsine et la chymotrypsine en sont deux exemples. Ces composés permettent, entre autres, d'obtenir des tri- ou dipeptides qui peuvent être identifiés plus facilement, en raison de leur taille plus petite. L'analyse se termine par l'assemblage de tous les fragments dans un ordre logique.

Lois 7: 4 "Analyse d'un polypeptide. Résumé des différentes étapes.

1. Hydrolyse totale d'un échantillon du polypeptide ou protéine.



2. Identification

- a) des aminoacides contenus dans le polypeptide par chromatographie sur couche mince (CCM) ou par d'autres techniques. (cf. texte informatif sur la ninhydrine, troisième encadré, section 14.10.)
- b) des aminoacides N-Terminal et C-terminal.

3. Hydrolyse partielle d'un autre échantillon du polypeptide : il y a alors formation de dipeptides et de tripeptides.

4. Hydrolyse totale des dipeptides et des tripeptides obtenus à l'étape précédente.

5. Identification des aminoacides contenus dans chacun de ces peptides par chromatographie sur couche mince (CCM) ou par d'autres techniques. (cf. texte informatif sur la ninhydrine, section 14.10.)

6. Identification des aminoacides N-terminal et C-terminal de chacun des peptides.

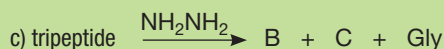
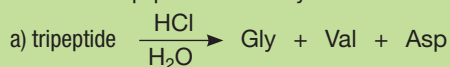
7. Détermination de la séquence exacte des aminoacides de chacun des peptides.

8. Détermination de la séquence des peptides dans le polypeptide original.

1. L'hydrolyse totale d'un polypeptide donne les cinq aminoacides suivants : Val, Phe, Leu, Cys, Asp. Son hydrolyse partielle donne les dipeptides suivants : Val-Phe, Leu-Val, Asp-Val, Val-Cys, Leu-Asp et Cys-Leu. Trouver la structure du polypeptide.

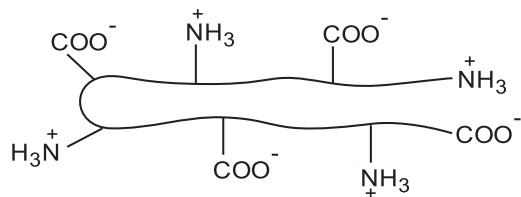
2. Identifier le tripeptide dont l'analyse donne les résultats suivants :

8



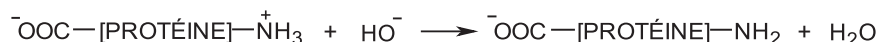
14.10 - Les protéines comme tampons acidobasiques

Les protéines possèdent habituellement plusieurs fonctions amines et acides carboxyliques libres distribuées çà et là, le long de leur chaîne d'acides aminés. Ces fonctions supplémentaires proviennent des acides aminés acides et basiques; elles ne sont pas impliquées dans les liaisons peptidiques.

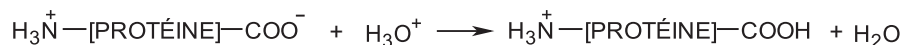


Le dessin ci-dessus représente une protéine à son point isoélectrique : elle possède autant de charges positives (+) que de charges négatives (-). Elle est globalement neutre et présente une solubilité minimum. Au-dessous et au-dessus du point isoélectrique, la protéine existe sous une forme soit chargée positivement (charge globale nette), soit chargée négativement (charge globale nette), respectivement.

En présence d'une base, la protéine isoélectrique peut neutraliser cette base :



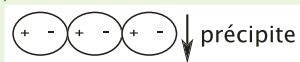
En présence d'un acide, la protéine isoélectrique peut neutraliser cet acide :



Donc, des protéines peuvent servir de **tampons**. D'ailleurs, l'hémoglobine et certaines protéines du sang jouent ce rôle.

Supposons que nous ayons affaire à une seule sorte de protéines dans une solution aqueuse. Prenons, par exemple, la caséine du lait de vache. Son point isoélectrique est 4,7. Voyons ce qui arrive à cette protéine à diverses valeurs de pH :

- pH < 4,7 : chaque molécule porte une charge nette (+); elles se repoussent les unes les autres;
- pH = 4,7 : chaque molécule porte autant de charges (-) que de charges (+); ces molécules peuvent donc s'attirer les unes les autres, comme le font des ions de charges opposées dans un cristal; la protéine précipite;



- pH > 4,7 : chaque molécule porte une charge nette (-); elles se repoussent les unes les autres.

La caséine est une grosse molécule (masse molaire d'environ 23 000 g/mol). Si plusieurs molécules de caséines s'agglomèrent, leur solubilité dans l'eau diminue et elles précipitent. C'est ce qui se passe lorsque du lait caille. Au pH 4,7, la caséine n'est que très légèrement soluble. Le pH normal du lait se situe entre 6,3 et 6,6. Lorsque le lait vieillit, un développement bactérien s'amorce et de l'acide lactique est produit. L'arrivée de cet acide fait descendre le pH du lait vers 4,7. Les molécules de caséine s'agglomèrent et précipitent. On obtient du lait caillé. Un processus analogue conduit au fromage et au yogourt.



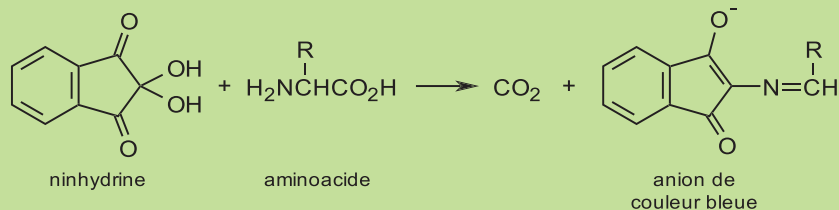
Le collagène

Le collagène, la protéine probablement la plus abondante du règne animal, est le principal constituant des cartilages et des os, des tendons et des ligaments, de la peau et des cornées. Chez l'homme, elle représente environ un tiers (33%) des protéines totales. La structure du collagène diffère selon le type de tissus où il se trouve. Le collagène semble avoir certains rapports avec le processus de vieillissement, les maladies rhumatismales et certains défauts congénitaux du squelette, des vaisseaux sanguins et d'autres tissus. C'est pourquoi le collagène est très important pour les chercheurs en médecine.

Dans le tissu osseux, les fibres de collagène forment une matrice dans laquelle cristallise l'hydroxyapatite, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$. Il s'y trouve aussi des sels de l'acide citrique et de l'acide carbonique; tout l'espace qui reste est rempli d'une substance semi-liquide qui sert au transport des produits chimiques entre les os et le système circulatoire.

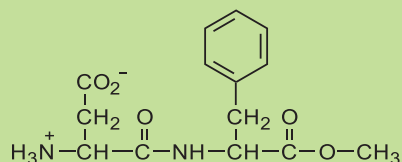
La ninhydrine

Ce composé sert à l'identification des aminoacides. Il réagit avec les aminoacides pour donner un sous-produit dont la coloration est d'un bleu intense et qui absorbe la lumière de longueur d'onde 550 à 570 nm. Il sert principalement à localiser sur un chromatogramme (chromatographie sur papier) la position des différents aminoacides obtenus de l'hydrolyse d'une protéine. La ninhydrine sert également de moyen d'analyse colorimétrique dans les méthodes automatisées d'analyse des protéines. La mesure de la quantité de dioxyde de carbone dégagé lors de cette réaction colorée peut également servir pour une évaluation quantitative des aminoacides. Voici l'équation chimique simplifiée de la réaction impliquée :



L'aspartame, un dipeptide...

L'Aspartame (Nutrasweet) est un édulcorant artificiel hypocalorique. Aux États-Unis, cette substance est acceptée comme édulcorant depuis 1981. C'est l'ester méthylique de l'aspartatylphénylalanine.



L'insuline

L'insuline est une hormone sécrétée par le pancréas. Elle sert à abaisser la concentration du glucose dans le sang. Le diabète est cette maladie où le pancréas ne produit pas suffisamment ou pas du tout d'insuline. La personne diabétique peut être traitée avec de l'insuline qu'elle s'injecte au moment opportun. La structure protéinique de l'insuline ne varie pas beaucoup selon qu'elle provient du porc, du cheval, du mouton, de la vache, de la baleine ou de l'homme. Chez tous ces mammifères, la molécule d'insuline comprend 51 aminoacides. Seuls 3 aminoacides diffèrent d'une espèce à l'autre. Ce fait peut être d'un précieux secours lorsque certains diabétiques développent une allergie à un type d'insuline : ils peuvent souvent être traités par de l'insuline provenant d'une autre espèce.



Le glucagon allié de l'insuline

L'insuline et le glucagon sont deux sécrétions endocrines du pancréas qui sont libérées directement dans le système circulatoire sanguin pour la régulation du métabolisme des glucides et des lipides.

L'insuline augmente la consommation de glucose par les cellules musculaires et augmente le stockage de glycogène et de triglycérides. L'insuline permet donc de libérer le sang d'un excès de glucose. Lorsque le taux de glucose sanguin diminue, l'organisme se met à sécréter de l'adrénaline ou épinéphrine (des glandes surrénales) et du glucagon, hormone pancréatique de type polypeptide qui dégrade le glycogène en glucose.

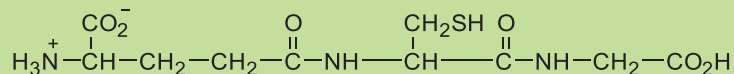
Lorsqu'elles atteignent le foie, ces hormones augmentent fortement l'activité de la phosphorylase, accélérant ainsi le rythme de conversion de glycogène en glucose. L'insuline et le glucagon travaillent donc normalement l'un contre l'autre pour maintenir la concentration des divers combustibles en circulation et prévenir tout écart par rapport aux valeurs normales.

Le glucagon est produit par les îlots de Langerhans du pancréas. Sa sécrétion est stimulée par la baisse de la concentration du glucose dans le sang. À son tour, le glucagon stimule la dégradation du glycogène et la conversion de certains aminoacides en glucose par le foie.



Le glutathion, un tripeptide

Le glutathion est un exemple de tripeptide. Il est présent dans les cellules vivantes. On le trouve en concentration élevée dans le cristallin de l'oeil. Il joue un rôle de protection des fonctions thiol (—SH) de certaines protéines.



γ-glutamylcystéinyglycine (ou glutathion)

γ-Glu-Cys-Gly



Le point isoélectrique d'un aminoacide

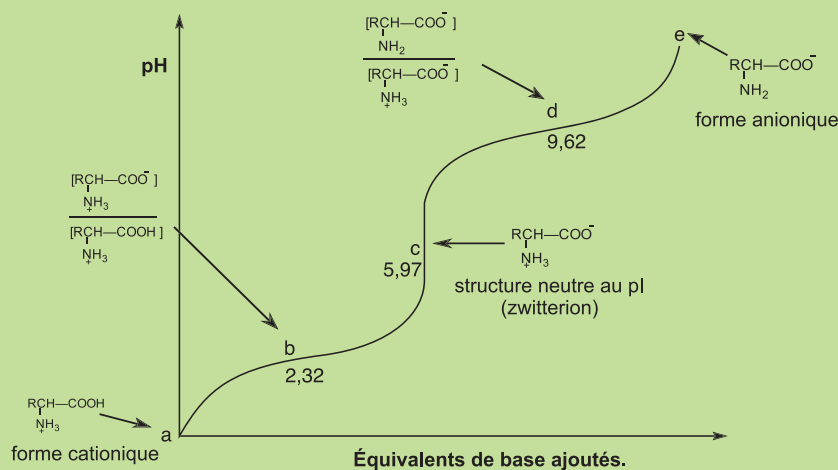
Voici la forme que prend un aminoacide **neutre** (une seule fonction COOH et une seule fonction NH₂) en milieu acide, à un pH inférieur à son pI : $\text{RCH}(\text{NH}_3^+)\text{COOH}$



Cet aminoacide possède donc deux valeurs de pKa pour chaque fonction capable de libérer H⁺. Ces valeurs peuvent être obtenues par titrage au moyen d'une base forte et en utilisant l'équation de Henderson-Hasselbach ($\text{pH} = \text{pKa} + \log [\text{base}]/[\text{acide}]$).

La courbe de titrage (figure 14.5) présente donc deux points d'inflexion, correspondant aux deux valeurs de pKa. Le premier est celui de la fonction acide carboxylique; le deuxième, celui de la fonction amine protonée. La valeur du pH au point isoélectrique est obtenue par la relation $\text{pI} = 1/2(\text{pKa COOH} + \text{pKa NH}_3^+)$. Par exemple, pour la valine, les deux valeurs respectives de pKa sont 2,32 et 9,62. Le pI est donc de 5,97. La figure 14.5 montre les différentes formes sous lesquelles la valine existe selon le pH. Les points de demi-neutralisation de chaque fonction (**b** et **d**), aux points d'inflexion, permettent d'obtenir les valeurs des pKa puisque la valeur des concentrations des espèces est égale à 1.

*******Loi de Henderson-Hasselbach**: 4 " Courbe de titrage de la valine où R = CH(CH₃)₂



Dans le cas d'acides aminés acides (deux fonctions COOH), le pI est obtenu en faisant la moyenne des deux valeurs de pKa des deux fonctions COOH, le pKa de la fonction amine protonée étant de valeur négligeable. On procède de façon analogue pour un aminoacide basique (deux fonctions amine) : moyenne des pKa de deux fonctions amines protonées, le pKa de la fonction COOH étant de valeur négligeable.

EXERCICES 14

Les aminoacides

14.1 Présentation et structure

- Dans la structure d'un aminoacide, qu'est-ce qui nous informe s'il est acide, basique ou neutre?
 - Donner un exemple d'un aminoacide acide.
- Nommer un aminoacide optiquement inactif.
- Qu'est-ce qu'un aminoacide essentiel?
- Pourquoi l'acide 4-aminobutanoïque ne peut-il pas faire partie des aminoacides du tableau 14.1?
- Qu'est-ce qu'un aminoacide «L»?
- Expliquer la différence de comportement d'un zwitterion et du chlorure de sodium dans l'eau.
- Écrire la valine sous forme de zwitterion.
- L'alanine est sous forme de zwitterion à pH 6,00. Décrire sa structure
 - à pH 9,00,
 - à pH 1,00.
- Quelle est la structure de l'acide aspartique à pH 7,00?
- Décrire un procédé (ainsi que l'équation chimique) pour isoler la leucine à l'état solide, à partir d'une solution de cet aminoacide de pH 2,00.

Synthèse des aminoacides

14.2 et 14.3 Synthèse par substitution et par addition

- Donner une synthèse de la glycine à partir
 - du méthanol;
 - de l'acide acétique.

Réactivité des aminoacides

14.4 à 14.6 Caractère acidobasique, formation d'esters et d'amides

1. Donner la structure du tripeptide Ala—Gly—Val.
2. Donner la structure de tous les dipeptides qui pourraient résulter du chauffage de la glycine avec la valine.
3. a) Que donne la valine avec de l'éthanol en milieu acide anhydre?
b) Pourquoi l'esther d'un aminoacide est-il plus volatil que l'acide lui-même?
4. Donner un exemple d'une liaison peptidique.

Les protéines

14.7 à 14.10 Synthèse, analyse et réactivité

1. Écrire les équations chimiques d'une synthèse sélective du dipeptide Phe—Ser.
2. Quel acide utilise-t-on pour hydrolyser un peptide?
3. Quelle technique de séparation sert à identifier les aminoacides après hydrolyse d'un peptide?
4. Posons un dipeptide inconnu qui contient la sérine et l'alanine. Vous faites réagir le dipeptide avec le dinitrofluorobenzène, vous hydrolysez, puis, par chromatographie, vous notez la présence de la sérine. Quelle est la structure du dipeptide inconnu? Écrire aussi la structure du complexe obtenu après réaction avec le DNFB.
5. a) Écrire l'équation chimique de la réaction de l'hydrazine sur le tripeptide Ser—Gly—Val.
b) Quel est le but de cette réaction?
6. Un peptide composé de Asp, Ile, Glu, Pro, Tyr donne, par hydrolyse partielle, les fragments suivants :

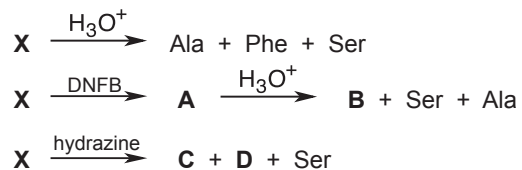


Déduire la structure du peptide.

Exercices complémentaires

1. Représenter la L-leucine en projection de Fischer.
2. Donner une synthèse de la phénylalanine à partir du 2-phényléthanol.
3. Montrer, par des équations chimiques, comment la sérine, à son point isoélectrique de 5,68, peut servir de tampon (supposer l'ajout d'un peu d'acide, puis d'un peu de base).

4. Un tripeptide inconnu **X** produit les réactions suivantes :



Trouver la structure détaillée de **X**.

5. Tout au long de ce cours de chimie organique, plusieurs réactifs ont servi à l'analyse qualitative de diverses fonctions organiques : tests colorimétriques, formation de précipités, etc. Donner l'utilité et le résultat d'un test positif pour chacun des réactifs suivants :
- CuSO_4
 - dinitrofluorobenzène
 - hydrazine
 - $\text{ZnCl}_2, \text{HCl}$
 - Na
 - I_2, NaOH
 - AgNO_3

LES LIPIDES

PRÉAMBULE

Pour le commun des mortels, les lipides sont synonyme d'huiles ou de graisses qui font engraisser et qui causent des problèmes cardiaques. Pourtant, leur présence dans notre alimentation est fondamentale mais il faut bien en gérer la quantité et la qualité. Source d'énergie, matériel fondamental, avec les protéines, pour la structure des membranes cellulaires, les lipides sont essentiels à un bon équilibre physique. Pour le chimiste organicien, il y a ici peu de nouveautés : les lipides sont des esters à longue chaîne, plus complexes qu'un simple acétate d'éthyle, mais de réactivité tout à fait semblable. Souvent extraits des plantes ou des animaux, les lipides sont commercialisés et consommés en quantité phénoménale. On n'a qu'à penser au beurre, aux huiles végétales de toutes sortes, sans oublier les produits de transformation comme les savons et les détergents. Il est probable que ce chapitre vous permette de « commencer » à apprécier l'importance de la chimie organique dans la vie courante. Il se limite toutefois à l'aspect qualitatif et descriptif des lipides.

SOMMAIRE

- 15.1 Introduction
 - 15.1.1 Définitions
 - 15.1.2 Classification
- 15.2 Les lipides simples
 - 15.2.1 Les glycérides
 - 15.2.2 Les cérides
- 15.3 Les lipides complexes
- 15.4 Les lipides et l'alimentation
- 15.5 Les stéroïdes

• Exercices

MOTS / CONCEPTS CLÉS

- lipide
- acide gras
- acide gras trans
- acide oméga-3 et -6
- saponification
- savon
- détergent
- glycéride
- céride
- phospholipide
- sphingolipide
- indice d'iode
- indice de saponification
- hydrogénation
- rancissement
- stéroïde

ÉLÉMENTS DE COMPÉTENCE

- Décrire les lipides face à leur utilité en biologie et biochimie.

HABILETÉS

Vous devez être capable de :

- reconnaître et nommer les principaux acides gras;
- classer les lipides selon leurs différentes catégories;
- relier l'aspect physique des lipides simples à leur degré d'insaturation;
- relier le degré d'insaturation d'un lipide simple à son indice d'iode;
- appliquer aux lipides simples les réactions de saponification, d'hydrogénation et d'oxydation;
- décrire (par des équations chimiques) la synthèse des savons et des détergents;
- expliquer le mécanisme d'action d'un savon et d'un détergent;
- connaître la structure d'un cériide;
- distinguer les différentes classes de lipides complexes;
- connaître la structure de base des stéroïdes et nommer quelques représentants de cette famille;
- connaître la structure du cholestérol.

15.1 - Introduction

15.1.1 Définitions

- **Lipides** : constituants organiques importants des tissus végétaux et animaux. Ce sont les principaux agents de stockage d'énergie chez les animaux. Ils servent d'isolants pour les organes vitaux, aidant à maintenir la température optimum de l'organisme et les protégeant des chocs mécaniques. Ils font partie intégrante des membranes cellulaires et sont associés au transport à travers ces dernières. Avec les glucides et les protéines, les lipides constituent la troisième grande classe de composés essentiels aux organismes vivants. Ils constituent de 25 à 30 % de notre diète habituelle. Les lipides se présentent sous forme d'huiles, de graisses ou de cires, selon leur masse et leur structure moléculaires. Du point de vue chimique, la plupart des lipides sont des esters d'acides gras.
- **Hydrolyse** : réaction (généralement catalysée par un acide) où l'eau transforme un lipide en ses constituants d'origine.
- **Saponification** : réaction entre un lipide et une solution aqueuse basique. Elle transforme un lipide en sel d'acide gras (appelé savon) et en glycérol (ou autre alcool).
- **Acides gras** : acides carboxyliques à longue chaîne hydrocarbonée, saturée ou insaturée, issus de l'hydrolyse des lipides et dont le nombre de carbones, variant de 12 à 18, est toujours pair*. (tableau 15.1).

Tableau 15.1 Quelques acides gras.

	Nom	Formule semi-développée	Origine
SATURÉS	laurique	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{10}\text{COOH}$	huile de coco
	myristique	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{12}\text{COOH}$	huile de coco
	palmitique	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{14}\text{COOH}$	huiles et graisses
	stéarique	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{16}\text{COOH}$	huiles et graisses
INSATURÉS	oléique*	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_7\text{CH}=\text{CH}[\text{CH}_2]_7\text{COOH}$	huiles et graisses
	linoléique*	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}[\text{CH}_2]_7\text{COOH}$	huile de lin
	linolénnique*	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}[\text{CH}_2]_7\text{COOH}$	huile de lin

* La présence de liaisons doubles C=C sur ces molécules donne la possibilité d'isomérisation *cis-trans*. Cependant, la plupart des acides gras naturels possèdent la configuration *cis*.

Note : L'acide linolénnique est aussi désigné acide oméga-3 parce que sa première liaison double part du 3^e carbone de la chaîne (numérotation courante sans rapport avec celle de la nomenclature systématique). L'acide linoléique est aussi désigné acide oméga-6. On le connaît également sous les noms EPA et DHA, respectivement. L'organisme humain n'en produit pas; on doit donc les rechercher dans la nourriture.

- **Glycérol** : trialcool à trois carbones, $\text{HOCH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$, issu de l'hydrolyse d'un lipide simple. Dans les lipides simples, le glycérol est lié aux acides gras par une fonction ester.

* Dans le métabolisme des lipides, processus réversible, la dégradation et la synthèse des acides gras se font par ajout ou retrait de deux carbones à la fois sous la forme d'acétyl-CoA



15.1.2 Classification

Les lipides sont classés selon les produits de leur hydrolyse et selon des ressemblances de structure moléculaire; ce qui conduit à deux catégories de lipides.

1. Les lipides simples :

- **glycérides** : les huiles et les graisses dont l'hydrolyse donne des acides gras et du glycérol; les huiles siccatives*, dont l'hydrolyse donne des acides gras insaturés et du glycérol, font aussi partie de cette catégorie;
- **cérides** : esters dont l'hydrolyse donne des acides gras et des alcools à longue chaîne carbonée (12 à 34 atomes de carbone).

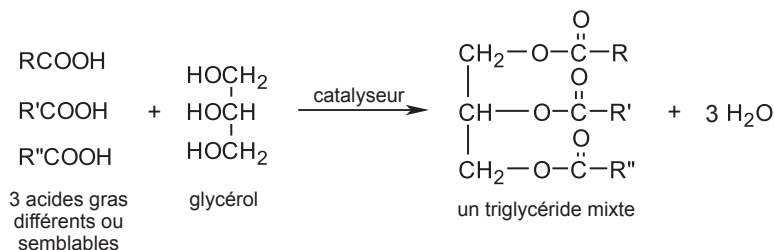
2. Les lipides complexes :

- **phospholipides** : leur hydrolyse donne des acides gras, du glycérol, de l'acide phosphorique et un alcool azoté;
- **sphingolipides** : leur hydrolyse donne des acides gras, de la sphingosine (tableau 15.3), de l'acide phosphorique (ou du glycérol) et un glucide.

15.2 - Les lipides simples

15.2.1 Les glycérides

Appelés également triglycérides, ce sont des esters formés à partir de trois acides gras et du glycérol.



Les lipides simples, à la température ambiante, se présentent sous forme d'huile ou de graisse, selon la structure des acides gras qui les composent (tableau 15.1). Si le lipide est solide à 25 °C, c'est une graisse; s'il est liquide à cette température, c'est une huile. Ces différences sont causées par le **nombre d'insaturations** sur les chaînes carbonées des acides gras constitutifs. À la température ambiante, les lipides à fort pourcentage d'acides gras insaturés sont liquides; les lipides à fort pourcentage d'acides gras saturés sont solides (tableau 15.2).

Les huiles proviennent généralement des plantes, alors que les graisses proviennent surtout du règne animal. Il est généralement question d'huile végétale** et de graisse ou gras animal.

La composition en acides gras permet de distinguer les lipides simples les uns des autres. Leur description est souvent faite en fonction de leur composition en acide gras (tableau 15.2).

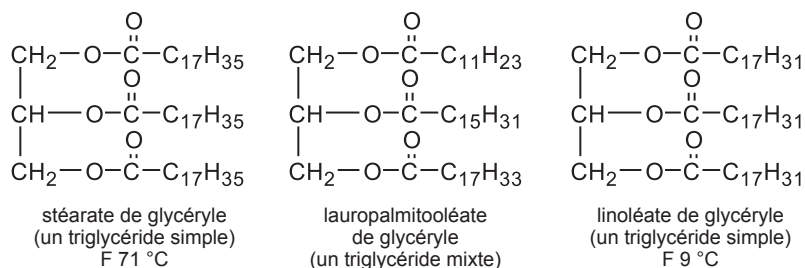
* Siccatives : tableau 15.2 (voir aussi la section 15.2.1 item c).

** Ne pas confondre huiles (**lipides**) tirées des plantes sous forme d'esters et huiles (**hydrocarbures**) tirées de la distillation du pétrole brut. Ces dernières ne contiennent que du carbone et de l'hydrogène et ne portent aucune fonction. Le mot huile désigne une consistance physique plutôt qu'une structure chimique.

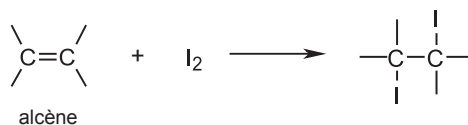
Zghrkgf '7; 48 Composition en acides gras de quelques huiles et graisses.

Source de lipides	Composition moyenne (%)						Indice de saponification	Indice d'iode
	myristique	palmitique	stéarique	oléique	linoléique	linoléanique		
beurre	7-10	24-26	10-13	30-40	4-5		210-230	26-28
huile de palme	1	44	4,5	38	10	0,5	195-205	44-58
lard	1-2	28-30	12-18	40-50	6-7		195-203	46-70
suif	3-6	24-32	20-25	37-43	2-3		190-200	30-48
olive	0-1	9-10	2-3	83-84	3-5		187-196	79-90
maïs	1-2	8-12	2-5	19-49	34-62		187-196	109-133
soya	1-2	6-10	2-5	20-30	50-60	5-11	189-195	127-138
coton	0-2	20-25	1-2	23-35	40-50		190-198	105-114
arachide		8-9	2-3	50-65	13-26		188-195	84-102
safran		6-7	2-3	12-14	75-80	0,15-0,50	188-194	140-156

Les huiles ont un pourcentage élevé d'acides gras à chaîne insaturée, tandis que les graisses ont un pourcentage élevé d'acides gras à chaîne saturée. Aucune formule simple ne peut représenter les huiles et les graisses naturelles puisqu'elles sont formées de mélanges complexes de molécules contenant plusieurs acides gras différents.



Pour évaluer le degré d'insaturation d'un lipide, les chimistes ont développé une méthode d'analyse quantitative basée sur la réaction d'addition d'un halogène, **l'iode**, sur une liaison double.



Toute liaison double carbone-carbone (insaturation) est alors susceptible de fixer une molécule d'halogène, par addition. La quantité d'halogène fixée dépend donc du nombre d'insaturations présentes sur les chaînes d'acides gras constituant le lipide étudié.

On appelle **indice d'iode** le nombre de grammes d'iode moléculaire qui s'additionne à 100 g d'huile ou de graisse.

Cette valeur est influencée par le pourcentage d'acides gras insaturés présents et le degré d'insaturation sur chaque acide gras. En général, un indice d'iode élevé indique un degré d'insaturation élevé. Par exemple, les graisses naturelles, à prédominance d'acides gras saturés, ont un indice d'iode d'environ 10 à 50; les huiles, à prédominance d'acides gras insaturés, ont un indice d'iode allant de 120 à 150.

- **État physique** (à la température ambiante)

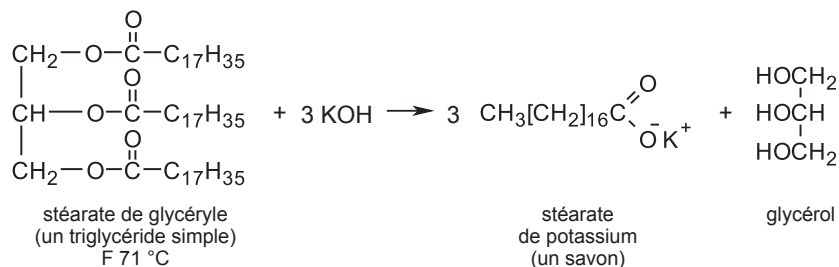
Les huiles et les graisses pures sont incolores, inodores et insipides. La couleur, l'odeur et le goût caractéristiques des huiles et des graisses de consommation courante sont dus à la présence de substances étrangères qui y sont dissoutes et qui proviennent des plantes ou des animaux dont sont tirés les lipides. Leur masse volumique est inférieure à celle de l'eau (~ 0,8 g/mL). Les lipides conduisent mal l'électricité et la chaleur; ils sont donc de bons isolants pour les organismes vivants.

- **Réactivité**

a) **La saponification**

Les lipides peuvent être hydrolysés, en milieu basique, pour produire des sels d'acides gras (savons, en latin, *sapo*) et, dans le cas des lipides simples, du glycérol. Cette réaction est aussi utile pour caractériser les lipides quant à leur masse molaire; on a développé, en ce sens, ce qu'on appelle l'**indice de saponification**.

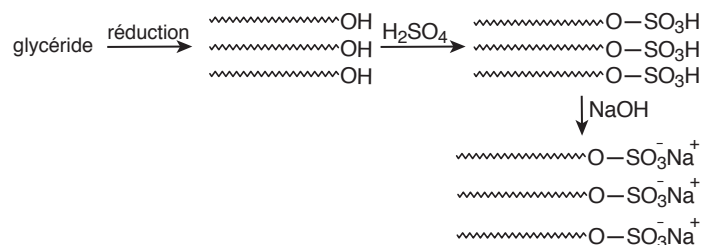
Indice de saponification : nombre de mg d'hydroxyde de potassium requis pour saponifier 1,0 g d'huile ou de graisse. Cet indice donne une indication sur la masse molaire du lipide étudié. Plus ce nombre est faible, plus la masse molaire est élevée.



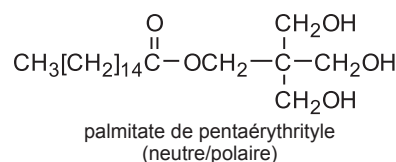
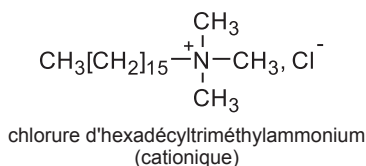
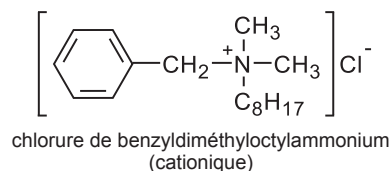
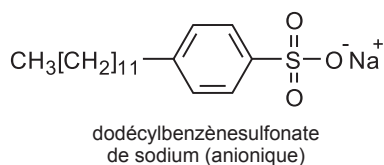
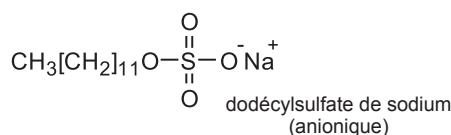
Huile de palme

L'huile de palme est extraite de la pulpe des fruits du palmier à huile. Avec un point de fusion qui se situe entre 35 et 40°C, cette « huile » a plutôt l'apparence d'un solide amorphe et mou. Sa coloration jaune est due à la présence d'une importante quantité de β-carotène.

Cette huile végétale est la plus consommée sur le marché au monde. En effet, 45 millions de tonnes ont été produites en 2009. Les producteurs champions sont en Asie, avec en tête l'Indonésie et la Malaisie qui en ont fourni respectivement 21,14 et 17,57 millions de tonnes en 2009. L'industrie agroalimentaire en utilise 80% et celle des cosmétiques, 19%. Sa forte teneur en acides gras saturés (environ 50%, voir tableau 15.2) fait de cette huile la cible des nutritionnistes, en raison de son effet néfaste pour la santé (troubles cardio-vasculaires). D'autre part, les écologistes lui font la guerre parce que les plantations de palmiers à huile ont diminué de manière inquiétante la diversité des espèces d'oiseaux et de papillons des régions qui les produisent. Par exemple, le nombre d'espèces d'oiseaux recensés n'est plus que de 12 dans une telle plantation alors qu'on en comptait auparavant 69 dans la forêt primaire; dans le cas des espèces de papillons, les nombres sont respectivement de 35 en plantation et de 159 en forêt primaire.

Y₁ t z_n, yk'j Q_t 'j • z_or_nkt z

Voici d'autres exemples de détergents synthétiques anioniques, cationiques et neutres/polaires :



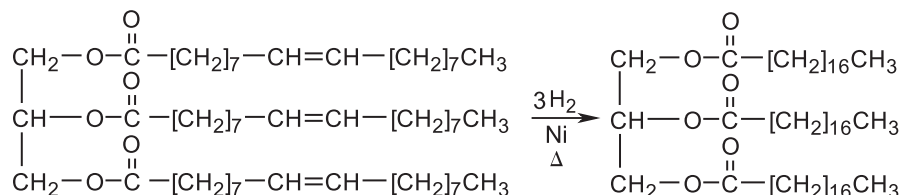
L'apparition des détergents synthétiques a résolu l'un des problèmes liés à l'utilisation des savons dans de l'eau dure, i.e. de l'eau contenant des ions divalents ou trivalents tels les ions calcium, magnésium, fer (III) et fer (II). En effet, les savons précipitent en présence de ces ions, annulant par le fait même leur action émulsifiante, tandis que les détergents synthétiques restent solubles, même en présence de ces ions.

Avec le temps, on s'est rendu compte que les détergents synthétiques, dérivés sulfatés ou phosphatés solubles, persistaient dans les rivières et devenaient une source de pollution organique, grande consommatrice d'oxygène dissous. Cette accumulation de détergents a causé, entre autres, un développement d'algues (eutrophication) sur les plans d'eau récepteurs d'eaux de lavages domestiques mais surtout industriels. Ces détergents généraient également beaucoup de mousse, gênante dans les usines de traitement des eaux usées, et étaient d'une certaine toxicité pour les poissons. Il a donc fallu trouver des moyens pour remédier à ces problèmes. Par exemple, on s'est aperçu que, lorsque les chaînes des parties non polaires étaient linéaires, les détergents étaient biodégradés plus facilement que lorsqu'elles étaient ramifiées ou aromatiques. L'industrie des détergents a donc été forcée par les gouvernements à produire des détergents ayant des parties non polaires linéaires, pour protéger l'environnement. Les nouveaux détergents synthétiques produits sont également moins toxiques pour les poissons.

b) L'hydrogénation

Les huiles, contenant un fort pourcentage d'insaturations, peuvent absorber de l'hydrogène moléculaire et devenir semi-solides ou même solides par saturation de leurs liaisons doubles.

L'hydrogénation totale ou partielle des huiles est facile à réaliser en présence d'un catalyseur comme le nickel.



L'hydrogénation des huiles (aussi appelée durcissement) modifie leur point de fusion à la hausse, pour en faire des solides mous, décrits comme matières grasses hydrogénées dans la liste des ingrédients de plusieurs produits alimentaires commerciaux. Ce procédé est utilisé dans la fabrication de la plupart des margarines, ce qui permet au produit de bien se tartiner à la température du réfrigérateur (~4 °C). Dans le cas du beurre, il ne se tartine pas à cette température, ce dernier étant constitué principalement de lipides saturés, dont le point de fusion est globalement plus élevé. Le degré d'insaturation est vérifié par la détermination de l'indice d'iode, telle que décrite au début de cette section.

Le beurre d'arachide, de texture onctueuse, est obtenu par simple broyage d'arachides; il ne contient donc pas d'huile d'arachide hydrogénée.

c) L'oxydation et le rancissement

Les huiles siccatives forment un film dur et résistant lorsqu'elles sont exposées à l'air en couche mince. On les utilise donc dans les peintures car elles forment une pellicule résistante au contact de l'oxygène de l'air, à la suite de réactions d'oxydation et de polymérisation. Ce sont des triglycérides à fort pourcentage d'acides gras insaturés. C'est à partir des liaisons doubles carbone-carbone que se forment des ponts entre les chaînes d'acides gras, ce qui cause le durcissement. L'huile la plus fréquemment employée en peinture est l'huile de lin, mais on utilise également les huiles de coton, de maïs et de soya.

À l'air libre, les huiles et les graisses peuvent s'hydrolyser ou s'oxyder en présence d'oxygène ou de microorganismes qui possèdent des enzymes (lipases). Le beurre, par exemple, est particulièrement sensible : il peut devenir rance facilement, puisqu'il contient des lipides formés d'acides à courte chaîne tels les acides butanoïque et hexanoïque. L'odeur de ces acides, une fois libérés par l'oxydation ou l'hydrolyse, est plutôt difficile à supporter.

L'industrie alimentaire est particulièrement préoccupée par le problème du rancissement. Elle cherche constamment à développer de nouveaux antioxydants qu'elle ajoute à ses produits ou aux emballages de ces derniers. Ces composés sont ajoutés en quantités infimes (0,01-0,001 %). Ils ont une plus grande affinité pour l'oxygène que les lipides auxquels ils sont ajoutés. Ils réagissent donc plus rapidement avec l'oxygène absorbé que les lipides. Les vitamines E et C sont des antioxydants naturels abondamment utilisés dans l'alimentation et dans certains produits pharmaceutiques. On utilise également, surtout dans les enduits d'emballages, l'hydroxyanisole butylé (BHA) et l'hydroxytoluène butylé (BHT).

15.2.2 Les cérides

Les cires, formant le groupe des cérides, sont constituées d'acides gras liés par une fonction ester à des alcools à longue chaîne hydrocarbonée (généralement des monoalcools). La longue chaîne des alcools et des acides gras impliqués varie de 12 à 34 atomes de carbone. Les cires sont très répandues en nature et se retrouvent autant chez les plantes que chez les animaux. Parce qu'elles sont plus difficiles à hydrolyser que les triglycérides, elles servent comme enduit protecteur à la surface des feuilles et des tiges chez les plantes pour réduire la déshydratation et protéger contre l'attaque d'autres organismes. Par exemple, la cire carnauba, principalement constituée de cérotate de myricyle, $C_{25}H_{51}COOC_{30}H_{61}$, tiré des feuilles de certains palmiers du Brésil, est utilisée comme cire pour les planchers et les automobiles et comme enduit du papier carbone, pour ne mentionner que quelques utilisations.

Chez les animaux, les cires servent d'agent protecteur sur la surface des plumes, de la peau et des poils. Exemples :

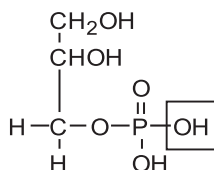
- **cire d'abeille** : $C_{15}H_{31}COOC_{30}H_{61}$, principalement constituée de palmitate de myricyle.
- **cire spermacéti** : $C_{15}H_{31}COOC_{16}H_{33}$, autrefois tirée des baleines, principalement constituée de palmitate de cétyle; utilisée autrefois dans les onguents, les cosmétiques et les chandelles. L'huile de baleine a beaucoup servi pour l'éclairage. Elle fut remplacée graduellement par le pétrole. La chasse aux baleines est maintenant restreinte pour la sauvegarde de ce patrimoine faunique.
- **lanoline** : un mélange d'esters d'acides gras liés aux stéroïdes lanostérol et agnostérol; tirée de la laine animale, elle est utilisée dans les crèmes et les onguents.

Lors du nettoyage des oiseaux pollués par un déversement accidentel de pétrole, on enlève la couche de cire protectrice de leurs plumes pour la remplacer par un substitut dont la constitution est le plus près possible du composé original. On se sert, entre autres, du 2-méthylhexanoate d'octadécyle.

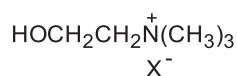
15.3 - Les lipides complexes

Les lipides complexes sont regroupés en deux grandes classes, selon leurs produits d'hydrolyse (tableau 15.3) :

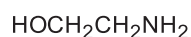
- a) Les **phospholipides** dont l'hydrolyse donne des acides gras, du glycérol, de l'acide phosphorique et un alcool azoté. Ces lipides sont des dérivés d'un ester monophosphaté du glycérol



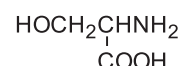
où deux des fonctions alcool sont liées à divers acides gras par des fonctions ester et dont le OH (encadré) est également impliqué dans une fonction ester avec différents composés azotés. Dans les sous-classes lécithines, phosphatidyléthanamines et phosphatidylsérines, les composés azotés sont respectivement la choline, l'éthanolamine et la sérine.



choline



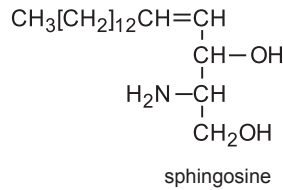
éthanolamine



sérine



b) Les **sphingolipides** dont l'hydrolyse donne des acides gras, de la sphingosine, de l'acide phosphorique (ou du glycérol), et un sucre. La sphingosine, un aminoalcool insaturé à longue chaîne hydrocarbonée, remplace ici le glycérol.



On retrouve les lipides complexes dans tous les organismes vivants. Les phospholipides sont particulièrement abondants dans le foie, le cerveau, la moëlle épinière et on en retrouve dans la membrane externe de toutes les cellules vivantes. Les lécithines se retrouvent en abondance dans le jaune d'oeuf et les fèves soya. Celles qui sont extraites des fèves soya servent d'agents émulsifiants dans les produits laitiers transformés et en confiserie. La sphingomyéline est le principal représentant des sphingolipides. On en retrouve dans les gaines de myéline des neurones (système nerveux).



Zghrkqf '7; 9 Les lipides complexes.

Classe	Sous-classe	Structure générale	Produits de leur hydrolyse et provenance
Phospholipides (phosphoglycérides)	Lécithines	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-\text{R} \\ \\ \text{CH}-\text{O}-\text{C}-\text{R}' \\ \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{O}^-)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{O}^- \end{array} $	Divers acides gras, le glycérol, l'acide phosphorique et la choline : $ \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{X}^- $ Isolées des tissus nerveux et du foie.
	Phosphatidyl-éthanolamines	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-\text{R} \\ \\ \text{CH}-\text{O}-\text{C}-\text{R}' \\ \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{O}^-)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3^+ \\ \\ \text{O}^- \end{array} $	Divers acides gras, le glycérol, l'acide phosphorique et l'éthanolamine : $ \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 $ Isolées des tissus nerveux et du foie.
	Phosphatidylsérines	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-\text{R} \\ \\ \text{CH}-\text{O}-\text{C}-\text{R}' \\ \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{O}^-)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})-\text{NH}_3^+ \\ \\ \text{O}^- \end{array} $	Divers acides gras, le glycérol, l'acide phosphorique et la sérine : $ \text{HOCH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{NH}_2 $ Isolées des tissus nerveux et du foie.
Sphingolipides	Sphingomyélines	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3-[\text{CH}_2]_{12}-\text{CH}=\text{CH} \\ \\ \text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}-\text{CH} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{O}^-)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{O}^- \end{array} $	Sphingosine : $ \begin{array}{c} \text{CH}_3[\text{CH}_2]_{12}\text{CH}=\text{CH} \\ \\ \text{CH}-\text{OH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ Un acide gras, de l'acide phosphorique et la choline. Isolées des tissus nerveux.
	Cérebrosidés	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3-[\text{CH}_2]_{12}-\text{CH}=\text{CH} \\ \\ \text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}-\text{CH} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5 \end{array} $	Sphingosine, acide gras, galactose. Isolées du cerveau.

15.4 - Les lipides et l'alimentation

Les lipides ne sont pas d'une nécessité absolue du point de vue diététique. Un organisme peut survivre avec une diète sans lipide si on lui fournit des glucides et des protéines comme seules sources d'énergie métabolique. Certains lipides, cependant, sont nécessaires pour une croissance et un développement normaux. Ceux-ci contiennent des acides gras que l'organisme ne peut pas synthétiser, comme les acides gras oméga-3 (ou $\omega 3$), par exemple. On retrouve, parmi ces acides gras essentiels, les acides linoléique, linoléique et arachidonique, contenant tous plus d'une liaison double carbone-carbone. Ces acides gras sont les précurseurs dans la biosynthèse des prostaglandines, famille de substances agissant comme des hormones puissantes dans le contrôle de plusieurs fonctions physiologiques. Les acides gras essentiels sont nécessaires pour maintenir la structure des membranes cellulaires, pour assurer le transport efficace des graisses et pour le métabolisme du cholestérol.



Le cholestérol estérifié et les autres lipides peuvent se déposer sur les parois des artères : c'est ce qu'on appelle l'athérosclérose. On a démontré une corrélation entre l'élévation de la quantité de lipides et de cholestérol dans le sang et l'incidence des maladies du cœur et de l'athérosclérose. Le cholestérol est le principal composé lié à ces états pathologiques, de sorte qu'on peut dire qu'un taux élevé de cholestérol sanguin peut être un facteur contribuant à l'apparition de maladies du cœur. La consommation de matières grasses a des liens directs avec le taux de cholestérol sanguin. D'ailleurs la synthèse du cholestérol et celle des graisses par l'organisme ne procèdent-elles pas par l'entremise de l'acétyl-CoA? De nombreuses études ont montré qu'une alimentation riche en matières grasses et en sucres peut entraîner une augmentation sensible du taux de cholestérol sanguin.

Du point de vue de l'alimentation, les matières grasses représentent de 25 à 30 % de la nourriture habituelle. Il est donc instructif de relever ce qui est indiqué sur l'étiquette de certains produits. En effet, il y est souvent question d'acides gras polyinsaturés, monoinsaturés, saturés et même d'acides gras trans, tous issus des matières grasses rencontrées dans les aliments courants.



Voici quelques renseignements utiles pour mieux comprendre le texte de l'étiquette d'un produit alimentaire :

- **Acides polyinsaturés** : ce sont des acides gras porteurs de deux, trois ou quatre liaisons doubles $C=C$ (insaturations; toutes de configuration *cis*) dont les principaux (acide linoléique, 18 :2* ; l'acide linoléique, 18 :3 ; l'acide arachidonique, 20 :4;) sont essentiels pour l'alimentation humaine et pour celle de plusieurs espèces animales. Il en faut cependant très peu dans l'alimentation pour combler les besoins de l'organisme. Seuls certaines bactéries et certains végétaux sont capables de les synthétiser.

Ces acides gras sont présents dans diverses huiles végétales (tableau 15.2). Ces acides jouent un rôle au niveau des membranes cellulaires et des organes de reproduction. Ils sont également reliés au métabolisme du cholestérol.

- **Acides monoinsaturés** : les deux principaux acides gras naturels de ce type sont l'acide palmitoléique (16 :1) et l'acide oléique (18 :1), tous deux de configuration *cis* au niveau de la liaison double. Ils sont non essentiels dans l'alimentation humaine.
- **Acides saturés** : ces acides gras ne contiennent aucune liaison double. L'acide palmitique (16C) et l'acide stéarique (18C) sont les plus abondants chez les mammifères et dans l'alimentation. Ils sont communs à toutes les graisses animales et végétales. Le taux de cholestérol sanguin peut être réduit en consommant des aliments contenant moins de graisses saturées et moins de cholestérol.

* (18:2) : acide gras contenant 18 atomes de carbone et 2 liaisons doubles $C=C$. Les liaisons doubles sont habituellement localisées autour des carbones 9, 10 et 11, et ce, pour tous les acides gras insaturés.

- **Acides gras *trans*** : issus de l'hydrogénation partielle des huiles végétales (ex. : la margarine), ces acides insaturés constituent, à toutes fins pratiques, des additifs. On ne connaît pas complètement leurs effets réels à long terme sur la santé. Le seul fait que la configuration de la liaison double soit *trans*, au lieu de *cis*, amène ces acides à être métabolisés comme des acides gras saturés. Il est recommandé de limiter la consommation de ces acides.

Liste d'ingrédients typique d'un aliment hydrogéné

Huile de canola	45%
Huile de tournesol	25%
Huiles de palme et de palmiste modifiées	10%
Pas plus de 10% d'eau	
Sel 1,8%, poudre de lactosérum	1,4%
Lécithine végétale	0,2%
Monoglycérides végétaux	0,1%
Sorbate de potassium	
Colorant végétal	
Arôme artificiel	
Acide citrique	
Vitamine A	
Vitamine D	

Information nutritionnelle :

Matières grasses	8,0 g
polyinsaturés	3,2 g
monoinsaturés	3,2 g
saturés	1,0 g

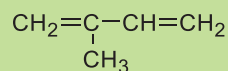
La somme des acides gras polyinsaturés, monoinsaturés et saturés n'équivaut pas toujours au total des matières grasses indiqué sur l'étiquette. C'est le cas des aliments contenant des matières grasses hydrogénées. À la suite de l'hydrogénation, les huiles végétales polyinsaturées deviennent partiellement saturées; des acides gras *trans* peuvent aussi se former. Il est possible de calculer la teneur approximative d'un aliment en acides gras *trans*, en soustrayant du total des matières grasses indiqué sur l'étiquette, la somme des teneurs indiquées pour les acides gras polyinsaturés, monoinsaturés et saturés. Dans l'exemple ci-dessus (encadré), l'aliment contiendrait 0,6 g d'acides gras *trans*.

Les glucides et les lipides constituent les deux principales sources d'énergie de l'organisme animal. L'énergie emmagasinée dans les sucres est utilisable à court terme, tandis que celle des lipides constitue une réserve à long terme. L'énergie stockée dans les lipides est beaucoup plus importante que celle stockée dans les sucres sous forme de glycogène. En particulier, les triglycérides constituent la plus grande source d'énergie. En effet, l'oxydation de 1 gramme d'un lipide typique libère environ 38 kJ; l'oxydation d'une même masse de glucides ne libère que 17 kJ. Cette différence est expliquée par le fait qu'une molécule de lipide, à masse moléculaire égale, contient une plus grande proportion de carbone et d'hydrogène qu'une molécule de glucide. Par conséquent, les lipides, ayant une plus grande capacité à se combiner à l'oxygène, possèdent un contenu énergétique plus élevé que les sucres. En effet, la majeure partie d'une molécule de lipide est de même nature qu'un hydrocarbure tiré du pétrole (essence automobile, par exemple). En ce sens, les lipides sont semblables à un combustible très réduit (carbone et hydrogène) pouvant être oxydé pour libérer son énergie. Les sucres, ressemblant davantage à des alcools (déjà plus oxydés), ne sont donc pas aussi efficaces comme source d'énergie. Fait intéressant à signaler, les ours polaires, en raison de leurs besoins énergétiques importants, mangent surtout la graisse des phoques qu'ils chassent, laissant de côté, la plupart du temps, la viande.

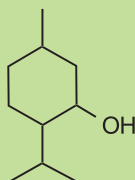


Les terpènes

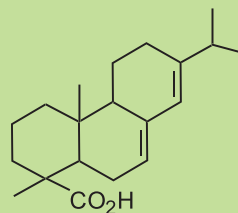
Bien que la structure des terpènes n'ait aucun lien avec celle des lipides (esters), il est quand même intéressant de les mentionner ici à cause de leur provenance commune. Les terpènes sont des substances naturelles généralement isolées à partir des huiles essentielles* des plantes et des fleurs. Leur structure correspond à diverses combinaisons d'unités d'isoprène (2-méthylbuta-1,3-diène). Ils possèdent donc au moins 10 carbones et croissent par multiples de 5 (voir fin de la section 5.6).



isoprène
2-méthylbuta-1,3-diène
5 carbones
(l'unité de base)



menthol
10 carbones
(un terpène)
Principal constituant
de l'huile de menthe poivrée.



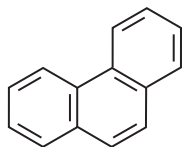
acide abiétique
20 carbones
(un diterpène)
Son sel de sodium ou de
potassium est parfois employé
dans les savons bon marché.

15.5 - Les stéroïdes

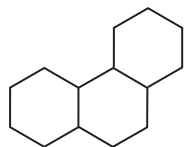
Les stéroïdes, dont le cholestérol et la cortisone font partie, se retrouvent dans les tissus animaux et végétaux, dans les levures, les moisissures mais non dans les bactéries. Ils peuvent être libres ou combinés à des acides gras ou à des sucres. Les stéroïdes forment l'une des classes de composés organiques naturels les plus polyvalentes.

Certains agissent en très faibles quantités et de petites modifications sur leur squelette carboné peuvent avoir beaucoup d'effet sur le contrôle des phénomènes biologiques.

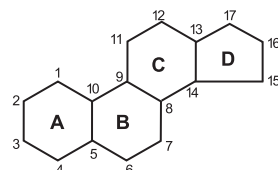
Ce qui caractérise le plus ces composés est leur squelette carboné commun : noyau phénanthrène saturé, fusionné à un cyclopentane. Ce squelette de base est appelé perhydrocyclopentanophénanthrène. Les cycles sont désignés par des lettres et les carbones numérotés de façon particulière.



phénanthrène



perhydrophénanthrène



perhydrocyclopentanophénanthrène

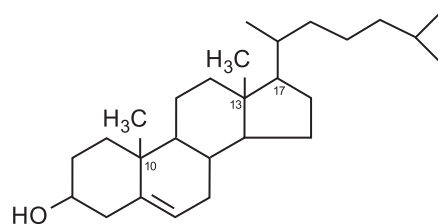
En général, les stéroïdes portent un groupe méthyle sur les carbones 10 et 13 et une chaîne carbonée sur le carbone 17. Puisque ce squelette carboné constitue un système cyclique rigide, tout substituant doit se retrouver, soit sur la face supérieure, soit sur la face inférieure de la molécule, d'où la possibilité d'isomérisation géométrique. De plus, plusieurs des carbones du squelette sont asymétriques, ce qui explique l'existence de nombreux isomères optiques. À cause de leur masse molaire élevée, les stéroïdes sont généralement solubles dans les mêmes solvants que les graisses (solvants non ou peu polaires). Ils se distinguent cependant des lipides du fait qu'ils ne peuvent pas être saponifiés.

* Huiles essentielles : huiles de structure très différente de celle des huiles végétales et animales. Le terme « essentielles » est ici relié à essence (dans le sens d'extrait) et n'a pas le même sens que dans « acides gras essentiels ».

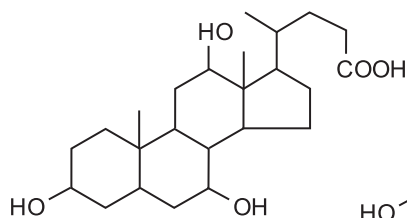
On retrouve ce type de molécules dans des usages actuels : les anovulants largement utilisés par les femmes et les stéroïdes anabolisants employés parfois dans les compétitions sportives.



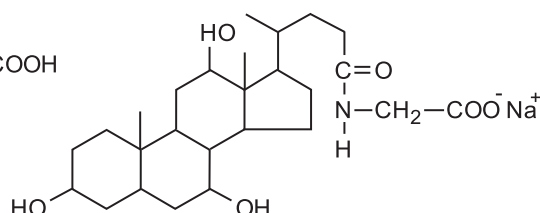
Des exemples de stéroïdes : le cholestérol, les acides biliaires, les hormones adrénocorticoïdes et les hormones sexuelles.



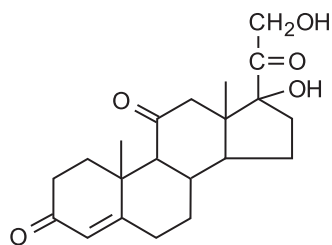
cholestérol
(du grec *chole*, bile; *stereos*, solide; *ol*, pour la fonction alcool)



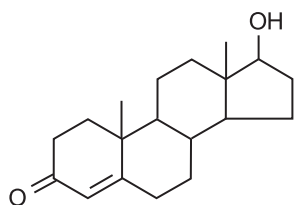
acide cholique



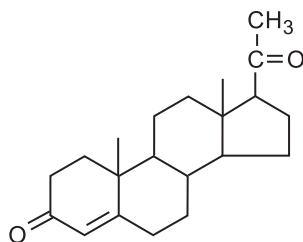
glycocholate de sodium
(sel biliaire)



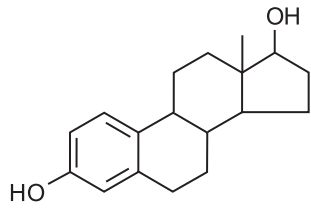
cortisone



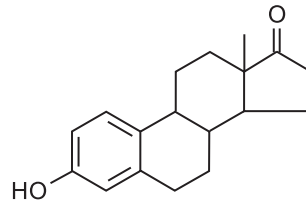
testostérone



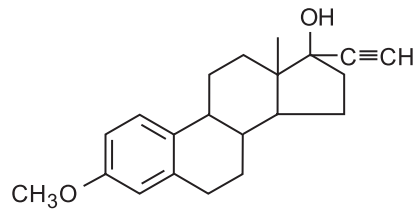
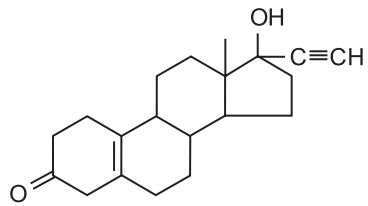
progestérone



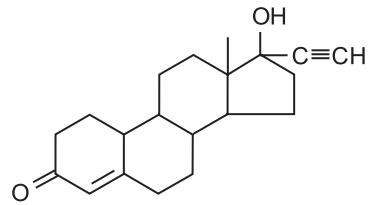
estradiol



estrone

mestranol
(analogue synthétique des estrogènes)

noréthynodrel



noréthindrone

 (analogues synthétiques de la progestérone)

EXERCICES 15

1. Donner le nom et la formule des deux acides gras saturés les plus abondants.
2. a) À quoi sert la détermination de l'indice d'iode?
b) Illustrer cette réaction par une équation chimique.
3. Si l'acide linoléique est le constituant majeur d'un certain lipide,
a) ce lipide sera-t-il solide ou huileux?
b) commenter la valeur de son indice d'iode.
4. Écrire la structure de l'oléate de glycéryle.
5. Pourquoi l'indice de saponification du beurre est-il supérieur à celui de l'huile d'olive?
6. Quelle différence fondamentale y a-t-il entre un savon et un détergent?
7. L'acétate de sodium serait-il un bon savon? Justifier.
8. a) Donner la structure du palmitate de glycéryle.
b) Écrire (formules chimiques) les étapes de la transformation de cet ester en savon.
c) Écrire (formules chimiques) les étapes de la transformation de cet ester en détergent de type sulfate.
9. a) À quelle famille de lipides appartient la cire d'abeille?
b) Cet ester pourrait-il être transformé en savon? Justifier. Si oui, ce savon serait-il aussi efficace que le palmitate de sodium?
10. Compléter :
a) Chez les phospholipides, la troisième fonction alcool du glycérol est estérifiée par : _____ .
b) La molécule de base des sphingolipides est : _____ .
11. a) Quelle est la structure de base d'un terpène?
b) Quelle est la structure de base d'un stéroïde?
12. Nommer deux stéroïdes.
13. Répondre par vrai ou faux.
a) Un lipide ayant un degré d'insaturation élevé est liquide à la température ambiante. Justifier.
b) Les cires sont des lipides complexes.
c) Les triterpènes possèdent 15 atomes de carbone.
14. Décrire le mécanisme d'action d'un savon.

LES HÉTÉROCYCLES

SOMMAIRE

- A.1 Présentation et nomenclature
- A.2 Cycles à 5 atomes : le pyrrole, le furane et le thiophène
- A.3 Cycle à 6 atomes, la pyridine
- A.4 Hétérocycles importants

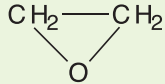

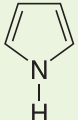


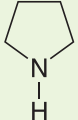
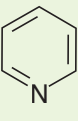
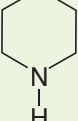
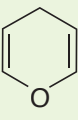
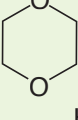
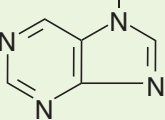
A.1 - Présentation et nomenclature

La structure d'un hétérocycle comprend un cycle formé de carbones et d'un ou de plusieurs autres atomes comme l'azote, l'oxygène ou le soufre. Ce cycle peut être de dimensions diverses, mais le plus courant est formé de 5 à 6 atomes. Les hétérocycles sont généralement classés selon la grandeur de leur cycle, mais leurs propriétés et leur réactivité demeurent essentiellement reliées à la fonction qu'ils portent : éther, amine ou thioéther. Leur état physique dépend d'ailleurs beaucoup plus de la fonction présente dans le cycle que de sa dimension. Le tableau A.1 présente quelques exemples d'hétérocycles simples. Il en existe beaucoup d'autres plus complexes, polycycliques et même contenant plusieurs hétéroatomes (section A.4).

La **nomenclature** des substances cycliques est déjà complexe; celle des hétérocycles l'étant davantage, seule la nomenclature de base est abordée dans ce texte.

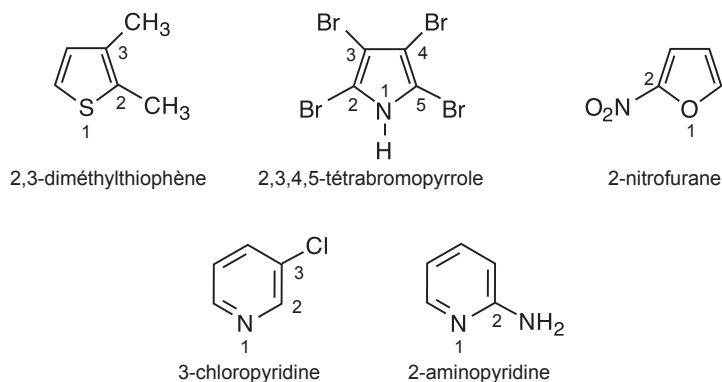
- a) Les noms courants utilisés dans le tableau A.1 servent de noms de base pour plusieurs composés hétérocycliques.
- b) Si les composés sont substitués, la numérotation se fait en attribuant d'abord l'indice numéro 1 à l'hétéroatome. Ensuite, les autres règles habituelles de terminaison et de priorité s'appliquent.

Tableau A.1 État physique de quelques composés hétérocycliques

Nom	Formule	Classe fonctionnelle	F (°C)	Éb (°C)	Solubilité dans l'eau
oxyde d'éthylène ou oxirane		éther	-111	10,7	s*
furane		éther insaturé	-85,6	31,4	i
pyrrole		amine secondaire insaturé	—	130	ls
thiophène		thioéther insaturé	-38	84	i
tétrahydrofurane		éther saturé	-108	67	s
pyrrolidine		amine secondaire saturée	—	88-9	s
pyridine		amine tertiaire aromatique	-42	115,5	s
pipéridine		amine secondaire saturée	-7	106	s
pyrane		éther insaturé	—	80	i
dioxane		éther saturé	11,8	101,1	s
purine		polyamine insaturée	216	—	s

* s = soluble (au moins 0,10 mol/L), ls = légèrement soluble, i = insoluble.

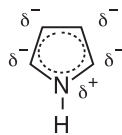
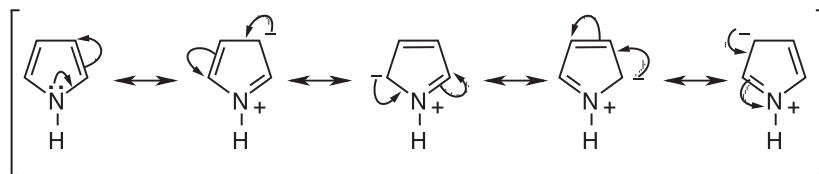
Voici quelques exemples pour illustrer la nomenclature des hétérocycles :



A.2 - Cycles à 5 atomes : le pyrrole, le furane et le thiophène

Hétérocycles à 5 atomes, ces composés possèdent une caractéristique commune : il y a présence de liaisons doubles appartenant à un système conjugué. Ces composés sont **aromatiques** puisqu'ils sont cycliques, possèdent un système conjugué et $(4n + 2)$ électrons π (incluant un doublet libre de l'hétéroatome). Cette particularité de structure permet à ces trois composés de participer à des réactions de **substitution électrophile** plus efficacement que le benzène. Pour expliquer cette plus grande facilité de réaction, on doit faire appel au phénomène de résonance.

Formes limites de résonance du pyrrole

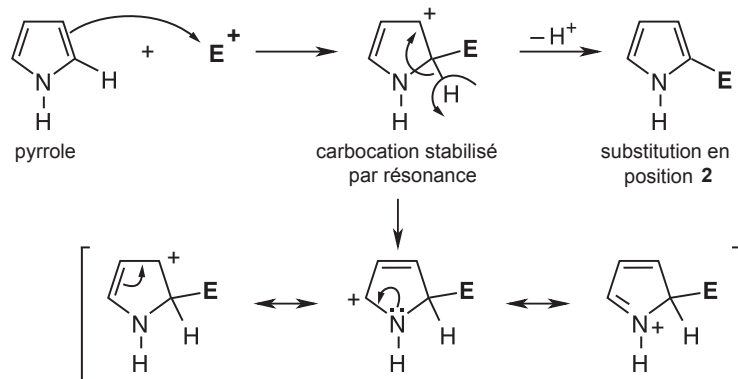


hybride de résonance

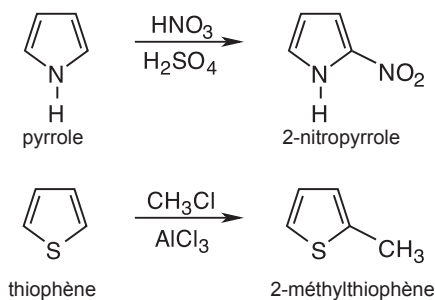
L'hybride de résonance montre clairement que les carbones du cycle sont **activés** (présence de δ^-) face à l'attaque éventuelle d'un électrophile. La substitution électrophile est donc plus efficace sur ces cycles que sur le benzène.

Peut-on supposer qu'un électrophile puisse se fixer indifféremment sur l'un ou l'autre des quatre carbones du cycle? C'est théoriquement possible, mais la substitution en position **2** est privilégiée à cause de la stabilité supérieure du carbocation formé. Voici le mécanisme de sa formation :

Substitution électrophile sur le pyrrole

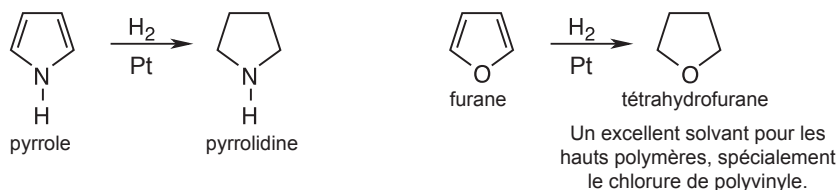


Deux exemples en substitution électrophile :



Les électrophiles utilisés pour ce genre de réaction sont les mêmes que pour la substitution électrophile sur le benzène (section 6.2.1). Toutefois, ces réactifs sont souvent remplacés par d'autres, moins actifs, à cause de la facilité de réaction sur ces hétérocycles. Le détail de la réactivité pour le pyrrole s'applique intégralement au furane et au thiophène.

En plus de subir facilement la substitution électrophile, le furane, le pyrrole et le thiophène (trois hétérocycles insaturés), peuvent être **réduits** efficacement, par hydrogénation catalytique, en hétérocycles saturés.



Le **pyrrole** mérite une attention spéciale à cause de la présence de l'azote, base très faible. Il y a aussi la présence d'un hydrogène sur l'azote qui peut lui procurer un certain caractère acide. Qu'en est-il alors de cette basicité et de cette acidité du pyrrole?

• Basicité

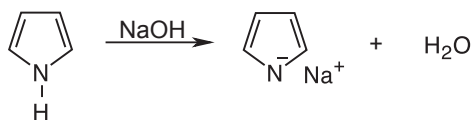
Même si le pyrrole est une amine secondaire, au même titre que la pyrrolidine, son caractère basique est **négligeable** :

pyrrole : $K_b = 4 \times 10^{-19}$, pyrrolidine : $K_b = 1,3 \times 10^{-3}$.

La faible basicité du pyrrole s'explique par le fait que le doublet libre sur l'azote participe à la résonance dans le cycle; il n'est pas disponible pour réagir à l'extérieur du cycle.

• Acidité

Comparativement au phénol, le pyrrole possède, lui aussi, un hydrogène sur un élément très électronégatif. Cet hydrogène acquiert un caractère positif qui permet à une base forte, comme l'hydroxyde de sodium, de le décrocher. Donc, le pyrrole est légèrement acide, la valeur de son K_a étant égale à environ 1×10^{-15} .

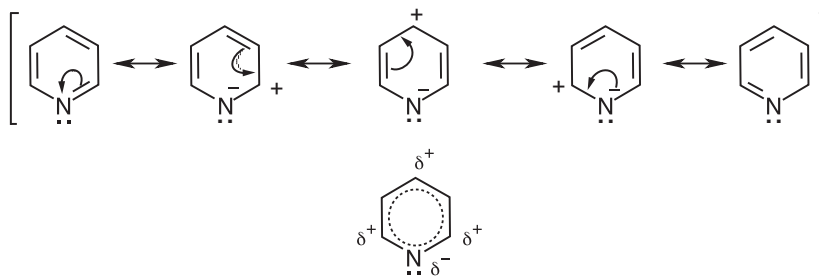


A.3 - Cycle à 6 atomes, la pyridine

La pyridine est un liquide incolore soluble dans l'eau, facilement reconnaissable à son odeur désagréable. Utilisée couramment en industrie comme intermédiaire dans plusieurs synthèses, la pyridine sert aussi de solvant pour certains sels minéraux anhydres.

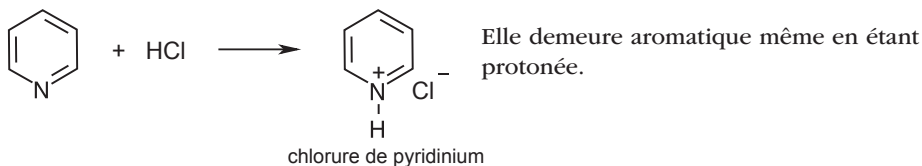
La pyridine, composé aromatique, est aussi une amine et se comporte comme tel puisque le doublet libre de l'azote ne participe pas à la résonance dans le cycle.

Formes limites de résonance de la pyridine



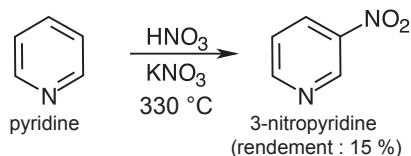
hybride de résonance

La pyridine est une base faible ($K_b = 1,7 \times 10^{-9}$) formant un sel en milieu acide.

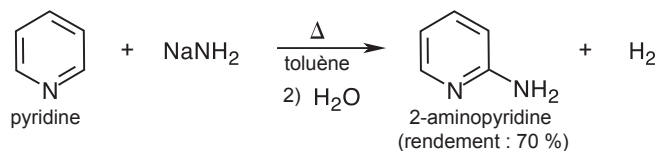


La substitution électrophile sur les carbones du cycle est **défavorisée** contrairement aux hétérocycles à 5 atomes. L'hybride de résonance montre clairement que la densité électronique autour des carbones 2, 4 et 6 est diminuée par la résonance. Cependant, dans des conditions rigoureuses

(haute température et réaction prolongée), il est possible de substituer le cycle avec un électrophile qui se fixe alors surtout **en position 3**.



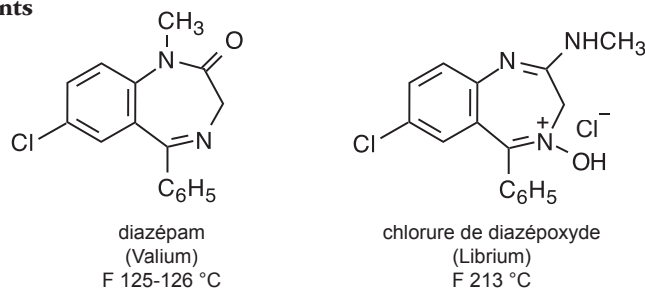
L'appauvrissement en électrons des carbones 2, 4 et 6 permet à la pyridine de subir la substitution **nucléophile**, ce qui ne se fait pas sur le benzène. La réaction n'est pas facile, mais avec des nucléophiles très forts comme l'ion amidure de NaNH_2 ou encore le carbanion d'un organométallique, la substitution nucléophile s'effectue surtout en **position 2**.



A.4 - Hétérocycles importants

Les cycles examinés ci-dessus ne sont que quelques exemples à la base d'une immense famille de composés aux mille et une facettes, tant du point de vue de la réactivité que de l'utilité. Cette dernière section présente quelques membres de cette famille nombreuse.

• Les tranquillisants

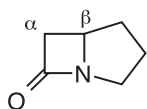


Ces deux médicaments, bien connus dans le domaine psychiatrique, atténuent l'anxiété et la tension nerveuse sans provoquer le sommeil.

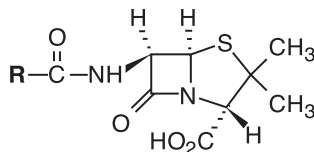
• Les pénicillines



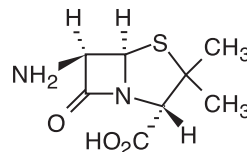
La pénicilline est une substance produite par la moisissure *Penicillium notatum* dont les propriétés antibiotiques furent découvertes par le médecin britannique Sir Alexander Fleming en 1929 (prix Nobel de médecine en 1945). Depuis cette époque, beaucoup de recherches ont conduit à la découverte d'une foule de substances dont la structure de base est un hétérocycle sulfuré et azoté et dont la fonction caractéristique est la β -lactame (amide cyclique).



β -lactame, amide cyclique
présent dans toutes les
pénicillines.

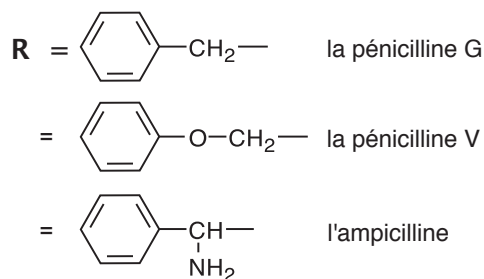


Structure de base des
pénicillines.



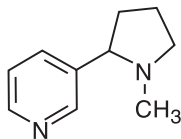
acide 6-aminopénicillanique
(6-APA)

À partir de l'acide 6-aminopénicillanique (6-APA), les chimistes ont réussi à fabriquer une grande variété d'antibiotiques très efficaces. En substituant **R** par divers groupes, on obtient différentes pénicillines :

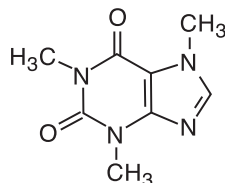


• Les alcaloïdes

Les alcaloïdes sont des composés naturels basiques, souvent des amines cycliques d'origine végétale; en voici quelques exemples :



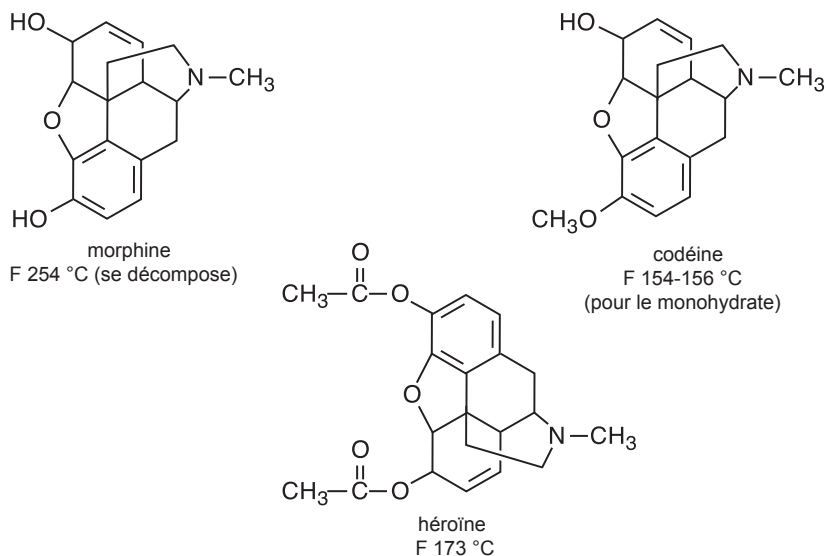
nicotine
Alcaloïde du tabac (2 à 8%).
Éb 247 °C*



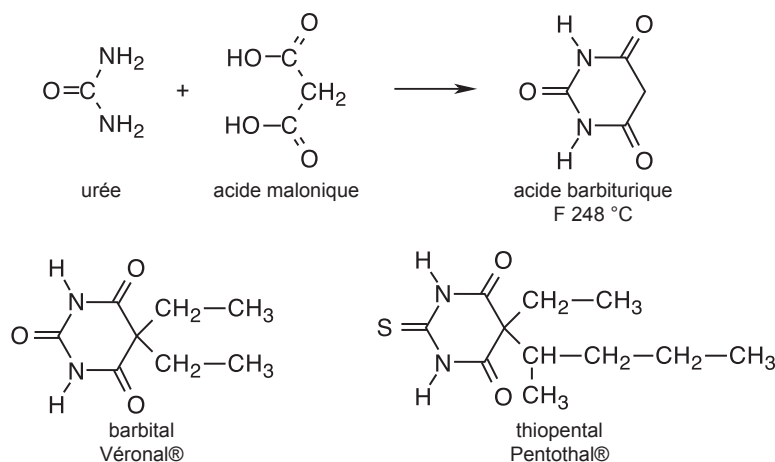
caféine
Alcaloïde du café présent
aussi dans le thé et ajouté
dans certaines boissons gazeuses.
F 238 °C

Les alcaloïdes de l'opium, dont la morphine est le principal représentant, sont de puissants somnifères appelés narcotiques parce qu'ils engendrent la dépendance. La codéine et l'héroïne sont deux autres alcaloïdes de l'opium.

* Température d'ébullition, mesurée sous une pression barométrique de 99,3 kPa.

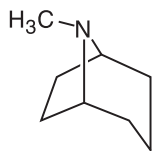


Les **barbituriques** sont aussi des somnifères puissants qui peuvent engendrer l'accoutumance. Leur structure de base est un hétérocycle doublement azoté, l'acide barbiturique. Ce dernier est obtenu par la condensation de l'urée avec l'acide malonique ou son dichlorure pour faciliter la réaction.

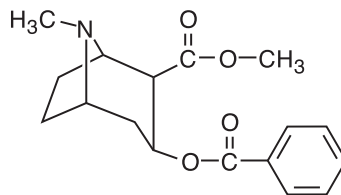


Les **alcaloïdes du tropane**, dont la cocaïne est peut être le plus connu, regroupent une foule de substances aux effets intenses, applicables à diverses fonctions physiologiques. La **cocaïne** fait beaucoup de ravages dans nos sociétés. Du point de vue médical, la cocaïne est un anesthésique, mais difficilement utilisable sans risque de dommages aux vaisseaux sanguins.

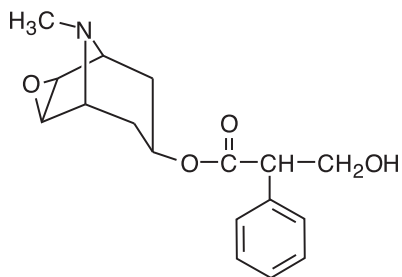
La **scopolamine** est un tranquillisant ayant comme effet secondaire de produire de la somnolence. L'**atropine**, alcaloïde extrait de plantes exotiques comme *Datura stramonium* ou *Atropa belladonna*, apaise de nombreux spasmes et dilate la pupille.



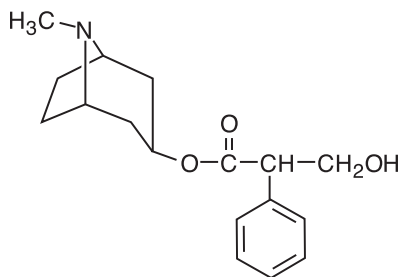
Le tropane, structure de base des alcaloïdes du tropane.
Éb 163-169 °C



cocaïne
F 98 °C



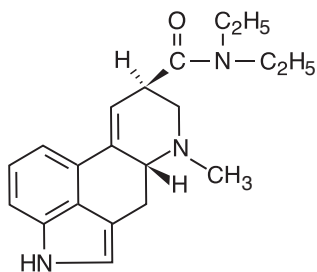
scopolamine
F 59 °C (pour le monohydrate)



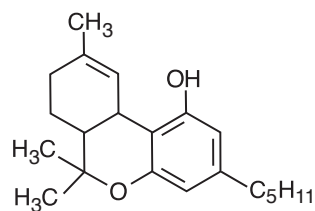
atropine
F 114-116 °C

• Les hallucinogènes

LSD, marijuana, hashish, cannabis et bien d'autres, sont des substances qui affectent le système nerveux central. Du point de vue structure chimique, ils sont bien différents les uns des autres. Le **LSD** est un amide tétracyclique azoté de la famille des alcaloïdes de l'ergot, un champignon parasite des céréales, en particulier du seigle. La marijuana, le hashish et le cannabis peuvent être représentés, quant à eux, par une substance active tricyclique oxygénée, le tétrahydrocannabinol, c'est-à-dire le THC. La marijuana est tirée de la plante *Cannabis sativa*. La concentration de THC dans la marijuana est de 1%. Dans le hashish, cette concentration passe à 5-10% et va même jusqu'à 20% dans certains cas.

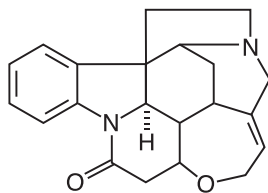


LSD
de l'allemand:
lysergsäure diethylamid
F 80-85 °C



THC
tétrahydrocannabinol
Substance active des
drogues de la famille
de la marijuana

De son côté, la **strychnine** est un poison violent qui provoque la contracture des muscles, puis la paralysie et la mort. Elle est utilisée contre les rongeurs.

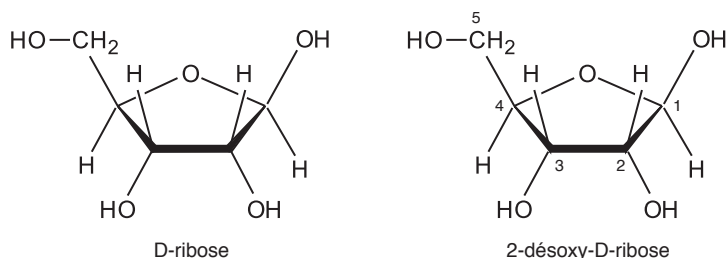


strychnine
F 268-290 °C

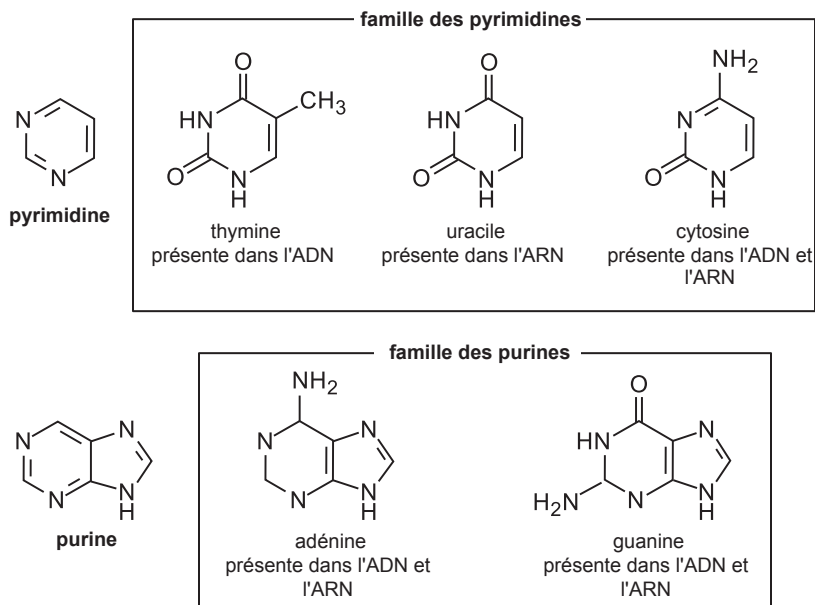
• Les acides nucléiques

Les acides nucléiques sont des macromolécules formées à partir de **bases** de la famille des purines et des pyrimidines, de **glucides** (D-ribose et 2-désoxy-D-ribose) et de l'**acide phosphorique**. Il y a deux grandes familles d'acides nucléiques dont les plus connus sont : l'acide désoxyribonucléique, **ADN**, un constituant de la matière génétique du noyau cellulaire, et l'acide ribonucléique, **ARN**, contenu principalement dans le cytoplasme et le nucléole.

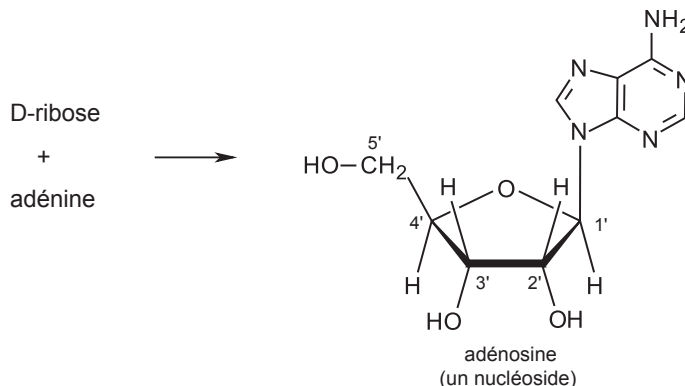
• Glucides :



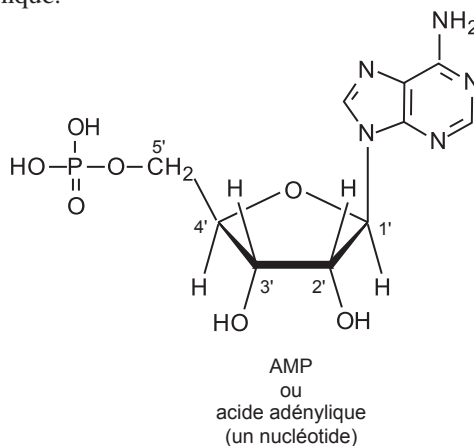
• Bases :



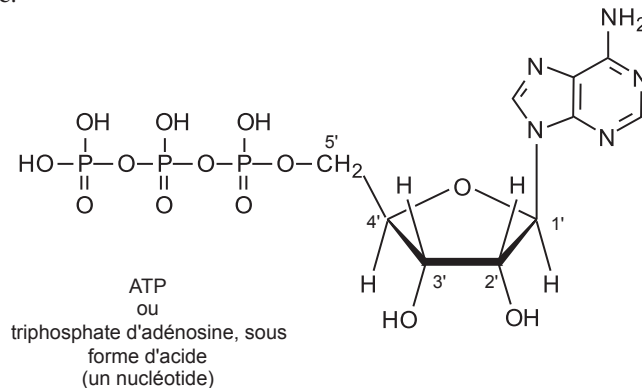
La structure de base des acides nucléiques est toujours constituée d'un **nucléoside** formé d'une base (purine ou pyrimidine) reliée au carbone anomère d'un glucide (ribose ou désoxyribose).



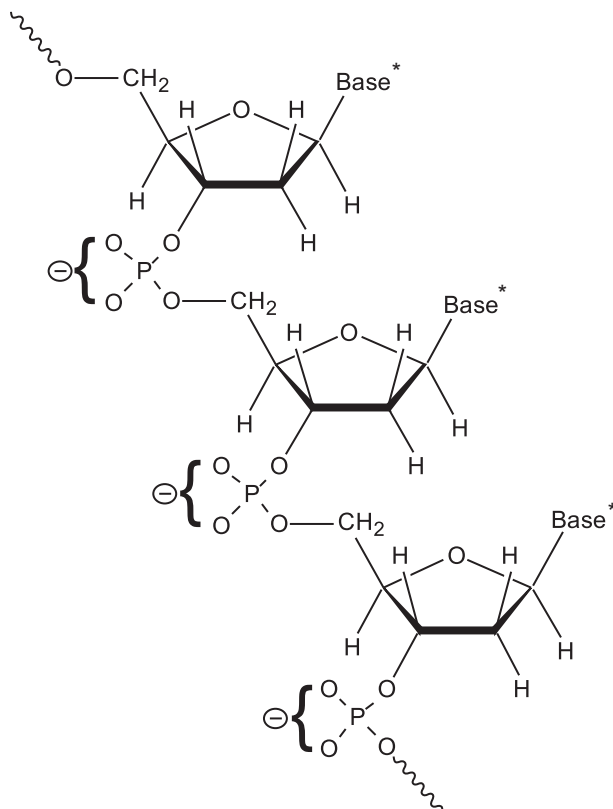
Le **nucléotide** résulte de l'estérification d'un nucléoside, par l'acide phosphorique, de l'un des hydroxyles (très souvent en C5') du glucide. Une nomenclature simplifiée utilisant un ensemble de lettres permet d'identifier les différents nucléotides. Par exemple : **dAMP**; le petit d indique la présence du 2-désoxy-D-ribose, le **A** est la première lettre de la base (adénine), **MP** signifie qu'il s'agit du monophosphate. On peut aussi considérer les nucléotides comme des acides : dAMP signifie alors l'acide désoxyadénylique.



Le diphosphate d'adénosine, **ADP**, et le triphosphate d'adénosine, **ATP**, sont des nucléotides importants : ils jouent un rôle majeur dans la conservation et l'utilisation de l'énergie qu'engendre le catabolisme cellulaire.



Les acides nucléiques sont formés de longues chaînes de nucléotides liés par des phosphates (jusqu'à 10^7 unités nucléotides par ADN). La structure suivante illustre une portion de chaîne d'ADN.



Une portion de la structure de l'ADN

Il existe une très grande variété de composés hétérocycliques. Ces quelques exemples ne représentent qu'une infime portion de cette grande famille. Beaucoup de recherches sont effectuées dans ce domaine. L'avenir des hétérocycles nous réserve certainement de nombreuses surprises, puisque l'on découvre encore de nouveaux alcaloïdes tant chez les plantes que chez les animaux.

* Base = adénine, guanine, cytosine ou thymine.

LES MACROMOLÉCULES

SOMMAIRE

- B.1 Introduction
- B.2 Classification
- B.3 Synthèse des polymères
 - B.3.1 Polymérisation par addition
 - B.3.2 Polymérisation par condensation
- B.4 Structure et propriétés physiques
 - B.4.1 Propriétés physiques macroscopiques
 - B.4.2 Structure cristalline
 - B.4.3 Structure moléculaire fine
- B.5 Quelques polymères naturels

B.1 - Introduction

Les macromolécules sont des molécules géantes comptant des centaines de milliers d'atomes. Les molécules habituelles de la chimie organique contiennent de 50 à 75 atomes au maximum. La **taille** caractérise d'abord les macromolécules. On les appelle aussi polymères*, ce qui évoque l'assemblage de plusieurs petites molécules.

La nature utilise plusieurs types de macromolécules (laine, cellulose, collagène, caoutchouc, etc.). Ce sont les **polymères naturels**. Depuis 1853, l'homme a appris à en fabriquer également (polyéthylène, polystyrène, Teflon, etc.). On les appelle **polymères synthétiques** ou polymères de synthèse. Mais nous n'avons pas fait qu'imiter la nature, nous avons inventé de toutes pièces des molécules qui n'y existent pas. Ces polymères de synthèse, à cause de leurs propriétés particulières et des usages que l'on peut en faire, ont donné lieu au développement d'un vaste domaine spécialisé de la chimie : la chimie des polymères synthétiques. (On utilise souvent, pour désigner les polymères synthétiques, les termes résines, plastiques. Ces mots seront définis plus loin.)

Les macromolécules exercent des fonctions bien précises dans le métabolisme des plantes et des animaux. Ces fonctions sont reliées intimement à leurs propriétés physiques et chimiques, lesquelles dépendent de la structure. À son tour, le type de structure découle de la façon dont les organismes fabriquent ces macromolécules.

Il en est de même pour les polymères synthétiques. L'usage qu'on en fait dans notre mode de vie moderne dépend aussi de leur propriétés physicochimiques, lesquelles sont reliées à leur structure et à leur mode de fabrication.

* Du grec, *poly* = plusieurs et *meros* = parties, donc qui est constitué de plusieurs parties. Ces parties, ou molécules de base, sont appelées **monomères**.

Les usages des polymères synthétiques sont étroitement reliés à leurs propriétés physiques, lesquelles dépendent de leur structure. Cette dernière dépend à son tour de la manière de les fabriquer, c'est-à-dire des réactions chimiques. La façon de les fabriquer ayant une telle importance sur le type de molécules obtenu et sur les propriétés physiques, qu'il devient éminemment justifiable de classer les polymères synthétiques selon les voies chimiques qui leur donnent naissance. Le tableau B.2 illustre le classement privilégié dans ce texte.

Tableau B.2 Classification des polymères synthétiques selon la réaction d'origine.

polymérisation par addition	a) radicalaire b) anionique/cationique c) copolymère
polymérisation par condensation	a) polyesters b) nylons c) type phénol-formaldéhyde

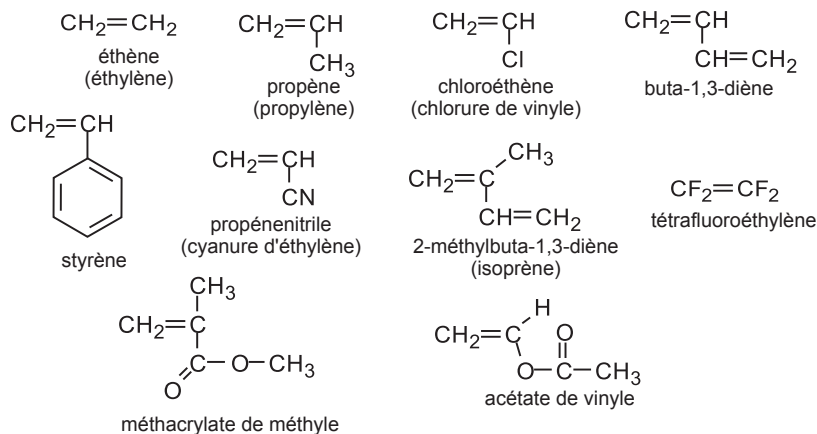
B.3 - Synthèse des polymères

La production de polymères doit être menée avec beaucoup de soin. En effet, la fabrication des multiples produits commerciaux à base de polymères exige que les polymères utilisés soient de qualité très uniforme. Il faut donc que leur production soient rigoureusement contrôlée. Pour cela on doit tenir compte de deux contraintes principales :

- les monomères doivent être très purs, condition essentielle pour obtenir un rendement élevé;
- à cause de leur masse moléculaire élevée, les polymères sont difficiles sinon impossibles à purifier par les méthodes habituelles (cristallisation, distillation, etc.). La moindre réaction secondaire peut stopper la réaction de polymérisation ou en affecter sérieusement le rendement.

B.3.1 Polymérisation par addition

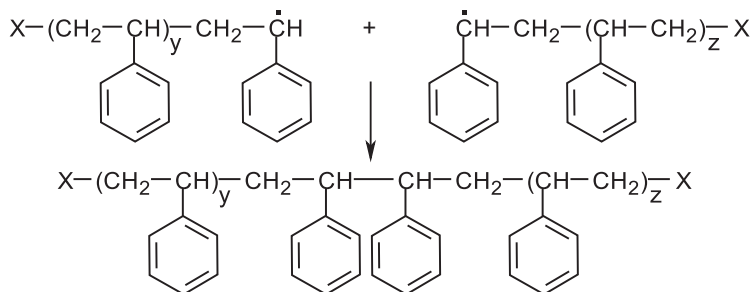
Ce type de réaction consiste en l'addition de monomères simples, le plus souvent dérivés du groupe vinyle, $\text{CH}_2=\text{CH}-$, comme par exemples :



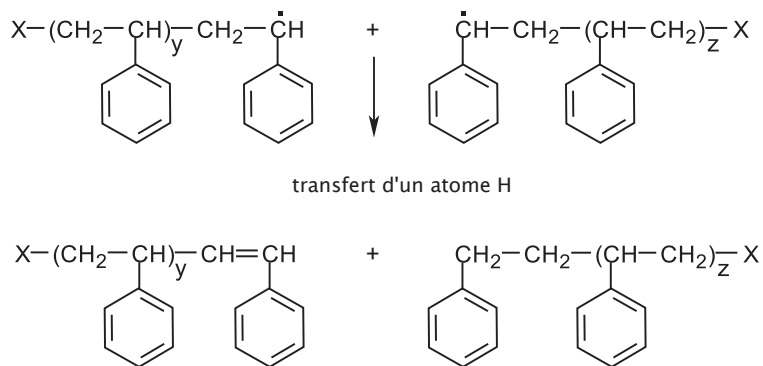
Phase 3 : terminaison

Une façon de terminer la réaction est la formation d'une liaison C—C par la combinaison de deux chaînes radicalaires. Une autre est le transfert d'un atome H.

a) Formation d'une liaison C—C :



b) Transfert d'un atome H :




L'amorce radicalaire s'additionne au monomère et produit une chaîne radicalaire croissante qui se lie successivement aux molécules de monomère, ainsi de suite jusqu'à terminaison.

Tableau B.3 Relation entre les polymères et leurs monomères de départ.

MONOMÈRE	catalyseur : peroxyde ou autre	POLYMÈRE
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ éthène (éthylène)		$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$ polyéthylène
$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}$ propène (propylène)		$-(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}})_n-$ polypropylène
$\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}$ chloroéthène (chlorure de vinyle)		$-(\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}})_n-$ chlorure de polyvinyle (PVC)

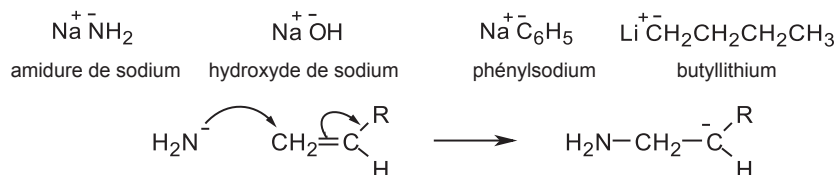
Tableau B.3 Relation entre les polymères et leurs monomères de départ (suite).

MONOMÈRE	catalyseur : peroxyde ou autre → POLYMÈRE
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{buta-1,3-diène} \end{array}$	polybutadiène
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C} \\ \quad \diagup \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \quad \text{CH}_3 \\ \text{2-méthylbuta-1,3-diène} \\ \text{(isoprène)} \end{array}$	polyisoprène
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{styrène} \end{array}$	$\text{---}(\text{CH}_2\text{---}\text{CH})_n\text{---}$  polystyrène
$\begin{array}{c} \text{CF}_2=\text{CF}_2 \\ \text{tétrafluoroéthylène} \end{array}$	$\text{---}(\text{CF}_2\text{---CF}_2)_n\text{---}$ polytétrafluoroéthylène (Téflon)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{O} \quad \text{O---CH}_3 \\ \text{méthacrylate de méthyle} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---}(\text{CH}_2\text{---}\text{CH})_n\text{---} \\ \\ \text{C}=\text{O} \quad \text{O---CH}_3 \\ \text{polyméthacrylate de méthyle} \\ \text{(Plexiglas)} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{O}=\text{C} \quad \text{O---CH}_3 \\ \text{acétate de vinyle} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2\text{---}\text{CH})_n\text{---} \\ \\ \text{O}=\text{C} \quad \text{O---CH}_3 \\ \text{polyacétate de vinyle} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CN} \\ \text{propénitrile} \\ \text{(acrylonitrile)} \end{array}$	polyacrylonitrile

B.3.1.2 Polymérisation cationique/anionique

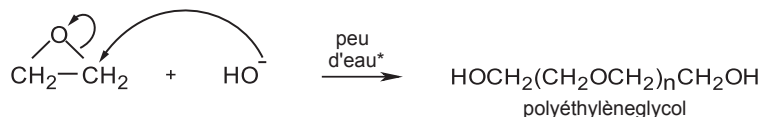
Lorsqu'une amorce basique s'additionne à la liaison double du monomère et que ce dernier porte un substituant qui stabilise l'anion formé, la polymérisation anionique peut s'enclencher.

Les amorceurs utilisés sont généralement des bases fortes :



a) polymérisation anionique

On retrouve ce type de réaction dans la polymérisation, par exemple, de l'acrylonitrile et du méthylméthacrylate (amidure de sodium/ammoniac liquide), du styrène et de l'isoprène (phénylsodium ou butyllithium) et de l'oxyde d'éthylène.



Les polymères obtenus peuvent être de différentes longueurs et peuvent être liquides ou des solides cireux, comme le carbowax. Ils sont tous solubles dans l'eau. Ces polymères sont utilisés pour la conservation des pièces archéologiques : des pièces de bois saturées d'eau sont mises en contact répété avec de l'éthylène glycol; l'eau est graduellement remplacée par le polymère. Ce procédé réduit ou annule les risques que la pièce se brise accidentellement par séchage ou qu'elle soit décomposée par des agents biologiques.

Une technique récente, c'est-à-dire, la plastination, permet même de conserver indéfiniment à l'air libre n'importe quel tissu biologique.

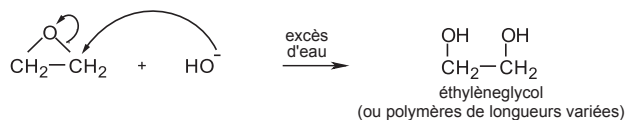
b) polymérisation cationique

Comme son nom l'indique, ce type de polymérisation implique des carbocations comme intermédiaires de réaction. Peu utilisé pour la préparation de polymères utiles, ce procédé est surtout pratique pour la préparation de dimères et de trimères à partir d'alcènes.

B.3.1.3 Copolymérisation

Ce type de polymérisation a lieu lorsque l'on met en présence plusieurs monomères différents. Ces derniers se compétitionnent alors pour prolonger la chaîne croissante. On peut s'attendre à ce que les propriétés physiques des macromolécules obtenues soient très différentes de celles d'un homopolymère (molécule obtenue à partir d'un seul type de monomère). C'est de cette manière que sont fabriqués les copolymères butadiène/styrène, éthène/propène, chlorure de vinyle/acétate de vinyle et les caoutchoucs Viton qui sont tous très utilisés commercialement.

* Selon la quantité d'eau, la réaction peut se terminer par la formation d'éthylène glycol ou de polymères de longueurs variées.

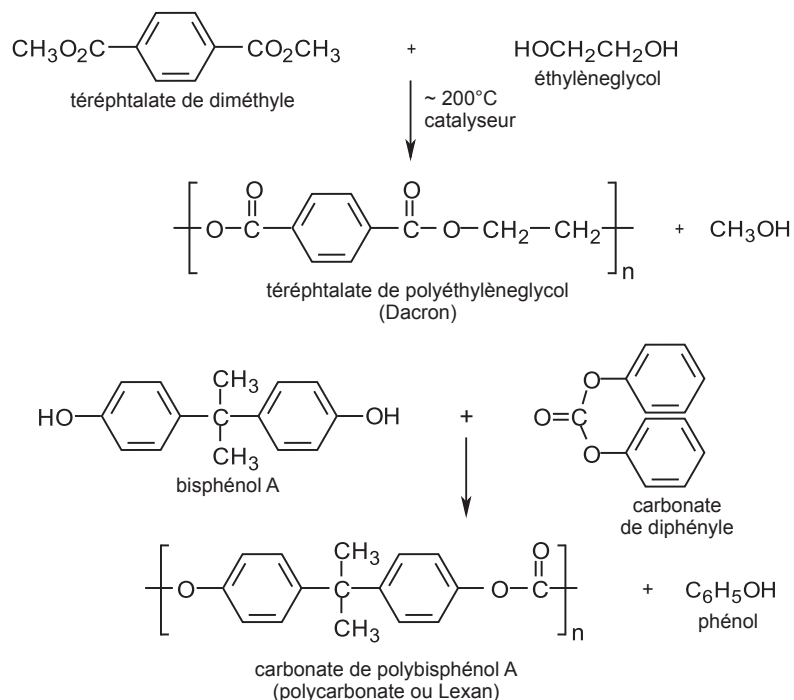


B.3.2 Polymérisation par condensation

Une réaction de condensation est celle où deux molécules réagissent et libèrent une petite molécule (très souvent de l'eau). Comme les polymères désirés doivent obligatoirement être obtenus avec un rendement élevé (à cause des difficultés de purification), les réactions utiles de condensation sont peu nombreuses, car peu de réactions possèdent cette caractéristique. Les polymères les plus importants commercialement issus de cette voie chimique de préparation sont les polyesters, les nylons et les résines.

B.3.2.1 Les polyesters

Le type de réaction le plus utile pour la fabrication de polyesters est la transestérification. C'est ainsi que sont obtenus le Dacron, le Lexan, le Mylar, le Terylene, le Fortrel, tous pouvant être produits sous forme de fils ou de fibres et tissés. Comme il n'y a pas de limite à la condensation, ce type de polymérisation peut servir à fabriquer de très longues molécules.

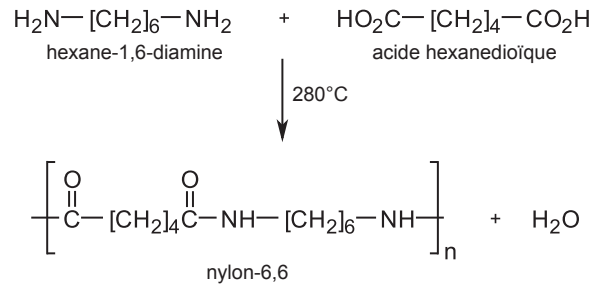


B.3.2.2 Les nylons

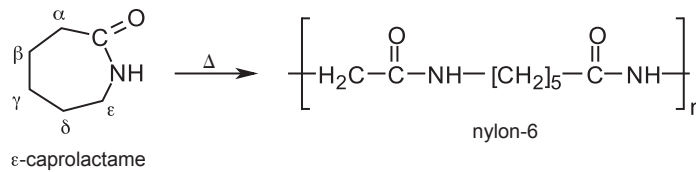
Les nylons sont des polymères exceptionnellement forts et résistants à l'abrasion. Ils peuvent être moulés et ils peuvent être extrudés* à chaud en fils puis tissés pour donner toute la gamme de produits que l'on connaît bien.

Chimiquement, les nylons (ou polyamides) sont fabriqués par condensation, très souvent par copolymérisation, entre des monomères bifonctionnels, les diamines et les diacides. Par exemple, le nylon-6,6 est obtenu en faisant réagir l'hexane-1,6-diamine et l'acide hexanedioïque.

* Extrusion : procédé par lequel des fils sont produits en pressant le polymère chaud et mou dans le fond d'un moule troué.



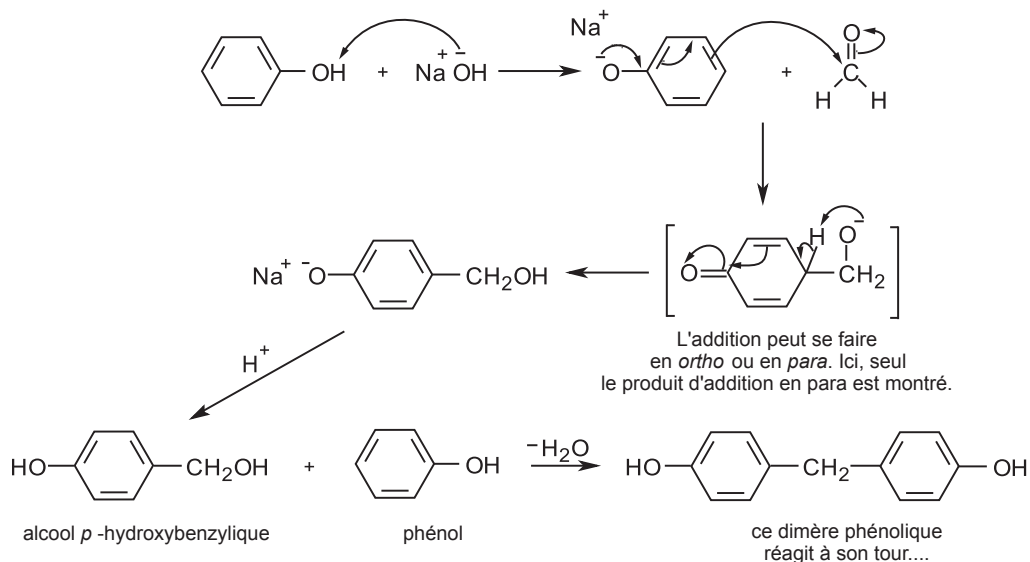
Quant au nylon-6, il est fabriqué par l'homopolymérisation du produit de la décomposition thermique de la ϵ -caprolactame.



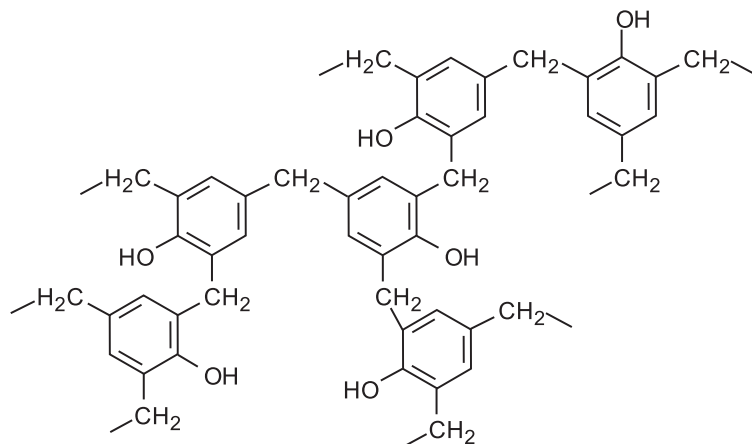
B.3.2.3 Les résines thermodurcissables

Les résines thermodurcissables affichent une résistance exceptionnelle à la chaleur, à l'abrasion et au courant électrique. Voilà pourquoi on les utilise pour les dessus de comptoirs de cuisines, de tables de restaurants, de recouvrement de meubles et d'armoires, mais aussi comme isolants électriques. À propos d'isolant électrique, la **bakélite**, une des plus anciennes résines thermocurcissables (1909), sert encore de nos jours, entre autres, à cette fin. On en trouve beaucoup dans les anciens appareils radiophoniques. Facile à reconnaître, les pièces en bakélite sont soit noires, soit brunes.

La bakélite résulte de la condensation entre le phénol et le formaldéhyde sous catalyse basique.

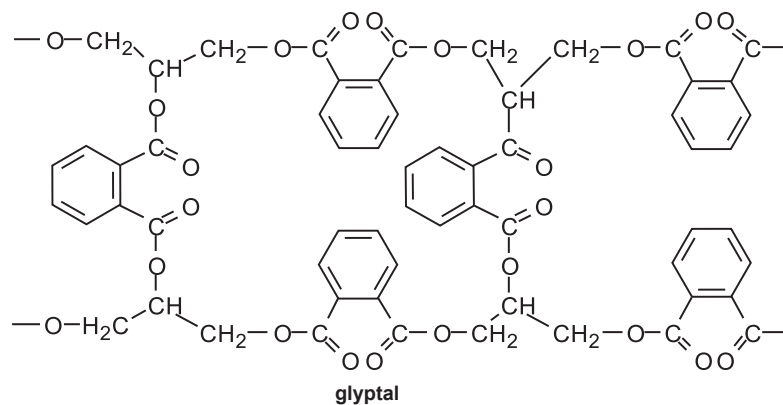


Ces réactions se poursuivent sur toutes les positions *ortho* et *para* disponibles sur le phénol jusqu'à former ce polymère fortement réticulé* qu'est la bakélite, aussi appelée résine phénol-formaldéhyde. La figure suivante représente une faible partie de son immense réseau.



partie de **bakélite**

Une autre résine thermodurcissable, le **glyptal**, présente le même type de structure fortement réticulée. Cette caractéristique en fait un polymère extrêmement résistant à la chaleur. Il est obtenu par la réaction entre le glycérol et l'anhydride phtalique dans la proportion 2 : 3.



glyptal



L'histoire de la MIUF

La MIUF (ou mousse isolante urée-formaldéhyde) a été utilisée pour l'isolation des habitations dans les années 70-80. Le problème est que ce polymère s'est révélé instable à long terme. Il se dégrade et libère des gaz toxiques dans l'air respiré par les résidents.

* Chaînes de polymère reliées entre elles pour former un réseau.

B.4 - Structure et propriétés physiques

B.4.1 Propriétés physiques macroscopiques

Les polymères, tous solides à la température ambiante, se distinguent passablement les uns des autres selon leurs propriétés physiques. On peut les aborder, entre autres, de trois façons différentes.

- a) **Propriétés physiques macroscopiques.** On distingue les élastomères, les thermoplastiques, les thermodurcissables.
- b) **Structure cristalline.** Au niveau microscopique, selon la façon dont les chaînes moléculaires sont disposées les unes par rapport aux autres, il existe des polymères amorphes, des polymères cristallins non orientés, des polymères cristallins orientés et ceux qui se situent entre les amorphes et les cristallins, c'est-à-dire, les élastomères.
- c) **Structure moléculaire.** Chez certains polymères linéaires, la stéréochimie des substituants le long de la chaîne carbonée est déterminante pour leurs propriétés physiques. Sous ce dernier aspect, on a créé trois catégories : atactiques, isotactiques, syndiotactiques.

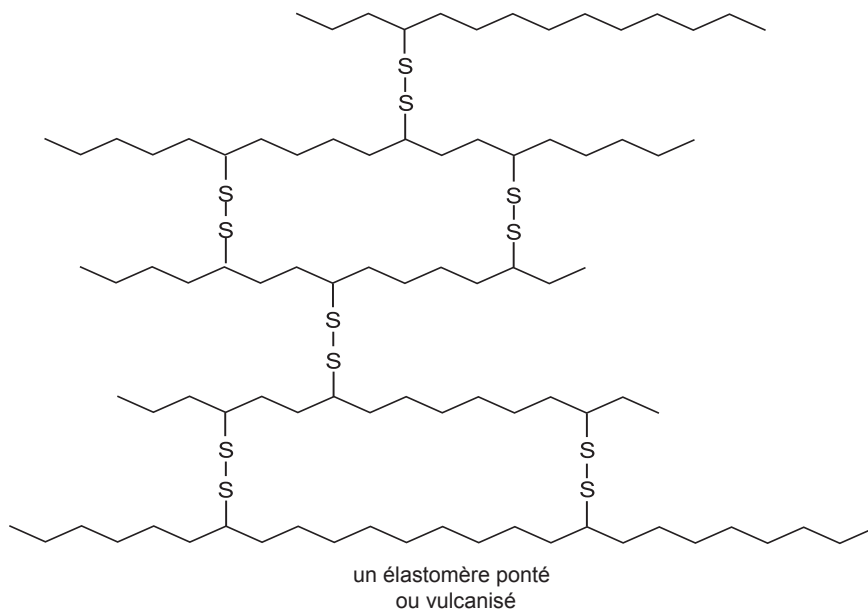
B.4.1.1 Les élastomères

Les élastomères existent sous forme de longues chaînes linéaires avec très peu, sinon pas du tout, de pontages intermoléculaires.



Ce type de polymère est généralement mou au toucher et peut être étiré facilement puisque les chaînes peuvent glisser les unes sur les autres. Selon le degré de pontage entre les chaînes, le polymère peut plus ou moins reprendre sa forme initiale. Un progrès important a été réalisé lorsque Goodyear a découvert en 1939 un procédé pour augmenter l'élasticité du caoutchouc, un élastomère naturel. Appelé vulcanisation, ce procédé consiste à chauffer le polymère naturel ou synthétique avec du soufre élémentaire (1 à 8 % en masse) en présence d'un catalyseur. Des pontages intermoléculaires -S-S- sont alors introduits entre les chaînes moléculaires. Ces pontages limitent le glissement des chaînes les unes sur les autres et constituent une sorte de réseau de référence auquel le polymère étiré retourne lorsqu'il est relâché.





B.4.1.2 Les thermoplastiques

Les thermoplastiques se distinguent des élastomères par le degré un peu plus élevé des forces d'attraction intermoléculaires. Ils ont la propriété de se ramollir sous l'effet de la chaleur et de conserver la forme qu'on leur donne jusqu'au moment où on les chauffe de nouveau et cela peut être fait de façon répétée. Leur constitution chimique n'est pas altérée lors de ces opérations. Ils sont recyclables (plus ou moins facilement)* grâce à cette propriété. On retrouve dans cette catégorie :

- le polyéthylène :
 - haute densité : assez rigide, il peut servir à fabriquer jouets, articles de sport, bouteilles de détergent, appareils ménagers, etc.
 - basse densité : très souple, il peut servir dans la fabrication de films d'emballage, de bouteilles souples, d'isolant électrique pour câbles, etc.
- le polypropylène,
- le polystyrène,
- le polychlorure de vinyle (PVC),
- les nylons.

Parmi ces polymères, le polypropylène et les nylons peuvent être étirés sous formes de fibres pour être ensuite tissés et donner les textiles bien connus.

B.4.1.3 Les thermodurcissables

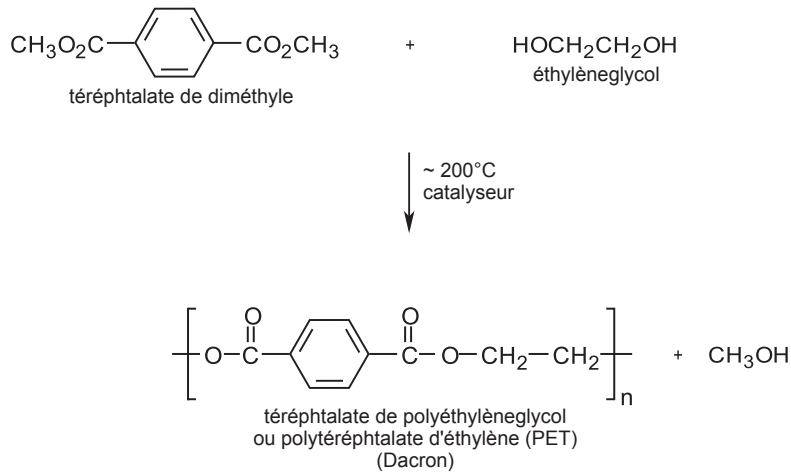
Les polymères de cette catégorie sont obtenus à partir de chaînes moléculaires de faibles masse moléculaire (substance liquide ou semi-liquide à ce stade) qui, lorsque chauffées dans un moule, développent un grand nombre de pontages intermoléculaires, créant ainsi un réseau tridimensionnel de liaisons interreliant les chaînes de polymères (polymère réticulé), et ce, de façon irréversible.

Leur constitution chimique est donc modifiée lors de ces opérations. Cela les rend infusibles (résistance à la chaleur) et insolubles dans la plupart des solvants. Les résines urée-formaldéhyde, mélamine-formaldéhyde, les polyuréthanes, les alkydes, les résines époxy et les résines phénol-formaldéhyde sont de ce type. Ils servent à fabriquer des objets pouvant résister à des températures aussi élevées que 300°C. À cause de ces propriétés particulières, ces polymères ne sont pas recyclables.



* Les plastiques sont codés de 1 à 7, selon leur facilité de recyclage.

Le PET (en anglais : *polyethylene terephthalate*) est un exemple intéressant de polyester aux usages multiples. On le retrouve sous différents noms commerciaux, selon ses propriétés, lesquelles sont déterminées par les conditions de fabrication : Fortrel, Dacron, Terylene, Teron, Mylar, Kodel, Vycron. Le styrène peut être utilisé comme agent de pontage entre les chaînes de polymères obtenues.



B.4.2 Structure cristalline

B.4.2.1 Les polymères amorphes

Les polymères amorphes ne possèdent aucune zone cristalline (appelée cristallite). Les forces intermoléculaires sont faibles et offrent peu de résistance à l'étirement. Les chaînes glissent aisément les unes sur les autres.

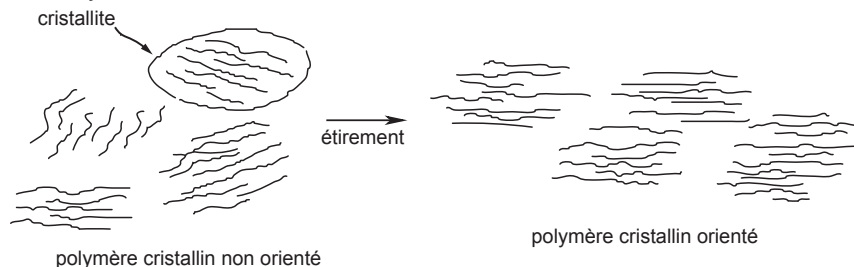
B.4.2.2 Les polymères cristallins non orientés

Ces polymères sont essentiellement de nature cristalline mais les cristallites (zones cristallines) sont orientées au hasard. Leur température de fusion est assez nette et correspond grossièrement à la fusion des cristallites. Une fois fondu, ces polymères se comportent comme les amorphes et ils peuvent alors être moulés. Les points de fusion sont plus ou moins élevés selon la rigidité des chaînes moléculaires.

B.4.2.3 Les polymères cristallins orientés

Ces polymères ont leurs cristallites orientés dans le même sens. Par exemple, le nylon étiré sous forme de fils, puis de fibres acquiert beaucoup de résistance à l'élongation.

Figure B.1 Le nylon étiré sous forme de fils.



B.4.2.4 Les élastomères

Ces polymères se situent entre les polymères amorphes et les cristallins. Leur comportement élastique est dû aux faibles forces intermoléculaires et à leur structure passablement irrégulière semblable aux polymères amorphes. Un bon élastomère doit contenir quelques régions cristallines et des chaînes moléculaires plutôt flexibles.

B.4.3 Structure moléculaire fine

La structure moléculaire fine est la disposition des groupes substituants sur les chaînes de carbone du polymère. Il s'agit en fait de la stéréoisomérisie de ces substituants.

B.4.3.1 Les chaînes atactiques

Un polymère est dit atactique lorsque ses substituants sont distribués au hasard, sans ordre précis, le long de la chaîne moléculaire. Par exemple, dans le polystyrène atactique, les groupes phényles sont distribués de façon aléatoire le long de la chaîne principale (figure B.2).

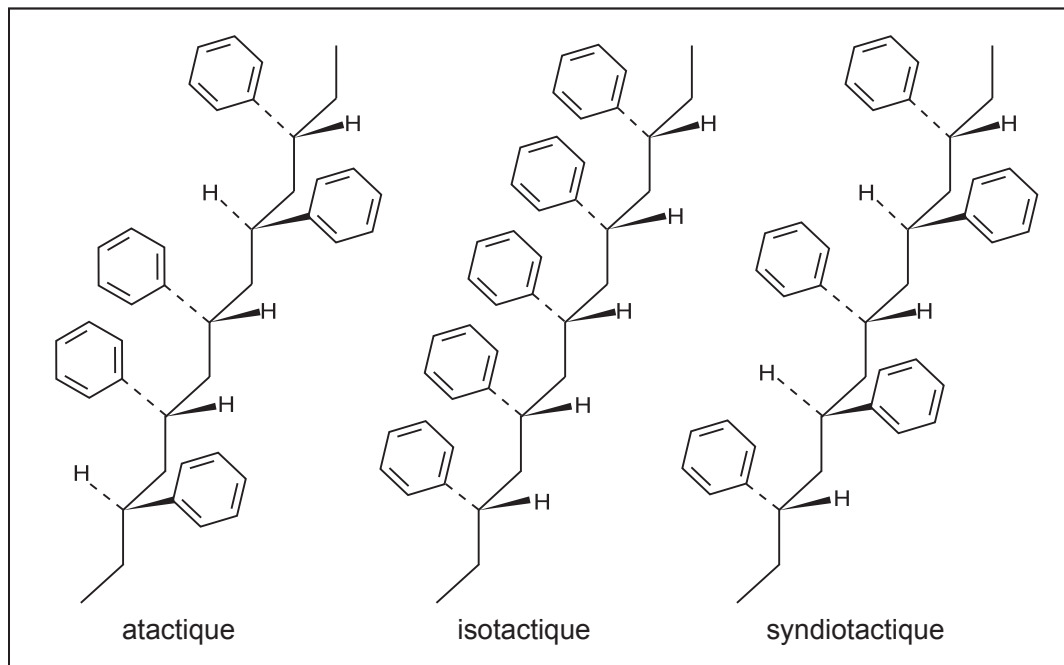
B.4.3.2 Les chaînes isotactiques

Dans du polystyrène isotactique, tous les groupes phényles sont du même côté de la chaîne carbonée. Cette différence de structure fait que ce type de polystyrène doit être moulé à des températures plus élevées et est moins soluble dans certains solvants que ne l'est le polystyrène atactique (figure B.2).

B.4.3.3 Les chaînes syndiotactiques

Chez le polystyrène syndiotactique, les groupes phényle alternent régulièrement d'un côté et de l'autre de la chaîne carbonée (figure B.2).

Figure B.2 Le polystyrène.



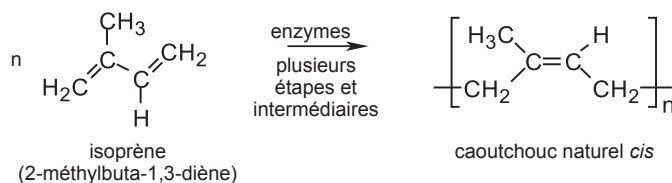
B.5 - Quelques polymères naturels

B.5.1 Homopolymères

Les homopolymères sont constitués d'unités identiques reliées les unes aux autres de la même façon. On retrouve, entre autres, dans cette catégorie, le caoutchouc naturel (latex), l'amidon, la cellulose.

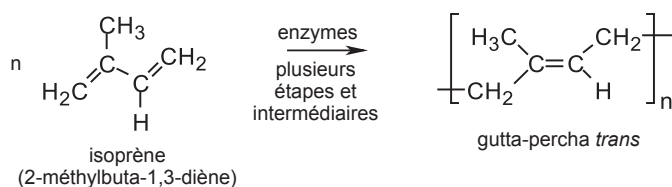
B.5.1.1 Le caoutchouc naturel

Le caoutchouc naturel est un homopolymère linéaire formé d'unités isoprène. À cause de la façon dont la plante (*bevea brasiliensis*) synthétise ce polymère, toutes les liaisons doubles ont la configuration *cis*.



Le caoutchouc naturel n'est pas un élastomère utilisable. Il doit être vulcanisé. Ce procédé, découvert en 1839 par Charles Goodyear, consiste à chauffer le latex en présence de soufre. Il y a alors formation de ponts —S—S— entre les chaînes parallèles, ce qui lui confère l'élasticité.

Il existe également un autre polymère naturel synthétisé par d'autres plantes, le gutta-percha. Il est plus dur et moins élastique que le caoutchouc naturel. Toutes ses liaisons doubles ont la configuration *trans*.



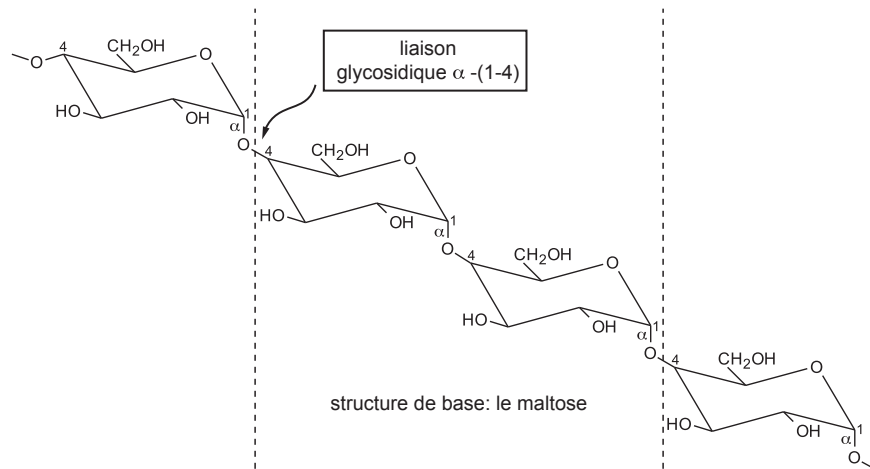
B.5.1.2 L'amidon

L'amidon constitue une source d'énergie importante pour les plantes. On en trouve de grandes quantités dans les pommes de terre, le maïs, le riz et les céréales. L'homme en mange régulièrement et y puise, lui aussi, une grande part de l'énergie qu'il utilise dans l'immédiat ou qu'il emmagasine sous forme de glycogène.



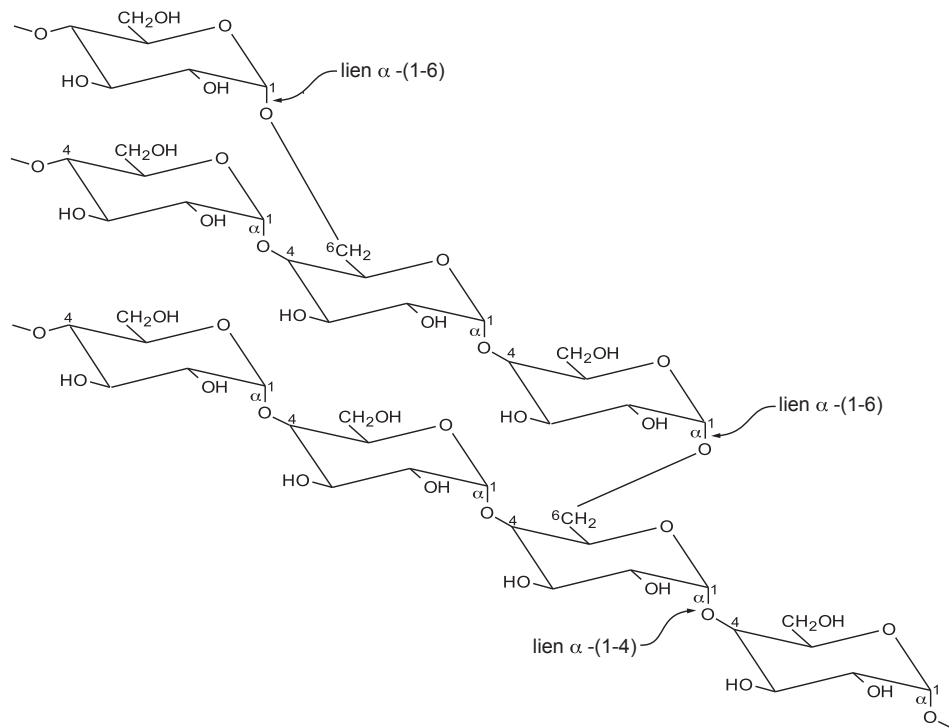
L'amidon est un polymère du D-glucose, de masse molaire élevée et variée. C'est en réalité un mélange de deux polysaccharides : l'amylose (20%) et l'amylopectine (80%).

L'amylose, de masse molaire 150 000 à 600 000 g/mol (833 à 3333 unités de glucose), est considérée comme la partie de l'amidon la plus soluble dans l'eau. Sa structure se limite à un enchaînement linéaire de D-glucopyranose par liaison glycosidique α -(1-4) (figure B.3).

Figure B.3 Structure générale de l'amylose.

L'amylose est une enzyme très efficace pour catalyser l'hydrolyse des liens α -(1-4) de l'amylose.

L'amylopectine, de son côté, peut être considérée comme une agglomération de chaînes d'amyloses, réunies entre elles par l'oxygène du C1 en bout de chaîne (hémiacétal du cycle le plus à droite) et le C6 d'un cycle d'une chaîne voisine (figure B.4).

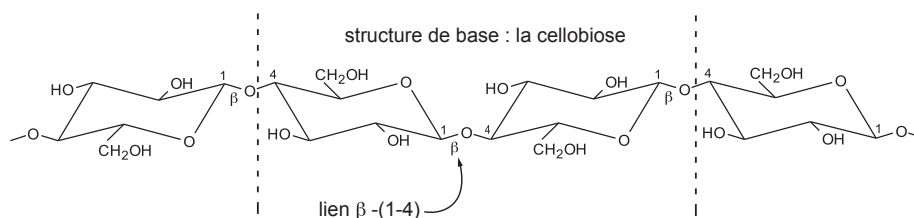
Figure B.4 Structure générale de l'amylopectine.

L'amylopectine est, en quelque sorte, de l'amylose ramifiée, comme un arbre dont chaque branche serait l'amylose, qui est déjà de masse molaire élevée. Cette impressionnante structure de l'amylopectine explique son insolubilité dans l'eau. L'hydrolyse partielle de l'amidon produit des fragments de masse molaire plus faible, appelés **dextrines**. Plus digestibles que l'amidon, les dextrines sont utilisées dans les aliments pour enfants. Le lait malté est un mélange de dextrines, de maltose et de lait séché. Mouillées, les dextrines sont collantes; elles servent de colle sur les timbres et les enveloppes.

B.5.1.3 La cellulose

Ayant la cellobiose comme structure de base, la cellulose se distingue de l'amidon par ses liens β au lieu de liens α . Polymère du D-glucose, il ne contient cependant pas de liaisons latérales (ou branchements) comme dans l'amylopectine. La structure de la cellulose est présentée à la figure B.5.

Figure B.5 Portion de la structure de la cellulose.



Les liens β empêchent la digestion de la cellulose chez l'homme, ce dernier ne possédant pas l'enzyme nécessaire à l'hydrolyse de la cellulose. Seuls certains unicellulaires, quelques moisissures et certains champignons possèdent une cellulase. Les ruminants et les termites qui hébergent ces unicellulaires dans leurs cavités stomacales peuvent digérer la cellulose. La cellulose constitue la structure de base des cellules des plantes et des arbres. Le bois, les feuilles, le coton, le lin, le chanvre et bien d'autres, sont constitués de fibres naturelles de cellulose. Le coton contient 98% de cellulose dont la masse molaire varie de $4,0 \times 10^5$ à $1,5 \times 10^6$ g/mol.

La cellulose a d'abord constitué une source de matériel de base intéressant à transformer industriellement. Une variété de produits dérivés de la cellulose ont été inventés dont certains ont été abandonnés suite au développement des polymères synthétiques. Quelques exemples de dérivés de la cellulose :

- **nitrate de cellulose (ou nitrocellulose)** : produit explosif obtenu en traitant de la cellulose avec de l'acide nitrique. Le produit fortement nitré s'appelle fulmicoton.
- **acétate de cellulose** : à cause de ses nombreuses fonctions alcool, la cellulose peut former des esters (acétates) au contact de l'anhydride acétique. Les divers degrés d'estérification fournissent une variété de produits. Les acétates sont utilisés dans les vernis, comme plastiques (films photo) et fibres textiles (rayonne).
- **cellophane et rayonne viscosé** : traitée en milieu basique par le disulfure de carbone, CS_2 , la cellulose peut devenir un film transparent, appelé cellophane ou une fibre textile, connue sous le nom de rayonne viscosé.



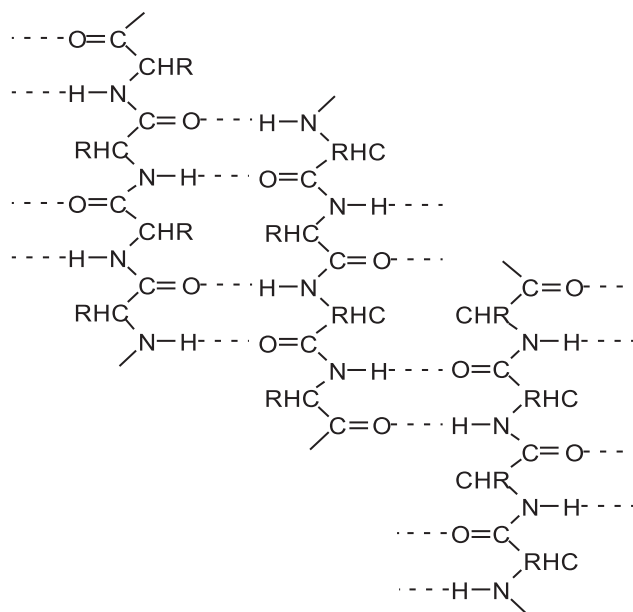
B.5.2 Copolymères

Les copolymères synthétiques sont préparés à partir d'un mélange de monomères différents. Chacun s'ajoute avec les autres pour s'ajouter à l'extrémité active de la chaîne. Évidemment, dans le cas des copolymères naturels, la nature a procédé de façon analogue. Les conditions de réaction et les monomères sont cependant différents : les monomères sont souvent des acides aminés et les réactions ont lieu à basse température, catalysées par des enzymes.

B.5.2.1 La soie



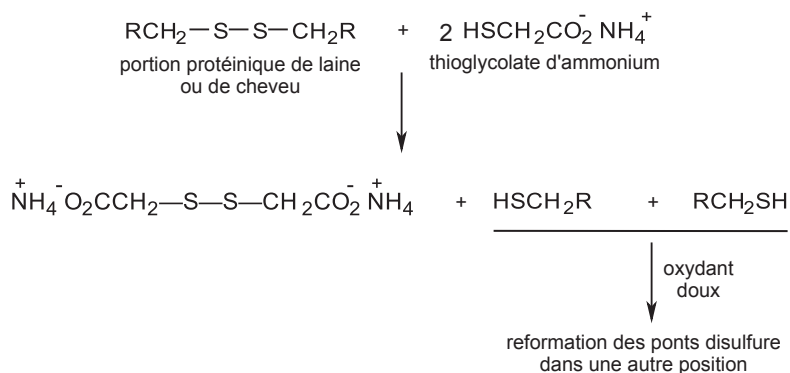
La soie contient un copolymère appelé **fibroïne**. C'est une macromolécule de structure cristalline orientée. La fibroïne est un polypeptide relativement simple. Il est constitué de glycine, de L-alanine, de L-sérine et de L-tyrosine. Chaque chaîne est liée par des liaisons hydrogène à deux chaînes voisines, tel qu'illustré ci-après.



B.5.2.2 La laine

La laine est un polypeptide qui contient une quantité importante de cystine. La présence de cet aminoacide crée des ponts disulfure $-S-S-$ entre les chaînes peptidiques. Ces ponts jouent un rôle important dans les propriétés mécaniques des fibres de la laine; par exemple, la flexibilité de la laine peut être augmentée par la réduction chimique des ponts disulfure.

De constitution analogue, les cheveux peuvent être frisés par le bris et la reformation des ponts disulfure dans une autre position par traitement au moyen d'un oxydant doux.



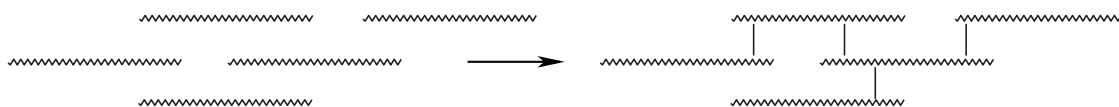
B.5.2.3 Le collagène

Le collagène est la protéine probablement la plus abondante du règne animal. Il est le principal constituant des cartillages et des os, des tendons et des ligaments, de la peau et des cornées. Chez l'homme, cette protéine représente environ un tiers (33%) des protéines totales. La structure du collagène diffère selon le type de tissus où il se trouve. Le collagène semble avoir certains rapports avec le processus de vieillissement, les maladies rhumatismales et certains défauts congénitaux du squelette, des vaisseaux sanguins et d'autres tissus. C'est pourquoi le collagène est très important pour les chercheurs en médecine.

Dans le tissu osseux, les fibres de collagène forment une matrice dans laquelle cristallise l'hydroxyapatite, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$.

Il s'y trouve aussi des sels de l'acide citrique et de l'acide carbonique; tout l'espace restant est rempli d'une substance semi-liquide servant au transport des produits chimiques entre les os et le système circulatoire.

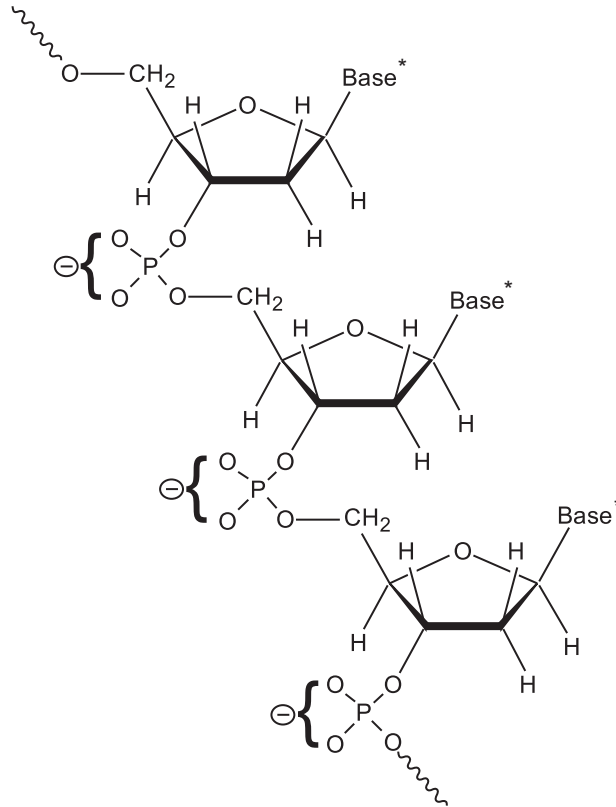
Le collagène est la principale protéine de la peau et du tissu conjonctif. Il est surtout constitué de glycine, de proline et d'hydroxyproline. Ses molécules sont très longues et minces, chacune étant formée de trois chaînes polypeptidiques; elles sont parallèles, toutes dirigées dans le même sens, mais décalées les unes par rapport aux autres. La fabrication de cuir implique la transformation du collagène des peaux : des liaisons pontales se forment entre les fibrilles parallèles (au moyen de sels de chrome).



B.5.2.4 L'ADN



Les acides nucléiques sont formés de longues chaînes de nucléotides liés par des phosphates (jusqu'à 10 unités nucléotides par ADN). La structure suivante illustre une portion de chaîne d'ADN.



Une portion de la structure de l'ADN

* Base = adénine, guanine, cytosine ou thymine.

INDEX

A

- Acétal 364, 432
- Acétalation d'un ose 442
- Acétaldéhyde 368
- Acétate de cellulose 451
- Acétone 329
- Acétophénone 329, 356, 366
- Acétylation d'un ose 442
- Acétylène 37
 - combustion 194
 - synthèse 192
- Acétylure, addition d' 362
- Acide de Lewis 140
- Acide carboxyliques 329,
 - acidité, 124, 136, 395, 407, 409
 - addition d'un organolithien 355
 - décarboxylation 410
 - dérivés 330, 335, 399
 - déshydratation 406, 452
 - état physique 388
 - nomenclature 342, 388
 - synthèse 392
- Acides dicarboxyliques 409
 - acidité 409
 - pyrolyse 410
- Acides
 - acétique 329, 335, 388
 - adipique 370
 - aspartique 488
 - benzoïque 329, 488
 - cholique 335, 488
 - formique 329, 335, 488
 - fumarique 92
 - glutamique 488
 - lactique 360
 - laurique 509, 511
 - linoléique 509, 511
 - linoléinique 511
 - maléique 92
 - malique 92
 - malonique 410
 - métacrylique 361
 - myristique 511
 - nucléiques 536
 - palmitique 511
 - pyruvique 511
 - stéarique 92
- Acides gras 335, 509, 511
 - alimentation 518
 - monoinsaturés 518
 - oméga-3 509, 518
 - polyinsaturés 518
- Acidité 124, 136
- Activation de la fonction acide
 - d'un aminoacide 495
- Activité optique 99
- Acyclique 51
- Acylation 356, 231
- Addition
 - cis 178
 - électrophile 197
 - nucléophile 355, 365
 - sur un carbonyle 358, 330
 - radicalaire 178
 - stéréochimie 201
 - sur
 - un alcène 178, 201, 254
 - un alcyne 178, 207, 254
 - un carbonyle 207, 358
 - un composé benzénique 241
 - une cétone 358
- Adénine 535
- Adénosine 535
- ADN 536, 556
- Aglycone 430, 442
- Alanine 487
- Alcaloïdes 535
- Alcanes
 - nomenclature 54
 - noms de base 54
 - propriétés physiques 171
 - synthèses 177
 - transformations 194-196
 - pyrolyse 195
 - halogénéation 195
- Alcènes
 - isomérie géométrique 107
 - naturels 191
 - nomenclature 54, 52
 - oxydation 354
 - ozonolyse 354
 - synthèses, par élimination 180
 - sur un alcool 185, 308
 - sur un halogénure 182, 188
 - sur un sel d'ammonium 186, 476
 - transformations 197
 - par addition 197
 - par oxydation 202
- Alcoolates 305
 - ions 135
- Alcools
 - acidité 305
 - addition d' 364
 - état physique 294
 - nomenclature 46, 295

- oxydation 311
 - réactivité 305
 - substitution, en milieu acide 261
 - synthèse 296
 - tertiaires 254, 268
 - Alcootest 304**
 - Alcynes**
 - acidité 208
 - nomenclature 54, 193
 - synthèse, par élimination 192
 - transformations
 - en cétone 355
 - par addition 206
 - par oxydation 208
 - terminaux 208
 - Aldéhydes 267, 329, 354**
 - état naturel 332, 334
 - nomenclature 338, 342
 - réactivité 358
 - synthèse 353
 - Aldohexoses, stéréoisomères des 430**
 - Aldopentoses 452**
 - Aldotétraoses 452**
 - Alkylation 231**
 - en α d'une cétone 369
 - Amides 336, 394, 405**
 - dégradation de Hofmann 405
 - formation 493
 - hydrolyse 391
 - nomenclature 345
 - Amidon 449, 450, 538, 551**
 - Amidure, ion 138, 180, 208**
 - Amination réductive 473**
 - Amines 467**
 - analyse qualitative (test de Hinsberg) 478
 - basicité 125, 470
 - état physique 469
 - nomenclature 467
 - réactivité 474
 - sels de diazonium 476
 - synthèse
 - Gabriel 471
 - Hofmann 471
 - Aminoacides 487**
 - acides 488
 - basiques 488
 - caractéristiques acidobasiques 493
 - C-terminal 494, 497
 - essentiels 488
 - neutres 488
 - N-terminal 496
 - structures des 490
 - Amovible, groupe 258, 401**
 - Amylase 552**
 - Amylopectine 450, 552**
 - Amylose 552**
 - Anhydrides d'acides 356, 406**
 - hydrolyse 391
 - nomenclature 344
 - synthèse 406
 - Aniline 129, 231, 469, 527**
 - Anomère, carbone 434**
 - Antioxydants 515**
 - Arbutine 444**
 - Arginine 488**
 - ARN 534**
 - Aromaticité 229**
 - Aromatique 51, 229**
 - Asparagine 488**
 - Aspartame 453, 500**
 - Aspirine 406**
 - Atome**
 - composition 3
 - masse 3
 - propriétés 5
 - représentation électronique 3
 - taille 6
 - Atropine 533**
 - Axial 42**
 - Azoïques, composés 477**
- ## B
- Bakélite 545**
 - Barbituriques 412, 533**
 - Basicité 125, 135-136**
 - Benzaldéhyde 129, 329**
 - Benzène**
 - résonance 127, 229
 - synthèse 175
 - transformations 231, 241
 - BHA 515**
 - BHT 515**
 - Borane 298**
 - BPC 252, 256**
 - Buta-1,3-diène 130**
 - Butane 37, 40**
- ## C
- Caféine 531**
 - Camphre 334, 335**
 - Cannizzaro, réaction de 366**
 - Caoutchouc naturel 551**
 - Carbanion 135, 145, 147, 149**
 - Carbocation 6, 144, 148, 198, 258, 262**
 - Carbone asymétrique 91, 262**
 - Carbonyle 46**
 - addition nucléophile 330
 - à l'aide d'un Grignard 267, 330
 - substitution nucléophile 330, 392, 402
 - Carboxypeptidase 497**
 - Carotène, β 191**
 - Caséine 499**

- Catalyseur 144
 Catalyseurs métalliques 178
 Caténation 9
 Cellobiose 445
 Cellophane 553
 Cellulose 451, 538, 553
 Cérébrosides 517
 Cérides 516
 Cétones 267, 329
 état naturel 332, 334
 nomenclature 338
 symétriques 356
 Cétol 368
 Cétoles, -D 336
 Chevalet, forme 39
 Chiral 93
 Chimiluminescence 474
 Chloral 363
 Chlore 253
 Chloroforme 251
 Chlorométhane 16
 Chlorure d'acides (d'acyles) 335, 356, 403
 hydrolyse 392, 393
 nomenclature 344
 synthèse, 397
 Cholestérol 35, 521
 Choline 517
 Chromatographie 497
 Chymotrypsine 497
 Cinétique des réactions 144
 Cire d'abeille 516
 Cis/trans 107
 Clemmensen, réaction de, 366
 Cocaïne 533
 Codéine 532
 Collagène 500, 555
 Complexe organomagnésien 267
 Compétition SN/E 263
 Compétition SN1/E1, SN2/E2 263
 Compétition SN1/SN2 263
 Composés benzéniques 229
 nomenclature 65
 réactivité 230
 oxydation 241
 substitution électrophile 231
 substitution nucléophile 239
 substitution radicalaire 241
 Condensation de Claisen 412
 Condensations aldolique et cétole 368
 Configuration 107
 D, L 428
 électronique 3
 inversion de 262
 R/S 95, 104
 Conformation 39
 bateau 43
 chaise 43
 décalée 43
 éclipsée 43
 Conformères 43, 90
 Convention R/S 95
 Copolymères 554
 Cortisone 333, 521
 Crotonaldéhyde 368
 Cuir, fabrication du 555
 Cyanhydrines 360, 437
 Cyanure d'hydrogène, addition
 sur un carbonyle 360, 437
 Cyclamate de sodium 453
 Cycles
 à 3C, 4C 41, 109
 isométrie géométrique 109
 Cycliques, classe de composés 51
 Cyclisation d'un ose 431
 Cyclobutane 41
 Cyclohexane 41, 242
 Cyclohexanol 354
 Cyclohexanone 354
 oxydation de la 370
 Cyclopentane 41
 Cyclopropane 41
 Cystéine 488
 Cystine 555
 Cytosine 534

D

- 2,4-D 251
 Déblocage d'une fonction amine 496
 Décarboxylation 356, 410, 398
 Dérivé, formation d'un 371
 Détergents 514
 anioniques 514
 cationiques 514
 neutres 514
 Dextrines 451, 553
 D-glucose 431-434
 DDT 251
 2-désoxy-D-ribose 534
 Dextrogyre 99
 Diastéréoisomères 101, 111
 Diol géminé 355
 Diol vicinal 202
 Dioxine 280
 Dioxolane 364
 Dioxyde de carbone 268
 Dipeptide 495
 Disaccharides 430, 445
 Dismutation 366
 DNFB 496-497
 D-ribose 534

E

Eau dure 514
 Eaux usées, traitement des 514
 Effet inductif 122
 Effet mésomère 125
 Electron 3, 4
 Électronégativité 5
 Électrophiles 137, 231
 Électrophorèse 491
 Élastomères 538, 547, 550
 Élimination 150, 180, 192, 476
 E1 181, 264
 E2 565
 sur un alcool 185, 309
 sur un halogénure 182, 188, 192, 263
 sur un sel d'ammonium 186, 476
 stéréochimie 189
 Émulsine 444
 Énantiomères 99
 Énantiomorphes 99
 Encombrement stérique 39
 Énediol de la vitamine C 441
 Énergie d'ionisation 5
 Énolate, ion 367, 411
 Épimère 437
 Équatorial 42
 Érable, sirop d' 448
 Érythro 101
 Estérification 307, 397, 402
 Esters 335, 404
 hydrolyse 392
 nomenclature 343
 saponification 393, 404
 synthèse 307-308, 397, 402
 Estradiol 522
 Estrone 522
 État de transition 144
 Éthane 38
 Éthanol 293
 synthèse 303
 Éthanolamine 516
 Éthérification d'un ose 442
 Éthers 293
 état physique 294
 nomenclature 56, 62, 295
 rupture, 309
 synthèse 296
 Éthoxyéthane (l'éther) 266
 synthèse 303, 309
 Éthylène 12, 37, 189
 combustion 194
 synthèse, 188
 Éthylèneglycol 364, 543
 Eugénol 354
 Eutrophication 514
 E/Z 108

F

Fehling 370
 Fibres synthétiques 538
 Fibroïne 554
 Fischer, Emil 104, 431
 Flèches courbes 154
 Fonctions 46
 Formaldéhyde 329, 546
 hydrate du 363
 Formes limites 126
 Formol 363
 Formule
 développée 33
 empirique 32
 moléculaire 32
 possible 32
 semi-développée 33
 structurale 32
 stylisée 33
 Fréons 274
 Friedel-Crafts 232
 Fructose 435
 Furane 526
 Furanoses 435
 Fusion alcaline 240, 301

G

Gabriel, synthèse de (amines) 471
 Galactose, 434
 Géminé, dihalogénure 255
 Géométrie
 linéaire 36
 plane 36
 tétraédrique 36
 Gillespie 14
 Glucagon 501
 Glucides
 forme cyclique 431
 source d'énergie 509
 Glucose 105, 431
 formes α et β du 432
 dans le sang 501
 Glutamine 488-489
 Glutathion 501
 Glycéraldéhyde 431
 Glycérides 509
 Glycérol 302, 510
 Glycine 488-489, 495
 Glycocholate de sodium 521
 Glycogène 451, 500
 Glyptal 545
 Gomme sucrée sans sucre 454
 Grignard, réactif de 266
 addition nucléophile 267

hydrolyse 268
 principaux substrats 267
 substitution nucléophile 270
Groupe amovible 331, 401
Groupes
 alkyles 46
 aryles 46
Glycosidique, liaison 443
Guaïacol 354
Guanine 534
Gutta-percha 551

H

Haloforme 371, 391
Halogénéation 232
 en α d'un carbonyle 371, 399
Halogénés, composés 249
 nomenclature 56, 249
 synthèse 253
Halogénures d'alkyle 59
Haworth, formules de 434
Hell-Volhard-Zelinsky, réaction de 399
Hémiacétal 365, 435
Herbicides 306
Héroïne 532
Hétérocycles 525, 532
 aspect physique 526
 nomenclature 525
Hétérosides 442
Hexane 35, 172, 176
Hinsberg, test de 478
Histidine 488-489
Hofmann
 dégradation de 405, 475
 élimination de 187, 476
 synthèse des amines 471
Holosides 442
Homologues 50
Homolytique,
 réaction 195, 257
 rupture, 146
Homopolymères 551
Hückel, règle de 230
Huiles 509, 510
 compositions en acides gras 511
 hydrocarbures 510
 végétales 510
Hybridation 11, 36
Hybride de résonance 130
Hydrate 363
Hydroboration 298
Hydrocarbures, classification 169
Hydrogénation 356, 365
 catalytique 179, 356
 des huiles et graisses végétales 515

des matières grasses 519
Hydrogène, addition d' 179, 366
Hydrolyse 391
 d'un amide 394
 d'un anhydride 392
 d'un chlorure d'acide 392
 d'un ester 393
 d'un nitrile 394
 d'un peptide 498
 enzymatique 444

I

Images de miroir 93
Indice
 d'iode 511
 de saponification 512
 d'octane 175
Infrarouge, spectroscopie 372
Insuline 501
Intermédiaire de réaction 147
 carbanion 149
 carbocation 148
 radical libre 147
Iodoforme, test 371
Isoleucine 488
Isomères 89
Isomérisation
 de constitution 90
 de position 90
 de structure 89
 géométrique 102, 107, 109
 optique 89
 plane 89
Isomérisation optique, séparation 100
Isoprène 551

K

Kékulé 126
Kiliani, synthèse de 437

L

Lactame 531
Lactone 404
Lactose 446
Laine 555
Lanoline 516
Latex 551
Laurique, acide 511
Lauropalmitate de glycéryle 511
Le Bel 92
Lécithines 517
Leucine 488
Lévogyre 99
Lewis 4

Liaison

- covalente 8
- énergie de 17
- glycosidique 443, 444
- intermoléculaire 18
- intramoléculaire 8
- ionique 8
- longueur de 17
- σ 36
- peptidique 405, 493
- π 36

Librium 530**Limonène 191****Lindlar, catalyseur de 178****Linoléate de glycéryle 511****Linoléique, acide 511****Linoléique 511****Lipides 336, 404, 509**

- complexes 517
- simples 510

Lithium 266, 355**LSD 533****Lucas, test de 308****Lumière polarisée 99****Luminol 474****Lycopène 191****Lysine 489****M****Macromolécules 537**

- classification 538

Magnésium 266**Maltose 445****Mannitol 453****Markovnikov, règle de 199****Mécanisme**

- d'addition électrophile 198
- d'addition nucléophile 331
- d'élimination 180
- de substitution 253, 258
- nucléophile 263, 270
- sur un carbonyle 331, 399
- radicalaire 195

Mélange racémique 100**Méso 103, 439****Mésomère, effet 126****Mésomérie 126****Mestranol 522****Méthacrylate de méthyle 360****Méthane 12, 36, 176**

- combustion 194

Méthanol 294

- synthèse 302

Méthionine 489**Méthylcyclohexane 44****Micelles 513****Miel 447****Molécule 8**

- polarité 15

Monosaturés, acides gras 509**Morphine 532****Myrcène 191****Myristique, acide 511****N****Neutron 3****Newman, projection de 38, 101****Nicotine 531****Ninhydrine 363, 500****Nitrate de cellulose 451****Nitration 232****Nitriles 407**

- addition d'un réactif de Grignard 355
- hydrolyse 394, 407
- nomenclature 346
- synthèse 407

Nomenclature 52

- composés acycliques 54
- composés benzéniques 65
- composés cycliques 63
- principes généraux 52
- procédure 56

Noréthynodrel 522**Noréthynodrone 522****Norlutène 362****Notation D, L 428****Notation R/S 95****Noyau 3****N-terminal, acide 496****Nucléophiles 135**

- force des 138, 264, 265
- liste des 135, 260

Nucléoside 535**Nucléotide 535****Nylon 336, 370, 402, 544****O****Ocimène 191****Octet, règle de l' 4****Oléique, acide 511****Oméga-3 509, 518****Orbitale hybride 10****Organohalogénés naturels 249****Organomagnésien 267****Organométallique 266****Osazone 438****Oses 428****Osides 427, 443**

- α et β 444

Oxime 371, 438
 Oxydant 141
 Oxydation 152, 390
 des aldéhydes 370
 des alcènes 202
 des alcools 311
 des alcynes 208
 des cétones 370
 des huiles et des graisses 515
 des oses 439
 d'un alcool 1° 312, 354
 d'un alcool 2° 312, 354
 d'un composé benzénique 241
 Oxyde d'éthylène 267, 268, 294, 310, 526
 Ozone, couche d' 249

P

Palmitique, acide 511
 Pénicillines 530
 Peptides, analyse qualitative des 496
 Perhydrocyclopentanophénanthrène 520
 Perspective, représentation en 91
 Pétrole 172
 distillation 173
 raffinage 174
 Phénol 128, 545
 acidité 305
 réduction 241
 synthèse 240, 301, 477
 Phénol-formaldéhyde, résine 545
 Phénylalanine 488
 Phényle, groupe, priorité du, convention R/S 97
 Phénylhydrazine, addition de la 371, 438
 Phénylhydrazone 371, 438
 Phéromones 134
 Phosphatidyléthanolamine 517
 Phosphatidylsérines 517
 Phospholipides 516
 Pinène, - α 191
 pKa, tableau des 136
 Plastiques 537
 Plexiglas 360
 Polarité 15, 121
 Point isoélectrique 488, 491, 502
 Polyacétate, d'un glucide 422
 Polycarbonate 362
 Polyesters 544
 Polyéthylène 548
 Polyéthylèneglycol 543
 Polyinsaturés, acides gras 518
 Polymères 537
 amorphes 549
 cristallins 549
 naturels 537, 538, 551
 structure

 primaire 537
 secondaire 537
 moléculaire fine, 550
 synthétiques 537, 538

Polymères vs protéines 494

Polymérisation

 par addition 538
 radicalaire 539
 anionique/cationique 538, 543
 copolymérisation 538, 544
 par condensation 538
 polyesters 544
 nylons 544
 thermodurcissables 545

Polysaccharides 427, 449, 538

Polystyrène 550

Polytéréphtalate d'éthylène (PET) 549

Ponts disulfure 554

Ponts hydrogène 294, 389, 469

Pouvoir rotatoire 99, 262

 et convention R/S 98

Primaire, substrat 258, 261, 265

Progestérone 333, 521

Projections de Fischer 104, 428, 490

Proline 488

Protection

 d'un carbonyle 364
 d'une fonction amine 495

Protéines 538

Protocole de Montréal 251

Proton 3

Protonation 185, 254, 309, 393, 398

Purine 526, 534

Pyrane 434, 526

Pyranoses 434

Pyridine 526, 529

Pyrimidine 534

Pyrolyse 174, 356, 398, 406

Pyrrole 526

Q

Quinones 337

R

Racémique, mélange 100, 262

Radicaux libres 147, 178, 195

Rancissement des huiles et des graisses 515

Raney, nickel de 241

Rayonne de viscosité 451, 553

Réactifs

 de Grignard, addition sur un carbonyle 359
 d'hydrolyse 391, 401
 électrophiles 140, 241
 divers 141
 nucléophiles 135, 138

- oxydants 141
- réducteurs 142
- Réactions 143**
 - d'addition 151
 - d'élimination 151
 - de réarrangement 151
 - de substitution 151
 - ioniques 147
 - photochimiques 195
 - radicales 147
- Réarrangement 151, 175**
- Réducteurs 141**
 - oses 439
- Réduction 153, 472**
 - d'un alcène 178
 - d'un alcyne 178
 - d'un amide 472
 - d'un composé aromatique 241
 - d'une cétone 299
 - d'un ester 300
 - d'un halogénure 179
 - d'un nitrile 472
 - d'un nitro 472
 - d'un ose 441
- Répulsion électronique 14**
- Résines 537, 545**
- Résonance 126**
- Résonance magnétique nucléaire 33, 375**
- Rétinal 374**
- Rosenmund, réaction de 356**
- Rupture de liaison**
 - hétérolytique 146
 - homolytique 146

S

- Saccharine 453**
- Saccharose 427, 447**
- Salicine 444**
- Sandmeyer, réaction de 476**
- Sanger, méthode de 496**
- Saponification 297, 393, 402, 404, 512**
- Saturés, acides gras 518**
- Savons 404, 513**
- Saytzev, règle de 183, 186, 263**
- Scopolamine 533**
- Secondaire**
 - structure (protéines) 495
- Sels de diazonium 476**
- Semicarbazone 371**
- Sérine 488, 517**
- Sodium 307**
- Soie 554**
- Sorbitol 426, 441, 453**
- Spectroscopie**
 - de masse 32, 33
 - IR 33, 372

- UV 33
- Spermacéti 516**
- Sphingolipides 517**
- Sphingomyélines 517**
- Sphingosine 517**
- Stéarate de glycéryle 511**
- Stéarique, acide 511**
- Stéréochimie 36**
- Stéréoisomérisation 91**
- Stéréospécifique 262**
- Stéroïdes 520**
- Strecker, réaction de 492**
- Structure primaire (protéines) 494**
- Strychnine 534**
- Stœchiométrie 143**
- Substitution 151**
 - electrophile 231, 477
 - nucléophile 239, 296, 308, 474
 - mécanisme 258
 - stéréochimie 262
 - sur un acide α -halogéné 492
 - sur un carbonyle 331, 399, 476
 - radicalaire 195
 - sur un halogénure 179
 - sur un alcool 253
 - sur un hydrocarbure 253
- Substrat 143**
 - nature du 264
- Sucralose 453**
- Sucres 519**
- Sulfamides 233**
- Sulfonation 233**
- Synthèse**
 - malonique 411
 - sélective d'un peptide 495
- Système conjugué 128**

T

- Tampons 493**
- Tautomérie 207**
- Téflon 251**
- Terpènes 191, 520**
- Tertiaire**
 - structure (protéines) 494
 - substrat 258
- Testostérone 333, 521**
- Thermodurcissables, plastiques 538, 549**
- Thermoplastiques 538, 548**
- Thermodynamique 144**
 - réaction en une étape 144
 - réaction en deux étapes 145
- Thiophène 526**
- Thréo 102**
- Thréonine 488**
- Thymine 534**

Tollens 370
Toluène 229
Trans, acides gras 519
Transestérification 544
2,4,6-Trinitrotoluène (TNT) 229
Tropane 533
Trypsine 497
Tryptophane 488
Tyrosine 488

U

Uracile 534
UV, spectroscopie 33

V

Valine 488
Valium 530
Vanilline 229
Van't Hoff 92
Vibrations, spectre d'absorption IR 372
Vin 300
Vitamine A 191, 374
Vitamine C 441, 515
Vitamine E 515
Vulcanisation 547, 551

W

Wohl, dégradation de 438
Wurtz, réaction de 180

X

Xylitol 453

Z

Zéolithes 175
Zwitterion 491

Table internationale des masses atomiques

Nom	Symbole	Numéro atomique	Masse atomique	Nom	Symbole	Numéro atomique	Masse atomique
Actinium	Ac	89	227,028	Meitnerium	Mt	109	268
Aluminium	Al	13	26,982	Mendelevium	Md	101	258
Américium	Am	95	243	Mercure	Hg	80	200,59
Antimoine	Sb	51	121,757	Molybdène	Mo	42	95,94
Argent	Ag	47	107,868	Néodyme	Nd	60	144,24
Argon	Ar	18	39,948	Néon	Ne	10	20,180
Arsenic	As	33	74,922	Neptunium	Np	93	237,048
Astate	At	85	210	Nickel	Ni	28	58,693
Azote	N	7	14,007	Niobium	Nb	41	92,906
Baryum	Ba	56	137,327	Nobélium	No	102	259
Berkélium	Bk	97	247	Or	Au	79	196,967
Béryllium	Be	4	9,012	Osmium	Os	76	190,2
Bismuth	Bi	83	208,980	Oxygène	O	8	15,999
Bohrium	Bh	107	262	Palladium	Pd	46	106,42
Bore	B	5	10,811	Phosphore	P	15	30,974
Brome	Br	35	79,904	Platine	Pt	78	195,08
Cadmium	Cd	48	112,411	Plomb	Pb	82	207,2
Calcium	Ca	20	40,078	Plutonium	Pu	94	244
Californium	Cf	98	251	Polonium	Po	84	209
Carbone	C	6	12,011	Potassium	K	19	39,098
Cérium	Ce	58	140,15	Praséodyme	Pr	59	140,907
Césium	Cs	55	132,905	Prométhium	Pm	61	145
Chlore	Cl	17	35,453	Protactinium	Pa	91	231,036
Chrome	Cr	24	51,996	Radium	Ra	88	226,025
Cobalt	Co	27	58,933	Radon	Rn	86	222
Cuivre	Cu	29	63,546	Rhénium	Re	75	186,207
Curium	Cm	96	247	Rhodium	Rh	45	102,906
Dubnium	Db	105	262	Rubidium	Rb	37	85,468
Dysprosium	Dy	66	162,50	Ruthénium	Ru	44	101,07
Einsteinium	Es	99	252	Rutherfordium	Rf	104	261
Erbium	Er	68	167,26	Samarium	Sm	62	150,36
Étain	Sn	50	118,710	Scandium	Sc	21	44,956
Europium	Eu	63	151,965	Seaborgium	Sg	106	263
Fer	Fe	26	55,847	Sélénium	Se	34	78,96
Fermium	Fm	100	257	Silicium	Si	14	28,086
Fluor	F	9	18,998	Sodium	Na	11	22,990
Francium	Fr	87	223	Soufre	S	16	32,066
Gadolinium	Gd	64	157,25	Strontium	Sr	38	87,62
Gallium	Ga	31	69,723	Tantale	Ta	73	180,948
Germanium	Ge	32	72,61	Technétium	Tc	43	98
Hafnium	Hf	72	178,49	Tellure	Te	52	127,60
Hassium	Hs	108	265	Terbium	Tb	65	158,925
Hélium	He	2	4,002	Thallium	Tl	81	204,383
Holmium	Ho	67	164,930	Thorium	Th	90	232,038
Hydrogène	H	1	1,008	Thullium	Tm	69	168,934
Indium	In	49	114,82	Titane	Ti	22	47,88
Iode	I	53	126,904	Tungstène	W	74	183,85
Iridium	Ir	77	192,22	Uranium	U	92	238,029
Krypton	Kr	36	83,80	Vanadium	V	23	50,942
Lanthane	La	57	138,906	Xénon	Xe	54	131,29
Lawrencium	Lr	103	260	Ytterbium	Yb	70	173,04
Lithium	Li	3	6,941	Yttrium	Y	39	88,90
Lutécium	Lu	71	174,9	Zinc	Zn	30	65,39
Magnésium	Mg	12	24,305	Zirconium	Zr	40	91,22
Manganèse	Mn	25	54,938				

Tableau périodique des éléments

1																	18
1																	2
H 1.008																	He 4.00
3	4															10	
Li 6.94	Be 9.01															Ne 20.18	
11	12															18	
Na 22.99	Mg 24.31															Ar 39.95	
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K 39.10	Ca 40.08	Sc 44.96	Ti 47.88	V 50.94	Cr 52.00	Mn 54.94	Fe 55.85	Co 58.93	Ni 58.69	Cu 63.55	Zn 65.39	Ga 69.72	Ge 72.61	As 74.92	Se 78.96	Br 79.90	Kr 83.80
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb 85.47	Sr 87.62	Y 88.91	Zr 91.22	Nb 92.91	Mo 95.94	Tc 98.91	Ru 101.07	Rh 102.91	Pd 106.42	Ag 107.87	Cd 112.41	In 114.82	Sn 118.71	Sb 121.76	Te 127.60	I 126.90	Xe 131.29
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs 132.91	Ba 137.33	La* 138.91	Hf 178.49	Ta 180.95	W 183.85	Re 186.21	Os 190.2	Ir 192.22	Pt 195.08	Au 196.97	Hg 200.59	Tl 204.38	Pb 207.2	Bi 208.98	Po (210)	At (210)	Rn (222)
87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115			
Fr (223)	Ra 226.03	Ac* (227)	Rf (261)	Db (262)	Sg (266)	Bh (264)	Hs (277)	Mt (268)	Ds (281)	Rg (272)	Uub (285)	Uut (284)	Uuq (289)	Uup (288)			

Numéro atomique

Symbole

Masse atomique

6

C

12.011

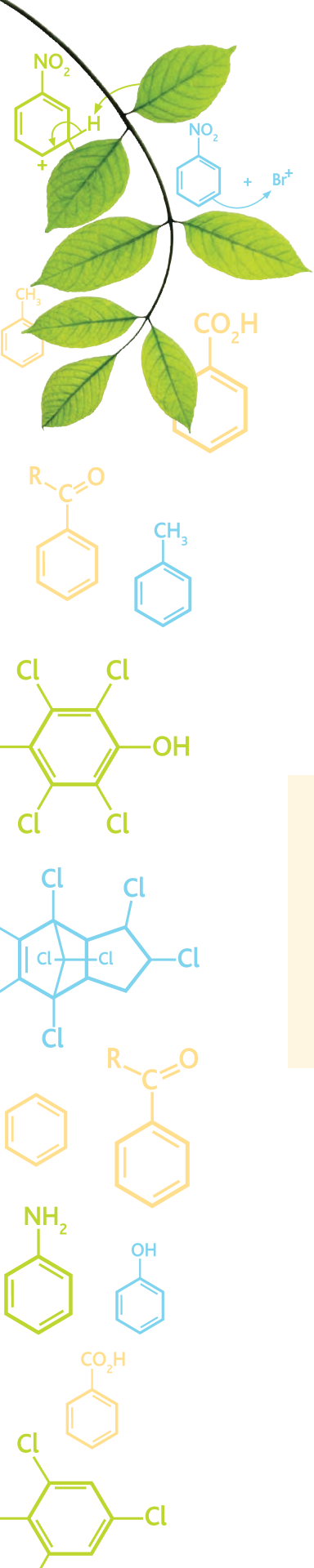
(La masse atomique approximative de l'isotope le plus stable est indiquée entre parenthèses.)

Lanthanides *

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce 140.12	Pr 140.91	Nd 144.24	Pm (145)	Sm 150.36	Eu 151.97	Gd 157.25	Tb 158.93	Dy 162.50	Ho 164.93	Er 167.26	Tm 168.93	Yb 173.04	Lu 174.97

Actinides ♦

90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th 232.04	Pa 231.04	U 238.03	Np 237.05	Pu (244)	Am (243)	Cm (247)	Bk (247)	Cf (251)	Es (252)	Fm (257)	Md (258)	No (259)	Lr (260)



CHIMIE ORGANIQUE

Notions fondamentales

Ce livre s'adresse aux étudiants des cégeps qui participent au programme Sciences de la nature. Le volume couvre intégralement le contenu et les éléments de la compétence des deux cours de chimie organique (202-FYA-O4 et 202-FYB-O4). Comprenant quinze chapitres et deux textes complémentaires, l'ouvrage aborde systématiquement toutes les fonctions organiques de base, en plus des fonctions particulières aux sciences biologiques. Les auteurs y privilégient l'étude de la chimie organique sous les angles de la rigueur, de la logique et de la précision des termes, principalement lors des exercices d'analyse des réactions. L'accent est également mis sur une solide compréhension des mécanismes de réaction basée sur un constant rappel des relations entre les diverses fonctions. Plutôt qu'un savoir encyclopédique ou éclectique, à l'issue de ce cours, l'étudiant aura acquis une réelle confiance en sa formation de base, essentielle pour aborder n'importe quel programme universitaire.

Outre sa nouvelle présentation, cette **cinquième édition** de *Chimie organique, notions fondamentales*, une réalisation entièrement québécoise, publiée la première fois en 1992, a été revue et corrigée en tenant compte des exigences et des suggestions de nombreux enseignants du niveau collégial. L'accent a été mis sur les méthodes systématiques de résolution d'exercices dans les chapitres 5, 6, 7 et 8. Ces chapitres fournissent quantité d'occasions de mettre en relation les diverses fonctions de chimie organique dans les réactions étudiées.

Richard Huot, détenteur d'un doctorat en chimie organique (synthèse de quinones) de l'Université Laval, a enseigné pendant 35 ans au niveau collégial et a été chargé de cours à l'Université Laval (cours compensateurs) pendant 10 ans.

Gérard-Yvon Roy, détenteur d'un baccalauréat ès arts et d'un baccalauréat en sciences (chimie) de l'Université Laval, a enseigné pendant 32 ans au Cégep de Sainte-Foy. Il est l'auteur de *Chimie organique, apprentissage individualisé*, paru aux Éditions Le Griffon d'argile.